

PLAN NACIONAL DE VIGILANCIA DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS: DISEÑO Y METODOLOGÍA

MIGUEL GAMÓN

INTRODUCCIÓN. BASE LEGAL

La inspección de la calidad de los alimentos es una parte integrante de los planes de desarrollo. Así, los sistemas de control alimentario están concebidos para proteger la salud del consumidor, promover el desarrollo del comercio de los alimentos y productos alimenticios, y proteger los intereses del productor, elaborador o comerciante de estos alimentos.

Por lo tanto, es necesario hacer hincapié en la prevención de los peligros biológicos y químicos que resultan de la contaminación y manejo de los alimentos. Para ello, las Autoridades han establecido una serie de programas de vigilancia en diferentes sentidos:

- Programa de Vigilancia de Residuos de Productos Fitosanitarios en Origen (aplicado a productos de origen vegetal, especialmente frutas y hortalizas).
- Programa de Vigilancia del Uso de Productos Fitosanitarios (ámbito de aplicación medioambiental).
- Programa Nacional de Residuos en Productos Cárnicos (alimento para ganadería, forrajes, piensos, etc).
- Programa Nacional de control para la cría de moluscos.

Una parte importante del sistema nacional de vigilancia alimentaria es la capacidad de inspección y de los laboratorios analíticos de detectar y cuantificar contaminantes de los alimentos, como en el caso de los plaguicidas.

En prevención de este riesgo para la salud las Autoridades han dictado una serie de normas legales que limitan o establecen condiciones al uso de los plaguicidas y fijan límites máximos de residuos (LMR's) en los alimentos.

Con objeto de vigilar el cumplimiento de la normativa se efectúan muestreos y controles sobre productos alimentarios en fase de comercialización con el fin de determinar el contenido de residuos de plaguicidas y comprobar si cumple la legislación vigente.

La vigilancia se aplica sobre todos los productos pero se centra más en alimentos frescos como frutas y hortalizas porque son de consumo directo, y también porque se les aplica direc-

tamente a ellos los plaguicidas en el campo, o también en postcosecha, y por lo tanto son los que pueden presentar mayor riesgo a los consumidores.

Aunque en España a nivel normativo se iniciase más tarde que en otros países, actualmente el nivel operativo en cuanto a estudios y controles es equiparable a los otros países europeos.

La primera disposición específica que fijaba los LMR's fue la Orden del 20 de Febrero de 1979 sobre el control de los residuos de productos fitosanitarios en o sobre productos vegetales (actualmente derogada). A nivel comunitario las directivas 76/895/CEE de 23 de noviembre de 1976 introducía un principio de armonización para los residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas y por la 86/362/CEE del 24 de Julio de 1986 en materia de residuos de plaguicidas en cereales. Estas han sido transpuestas a la normativa española por las Ordenes de 11 de Marzo de 1987 y de 27 de Octubre de 1989 por la que se fijan LMR's de residuos en productos vegetales.

La directiva 86/362/CEE así como 90/642/CEE relativa a la fijación de LMR's, determinan expresamente que los Estados miembros adopten las medidas necesarias para garantizar, mediante controles por muestreo, la vigilancia de los contenidos máximos que se establecen con el fin de evitar la puesta en circulación de los productos vegetales cuando tales límites se superen, y obligan a establecer programas de vigilancia en los que se definan la naturaleza y frecuencia de los controles. Precisamente para asegurar esta vigilancia se promulgó la Orden del 20 de Julio de 1990 que implanta el programa de vigilancia de residuos de productos fitosanitarios en origen.

La actual legislación está contenida en el Real Decreto 20/1994 que establece los LMR's y su control en productos de origen vegetal. También fija límites para 395 materias activas registradas en España, incorporando los LMR's armonizados en la Unión Europea (UE). Posteriormente ha sido completada y modificada en algunos LMR's mediante la Orden de 27 de Febrero de 1996 (conteniendo 42 materias activas).

La planificación y el seguimiento del muestreo se realiza por el MAPA y las Comunidades Autónomas (CCAA), si bien la ejecución del plan es llevada a cabo por las CCAA. El control de los productos importados corresponde al MAPA en colaboración con el Ministerio de Sanidad y Consumo.

Algunas CCAA han promulgado sus propias normativas para desarrollar estas actividades que son de su competencia. Así por ejemplo, en la Comunidad Valenciana, el Decreto 134/1995 establece el programa de vigilancia en su área de aplicación.

En cualquier caso, desde 1991 prácticamente todas las CCAA han ejecutado los programas cuyos resultados se estudian en el Grupo de Trabajo de Residuos, y son enviados a la Subdirección General de Sanidad Vegetal del MAPA que elabora un informe anual para la Unión Europea.

