



**ANÁLISIS DE PESTICIDAS EN VINO:
ESTUDIO DE MERCADO. OPTIMIZACIÓN Y
VALIDACIÓN DEL MÉTODO.**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2017/18

Alumno: David Barbero Abad

Tutora: Josefina María Vila Crespo

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos
E.T.S. Ingenierías Agrarias
Campus de La Yutera - Palencia
Universidad de Valladolid

ÍNDICE

1. Resumen. Palabras clave / Abstract. Keywords	1
2. Introducción	2
2.1. Definición de plaguicidas, pesticidas y su uso en la agricultura.....	2
2.2. Contexto actual. Cambio climático	2
2.3. Origen de los residuos de pesticidas en el vino.....	3
2.4. Normativa y regulación. Límites Máximos Residuales (LMR).....	4
2.5. Efectos de los pesticidas en el vino.....	5
2.6. Principales métodos de detección de los pesticidas.....	6
3. Antecedentes y justificación	6
4. Objetivos	7
5. Material y métodos	8
5.1. Parte experimental	8
5.2. Parte bibliográfica	8
6. Estudio de investigación de mercado sobre servicios de pesticidas	9
6.1. Productos analíticos ofertados por otros laboratorios.....	9
6.2. Pesticidas más utilizados en viñedo.....	13
7. Resultados y discusión	16
7.1. Materias activas a incluir en el método de análisis de pesticidas por CG-MS/MS	16
7.2. Inconvenientes principales	18
7.3. Análisis crítico de las propuestas realizadas	20
8. Informe de validación del método de análisis de pesticidas multi residuo por CG-MS/MS de Excell Ibérica	21
8.1. Estudio del límite de cuantificación	21
8.2. Estudio de validación de la linealidad/sensibilidad	22
8.3. Estudio de veracidad y sesgo. Recuperación con adición de los materiales de referencia al límite de cuantificación.	23
8.4. Estudio de precisión. Estimación de la repetibilidad y reproducibilidad	24
8.5. Estudio de especificidad. Respuesta de la muestra blanca	25
9. Conclusiones	26
9.1. Conclusiones extraídas del estudio de investigación.....	26
9.2. Conclusiones extraídas del informe de validación	26
10. Bibliografía	27

ANEXOS

Resumen

El uso de pesticidas está extendido en la agricultura. Sin embargo, el contexto actual: cambio climático, control de calidad, seguridad alimentaria, tipos de agricultura, etc., requieren un mayor control, tanto para la correcta aplicación de estos productos, como para los residuos de pesticidas que pueden quedar de forma persistente en los alimentos.

Los límites de residuos de pesticidas en los alimentos están controlados de forma legal por una serie de normativas. El principal objetivo de esta legislación es la seguridad alimentaria y cumplir con esta legislación indica que los alimentos son seguros.

Por lo tanto, determinar de forma precisa, eficaz y eficiente el contenido de residuos de pesticidas en alimentos, entre ellos el vino, es un factor importante, tanto para los productores como para los laboratorios donde se realizan estos análisis. Además, para los laboratorios fortalecer y actualizar sus métodos analíticos es clave para mantenerse en este mercado tan competitivo.

Palabras clave:

Pesticida, residuo, vino, cromatografía, validación.

Abstract

The use of pesticides is widespread in agriculture. However, the current context: climate change, quality control, food security, types of agriculture, etc., require greater control, both for the correct application of these products, and for pesticide residues that may persistently remain in food.

The limits of pesticide residues in food are legally controlled by a series of regulations. The main objective of this legislation is food safety and compliance with this legislation indicates that food is safe.

Therefore, determining the precise, effective and efficient content of pesticide residues in food, including wine, is an important factor, both for producers and for the laboratories where these analyzes are carried out. In addition, for laboratories to strengthen and update their analytical methods is key to stay in this competitive market.

Keywords:

Pesticide, residue, wine, chromatography, validation.

1. Introducción

1.1. Definición de plaguicidas, pesticidas y su uso en la agricultura.

Los pesticidas y los plaguicidas son sustancias utilizadas para el control, la prevención y la erradicación de las plagas que afectan a los distintos cultivos y que causan perjuicios en el rendimiento y en la calidad de los productos alimentarios de origen agrícola (FAO, 2010). Los pesticidas se utilizan para prevenir el ataque y los plaguicidas cuando esos ataques se convierten en plaga. Los pesticidas y los plaguicidas incluyen una enorme variedad de compuestos que se distinguen por su naturaleza química, su método de obtención, su modo de acción, su forma de absorción por el organismo y, sobre todo, sus efectos toxicológicos (Patnaik, 2009). Pesticidas empleados en épocas anteriores resultaron ser altamente tóxicos para la salud y se prohibió su utilización, como es el caso de los pesticidas PCP (pentaclorofenol), lindano (γ -hexaclorociclohexano), DDE (dicloro difenil etileno) y DDT (dicloro difenil tricloroetano) (Heudorf *et al.*, 2003).

El uso de pesticidas está muy extendido dentro del mundo de la agricultura, ya que la utilización de estos productos ofrece importantes ventajas para el rendimiento y la calidad de los cultivos y, por esta razón, es difícil que se pueda prescindir de su uso si los agricultores no disponen de alternativas eficaces y, sobre todo, económicas (Sexton *et al.*, 2007). Sin embargo, el uso de estos productos puede provocar graves daños en los ecosistemas, tanto agrícolas como naturales, ya que afectan al suelo, al agua, a la flora y a la fauna, así como al equilibrio de la cadena trófica y, en consecuencia, pueden aumentar la virulencia de determinadas plagas al provocar la desaparición de sus depredadores naturales (Pimentel *et al.*, 2001; Wilson & Tisdell, 2001). Además, se ha determinado que en algunos cultivos el sobreuso de pesticidas puede reducir la producción y mermar considerablemente la calidad de los alimentos (Zhang *et al.*, 2015).

1.2. Contexto actual. Cambio climático.

En los últimos años, se han observado y se observan distintas evidencias de que está ocurriendo un cambio climático (IPCC, 2014). La temperatura global está aumentando y existe una gran variación en las precipitaciones, con años de sequías extremas y otros años con precipitaciones muy abundantes (Iglesias *et al.*, 2007). Todos estos cambios de temperatura y precipitaciones, además de influir en el rendimiento, la producción y la calidad de los cultivos, provocan alteraciones en el comportamiento y distribución de determinadas comunidades de insectos (Ward & Masters, 2007), cambios en los ciclos de vida de las especies animales, vegetales y fúngicas (Musolin, 2007) y produce graves alteraciones en la cadena trófica autóctona (Boggs & Inouye, 2012).

Todos estos factores originan un aumento de la virulencia de ciertas plagas, como puede ser el incremento de la presencia de mildiu en la vid provocada por el hongo *Plasmopara viticola*, en situaciones de altas precipitaciones y un aumento de la temperatura media, condiciones favorables para su desarrollo (Salinari *et al.*, 2006). También, afecta al estado fenológico de las plantas y, por lo tanto, a una menor resistencia en determinados momentos frente a la plaga, al estar en un estado más vulnerable (Harvell *et al.*, 2002) o, igualmente, que puedan aparecer ciertas plagas en determinadas regiones donde eran desconocidas anteriormente (Hódar *et al.*, 2012).

Por consiguiente, todos estos factores alterantes producidos por el cambio climático hacen cada vez más importante el conocimiento de la cadena trófica, el estudio de las plagas, la desautorización de pesticidas que afecten a los depredadores naturales o que sean tóxicos, el desarrollo de nuevos pesticidas sostenibles, el mejor momento y forma de aplicación de dichos productos para que sean realmente eficaces y eficientes, etc. De esta forma, se pretende reducir el daño provocado por las distintas plagas que se ven alteradas de alguna manera por el cambio climático sin verse afectada la calidad y el rendimiento de los alimentos producidos, para que éstos sean inocuos para la salud de los consumidores y para que no tengan impacto en la seguridad alimentaria, al no tener presencia de residuos de pesticidas (Delcour *et al.*, 2015).

1.3. Origen de los residuos de pesticidas en el vino.

Se entiende como residuo de pesticida a toda sustancia presente en un alimento como consecuencia de la utilización de un pesticida. La cantidad de residuo que permanece en un alimento se expresa en proporción al peso, como miligramo de pesticida por kilogramo de alimento (mg/kg) (Coscolla, 1993).

Conocer el origen de la presencia de los residuos de pesticidas en el vino final es un factor muy importante. En la mayoría de los casos el origen es debido a la aplicación de los pesticidas sobre el viñedo, donde queda de forma residual sobre el suelo y/o en la planta, que después pueden movilizarse hacia las uvas, tanto por vía interna como por vía externa, establecerse en la superficie, la piel y/o en la pulpa y formar parte en la composición final del vino elaborado (Lagunas-Allué *et al.*, 2015).

De igual forma, los pesticidas pueden provenir de los corchos puestos en las botellas, al tratar con plaguicidas las plantaciones de alcornoque o la propia corteza una vez recolectada (Strandberg & Hites, 2001; Mazzoleni *et al.*, 2005) o en las plantaciones de roble o en la madera utilizada para fabricar barricas (Koch *et al.*, 2010).

Aunque muchas de las casas comerciales corcheras y toneleras tienen certificados que indican que sus materias primas no han sido tratadas con este tipo de productos, no se debería obviar este posible origen si el productor considera que ha sido responsable en la utilización con pesticidas en su viñedo para el control de plagas.

Por consiguiente, tanto el productor vitícola como el elaborador de vino deben tener en consideración que pueda darse este hecho, así como, el laboratorio que lo determina y, de esta forma, poder desmarcarse de la competencia al conocer de una mejor manera el posible origen y, de esta forma, poder ofrecer la mejor solución al cliente.

1.4. Normativa y regulación. Límites Máximos Residuales (LMR).

Para que la utilización de plaguicidas sea segura para la salud de los consumidores, se establece el concepto de los Límites Máximos de Residuos (LMR), término que se define como el límite legal superior de concentración de un residuo de fitosanitario en los alimentos o piensos, según se establece en el Reglamento (CE) N° 396/2005 y que se basa en las buenas prácticas agrícolas y en una menor exposición de estos productos sobre el consumidor final.

Estos LMR están regulados por el Real Decreto 280/1994 en España y por el Reglamento (CE) N°396/2005 en la Unión Europea. Asimismo, el cumplimiento de esta normativa indica que los alimentos son seguros y que no producen efectos tóxicos en los consumidores, tanto a corto como a largo plazo y, por consiguiente, la seguridad alimentaria es el principal motivo por el que se establecen los LMR de pesticidas en alimentos, debido a la aplicación del Reglamento 396/2005. De igual forma, las empresas agroalimentarias, en el caso de exportaciones a terceros países, tendrán en cuenta que estos países pueden tener su propia normativa, así como, no olvidar que existen diferentes tipos de agricultura, como la ecológica, la orgánica, la integrada y la biodinámica, entre otras, donde su control es aún mayor, ya que son más restrictivas con el uso de fitosanitarios y cuentan con su propia normativa y certificación.