PLAN DE VIGILANCIA DE RESIDUOS. DESCRIPCIÓN

El programa español de vigilancia posee dos aspectos básicos que hay que diferenciar: un Plan Anual de muestreo, conforme a un diseño estadístico con fines meramente informativos y unas Medidas de Intervención a aplicar en caso de irregularidades con fines correctores. En tal caso, se prevé la inmovilización de las partidas, así como la aplicación de sanciones si procede.

Para coordinar y armonizar las acciones a tomar por las distintas Administraciones en el desarrollo del programa, se ha elaborado el Manual del Procedimiento para la ejecución del Programa de Vigilancia.

El plan aportará el conocimiento sobre el contenido de residuos en productos vegetales puestos en el mercado en cada Comunidad Autónoma, así como para importaciones de países terceros.

1. Distribución del muestreo

1.1. *Producto interior*

De acuerdo con los planes establecidos en otros países en los que existen programas similares, se ha estimado adecuado la obtención de una muestra por cada:

100.000 Tm de cereales
50.000 “ de semillas oleaginosas
10.000 “ de legumbres grano
50.000 “ de patatas
10.000 “ de frutas
10.000 “ de hortalizas

Con este criterio se determina el número total de muestras por producto vegetal correspondiente a cada Comunidad, tomando como base de datos de producción los que figuran en el Anuario de Estadística Agraria.

El número de muestras puede variar en cada Comunidad considerando la estacionalidad y distribución geográfica. Así se elabora cada año el ANEJO 1A (nº de muestras por CCAA y productos vegetales) que con el ANEJO 2 (plaguicidas a analizar) forman el Plan Anual del Programa de Vigilancia para la producción interior.

1.2. *Importaciones*

De manera similar se elabora el control en las importaciones:

50.000 Tm de cereales
50.000 “ de semillas oleaginosas
5.000 “ de legumbres grano
10.000 “ de patatas
1.000 “ de frutas y hortalizas

2. Grupos participantes

De los 14 Grupos de Trabajo existentes en la Subdirección General de Sanidad Vegetal del MAPA, dos de ellos se dedican al tema de residuos de plaguicidas:

2.1. Grupo de Trabajo de Residuos (sector agronómico)

La finalidad es reunir a los técnicos de los Servicios de Sanidad Vegetal de las distintas CCAA y del MAPA al objeto de coordinar los trabajos y actuaciones en materia de plaguicidas.

El Grupo se viene reuniendo anualmente desde 1985, y en cada reunión se examinan los trabajos realizados, se comentan los resultados de los planes de vigilancia en cada Comunidad, así como los aspectos normativos, y se acuerdan líneas de trabajo y actuación dentro de las competencias en este terreno. Por otra parte, se estudian y comparan las curvas de disipación provenientes de las experiencias realizadas durante el año anterior. El interés de los plaguicidas que se ensayan puede ser debido a su amplio uso, a que son “blancos” en las directivas comunitarias, o a que han causado problemas.

En los aspectos normativos, se examinan los cambios legislativos en distintos países, así como las armonizaciones en la UE. También se ha confeccionado un programa informático que comprende los LMRs en productos vegetales de los principales países europeos.

2.2. Grupo de Trabajo de Laboratorios de Residuos

Este Grupo está formado básicamente por los laboratorios oficiales de las CCAA y de Sanidad Vegetal del MAPA. Así mismo, colaboran en actividades complementarias otros organismos como, laboratorios de Sanidad y Consumo, departamentos universitarios, laboratorios municipales y otros, que aportan su experiencia desde diferentes puntos de vista.

El Grupo se constituyó oficialmente en 1990 por la necesidad de establecer una metodología analítica de residuos de plaguicidas para llevar a cabo de una forma homogénea el programa de vigilancia que se promulgó en la Orden del 20 de Julio de 1990. Anteriormente, el Grupo se venía reuniendo de forma informal desde 1985 junto al grupo agronómico.

Las principales actividades que desarrolla el Grupo son:

- Establecimiento de una metodología analítica común en todos los laboratorios participantes en el programa para conseguir un criterio de homogeneidad y uniformidad en los estudios.
- Discusión y puesta a punto de métodos de multiresiduos de los que se puedan obtener información de una amplia gama de compuestos. Estos métodos se aplicarán en cada laboratorio para el control de los residuos en los programas correspondientes a las CCAA.
- Estudio de métodos de análisis alternativos y/o complementarios de “screening” y específicos (SFE, ELISA, etc).
- Programas de controles de calidad de los laboratorios. Participación en ejercicios de intercalibración y otros.
- Cursos de formación continuada y reciclaje del técnico de laboratorio.

Estas actuaciones se llevan a cabo por medio de reuniones anuales convocadas por la Subdirección General de Sanidad Vegetal del MAPA, y se celebra cada año en una Comunidad Autónoma diferente.

Un punto importante a destacar para la adecuada ejecución del programa en cada CCAA, es el conveniente y necesario intercambio de impresiones entre el laboratorio y su correspondiente Servicio de Sanidad Vegetal, con el fin de facilitar la tarea para el análisis de los plaguicidas en los diferentes cultivos, y conseguir la máxima eficacia en el logro de los objetivos.

3. Toma de muestras

3.1. Lugares de recogida

-Producto interior: la toma de muestras se realiza inmediatamente antes de la puesta en circulación de los productos en puntos tales como: centrales hortofrutícolas, cooperativas, almacenes. Cada Comunidad dispone de los puntos y la frecuencia del muestreo.

-Importaciones: la toma de muestras se efectúa en los puntos de entrada fronterizos con países terceros y antes de desaduanar.

3.2. Metodología del muestreo

El muestreo se efectúa conforme a la Directiva 79/700/CEE y con el artículo 15 del Real Decreto 1945/83 del 22 de Julio, al objeto de que las muestras sean representativas de los productos muestreados, y sean oficialmente válidas.

El número mínimo de muestras elementales que se deben tomar son:

Peso del lote (Kg)	Nº mínimo de muestras elementales a tomar
< 50	3
50 a 500	5
> 500	10

Si el producto está envasado, o si se desconoce el peso del lote o no se puede estimar adecuadamente, el número de muestras elementales sería:

Nº de envases o de unidades contenidas en el lote	Nº mínimo de envases o unidades a tomar
1 a 25	1
26 a 100	5
> 100	10

La muestra global se obtendrá mezclando las muestras elementales. Esta podrá ser considerada como muestra final. Si la muestra global fuese demasiado grande, la muestra final se obtendrá mediante un método de reducción adecuado (cuarteo).

3.3. Preparación de la muestra de Laboratorio

-En la fase del plan anual y confirmativa: se prepara a partir de una muestra final una muestra de laboratorio.

-En la fase de intervención: se prepara a partir de una muestra final tres muestras de laboratorio: un ejemplar en poder del tenedor (prueba contradictoria), un ejemplar para el laboratorio (análisis inicial), y un ejemplar para el laboratorio a conservar, en su caso, como análisis arbitral.

La cantidad mínima de material que se debe enviar al laboratorio debe ser:

PRODUCTO	EJEMPLOS	CANTIDAD MÍNIMA
productos pequeños o ligeros, hasta 25g de peso por unidad	bayas guisantes aceitunas perejil	1 kg
productos de tamaño medio, entre 25 y 250g de peso por unidad	manzanas naranjas zanahorias patatas	1 kg (por lo menos 10 unidades)
productos de tamaño grande, de más de 250g de peso por unidad	coles melones pepinos	2 kg (por lo menos 5 unidades)
cereales y productos de cereales		1 kg

3.4. Envasado y envío de las muestras al Laboratorio

Las muestras se colocan en un envase inerte y limpio que ofrezca una protección adecuada a la contaminación exterior y se envían lo antes posible tomando las precauciones necesarias contra fugas o deterioro del contenido.

4. Metodología analítica

En cuanto que no se establezcan oficialmente métodos de análisis, se utilizan métodos internacionalmente reconocidos que están validados y contrastados por el Grupo de Laboratorios de Residuos, y aparecen descritos en el Manual del Procedimiento del Programa de Vigilancia.

4.1. Métodos de Multiresiduos-GC

Estos métodos se aplican principalmente para la determinación de compuestos organofosforados, organoclorados, organonitrogenados y piretroides.

4.1.a. Método de Luke modificado (PAM. Sección 302)

-Productos no grasos. Los residuos se extraen de los alimentos por homogeneización con acetona (para muestras con alta proporción de agua), o acetona/agua (baja proporción de agua). Después se transfiere el extracto acuoso filtrado y se purifica por reparto líquido/líquido con tres particiones de éter de petróleo y diclorometano. Por último, el extracto orgánico obtenido se concentra y se analiza por cromatografía de gases con los detectores ECD/FPD/NPD/MS.

El método se aplica a residuos no iónicos en matrices no grasas. Los residuos altamente polares no se extraen completamente, y los porcentajes de recuperación pueden ser inferiores al 80%, que es el valor aceptable para una adecuada validación del método.

Posteriores purificaciones se pueden necesitar, especialmente en extractos muy sucios o para detectores poco selectivos, pero ésto implica un mayor tiempo de análisis, consumo de disolventes y posibles pérdidas de analitos. Esta purificación adicional puede hacerse por cromatografía de permeación en gel (GPC), por cromatografía de adsorción (florisil, alumina, etc), u otras técnicas.

-*Productos grasos*. PAM. Sección 304. Método de Mills.