Es conveniente remarcar que los LMR no son límites toxicológicos, ya que, por la definición que se incluye en el Reglamento (CE) N° 396/2005, son límites toxicológicamente aceptables y que se basan en las buenas prácticas agrícolas que representan la cantidad máxima de un residuo que es posible encontrar en un producto alimentario de origen vegetal al ser tratado su cultivo con concentraciones de fitosanitarios evaluados de forma legal y de forma racional: aplicación de buenas prácticas agrícolas, uso oficialmente recomendado o autorizado de los plaguicidas en

cualquiera de las etapas de producción, comercialización, almacenamiento, transporte, distribución o procesamiento de alimentos, etc. De esta forma, el LMR de un pesticida no representa la cantidad máxima de esa sustancia que puede ser perjudicial para la salud de los consumidores y la superación no implica la necesidad de que conlleve un riesgo para la salud.

Las buenas prácticas agrícolas tienen en cuenta las cantidades mínimas necesarias para lograr un control adecuado y satisfactorio, de tal manera que la cantidad de residuos en el producto final sea la menor posible y con respeto a los periodos de carencia, que se define como el tiempo mínimo, expresado en días, que debe transcurrir entre la última aplicación de un producto fitosanitario y la cosecha o recolección del alimento, para garantizar que el pesticida aplicado se haya degradado y sus residuos no superen los límites máximos residuales en su fase de persistencia (Figura 1) (FAO, 2002). El tiempo de degradación depende del tipo de pesticida, de la concentración utilizada y del tipo de entorno y climatología (tipo de suelo, precipitaciones, temperatura, etc.) (Bedos *et al.*, 2002; Jackson, 2003)

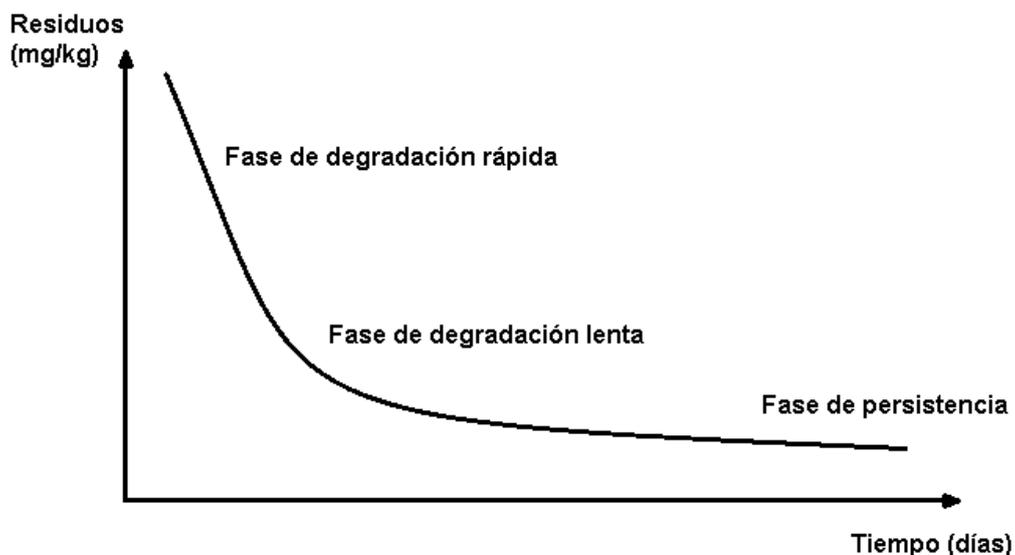


Figura 1. Fases de degradación y persistencia de pesticidas. Periodo de carencia.

1.5. Efectos de los pesticidas en el vino.

Otro factor considerable sobre el uso de pesticidas, es que pueden producir cambios en las características organolépticas del vino, ya que determinados pesticidas pueden influir en el color, ya que intervienen en la composición de los flavonoides, y contribuir en distintos cambios en la aromaticidad y en el gusto del vino (Briz-Cid *et al.*, 2018). E incluso originar problemas durante la elaboración del vino al inhibir el crecimiento de las levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae*, principales responsables de la fermentación alcohólica (Cabras *et al.*, 1999; Calhelha *et al.*, 2006).

1.6. Principales métodos de detección de los pesticidas

Actualmente, los métodos de determinación de pesticidas más utilizados, por su robustez, precisión y sus bajos límites de cuantificación, son mediante las técnicas de cromatografía de gases y cromatografía líquida acopladas a un espectrómetro de masas en tándem (CG-MS/MS y LC-MS/MS) (Jin *et al.*, 2012; Grimalt & Dehouck, 2016).

Por todas las razones expuestas en los anteriores apartados, la determinación de pesticidas con límites de cuantificación por debajo de los LMR más bajos (0,01 mg/kg) es clave en la industria agroalimentaria, ya que el control de la presencia de pesticidas en los alimentos es crucial para el cumplimiento de la legalidad y para poder elaborar alimentos seguros y de calidad para el consumidor.

2. Antecedentes y justificación

La empresa Laboratorios Excell Ibérica ha encargado realizar este estudio para estar lo mejor informada sobre los cambios que se producen en la agricultura del momento, donde las circunstancias actuales, explicadas en el apartado anterior: cambio climático, normativa, distintos tipos de agricultura, etc., requieren un control exhaustivo de los residuos de pesticidas que puedan estar presentes en los alimentos, tanto para las empresas elaboradoras, como para el propio laboratorio, cuyo principal objetivo es seguir siendo competitivo frente a otros laboratorios y ofrecer los mejores servicios a sus clientes, con un método que sea más robusto, exacto, preciso, eficaz y eficiente.

Laboratorios Excell Ibérica está acreditada por ENAC (Entidad Nacional de Acreditación) para el análisis multi residuo de pesticidas en mosto, vino, cerveza y sidra. Las muestras se preparan para su análisis mediante el método de extracción sólido-líquido QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe*), mediante el uso de kits de reactivos de la casa Agilent, según Resolución OIV-OENO 436-2012 y, una vez limpias, son determinadas por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas en tándem (CG-MS/MS). Este método acreditado tiene un límite de cuantificación (LQ) de 0,01 mg/kg y un límite máximo cuantificable (LMC) de 0,10 mg/kg, para los siguientes 26 pesticidas:

Benalaxyl, Boscalid, Chlorpyrifos-methyl, Cyproconazole, Cyprodinil, Diazinon, Dimetomorph, Fludioxonil, Fluopicolide, Iprodione, Iprovalicarb, Kresoxim-methyl, Mepanipyrim, Metalaxyl, Metrafenone, Myclobutanil, Phosmet, Pirimicarb, Procymidone, Profenofos, Pyraclostrobin, Pyrimethanil, Spiroxamine, Tebuconazole, Thiametoxam y Triflumizol.

Además, este método está validado para el análisis de otros 187 pesticidas, haciendo un total de 213 distintos.

Excell Ibérica utiliza unos kits de mezclas estándar de materiales de referencia de las casas comerciales Agilent y Restek donde se incluyen todos los pesticidas que se analizan por este método analítico (Tabla 1). Cuatro kits estándar de la casa Restek y ocho kits estándar de la casa Agilent.

Tabla 1. Materiales de referencia de pesticidas utilizados por Excell Ibérica.

Casa comercial Restek	Casa comercial Agilent
	Agilent Test mix kit-Sub mix 1
	Agilent Test mix kit-Sub mix 2
Restek estándar 3	Agilent Test mix kit-Sub mix 3
Restek estándar 4	Agilent Test mix kit-Sub mix 4
Restek estándar 5	Agilent Test mix kit-Sub mix 5
Restek estándar 6	Agilent Test mix kit-Sub mix 6
	Agilent Test mix kit-Sub mix 7
	Agilent Test mix kit-Sub mix 8

De la casa comercial Restek existe un total de ocho kits estándar, pero Excell Ibérica solamente utiliza los que se muestran en la tabla anterior.

Recientemente, se quiere eliminar el componente con acreditación Pyraclostrobin puesto que su determinación por CG-MS/MS resulta problemática por un exceso de ruido, sustituyendo en el método por la acreditación del pesticida Proquinazid.

3. Objetivos

- Obtener una visión del mercado y competencia sobre los servicios de pesticidas que se analizan en otros laboratorios acreditados por ENAC.
- Conocer los plaguicidas más utilizados para el control de plagas en el viñedo, número medio de aplicaciones y cantidad media utilizada por hectárea.
- Determinar las materias activas que pueden eliminarse o introducirse para fortalecer el método de análisis de pesticidas multi residuo por CG-MS/MS.
- Realizar un informe de la validación del método. Realizar una serie de estudios solicitados por ENAC y mostrar evidencias sobre los límites de cuantificación, linealidad/sensibilidad, veracidad, precisión, repetibilidad, reproducibilidad y especificidad.

4. Material y métodos

4.1. Parte experimental:

- Cromatógrafo GC-MS/MS Agilent Technologies, que consta de:
 - o Agilent Technologies 7890B GC System
 - o Agilent Technologies 7693 Autosampler
 - o Agilent Technologies 7000 GC/MS Triple Quad
- Ordenador Cromatógrafo GC-MS/MS
- *Software* *QQQ MassHunter* de Agilent
- 2xColumna capilar HP-5MS (15 m x 0,25mm x 0,25 µm)
- *Splitless ultra inert liner*
- Jeringa de 10 µL
- Centrífuga
- Vortex automático
- Tubos falcon de 50 y 15 mL
- Viales de vidrio de 2 mL
- Pipetas automáticas de 1-10 mL; 100-1000 µL; 10-100 µl
- Acetato de etilo (Grado HPLC) y n-Hexano (Grado HPLC)
- Kits Agilent 5982-5056CH: MgSO₄, NaCl, Citrato disódico sesquihidratado, PSA
- Control interno de calidad Trifenolfosfato (TPP)
- Patrón interno deuterado Fenantreno d10
- Material de referencia estándar de las casas comerciales Restek y Agilent

4.2. Parte bibliográfica:

Para la parte de revisión bibliográfica se utilizan publicaciones encontrados utilizando buscadores como *Web of Science*, SCOPUS, PubMed, etc., y se seleccionaron artículos de revistas científicas de primer nivel, cuyo índice de impacto se encuentra en los dos primeros quintiles (Q1 y Q2). Además, se toman los artículos clasificando primero por la relevancia (mayor número de citas) y segundo por la fecha (más recientes)

Para la búsqueda de información para elaborar el estudio de investigación sobre productos analíticos de pesticidas y estadísticas de uso de pesticidas en viñedo, principalmente se consultaron las páginas *web* de ENAC, donde se encuentran públicamente todos los métodos que han obtenido acreditación de cada laboratorio y páginas de estadísticas del Ministerio de Agricultura, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA), de casas comerciales de productos fitosanitarios y las páginas de bases de datos de pesticidas de la Unión Europea y de la Universidad de Hertfordshire.