Los residuos y la grasa se extraen de los alimentos grasos con sulfato sódico anhidro y eter de petróleo (para alto contenido en grasa) o mezcla de eter de petróleo/ eter etílico (en granos, semillas,...).

Los residuos se separan de la grasa extraída por GPC o en columna de florisil.

El método es aplicable a residuos moderadamente no polares en alimentos grasos. Se analizan por GC con los detectores apropiados.

4.1.b. Método Acetato de Etilo

Los residuos de plaguicidas se extraen de la muestra con acetato de etilo y sulfato sódico anhidro por homogenización de la mezcla. Una alícuota del extracto filtrado se concentra, y se determina el contenido por cromatografía de gases. En algunas ocasiones es conveniente purificar el extracto para eliminar las sustancias coextraídas, que generalmente son mayores que en el método anterior, por las técnicas descritas anteriormente.

Este método ofrece algunas ventajas como son, la rapidez y simplicidad del análisis y también por la reducción del número y el volumen de disolventes. Además, por las características del acetato de etilo, es capaz de extraer aquellos compuestos más polares con coeficientes de recuperación aceptables, alrededor del 80%.

4.2. Método de análisis de ditiocarbamatos

Los fungicidas ditiocarbámicos están formados por dos grupos: etilen-bis-ditiocarbamatos (maneb, zineb, mancoceb,...) y dimetil- ditiocarbamatos (tiram, ziram,...). Ambos compuestos se analizan del mismo modo, mediante la digestión ácida en presencia de cloruro estannoso para la obtención de CS_2 y su posterior determinación.

4.2.a. Método espectrofotométrico. La muestra se somete a un tratamiento de reflujo en medio ácido y cloruro estannoso durante una hora a 90 °C. El sulfuro de carbono transformado se hace pasar a través de dos trampas, la primera sirve para purificar las sustancias interferentes, como el SH_2 , y en la segunda se hace reaccionar con un reactivo de dietanolamina y cobre, formándose un complejo de color pardo que se mide a 435 nm.

4.2.b. Head space (espacio de cabeza). El fundamento es el mismo que el anterior para la obtención del CS_2 , pero la digestión se realiza en un frasco herméticamente cerrado con un septum en la parte superior. Así el CS_2 desprendido se inyecta en una geringa especial de gases o con un sistema automático, en un GC con detector ECD o FPD con filtro de azufre más selectivo.

4.3. Método de benzimidazoles

Las fungicidas tales como la carbendazima, benomilo, tiabendazol y metil tiofanato, así como el orto-fenilfenol que sin ser un benzimidazol puede analizarse por el mismo sistema, se extraen con acetato de etilo en presencia de sulfato sódico. El extracto se purifica mediante una partición ácido/base y se determina el contenido por HPLC con un detector de UV a 283 nm.

En el proceso de extracción el benomilo sufre un proceso de hidrólisis transformándose completamente a carbendazima. No ocurre de igual forma con el metil tiofanato que se descompone tan solo un 10%. Para la transformación completa es necesario someterlo a reflujo en medio ácido durante una hora. Tanto el benomilo como el metil tiofanato se expresan como carbendazima.

4.4 Método de N-metil carbamatos

Este método está basado en la extracción de los residuos con acetronitrilo saturado en hexano y posterior purificación por partición con hexano. El extracto acuoso se pasa por una columna de extracción (Chem Elut 20) eluyendo los analitos con diclorometano. La fracción eluida se purifica por extracción en fase sólida SPE con una columna de aminopropil y se determina el contenido por HPLC en derivatización en postcolumna y detección por fluorescencia del isoindol obtenido. Este método es bastante selectivo y solo es aplicable a los N-metil carbamatos y sus metabolitos sulfóxido y sulfóna, y no a los restantes carbamatos.

Ultimamente se están desarrollando métodos de multiresiduos para otros grupos de compuestos como las benzoylureas.

En esta revisión de la metodología analítica no se contemplan los métodos específicos para los plaguicidas que no se pueden determinar por estos multimétodos como: fosetil-Al, imidacloprid, formetanato, tebufenocide, etc. Esto da una idea de la gran complejidad que se presenta en los laboratorios de control a la hora de analizar una muestra que se desconoce el tratamiento sufrido, y en la que se pretende determinar un gran número de compuestos de una forma rápida y eficaz. De esta manera para poder analizar todos los grupos de compuestos antes mencionados es necesario realizar cada uno de los correspondientes procesos de extracción, lo que supone cuadruplicar las tareas del laboratorio.

Recientemente se ha puesto en marcha un procedimiento analítico de extracción que ha cambiado radicalmente los sistemas de análisis evitando la repetición de la extracción, ahorrando tiempo y consumo de disolventes, y por lo tanto abaratando el coste del análisis. Para ello, se ha modificado el método de extracción de Luke, llevándolo a escala reducida (miniLuke), reduciendo el peso de muestra y el volumen de disolventes, al mismo tiempo se elimina el proceso de partición obteniéndose un extracto único, desde el cual tomando diferentes alícuotas, podemos analizar GC-multiresiduos, benzimidazoles y N-metil carbamatos. Los insecticidas benzoylureas también pueden analizarse a partir de este extracto (poster presentado en el Workshop en Alkmaar).