5. Estudio de investigación de mercado sobre servicios de pesticidas

5.1. Productos analíticos ofertados por otros laboratorios acreditados

Se realiza la búsqueda, el estudio y la comparación de los productos analíticos ofertados por otros laboratorios acreditados por la entidad de acreditación española ENAC. Se revisan los registros de ENAC, que se encuentran públicos, y se encontraron un total de 28 laboratorios acreditados en análisis de pesticidas multi residuo en matriz uva y/o vino, por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas/masas (CG-MS/MS) y mediante cromatografía líquida acoplada con espectrometría de masas/masas (LC-MS/MS).

De los cuales, 26 estaban dentro del territorio nacional. Los otros 2 laboratorios están en la República Argentina y en Chile:

- Centro de Investigación y Asistencia Técnica a la Industria Asociación Civil (CIATIAC). – Villa Regina – Río Negro (República Argentina)
- Laboratorio de Análisis y Servicios Avanzados, S.A. – Rancagua (Chile)

Los laboratorios acreditados por ENAC que se encuentran en España se muestran en el siguiente listado:

- Laboratorios Excell Ibérica, S.L. – Logroño (La Rioja)
- Laboratorio Químico Microbiológico, S.A. – San Ginés (Murcia)
- Instituto Tecnológico de Canarias, S.A. Laboratorio de Residuos. Departamento de Análisis Ambiental. – Agüimes (Las Palmas)
- Agència de Salut Pública de Barcelona – Barcelona (Barcelona)
- Laboratorio Agroambiental de Aragón – Zaragoza (Aragón)
- Centro Nacional de Tecnología y Seguridad Alimentaria – CNTA. – San Adrián (Navarra)
- Dnota Medio Ambiente, S.L. – Albolote (Granada)
- Dolmar Innova, S.L. – Gimileo (La Rioja)
- Enoquisa, S.L. – Montilla (Córdoba)
- Eurofins Agroambiental, S.A. – Sidamon (Lleida)
- Eurofins Sicaagriq, S.L. – Vícar (Almería)
- Fito Soil Laboratorios, S.L. – San Ginés (Murcia)
- Laboratori Agroalimentari. Generalitat de Catalunya. – Cabrils (Barcelona)
- Laboratorio Agrama, S.L. – La Rinconada (Sevilla)
- Laboratorio Agrario Regional Consejería de Agricultura y Ganadería de la Junta de Castilla y León. – Burgos (Burgos)

- Laboratorio Agroalimentario de Córdoba. Junta de Andalucía. – Córdoba (Córdoba)
- Laboratorio de Salud Pública de Almería. – Almería (Almería)
- Laboratorio de Salud Pública (Madrid Salud) Ayuntamiento de Madrid. – Madrid (Comunidad de Madrid)
- Laboratorio Químico Microbiológico, S.A. – Mairena del Aljarafe (Sevilla)
- Laboratorio Regional del Gobierno de La Rioja. – Logroño (La Rioja)
- Laboratorios Kudam, S.L. – Pilar de la Horadada (Alicante)
- Laboratorios Tecnológicos de Levante, S.L. – Paterna (Valencia)
- Labs & Technological Services AGQ, S.L. – Burguillos (Sevilla)
- Moprilab, S.L. – Abarán (Murcia)
- Reactiva Laboratorio, S.L. – Campohermoso – Níjar (Almería)
- Servicio de Seguridad y Control de la Producción Agraria de la Generalitat Valenciana. Burjassot (Valencia)

A partir del listado de pesticidas acreditados por cada uno de los laboratorios se elabora una tabla ordenada de los pesticidas más analizados por CG-MS/MS, para conocer la situación de la competencia (Tabla 2). En la siguiente tabla se muestran los pesticidas que con más frecuencia se analizan en los distintos laboratorios acreditados, de un total de 28 laboratorios y de un total de 410 sustancias distintas. Se exponen ordenados según el número y el porcentaje de los laboratorios donde se analizan. Algunos de estos pesticidas también se analizan mediante HPLC-MS/MS.

Tabla 2. Pesticidas analizados en otros laboratorios acreditados, ordenados por número de laboratorios donde se analizan y el porcentaje del total de laboratorio (Remarcados en **negrita** las sustancias en las que el método de Excell Ibérica está acreditado).

Nº laboratorios: 28 Porcentaje: 100%	Clorpirios-etilo, Clorpirifos-metilo
Nº laboratorios 27 Porcentaje: 96,4%	Etion, Fenitrotion, Procimidona
Nº laboratorios 26 Porcentaje: 92,9%	Bifenthrin, Bromopropilato, Kresoxim-metilo , Lambda-Cihalotrina, Miclobutanil , Permetrin, Vinclozolina
Nº laboratorios 25 Porcentaje: 89,3%	Cipermetrina, Diazinon , Fenvalerato+Efenvalerato, Pirimifos-metil, Tetradifon
Nº laboratorios 24 Porcentaje: 85,7%	Acrinatrina, Metalaxyl , Paration, Pendimetalina

Nº laboratorios 23 Porcentaje: 82,1%	Cifluthrin, Clorfenvinphos, Fentoato, Paration-metilo
Nº laboratorios 22 Porcentaje: 78,6%	Deltametrina, Dieldrin (Aldrin+Dieldrin), Fenarimol, Fention, Lindano (HCH-Gamma), Malation, Piridaben, Tau-Fluvalinato, Tebuconazol
Nº laboratorios 21 Porcentaje: 75%	Pirazofos, Tolclofos-metil
Nº laboratorios 20 Porcentaje: 71,4%	Bupirimato, Fludioxinil , Fosalon, Isofenphs-methyl, Metidation, Oxifluorfen
Nº laboratorios 19 Porcentaje: 67,9%	Iprodiona , Nuarimol, Penconazol, Pirimetanil , Piriproxifen, Profenofos , Propiconazol, Tetraconazol, Trifluralina
Nº laboratorios 18 Porcentaje:64,3%	Buprofecina, Ciprodinilo , Clorenapir, Quinalfos, Tebufenpirad, Triadimefon
Nº laboratorios 17 Porcentaje: 60,7%	Alachlor, Ciproconazol , Chlorpropham, Chlortal-dimethyl, Endrin, Etoprofos, Flusilazol, Isofenphos, Piridafention, Pirimicarb , Propizamida, Quinoxifeno, Teflutrina, Terbutilacina
Nº laboratorios 16 Porcentaje: 57,1%	Dicloran, Endosulfan, Etofenprox, Triazophos
Nº laboratorios 15 Porcentaje: 53,6%	Benalaxil , Difenilamina, Difenoconazol, Fenazaquina, Fonofos, Fosmet , Heptacloro, Oxadixyl, Pirimiphos-ethyl, Protiofos
Nº laboratorios 14 Porcentaje: 50%	Dicofol, Fempropatrina, Flucitrinato, Hexaconazol
Nº laboratorios 13 Porcentaje: 46,4%	2-fenilfenol, Benfluralina, Carboenotion, Clozolinato, Fenamifos
Nº laboratorios 12 Porcentaje: 42,9%	Atrazina, Diniconazol, Endosulfan alfa, Endosulfan beta, HCH-alfa, Heptacloro-epoxido, Hexaclorobenceno, Metoxicloro, Pirifenox, Terbutrina, Tetrametrina
Nº laboratorios 11 Porcentaje: 39,3%	Boscalida , Bromofos-etilo, Chlordane (cis + trans), Diethofencarb, Diflufenican, Heptenofos, Mecarbam, Metribucina, Metolachlor, p,p'-DDE, Triadimenol
Nº laboratorios 10 Porcentaje: 35,7%	Aldrin, Chlorfenson, Fluacifop-P-butil, Mevinfos, Paclobutrazol, Prometrina, Simacina
Nº laboratorios 9 Porcentaje: 32,1%	Endosulfan sulfato, Etrimfos, Fipronil, Flutriafol, HCH-beta, HCH-delta, Isocarbophos, Metazachlor, Napropamida, Nitrofenol, o,p'-TDE (DDD), Ofurace, Piperonil butoxido, Quintoceno, Tetraclorvinfos

Nº laboratorios 8 Porcentaje: 28,6%	Acetochlor, Aclonifen, Azinphos-methyl, Azoxistrobina, Bitertanol, Bromacilo, Chinometionato, EPN, Etofumesato, Fenclorfos, Fenpropatrin, o,p'-DDE, Oxadiazon, Propanil, Propargite, Terbacilo, Terbumeton
Nº laboratorios 7 Porcentaje: 25%	Azinfos-etilo, Bromofos-metilo, Diclofenthion, Dimethoat (Dimethoat + Omethoat), Espiromesifeno, Etaconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flutolanil, Isazofos, Mepanipirima , Mirex, Molinato, Propacloro, Sulprofos, Tecnaceno, Terbufos, Tolyfluanida, Trifloxistrobina
Nº laboratorios 6 Porcentaje: 21,4%	Bifenox, Bromofos, Cadusafos, Clorobencilato, Clortalonil, DDT, Diclobenilo, Diclorvos, Disulfoton-sulfona, Etalfluralina, Furalaxilo, Hexazinona, Indoxacarb, Leptophos, Norflurazon, Pentachloroanisole
Nº laboratorios 5 Porcentaje: 17,9%	Clortiofos, Coumaphos, Epoxiconazol, Fenamidona, Fenpropimorfo, Fluotrimazole, Fluopicolide , Forato, Formotion, Fosfamidon, Metacrifos, Nitrotal-isopropil, Pertano, Procloraz, Propham, Profluralin, Sulfotep, Tetrasul, Trialato, Iodofenos
Nº laboratorios 4 Porcentaje: 14,3%	Azaconazol, Bifenazato, Bifenilo, Bromociclono, Butralina, Carbaril, Chloroneb, Chlortion, Cianazina, Clomazona, Cloquintocet-mexyl, Cloropropilato, Dicloflumida, Dimetomorf , Dipropetrin, Etoxazol, Famoxadona, Fensulfotion, Isodrin, Mefenpyr-diethyl, Mepronil, Metoprotrina, Metrafenona , Monocrotofos, Oxadiargil, Pentacloroanilina, Propetamphs, Tiometon
Nº laboratorios 3 Porcentaje: 10,7%	Antraquinona, Benfuresato, Bentiavalicarb-isopropil, Butafenacil, Cianophos, Clormephos, Desmetrina, Diclobutrazol, Dicrotofos, Dimoxistrobin, Espirodiclofeno, Espiroxamina , Fenamifos sulfona, Fenobucarb, Fenoxicarb, Fenson, Fipronil sulfona, Fluchloralin, Imazalil, Iprovalicarb , Lenacilo, Metiocarb, p,p'-TDE (DDD), Piraflufen-ethyl, Propacina, Propoxur, Prosulfocarb, Simetryn, Terbutilacina desetil, Transfluthrin
Nº laboratorios 2 Porcentaje: 7,1%	Ametrina, Atrazina desisopropil, Cihalofop-butilo, Clodinafop-propargil, Ciprodinilo, Crimidina, DEET, Diclofop-metil, Difenamida, Ditalimfos, Dodemorph, Endosulfan, Famphur

	(Famophos), Fenhexamida, Fenotrina, Fention sulfona, Fention sulfoxido, Flonicamida, Flufenacet, Flumetralin, Flumioxazina, Fluopiram, Flurprimidol, Iprobenfos, Malaoxon, Metalocloro, Nitrapirin, Omethoat, Paraoxon metil, Pebulato, Pentaclorobenceno, Pentiopirad, Picolinafeno, Picoxistrobin, Piraclostrobina , Proquinazid , Quizalofop-etil, Tiabendazol, Tiametoxam , Tricloronato, Triflumizol , Vamidothion
Nº laboratorios 1 Porcentaje: 3,6%	3,5-Dicloroanilina, Acephate, Acetamiprid, Aldicarb, Ancimidol, Atrazina desetil, Beflubutamida, Bendiocarb, Bromuconazol, Captan, Carbendazima+Benomilo, Carbofurano, Carboxina, Cinidon etil, Cycloate, Ciflufenamida, Cimoxanilo, Cinomethionat, Cimbazole, Clofentezina, Clorbufam, Clorantraniliprol, Clordimeform, Cloroneb, Clorotoluron, Clotianidina, Cyanofenphos, Demeton-S-metilsulfona, Dialifos, Dicapthon, Diclorbenzamida, Diclormid, Dimetenamida, Dioxation, Disulfoton, Endrin cetona, EPTC, Etirimol, Etridiazol, Fenamifos sulfoxido, Fenciclonil, Fenotiol (MCPA-Tioetil), Fenoxaprop-p-etil, Fipronil-desulfinil, Folpet, Forato sulfona, Forato sulfoxido, Formetanato, Fostiazato, Fuberidazol, Furatiocarb, Halfenprox, Haloxifop-metil, Imidacloprid, Imazamethabenz-methyl, Ioxinil metil éster, Isofenphos oxon, Isopirazam, Isoprocarb, Isoprotiolano, Isoxadifen-ethyl, Linuron, Mandipropamid, Metamidofos, Metiocarb sulfona, Metiocarb sulfoxido, Metomyl, Metoxifenozone, o,p'-DDT + p,p'-DDD, Oxadiargil, Oxamil, Oxidemeton metil, Oxiclordano, Paraoxon etil, Pencicuron, Petoxamida, Pimetrozina, Pyridalyl, Pirimicarb desmetil, Pirimifos metil N desetil, Promecarb, Propamocarb, Protioconazol destio, Sebuthylazina, Silafluofen, Spinosad (A+D), S421, Tebufenocida, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Terbufos sulfona, Terbumeton desetil, Tiobencarb, Tiacloprid, Tiodicarb, Triciclazol, Trifloxistrobeno, Trinexapac etil, Zoxamida

5.2. Pesticidas más utilizados en viñedo

Después, se realiza una clasificación de los pesticidas más utilizados en viñedo, a partir de estadísticas publicadas por el MAPAMA (Última estadística de la campaña 2012-2013) (Anexo I).

Como complemento, se han consultado los catálogos de fitosanitarios de distintas casas comerciales como BASF, Dow AgroSciences, DuPont, FMC Agricultural Solutions, Syngenta y Massó Agro Department. (Anexo II)

A partir de los datos obtenidos anteriormente, se extrae un listado de los pesticidas que se analizan en otros laboratorios cuyos métodos de análisis de pesticidas están acreditados por ENAC y que no son analizados por Excell Ibérica mediante la técnica CG-MS/MS (Anexo III). Y un listado de los más utilizados en viñedo y que no se analizan en Excell Ibérica por CG-MS/MS (Anexo IV). Finalmente, se realiza una clasificación de los pesticidas que analizados en otros laboratorios y más utilizados en viñedo según datos estadísticos de MAPAMA diferenciando los no autorizados en la Unión Europea, los que no suelen utilizarse en viñedo, los que están obsoletos, ya sea porque están prohibidos o porque se han desarrollado otros pesticidas más eficientes y los que no se encuentran en ninguna de las anteriores y cuyo uso es frecuente en viñedo (Tabla 3):

Tabla 3. Clasificación de los pesticidas encontrados no analizados en Excell Ibérica por CG-MS/MS.

No está autorizado su uso en la Unión Europea	52
No es común su uso en viñedo	85
Obsoletos	39
Uso más frecuente en viñedo	7

De estas 7 materias activas de pesticidas que más se analizan en otros laboratorios acreditados, se analizan en Excell Ibérica mediante HPLC-MS/MS: Bentiavalicarb-isopropil y Napropamida. Por lo tanto, el listado de pesticidas de uso frecuente y no analizado por Excell Ibérica y que sería conveniente incluir en el método, se muestra a continuación (Tabla 4):

Tabla 4. Listado de pesticidas final cuyo uso es frecuente en viñedo y que no se analizan en el laboratorio Excell Ibérica.

Ciflufenamida	Fungicida. Utilizada para el control de oídio.
Cyhalofop-butil	Herbicida de postemergencia.
Dodemorf	Fungicida. Se utiliza para el control del oídio.
Fluopiram	Fungicida. Usado para el control de la podredumbre gris y el oídio.
Pyridalyl	Insecticida. Está autorizado su uso por la Unión Europea

Como añadido, se compara si algunos de estos pesticidas están incluidos dentro de los que son analizados por los ejercicios interlaboratorios de BIPEA, cuyas materias activas analizadas se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5). BIPEA es una organización europea sin ánimo de lucro ubicada en Francia. Reúne cerca de 2500 laboratorios en el mundo en más de 120 países y ofrece más de 150 programas de pruebas de ensayos intercomparativos.

Tabla 5. Materias activas de pesticidas analizadas en los ejercicios interlaboratorios BIPEA (Remarcados en negrita los que se analizan en Excell Ibérica por CG-MS/MS y por HPLC-MS/MS).

Acrinatrina	Azoxistrobina	Benalaxil
Boscalida	Carbendazim	Ciazofamida
Ciflufenamida	Ciproconazol	Clorpirifos etil
Clorpirifos metil	Cyprodinil	Dimetomorf
Espiroxamina	Etoxazol	Fenamidona
Fenbuconazol	Fenhexamid	Fenitrotion
Fludioxonil	Flusilazol	Fosetil Al
Hexythiazox	Iprodiona	Iprovalicarb
Kresoxim-metilo	Mandipropamid	Mepanipirima
Metalaxil-M	Metrafenona	Miclobutanil
Oxadixilo	Penconazol	Pendimetalina
Permetrin	Piraclostrobin	Pirimetanil
Procimidona	Proquinazid	Tebuconazol
Tebufenocida	Tebufenpirad	Triadimenol
Vinclozolina		

De los cuales no se analizan en Excell Ibérica:

Ciflufenamida, Etoxazol, Fenitrotion, Metalaxil-M, Oxadixilo y Permetrin.

Los pesticidas que se analizan en ejercicios intercomparativos como los realizados por los laboratorios asociados a BIPEA son interesantes de incluir en el método de análisis de pesticidas multi residuo, puesto que al tener más resultados de otros laboratorios para comparar son más fáciles de acreditar posteriormente.

Además de este estudio de investigación, la entidad de acreditación ENAC solicitó la elaboración de un informe de validación donde se mostraran una serie de evidencias sobre distintos parámetros, que se muestran en el siguiente apartado.

6. Resultados y discusión

A partir de los datos extraídos del estudio de investigación de mercado sobre los productos analíticos ofertados por otros laboratorios acreditados y sobre los pesticidas más utilizados en viñedo, se realizan las siguientes propuestas de mejora del método de Excell Ibérica para análisis de pesticidas multi residuo:

6.1. Materias activas a incluir en el método de análisis de pesticidas por CG-MS/MS

Los pesticidas que más comúnmente se utilizan en viñedo, se muestran a continuación, junto al tipo de material de referencia, si se encuentra en un mix de alguna casa comercial o es de tipo simple/sencillo, si dicho pesticida es analizado en los ejercicios interlaboratorios propuestos por BIPEA y su LMR (Tabla 6).

Las casas comerciales de kits estándar de materiales de referencia de pesticidas consultadas son: Agilent, Restek, Waters, NeoChema y Sigma Aldrich. Existen otras casas comerciales donde se pueden encontrar estándar simples o sencillos de pesticidas como son: Sigma Aldrich, AccuStandard, Dr. Ehrenstorfer, ScharLab, Fisher Scientific, etc.

Tabla 6. Pesticidas de uso común en viñedo.

Pesticida	Material de referencia	BIPEA	LMR
Ciflufenamida	Simple	Sí	0,15
Cyhalofop-butil	Simple	No	0,02
Dicofol	Restek 2 (Como 4,4'-Dichlorobenzophenone)	No	0,02
Dodemorf	Simple	No	0,01
Etoxazol	Simple	Sí	0,5
Fluopyram	Simple	No	1,5
Mancozeb	Simple	No	5
Pyridalyl	Simple	No	0,01

Igualmente, se tienen en cuenta las materias activas de pesticidas que se analizan en otros laboratorios, que actualmente no están autorizadas por la Unión Europea pero que cuyo uso ha sido frecuente en viñedo en épocas anteriores y que pueden quedar remanentes, como indica el hecho de que algunos aún tengan fijados LMR, aunque sean muy bajos (0,01mg/kg). Se realiza la misma clasificación que en la tabla anterior (Tabla 7).

Tabla 7. Pesticidas analizados en otros laboratorios, prohibidos en la Unión Europea y de uso común en viñedo antes de su prohibición.

Pesticida	Material de referencia	BIPEA	LMR
Bromopropilato	Restek 7	No	0,01
Cadusafos	Simple	No	0,01
Chlordane (Cis & trans)	Restek 2	No	0,01
Dieldrin (Aldrin + eldrin)	Restek 2	No	-
Endosulfan	Restek 2	No	-
Endrin	Restek 2	No	0,01
Etaconazole	Simple	No	-
Fenitrothion	Restek 1 / Neochema Mix 19: 15580/82	Sí	0,01
Fenthion	Restek 8 / Neochema Mix 19: 15580/82	No	0,01
Lindano (HCH-γ)	Restek 2	No	0,01
Nuarimol	Simple	No	-
DDT y derivados	Restek 2	No	-
Piridafention	Restek 1	No	-
Terbumeton	Simple	No	-
Yodofenfos	Restek 8	No	-

Añadir en el método el kit estándar Restek 2 para añadir las siguientes materias activas: Dicofol, Chlordane (cis & trans), Dieldrin (Aldrin & Dieldrin), Endosulfan, Endrin, Lindano (HCH-gamma) y DDT y derivados, incluye, además los siguientes componentes (Tabla 8).