Este sistema ofrece otras ventajas, en especial en el análisis de benzimidazoles y carbamatos, al optar por la técnica SPE para la purificación, eliminando los laboriosos procesos de partición líquido/líquido o cromatografía en columna. Además, esta técnica rutinaria se puede automatizar con instrumentos disponibles en el mercado.

5. Control de calidad en los laboratorios

Todos los laboratorios están obligados a cumplir una serie de condiciones técnicas para dar una garantía de calidad de las actividades que efectúan, con el fin de dar unos resultados lo más correctamente posibles.

Para obtener esta calidad existen una serie de exigencias según los criterios de las normas internacionales para los laboratorios químicos. Pero tan solo se enumerará los parámetros básicos que cualquier laboratorio debe realizar, según recomienda la FAO:

- Formación continuada del personal.
- Metodología analítica contrastada por el Grupo de Trabajo de Laboratorios.
- Estudios de recuperación y repetibilidad. Comprobación en cada serie de muestras analizadas y a distintos niveles de concentración.
- Patrones analíticos certificados. Condiciones adecuadas de preparación, exactitud, estabilidad, almacenamiento, etc.
- Ensayos de confirmación. Uso de diferentes columnas, detectores, condiciones cromatográficas. Obligatoriedad de confirmación por GC/MS.
- Realización del segundo análisis. En especial cuando se superen los límites, los valores obtenidos no deben diferir en más del 20%.
- Obligatoriedad de participar en ejercicios de intercalibración.
- Acreditación del laboratorio.

6. Resultados

Los resultados del programa de vigilancia, en los últimos cinco años, están recogidos en la siguiente tabla:

Año	Nº muestras	Nº muestras>LMR	% muestras violat.
1991	8.082	457	5.65
1992	7.180	389	5.41
1993	2.988	90	3.01
1994	3.234	103	3.18
1995	3.051	109	3.57

Los porcentajes de las muestras que superan los LMRs son relativamente bajos, similares a los detectados en otros países europeos. Según los últimos datos:

En Italia (1991-1993)	2 -5	%
Alemania (1994-1995) en Baden Wuttlenberg	1 - 6.6	%
Noruega (1994-1995)	1.3	%
Suecia (1995)	3.0	%
Holanda(1993)	11.0	%

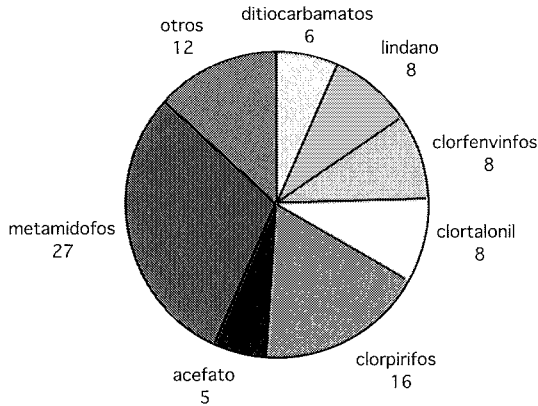
En España, los datos tienen un valor informativo debido a que en algunos laboratorios, por dificultades de equipamiento o infraestructura, sólo pueden aplicar el método de GC-multirresiduos y no los otros tres (Ditiocarbamatos y métodos de HPLC).

Aunque los casos violativos varían mucho según cultivos, años y zonas geográficas, pueden destacarse por su mayor repetición durante los últimos años: el metamidofos en varios cul-

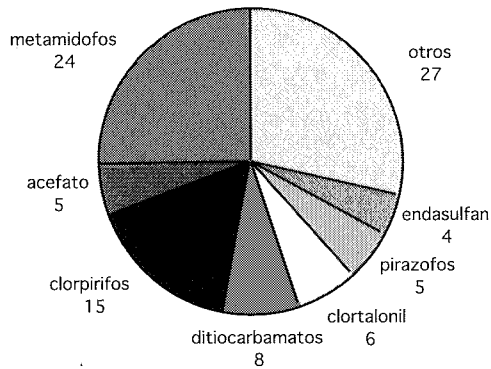
tivos hortícolas, tanto en uso no autorizado (sandía, berenjena, calabacín, etc) como en los autorizados (pimiento, tomate). En algunos casos puede aparecer como metabolito del acefato; el acefato también ha provocado violaciones en tomate, judía verde, pepino, etc. Y otros como el clorpirifos, clortalonil, endosulfan, ditiocarbamatos, etc; una importante proporción de los problemas son debidos a la combinación pesticida/producto vegetal cuyos LMRs están próximos al límite de determinación. Este hecho ocurre con frecuencia en los llamados “blancos” comunitarios, especialmente en los cultivos menores.