Tabla 8. Pesticidas que se incluyen junto a los anteriores al añadir el kit estándar Restek 2 en el método.

HCH-alpha	HCH-beta	HCH-delta
Chlorbenseide	Chlofenson (Ovex)	Chloroneb
Endosulfan I	Endosulfan II	Endosulfan Ether
Endosulfan sulfato	Endrin aldehyde	Endrin ketone
Ethylan (perthane)	Fenson	Heptachlor
Heptachlor epoxide	Hexachlorobenzene	Isodrin
2,4'-Methoxychlor	4,4'-Methoxychlor olefin	Mirex
Nonachlor (Cis & Trans)	Pentachloroanisole	Pentachlorobenzene
Pentachlorothioanisole	Tetradifon	

Ninguna de estos componentes se encuentra dentro del método, de esta manera, no conllevaría ningún inconveniente por duplicidad de compuestos. Y, además, muchas de estas materias activas son las materias activas que poseen una inadecuada linealidad dentro del *software* *QQQ MassHunter Agilent* y cuya eliminación del método se había propuesto en el apartado 7.2 (Tabla 9).

Tabla 9. Pesticidas propuestos para su eliminación del *software* *QQQ MassHunter* por poseer inadecuadas reglas de linealidad en el calibrado.

Endosulfan alfa	Endosulfan beta	Endrin
Endrin aldehyde	Lindane-gamma	Tetradifon

6.2. Inconvenientes principales

Los principales inconvenientes provocados al introducir las distintas materias activas propuestas son los siguientes:

1. El coste de los estándares sencillos de las materias activas que no se encuentran en Estándar Mix de materiales de referencia. Cada patrón sencillo de referencia tiene un precio que oscila entre los 35 y 85 € por cada estándar sencillo. El coste total de los 14 kits estándar de materiales de referencia está sobre unos 1600€, pero incluye los 213 pesticidas y alguno más de los analizados mediante el método de análisis de pesticidas por HPLC-MS/MS.
2. Duplicidad de componentes en el Mix de materiales de referencia. Introducir nuevos Estándar Mix, para incluir algunas sustancias van a generar que otras materias activas se dupliquen en la mezcla de los materiales de referencia final, se presentan los siguientes casos posibles producidos por la introducción de nuevos pesticidas en el método. Sin embargo, que existan componentes duplicados no causa inconvenientes insalvables finalmente.
 - Si se introduce el componente Bromopropilato del Mix Restek 7, además contiene las siguientes materias activas (Tabla 10).

Tabla 10. Pesticidas incluidos en el mix estándar de la casa Restek N° 7 junto a Bromopropilato.

Acequinocyl	Carfentrazone ethyl	Chlorobenzilate
Chlorpropham	Chlozolate	Chlortal-dimethyl
Fluazifop-p-butyl	Metalaxyl	2-phenylphenol

De estos componentes, Carfentrazone ethyl (Agilent 4) y Metalaxyl (Agilent 3) estarían por duplicado. (Metalaxyl es uno de los pesticidas con acreditación).

- Si se añaden los componentes Fenitrothion y Piridafenthion con el Mix Restek 1 que contiene los siguientes compuestos (Tabla 11).

Tabla 11. Pesticidas incluidos en el mix estándar de la casa Restek N°1, junto a Fenitrothion y Piridafenthion.

Azinphos-ethyl	Azinphos-methyl	Chlorpyrifos
Chlorpyrifos methyl	Diazinon	EPN
Isazophos	Phosalone	Phosmet
Pirimiphos ethyl	Pirimiphos methyl	Pyraclofos
Pyrazophos	Quinalphos	

De los cuales, Azinphos ethyl (Agilent 1), Chlorpyrifos Methyl (Agilent 2), Diazinon (Agilent 2), Phosalone (Agilent 3), Phosmet (Agilent 6), Pirimiphos methyl (Agilent 3) y Quinalphos (Agilent 3) estarían por duplicado. (Diazinon y Phosmet son pesticidas con acreditación).

- Si se adicionan las materias activas Fenthion y Yodofenfos con el Mix Restek 8, este mix contiene los siguientes (Tabla 12).

Tabla 12. Pesticidas incluidos en el kit estándar de la casa Restek N°8 junto a Fenthion y Yodofenfos.

Bromfenvinfos-methyl	Bromfenvinfos	Bromophos ethyl
Bromophos methyl	Carbophenothion	Chlorfenvinfos
Chlorthiophos	Coumaphos	Ethion
Fenamiphos	Fenchlorphos (Ronnell)	Leptophos
Malathion	Methacrifos	Profenofos
Prothiofos	Sulfotep	Sulfopros
Terbufos	Tetrachlorvinfos	Tolclofos-methyl

Chlorfenvinfos (Agilent 2), Coumaphos (Agilent 2), Ethion (Agilent 2), Fenamiphos (Agilent 1), Malathion (Agilent 3), Methacrifos (Agilent 8), Profenofos (Agilent 3), Terbufos (Agilent 3) y Tolclofos-methyl (Agilent 3) estarían por duplicado. (Profenofos es uno de los compuestos con acreditación).

- Añadir Fenitrothion y Fenthion desde el kit estándar de la casa NeoChema Mix 19 CAT. No.: 15580 – 15582, contiene los siguientes compuestos (Tabla 13).

Tabla 13. Pesticidas incluidos en el kit estándar de la casa NeoChema Mix 19 CAT. No: 15580-15582, junto a Fenitrothion y Fenthion.

Azinphos-ethyl	Azinphos-methyl	Bromophos-ethyl
Chlorfenvinphos	Chlorpyriphos-ethyl	Chlorpyriphos-methyl
Diazinon	Dichlorvos	Dimethoat
Malathion	Mevinphos	Parathion-ethyl
Parathion-methyl	Phosalone	Propetamphos
Triadimefon	Triazophos	

Azinphos-ethyl (Agilent 1), Chlorfenvinphos (Agilent 2), Chlorpyriphos-methyl (Agilent 2), Diazinon (Agilent 2), Dichlorvos (Agilent 2), Dimethoat (Agilent 8), Malathion (Agilent 3), Mevinphos (Agilent 3), Phosalone (Agilent 3), Propetamphos (Agilent 3), Triadimefon (Agilent 3 y Restek 5) y Triazophos (Agilent 3) estarían por duplicado, incluso el componente Triadimefon por triplicado. (Diazinon es uno de los pesticidas con acreditación).

6.3. Análisis crítico de las propuestas realizadas

De las propuestas anteriormente expuestas, las que considero más conveniente para su inclusión en el método son:

- Añadir el kit estándar de la casa comercial Restek N° 2 a los materiales de referencia. A partir de este kit estándar se incluiría el pesticida Dicofol, uno de los pesticidas de uso más común en viñedo, además, de los plaguicidas anteriormente utilizados en viñedo pero que están actualmente desautorizados: Chlordane (cis & trans), Dieldrin (Aldrin & Dieldrin), Endosulfan, Endrin, Lindano y DDT y sus derivados. Asimismo, no sería necesario eliminar del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent los componentes con malas condiciones de linealidad en la calibración expuestos en el punto 7.2 (Tabla 9).
- Introducir en los materiales de referencia los estándares sencillos de los pesticidas de uso más común en viñedo: Ciflufenamida, Cyhalofop-butyl, Dodemorf, Etoxazol, Fluopyram y Pyridalyl. El pesticida Mancozeb es común su uso en viñedo, sin embargo, no suele analizarse por CG-MS/MS en otros laboratorios, supuestamente por tener un LMR alto (5 mg/kg).
- Además, incluir de alguna forma los analizados por los ensayos de BIPEA que no se analizan en Excell Ibérica: Fenitrothion, Metalaxil-M, Oxadixilo y Permetrin.

7. Informe de validación del método de análisis de pesticidas multi residuo por CG-MS/MS de Excell Ibérica.

7.1. Estudio del límite de cuantificación

Según los criterios establecidos en la guía SANTE el límite de cuantificación establecido por el método debe de ser inferior al límite máximo de residuos (LMR) establecidos por la Unión Europea en el Reglamento (CE) N°396/2005. Se muestran los límites de cuantificación de las materias activas que están acreditadas en el método de análisis de pesticidas multiresiduo de Excell Ibérica y su LMR consultado en la página web de la Base de Datos de Pesticidas de la Unión Europea (*EU Pesticide database*) a fecha de 21 de junio de 2018 (Tabla 14). Se comprueba que este criterio se cumple.

Tabla 14. Materias activas que están acreditadas en el método junto a su límite de cuantificación (LQ) y el límite máximo residual (LMR) de cada materia activa.

Nº	Materia activa	LQ (mg/L)	LMR (mg/kg)
1	Benalaxyl	≥ 0,010	2,0
2	Boscalid	≥ 0,010	0,3
3	Chlorpyriphos-methyl	≥ 0,010	5,0
4	Cyproconazole	≥ 0,010	0,2
5	Cyprodinil	≥ 0,010	0,2
6	Diazinon	≥ 0,010	3,0
7	Dimetomorph	≥ 0,010	0,0
8	Fludioxonil	≥ 0,010	3,0
9	Fluopicolide	≥ 0,010	4,0
10	Iprodione	≥ 0,010	2,0
11	Iprovalicarb	≥ 0,010	20,0
12	Kresoxim-methyl	≥ 0,010	2,0
13	Mepanipyrim	≥ 0,010	1,0
14	Metalaxyl	≥ 0,010	2,0
16	Metrafenone	≥ 0,010	7,0
17	Myclobutanil	≥ 0,010	1,0
18	Phosmet	≥ 0,010	0,1
19	Pirimicarb	≥ 0,010	1,0
20	Procymidone	≥ 0,010	0,01
21	Profenofos	≥ 0,010	0,01
22	Proquinazid	≥ 0,010	0,5

23	Pyraclostrobin	≥ 0,010	2,0
24	Pyrimethanil	≥ 0,010	5,0
25	Spiroxamine	≥ 0,010	1,0
26	Tebuconazole	≥ 0,010	1,0
27	Thiametoxam	≥ 0,010	0,1
28	Triflumizol	≥ 0,010	3,0

7.2. Estudio de validación de la linealidad/sensibilidad

Acorde a los criterios establecidos en la guía SANTE la sensibilidad/linealidad debe ser establecida mediante una recta de calibrado donde se establezca que los valores residuales deben de ser menores al 20%. Además, se establece el criterio extra de que el coeficiente R^2 de la recta de calibrado debe de ser mayor a 0,995 y la identificación de los iones/ratio que debe de ser del 30% y, en añadido como control de calidad del propio laboratorio, con al menos 3 puntos de los 6 realizados (Tabla 15), de la recta e incluyendo siempre los puntos 2 (10 µg/kg) (Límite de cuantificación) y el punto 6(100 µg/kg) (Límite máximo cuantificable).