PLAN NACIONAL DE VIGILANCIA: NÚMERO DE MUESTRAS Y PLAGUICIDAS QUE SUPERABAN LOS LMRs EN LOS AÑOS 1993, 1994 Y 1995.

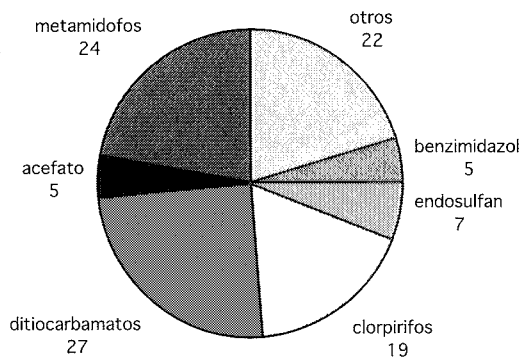
Año 1993



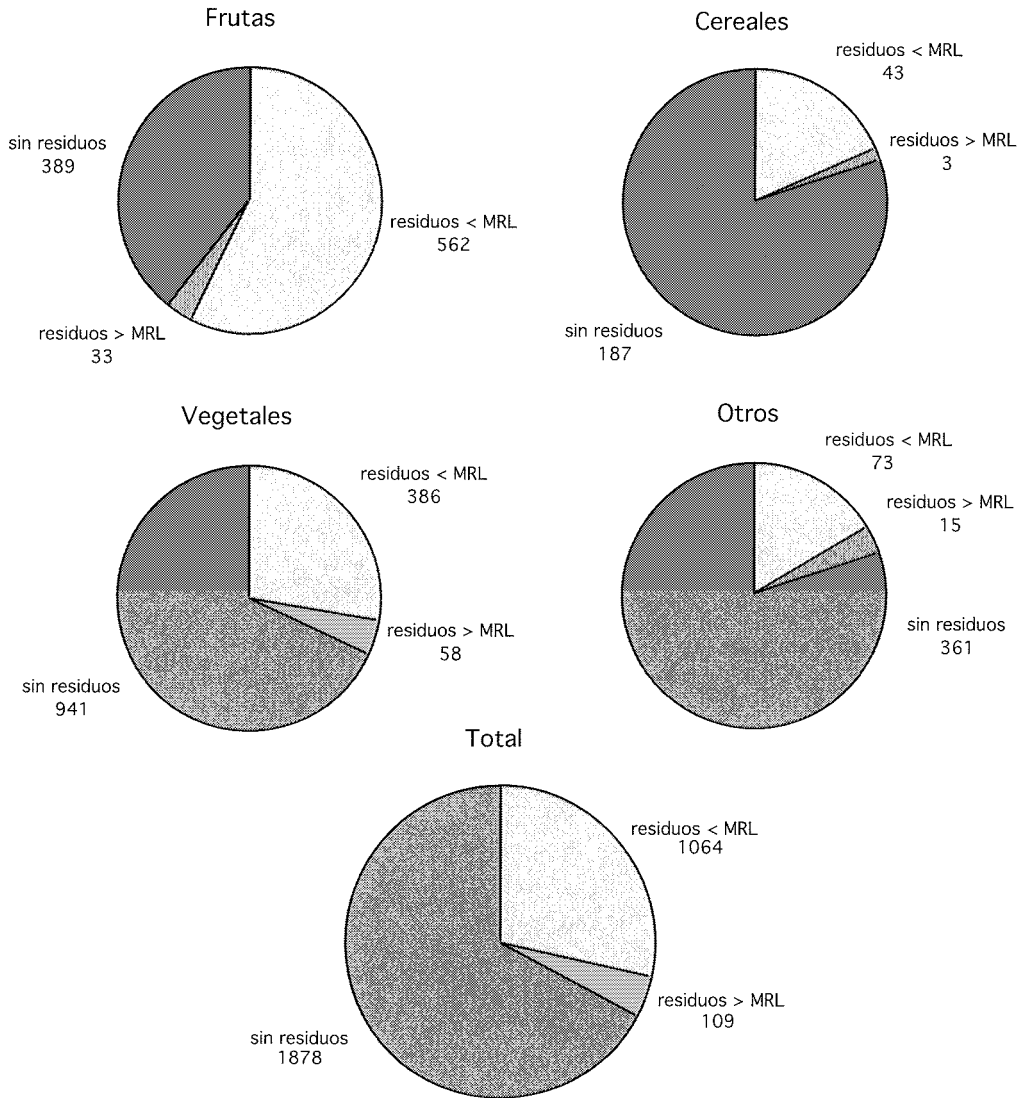
Año 1994



Año 1995



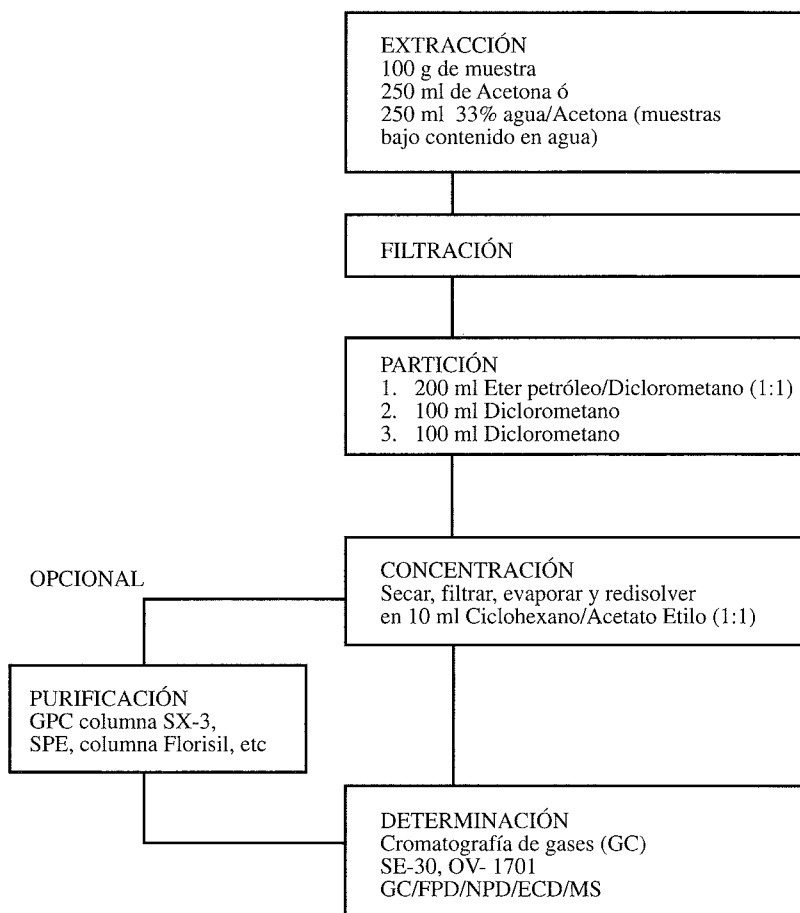