Tabla 15. Concentraciones de los puntos de calibrado del método de análisis de pesticidas.

Punto 1 (µg/L)	Punto 2 (µg/L)	Punto 3 (µg/L)	Punto 4 (µg/L)	Punto 5 (µg/L)	Punto 6 (µg/L)
5,0	10,0	20,0	50,0	70,0	100,0

En el estudio de validación del método se emplearon dos rectas de calibrado: La empleada en los ensayos iniciales de fecha 11-03-2016 y la empleada en la ampliación del sesgo y precisión a diferentes niveles tras la auditoría realizada a fecha 12-04-2018. Se detalla la evaluación de la linealidad de ambas rectas de calibrado para las materias activas acreditadas en el apartado de Anexos, en dichas tablas se muestran los valores observados en el *software* *QQQ Masshunter* de Agilent que se han introducido en un archivo del *software* Microsoft Office Excel, si los datos son conformes muestra un mensaje en color verde de ACEPTADO (Anexo V). Todos los resultados obtenidos se encuentran dentro de los rangos de conformidad según los criterios establecidos en la guía SANTE.

Otro factor a revisar en el método, es la comprobación de la linealidad de las rectas de calibrado para verificar si existen componentes que no cumplen con dichas reglas y cuales son conveniente eliminar del método, para ello, se revisan las últimas 5

calibraciones realizadas y se comprueba que las rectas de calibrado de cada componente tengan una repetibilidad acorde con el método. Y los compuestos que no cumplan con las reglas de linealidad de calibrado del método en las distintas calibraciones será conveniente suprimirlos del procedimiento de análisis de pesticidas. Los componentes encontrados que no cumplen con las reglas de linealidad se exponen en la siguiente tabla junto con su coeficiente de correlación (R^2) de cada fecha de calibración (Tabla 16).

Tabla 16. Materias activas cuyas rectas de calibrado no cumplen con los criterios de linealidad requeridos por el método. (Remarcados en negrita y subrayado los coeficientes que sí cumplen)

Nº	Materia activa	17/05/18	12/04/18	02/03/18	30/10/17	11/07/17	20/03/18
1	2-Phenylphenol	0,857	0,984	0,949	0,199	0,528	0,562
2	Bromopropylate	0,391	0,139	0,508	0,138	0,308	0,011
3	Carbaryl	0,142	0,985	0,059	0,203	0,249	<u>0,996</u>
4	Endosulfan alfa	<u>0,997</u>	0,964	0,932	0,744	0,884	<u>0,997</u>
5	Endosulfan beta	0,986	0,968	0,994	0,725	<u>0,999</u>	<u>0,996</u>
6	Endrin	<u>0,999</u>	<u>0,998</u>	0,953	0,847	0,881	0,856
7	Endrin aldehyde	0,535	0,693	0,139	0,456	0,581	0,444
8	Fenthion	0,759	0,936	<u>0,998</u>	0,241	0,397	0,524
9	Lindane-gamma	0,749	0,939	0,636	0,843	0,983	0,805
10	Parathion-methyl	0,576	0,255	0,498	0,338	0,442	0,136
11	Tetrachlorvinphos	0,353	0,699	0,174	0,084	0,110	0,183
12	Tetradifon	0,388	0,878	0,001	0,366	0,430	0,274
13	Tetrahydrophthalimide	0,570	0,079	0,592	0,626	0,572	<u>0,995</u>
14	Tolclofos methyl	0,529	0,475	0,463	0,691	0,227	0,673

Se observan algunos valores que sí cumplen con los criterios de linealidad en algunas fechas, pero se observa claramente que en el resto de fechas no se cumplen. Por lo tanto, es conveniente excluir del método todos estos componentes, puesto que las concentraciones que se determinan son presumiblemente erróneas y, por lo tanto, no pasan los criterios de validación.

7.3. Estudio de veracidad y sesgo. Recuperación con adición de los materiales de referencia al límite de cuantificación.

Acorde a los criterios establecidos en la guía SANTE la veracidad del método debe de cumplir que la recuperación media a un nivel de dopaje determinado debe de encontrarse comprendida en el rango 70-120% y el coeficiente de variación no debe ser superior a 20.

Para verificar la veracidad del método se doparon tres muestras de vino ausentes de residuos (muestras blancas) a dos niveles de fortificación: al nivel de cuantificación (LQ) establecido (0,01 mg/l) y 5 veces el nivel de cuantificación (0,05 mg/l). Dichos ensayos se realizaron en las fechas 10-11-2016 y 20-01-2017 para el nivel de cuantificación y los días 09-04-2018 y 30-05-2018 para el nivel de 5 veces el límite de cuantificación con el fin de estudiar la recuperación en condiciones de reproducibilidad.

Se muestran los resultados extraídos del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent introducidos en un archivo de Excel con los datos de las 5 recuperaciones de cada materia activa y si cumple los criterios de conformidad descritos por la guía SANTE anteriormente. Además, se realiza el cálculo con los 20 datos de recuperación obtenidos para cada materia activa del valor del sesgo de cada compuesto expresado como la media de la recuperación de todos los valores obtenidos, siendo aceptada si en todos los casos dichos valores se encuentran en el rango de 70-120% descrito en la guía SANTE (Anexo VI). Todos los resultados obtenidos son conformes según los criterios descritos por la guía SANTE.

7.4. Estudio de precisión. Estimación de la repetibilidad y reproducibilidad

En este apartado, se muestran los resultados obtenidos de precisión estudiada mediante la desviación estándar de repetibilidad (RSDr) estudiando la desviación causada por el dispositivo de medición y el método por sí mismo.

Acorde a los criterios establecidos en la guía SANTE para validar la repetibilidad del método, se debe cumplir que el coeficiente de variación a un nivel de cada materia activa estudiada sea menor o igual al 20%. Para verificar la repetibilidad del método desarrollado, se parte de tres muestras de vino tinto con los siguientes códigos internos del laboratorio: 2016-10-237-01, 2016-10-237-02 y 2018-01-290-01 las cuales se fortificaron cada una a dos niveles: al nivel de 0,01 mg/kg a fecha 10-11-2016 y 20-01-2017 y a 0,05 mg/kg en las fechas 09-04-2018 y 30-05-2018.

Con el fin de estudiar las condiciones de repetibilidad, se estudia el coeficiente de variación dentro de los 5 análisis replicados realizados para cada nivel y muestra en los 4 días de ensayo distintos. Los resultados de repetibilidad se extraen del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent y se introducen en un archivo Excel para una sencilla comprobación (Anexo VII). Todos los resultados obtenidos son conformes según los criterios establecidos por la guía SANTE.

Para el caso de la reproducibilidad, el coeficiente de variación a nivel de cada materia activa estudiada debe ser menor o igual al 20% según los criterios de la guía SANTE. Para el estudio de la reproducibilidad del método se realizan dos ensayos con 5 replicados, en dos fechas distintas y por dos operadores distintos, donde se parte de la misma muestra de vino, cuyo código interno es 2018-01-290-01, la cual se fortifica al límite de cuantificación (0,01 mg/kg) en las fechas 09-04-2018 y 30-05-2018. El coeficiente de variación en condiciones de reproducibilidad se calcula a partir de los 10 replicados obtenidos en los dos días distintos y realizados por dos operadores diferentes.

Los resultados extraídos del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent e introducidos en un archivo Excel para una fácil y visual comprobación (Anexo VIII). Todos los resultados obtenidos muestran conformidad según los criterios establecidos por la guía SANTE.

7.5. Estudio de especificidad. Respuesta de la muestra blanca.

A partir de los criterios establecidos en la guía SANTE, la respuesta de cada materia activa obtenida sobre una matriz de “muestra blanca” sin residuos, debe ser un 30% menor que la respuesta obtenida por la misma muestra dopada al límite de cuantificación (0,01 mg/kg).

Los días 10 y 20 de mayo de 2018 se realizó el ensayo sobre una muestra de vino tinto ausente de residuos, previamente analizada el día 7 de mayo de 2018 y sobre la misma matriz dopada al nivel del límite de cuantificación (0,01mg/kg).

Para valorar la respuesta se toma el parámetro ISTD *response/ratio* del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent, que evalúa la respuesta de cada compuesto en función del patrón interno deuterado Fenantreno d10.

Se extraen los resultados obtenidos del *software* *QQQ MassHunter* de Agilent y se recogen en un archivo Excel donde se muestran los valores de la respuesta dopada, el 30% de dicha respuesta y la respuesta de la muestra blanca, el archivo Excel devuelve como ACEPTADO si dichos criterios son conformes según la guía SANTE (Anexo IX). Todos los resultados de especificidad para todas las materias activas obtenidos muestran conformidad.

Finalmente, todos los estudios realizados e incluidos en el informe de validación del método muestran su conformidad según los criterios establecidos por la guía SANTE.

8. Conclusiones

8.1. Conclusiones extraídas del estudio de investigación de mercado

A partir de estos resultados y su discusión, añadir las nuevas materias activas, expuestas en el apartado de discusión de resultados: Ciflufenamida, Cyhalofop-butil, Dicofol, Dodemorf, Etoxazol, Fluopyram y Pyridalyl, dentro del método.

Es interesante poder incluir en el método los pesticidas que se analizan dentro de los ensayos intercomparativos de BIPEA y que no se analizan en Excell Ibérica: Fenitrotion, Metalaxil-M, Oxadixilo y Permetrin, ya que sería más fácil conseguir la acreditación para estos componentes, por el hecho de estar en un ensayo intercomparativo.

Sin embargo, la empresa Excell Ibérica es la que debe decidir si añadir estas materias activas y, también, su forma de inclusión, ya sea por estándar sencillos o mediante kits estándar mix y, de esta manera, poder adecuarse más aún dentro del mercado competitivo de los productos analíticos de pesticidas.

8.2. Conclusiones extraídas del informe de validación

En el informe de validación se ha demostrado que el método de análisis de pesticidas por CG-MS/MS es robusto, preciso, eficaz y eficiente. Todas las evidencias expuestas muestran que este método posee un alto grado de confianza, que debe servir para poder penetrar dentro del mercado, el cual es cada vez más competitivo, y llegar hasta los clientes, los cuales demandan cada vez mejores y más fiables métodos analíticos de pesticidas.