RESUMEN DEL PROGRAMA DEL PLAN DE VIGILANCIA 1995



MÉTODO DE LUKE

Pesticide Analytical Manual Sec. 302

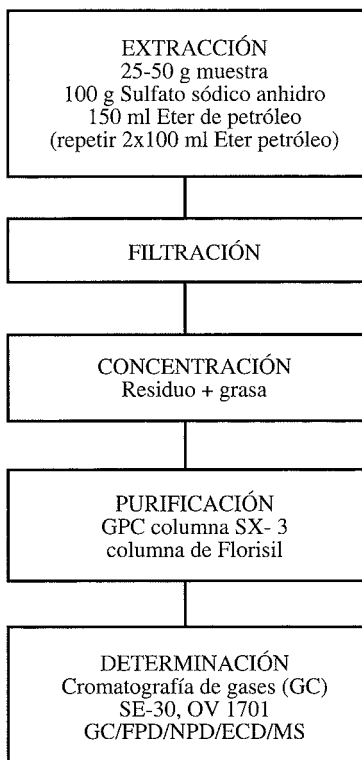
Productos no grasos



MÉTODO DE MILLS

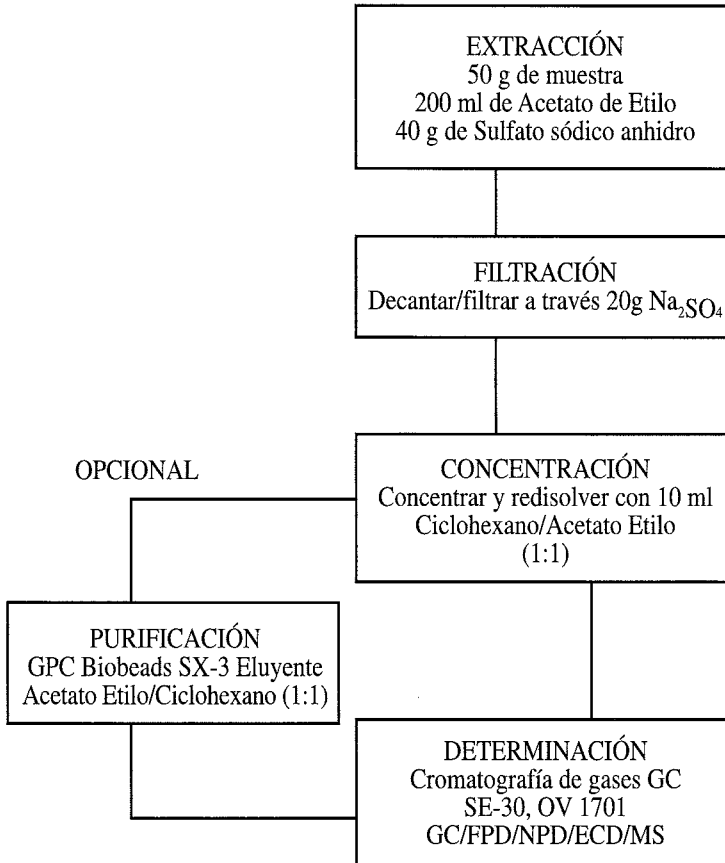
Pesticide Analytical Manual Sec 304

Productos grasos (tejidos animales, grasa pescado)