Por último, se puede observar que el laboratorio Excell Ibérica está realizando un gran trabajo para poder ofertar un adecuado método de análisis de pesticidas a sus clientes, el cual está acreditado por ENAC y correctamente validado. Además, sigue en constante búsqueda de mejoras, elaborando informes para mantenerse actualizado y, de esta forma, seguir siendo uno de los laboratorios de referencia dentro de este campo analítico.

9. Bibliografía

- Bedos, C., Cellier, P., Calvet, R., Barriuso, E., Gabrielle, B. (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*. 22(1),21–33.
- Boggs, C.L. & Inouye, D.W. (2012). A single climate driver has direct and indirect effects on insect population dynamics. *Ecology Letters*. 15, 502–508.
- Briz-Cid, N., Castro-Sobrino, L., Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J. (2018). Fungicide residues affect the sensory properties and flavonoid composition of red wine. *Journal of Food Composition and Analysis*. 66, 185-192.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Farris, G.A., Madau, G., Emonti, G. (1999). Pesticides in Fermentative Processes of Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 3854-3857.
- Calhella, R.C., Andrade, J.V., Ferreira, I.C., Estevinho, L.M. (2006). Toxicity effects of fungicide residues on the wine-producing process. *Food Microbiology*. 23, 393-398.
- Coscolla, R. (1993). Residuos de Plaguicidas en Alimentos Vegetales. *Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España*. 133 p.
- Delcour, I., Spanoghe, P., Uyttendaele, M. (2015). Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Research International*. 68, 7-15.
- EU Pesticides Database. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database> (Acceso 21 de junio de 2018).
- FAO. 2002. Código Internacional de Conducta para la distribución y utilización de Plaguicidas – Versión revisada. Adoptado por el 123º período de sesiones del Consejo de la FAO en Noviembre de 2002 [reimpresión 2005]. Roma, Italia. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- FAO. (2010). Pesticide residues in food 2010. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues. Rome, Italy, 21-30 September 2010.
- Grimalt, S., Dehouck, P. (2016). Review of analytical methods for the determination of pesticide residues in grapes. *Journal of Chromatography A*. 1433, 1-23.

Harvell, C.D., Mitchell, C.E., Ward, J.R., Altizer, S., Dobson, A.P., Ostfeld, R.S., et al. (2002). Climate warming and disease risks for terrestrial and marine biota. *Science*. 296(5576), 2158–2162.

Heudorf, U., Angerer, J., Drexler, H. (2003). Current internal exposure to pesticides in children and adolescents in Germany: Blood plasma levels of pentachlorophenol (PCP), lindane (γ -HCH), and dichloro(diphenyl)ethylene (DDE), a biostable metabolite of dichloro(diphenyl)trichloroethane (DDT). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 206(6), 485-491.

Hódar, J.A., Zamora, R., Cayuela, L. (2012). Cambio climático y plagas: algo más que el clima. *AEET. Asociación Española de Ecología Terrestre. Ecosistemas*. 21(3), 73-78.

Iglesias, A., Avis, K., Benzie, M., Fisher, P., Harley, M., Hodgson, N., Horrocks, L., Moneo, M., Webb, J. (2007). Adaptation to Climate Change in the Agricultural Sector. *Report to European Commission Directorate-General for Agricultural and Rural Development*. December 2007(1).

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (2014) Observed Changes and their Causes. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. p. 151. IPCC. Switzerland. [WWW document].

Jackson, SH. (2003). A degree-day concept for estimating degradation time under field conditions. *Pest Management Science*. 59(10), 1125-1133.

Jin, B., Xie, L., Guo, Y., Pang, G. (2012). Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: A review of extraction and detection methods. *Food Research International*. 46, 399-409.

Lagunas-Allué, L., Sanz-Asensio, J., Martínez-Soria, M.T. (2015). Mobility and distribution of eight fungicides in Surface, skin and pulp in grapes. An application to pyraclostrobin and boscalid. *Food Control*. 51, 85-93.

Mazzoleni, V., Dallagiovanna, L., Trevisan, M., Nicelli, M. (2005). Persistent organic pollutants in cork used for production of wine stoppers. *Chemosphere*. 58, 1547-1552.

Musolin, D.E. (2007). Insects in a warmer world: ecological, physiological and life-history responses of true bugs (*Heteroptera*) to climate change. *Global Change Biology*. 13, 1565–1585.

Norma ISO UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.

Resolución OIV-OENO 436-2012. Uso del método de extracción QuEChERS para la determinación de pesticidas en el vino.

Patnaik, P. (1999). A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. Second Edition. *Journal of Medicinal Chemistry*. 42(24),50-59.

PPDB: Pesticide Properties DataBase Hertfordshire University.
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>. (Acceso el 4 de junio de 2018)

Pimentel, D., McLaughlin, L., Zepp, A., Lakitan, B., Kraus, T., Kleinman, P., Vancini, F.,

Roach, J., Graap, E., Keeton, W S., Selig, G. (1991). Environmental and economic effects of reducing pesticide use in agriculture. *Agriculture and the Environment*. 46, 273-288.

Real Decreto 280/1994, de 18 de febrero, por el que se establece los límites máximos de residuos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal. BOE. 58, 7723-7726.

Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005 relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo.

Salinari, F., Giosuè, S., Tubiello, F.N., Rettori, A., Rossi, V., Spannas, F., Rosenzweig, C., Gullino, M.L. (2006). Downy mildew (*Plasmopara viticola*) epidemics on grapevine under climate change. *Global Change Biology*. 12, 1299-1307.

SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. European Commission. Directorate General for Health and Food Safety. Safety of the Food Chain Pesticides and Biocides. 21-22 Noviembre 2017 rev.0.

Sexton, S.E., Lei, Z., Zilberman, D. (2007). The Economics of Pesticides and Pest Control. *International Review of Environmental and Resource Economics*. 1, 271-326.

Strandberg, B., Hites, R.A. (2001). Concentration of organochlorine pesticides in wine corks. *Chemosphere*. 44, 729-735.

Ward, N.L. & Masters, G.J. (2007). Linking climate change and species invasion: an illustration using insect herbivores. *Global Change Biology*. 13, 1065–1615.

Wilson, C., Tisdell, C. (2001). Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs. *Ecological Economics*. 39(3), 449-462.

Zhang, C., Guanming, S., Shen, J., Hu, R. (2015). Productivity effect and overuse of pesticide in crop production in China. *Journal of Integrative Agriculture*. 14(9), 1903-1910.

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo I.	
Datos de estadística anual de consumo de pesticidas en viñedo.....	1
Anexo II.	
Pesticidas de casas comerciales de uso frecuente en viñedo	6
Anexo III.	
Pesticidas analizados en otros laboratorios acreditados por ENAC	10
Anexo IV.	
Pesticidas más utilizados en viñedo	20
Anexo V.	
Evidencias del estudio de validación de la linealidad/sensibilidad.....	22
Anexo VI.	
Evidencias del estudio de veracidad y sesgo.....	24
Anexo VII.	
Evidencias del estudio de repetibilidad	27
Anexo VIII.	
Evidencias del estudio de reproducibilidad.....	28
Anexo IX.	
Evidencias del estudio de la especificidad	29

ANEXOS**Anexo I. Datos de estadística anual de consumo de pesticidas en viñedo.**

Se muestran los productos fitosanitarios más utilizados en viñedo, según datos obtenidos del MAPAMA, clasificados según la función del pesticida y ordenado de mayor a menor superficie tratada, acompañado por el número medio de aplicaciones (Tabla 17).

Tabla 17. Pesticidas más utilizados según la superficie tratada y su número medio de aplicaciones. (Remarcados los pesticidas acreditados en los Laboratorios Excell Ibérica)

FUNGICIDAS Y BACTERICIDAS		
Nombre sustancia	Superficie tratada cultivada (ha)	Nº medio de aplicaciones
Azufre	799.606,1	1,9
Azufre micronizado	361.761,7	3,0
Mancozeb	341.433,0	1,6
Oxicloruro de cobre	338.531,8	1,7
Folpet	318.522,6	1,7
Cimoxanilo	223.466,3	1,7
Metalaxil	200.836,8	1,4
Penconazol	198.025,4	1,2
Tebuconazol	145.910,9	1,5
Miclobutanil	137.761,5	1,4
Trifloxistrobin	132.402,4	1,4
Sulfato cuprocálcico	116.863,7	1,8
Triadimenol	116.074,9	1,3
Kresoxim-metil	109.106,6	1,5
Fosetil-Al	103.397,9	1,5
Metalaxil-M	100.359,5	1,3
Boscalida	90.488,2	1,4
Metrafenona	89.419,1	1,4
Meptildinocap	67.535,2	1,2
Quinoxifen	53.312,4	1,3
Ciproconazol	48.520,7	1,5
Iprovalicarb	45.438,7	1,2
Tetraconazol	42.162,5	1,1

Ciprodinil	39.046,9	1,2
Piraclostrobin	35.542,0	1,3
Dimetomorf	35.156,1	1,1
Azufre molido	29.095,7	5,0
Metiram	28.325,2	1,3
Fludioxonil	27.154,5	1,2
Benalaxil	22.967,8	1,1
Propineb	22.926,5	1,5
Hidróxido cúprico	20.929,8	1,5
Sulfato de cobre	20.390,4	1,6
Benalaxil-M	19.324,8	1,1
Iprodiona	18.252,0	1,0
Proquinazid	17.186,0	1,1
Metil tiofanato	16.623,0	1,0
Fenhexamida	15.243,1	1,2
Azufre mojable	13.974,7	1,8
Azoxistrobin	13.222,8	1,1
Difenoconazol	11.521,1	1,4
Ciflufenamid	11.077,6	1,4
Óxido cuproso	10.158,2	1,6
Fluopicolida	10.082,6	1,0
Famoxadona	9.415,1	1,2
Spiroxamina	8.961,0	1,0
HERBICIDAS, DESBROZADORES Y MUSGUICIDAS		
Nombre sustancia	Superficie tratada cultivada (ha)	Nº medio de aplicaciones
Glifosato	147.173,3	1,3
Oxifluorfen	27.298,9	1,1
Pendimetalina	14.037,4	1,0
Flazasulfuron	12.604,1	1,0
Diflufenican	8.145,0	1,1
Amitrol	6.083,4	1,2
Glufosinato amónico	5.492,2	1,0
Fluazifop-P-butil	3.634,9	1,0
Terbutilazina	3.259,7	1,0

Piraflufen-etil	343,6	1,0
Sulfato de hierro	250,9	1,0
Diquat	243,1	1,0
2,4-D Ácido	224,3	1,0
Isoxaben	23,4	1,0
INSECTICIDAS Y ACARICIDAS		
Nombre sustancia	Superficie tratada cultivada (ha)	Nº medio de aplicaciones
Clorpirifos	368.842,1	1,4
Abamectina	131.954,6	1,2
Metoxifenocida	47.714,0	1,2
Hexitiazox	37.823,0	1,2
Spirodiclofen	36.021,3	1,1
Imidacloprid	33.359,8	1,4
Cipermetrin	26.105,4	1,3
Deltametrin	23.066,0	1,3
Fenproxiato	19.443,0	1,7
Spinosad	16.599,0	1,3
Bacillus thuringiensis kurstaki	14.081,7	1,2
Lambda cihalotrin	13.131,9	1,4
Metil clorpirifos	12.879,7	1,4
Emamectina	12.645,4	1,3
Spirotetramat	11.121,9	1,4
Acrinatrín	10.723,9	1,1
Esfenvalerato	8.220,6	2,0

En la siguiente tabla, se muestran los pesticidas más utilizados en viñedo según la sustancia total aplicada en kilogramos y la cantidad media en kilogramos por hectárea tratada (Tabla 18).