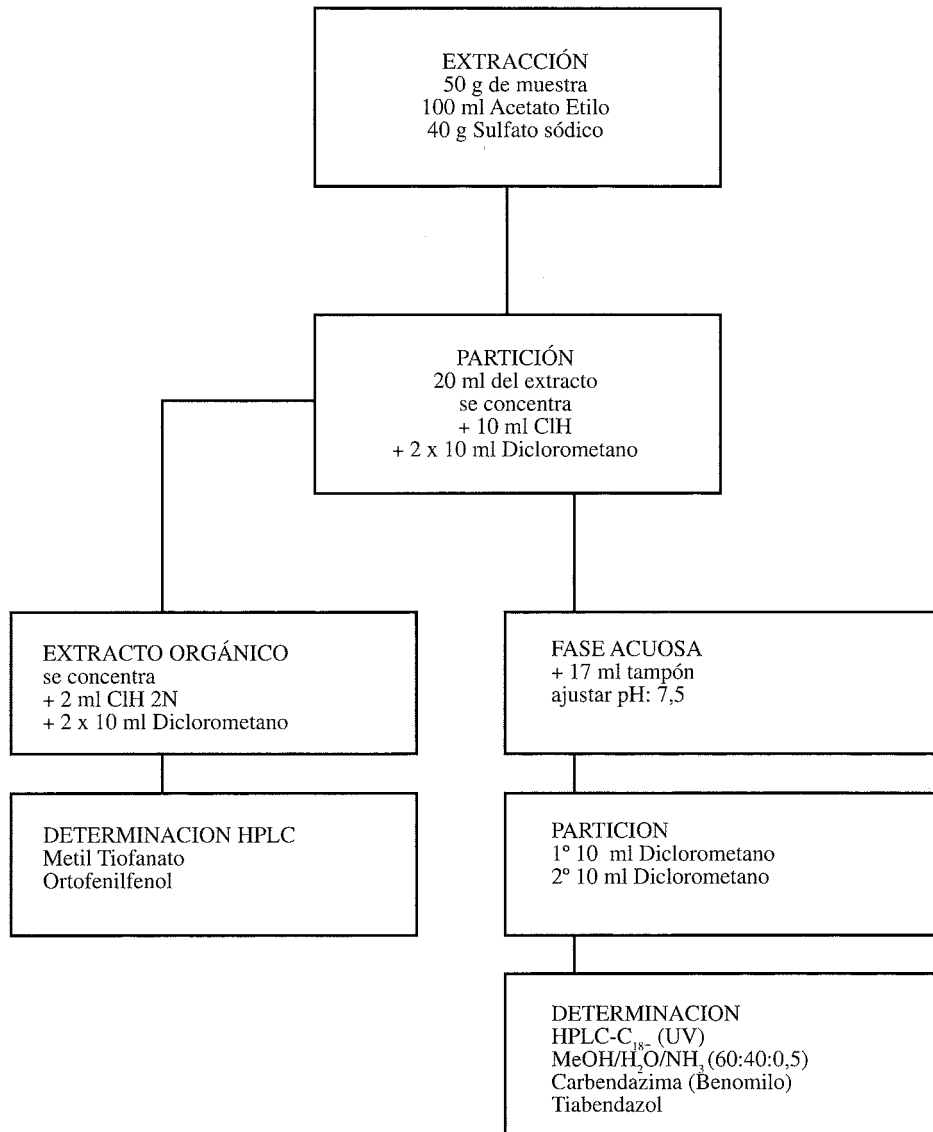


Nota: Para muestras de semillas, granos, nueces, etc. la extracción se realiza con Eter de petróleo, Eter etílico y Alcohol etílico.

MÉTODO DE ACETATO DE ETILO



MÉTODO DE BENCIMIDAZOLES



MÉTODO DE N-METILCARBAMATOS