Tabla 18. Pesticidas más utilizados ordenados según la sustancia total aplicada y la cantidad media. (Remarcados los pesticidas acreditados en los Laboratorios Excell Ibérica)

.FUNGICIDAS Y BACTERICIDAS		
Nombre sustancia	Total sustancia aplicada (kg)	Cantidad media (kg/ha)
Azufre	17.749.266,1	22,20

Azufre micronizado	4.535.417,8	12,54
Mancozeb	235.977,9	0,69
Oxicloruro de cobre	200.190,2	0,59
Azufre molido	172.477,2	5,93
Folpet	150.576,8	0,47
Fosetil-Al	78.183,1	0,76
Sulfato cuprocálcico	61.271,5	0,52
Azufre mojable	26.396,1	1,89
Metalaxil	23.967,4	0,12
Polisulfuro de calcio	22.075,1	4,21
Sulfato de cobre	21.539,2	1,06
Tebuconazol	19.178,8	0,13
Metiram	17.301,2	0,61
Cimoxanilo	14.566,3	0,07
Metrafenona	13.092,4	0,15
Trifloxistrobin	12.445,9	0,09
Meptildinocap	11.771,1	0,17
Fosfito potásico	11.029,6	1,51
Ciprodinil	10.858,8	0,28
Azufre sublimado	10.752,2	24,75
Cubiet = Cupri bis	10.053,8	2,00
Metalaxil-M	9.756,0	0,10
Hidróxido cúprico	9.549,0	0,46
Triadimenol	8.431,6	0,07
Metil tiofanato	8.306,2	0,50
Miclobutanil	7.509,9	0,05
Fenhexamida	6.529,7	0,43
Penconazol	6.200,0	0,03
Propineb	6.126,3	0,27
Iprodiona	5.657,7	0,31
Fludioxonil	5.122,5	0,19
Tiram	5.048,1	0,76
Óxido cuproso	4.977,8	0,49
Dimetomorf	4.123,3	0,12
Iprovalicarb	3.976,3	0,09

Boscalida	3.812,9	0,04
Quinoxifen	3.472,1	0,07
Ciproconazol	3.109,3	0,06
Bupirinato	3.090,4	0,76
Kresoxim-metil	2.924,2	0,03
Spiroxamina	2.724,6	0,30
Azoxistrobin	2.331,1	0,18
Benalaxil	1.858,6	0,08
Piraclostrobin	1.856,2	0,05
Benalaxil-M	1.545,2	0,08
Proquinazid	1.122,7	0,07
HERBICIDAS, DESBROZADORES Y MUSGUICIDAS		
Nombre sustancia	Total sustancia aplicada (kg)	Cantidad media (kg/ha)
Glifosato	131.435,6	0,89
Oxifluorfen	11.363,3	0,42
Pendimetalina	8.501,8	0,61
Glufosinato amónico	3.510,6	0,64
Terbutilazina	3.038,6	0,93
Amitrol	940,7	0,15
Diflufenican	588,7	0,07
Fluazifop-P-butil	246,8	0,07
Flazasulfuron	144,4	0,01
2,4-D Ácido	130,8	0,58
Diquat	97,2	0,40
INSECTICIDAS Y ACARICIDAS		
Nombre sustancia	Total sustancia aplicada (kg)	Cantidad media (kg/ha)
Clorpirifos	162.836,9	0,44
Aceite de parafina	52.587,1	7,88
E/Z-7,9-dodecanil acetato	3.714,7	3,35
Bacillus thuringiensis kurstaki	3.124,2	0,22
Metoxifenocida	2.307,1	0,05
Spinosad	1.846,3	0,11
Dicofol	1.842,5	0,26

Imidacloprid	1.785,4	0,05
Spirodiclofen	1.306,1	0,04
Fenbutaestan	1.221,9	0,41
Abamectina	1.213,7	0,01
Metil clorpirifos	1.024,5	0,08
Spirotetramat	1.000,3	0,09
Hexitiazox	864,0	0,02
Malation	646,5	0,17
Acrinatrín	621,7	0,06

Anexo II. Pesticidas de casas comerciales de uso frecuente en viñedo

A continuación, se muestran los productos fitosanitarios de casas comerciales cuyo uso en viñedo es frecuente y común (Tablas 19, 20, 21, 22, 23 y 24).

Tabla 19. Productos fitosanitarios de la casa comercial BASF Agro recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

BASF Agro		
Tipo	Producto	Materia activa
Herbicidas	Focus Ultra	Cicloxidim
	Stomp Aqua	Pendimetalina
Fungicidas	Enervin Top	Ametoctradin
	Polyram DF	Metiram
	Scala	Pirimetaniil
	Abrobat CU	Dimetomorf + Oxicloruro
	Century LX	Fosfanato potásico
	Enervin Top	Ametoctradin + Metiram
	Forum	Dimetomorf
	Forum Gold	Dimetomorf + Ditianona
	Cantus	Boscalida
	Collis	Boscalida + Kresoxim-metil
	Kumululus DF	Azufre miconizado
	Stroby WG	Kresoxim-metil
	Vivando	Metrafenona
Insecticidas/Acaricidas	Kumululus DF	Azufre miconizado
	Intrepid Pro	Metoxifenocida

Tabla 20. Productos fitosanitarios de la casa comercial Dow AgroSciences recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

Dow AgroSciences		
Tipo	Producto	Materia activa
Insecticidas	Dursban 48	Clorpirifos
	Dursban 75 WG	Clorpirifos
	Merger	Bacillus thuringiensis
	Reldan E	Clorpirifos metil
	Spintor 480 SC	Spinosad
	Telone II	1,3-dicloropropeno
Fungicidas	Arius	Quinoxifen
	Cuprodithane M	Mancozeb + oxiclورو de cobre
	Dithane DG Neotec	Mancozeb
	Impala	Fenbuconazol
	Karathane Star	Meptildinocap
	Parmex Duo	Dimetomorf + Piraclostrobin
	Sythane Forte	Miclobutanil
Herbicidas	Rokenyl 50	Isoxaben

Tabla 21. Productos fitosanitarios de la casa comercial DuPont recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

DuPont		
Tipo	Producto	Materia activa
Fungicidas	Curzate DP	Cimoxanilo + Sulfato cuprocálcico
	Curzate DP Azul	Cimoxanilo + Sulfato cuprocálcico
	Curzate MZ	Cimoxanilo + Mancozeb
	Pavilion 50 WG	Fenhexamida
	Score 25 EC	Difenoconazol
	Talendo	Proquinazid
	Talendo Extra	Proquinazid + Tetraconazol
Herbicidas	Pilot	Quizalafop-p-etil
Insecticidas - Nematicidas	Asana	Esfenvalerato
	Baythroid Plus	Betaciflutrin
	Xtreem	Bacillus thuringiensis aizawai

Tabla 22. Productos fitosanitarios de la casa comercial FMC *Agricultural Solutions* recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

FMC Agricultural Solutions		
Tipo	Producto	Materia activa
Insecticidas	Altacor 35WG (Uva de mesa) Audace EC Cal-Ex Evo Coragen 20SC Explicit 150EC Perfil Promex Rufast Avance Steward 30WG	Clorantraniliprol Deltametrina Abamectina Clorantraniliprol Indoxacarb Hexitiazox Piriproxifen Acrinatrín Indoxacarb
Fungicidas	Airone Alial Alial 80WG Alial Doble Capri F Dedalo WG Fungiben Galben M Galileo Sanagricola M Sanagricola WG Sanagricola WP Sparta	Hidroxido cúprico + Oxiclóruo de cobre Fosetil Al Fosetil Al Fosetil Al + Mancozeb Kiralaxyl + Folpet Kresoxim-metil Miclobutanil Benalaxil + Mancozeb Tetraconazol Oxícloruro de cobre + mancozeb Oxícloruro de cobre Oxícloruro de cobre Tebuconazol
Herbicidas	Accelerator Progress Assistan SC Glyphos Delta Glyphos Progress Glyphos Titan Kampai Spotlight Plus	Glifosato Pendimetalina Glifosato + Diflufenican Glifosato Glifosato (Sal amónica) Quizalofop-P-etil Carfentrazona-etil

Tabla 23. Productos fitosanitarios de la casa comercial Syngenta recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

Syngenta		
Tipo	Producto	Materia activa
Fungicidas	Dynali	Difenoconazol + Ciflufenamida
	Ridomil Gold MZ Pepite	Mancozeb + Metalaxyl-M
	ZZ Cuprocol	Oxicloruro de cobre
Herbicidas	Germaide	Oxifluorfen + Diflufenican
	Terafit	Flazasulfuron
	Terrapack Big	Flazasulfuron + Glifosato
	Touchdown Premium	Glifosato (Sal amónica)
Insecticidas	Affirm	Emamectina
	Karate Zeon 10 CS	Lambda-cihalotrina

Tabla 24. Productos fitosanitarios de la casa comercial Massó Agro Department recomendados para su uso en viñedo. (Remarcados los pesticidas acreditados en Excell Ibérica)

Massó Agro Department		
Tipo	Producto	Materia activa
Insecticidas	Akira	Lambda-cihalotrin
	Bactur 2X	Bacillus thuringensis kurstaki
	Buckley	Betaciflutrin
	Daskor	Cipermetrina + Metil Clorpirifos
	Sumicidin Extra 5 EW	Esfenvalerato
	Princie	Imidacloprid
	Polaris RB	Clorpirifos
Acaricidas	Sento	Clofentezin
Fungicidas	Abir	Bupirimato
	Alexin 75 LS	Fosfonato Potásico
	Aliado CM	Cimoxanilo + Mancozeb
	Cobrelina Triple	Cimoxanilo + Cobre + Folpet
	Cobre Nordox 50 WP	Cobre (Oxido cuproso)
	Cobre Nordos 75 WG	Cobre (Oxido cuproso)
	Diconox	Mancozeb + Cobre (Oxicloruro)
	Diconox 52 Flow	Cobre (Oxicloruro)
	Folperan 80 WG	Folpet
	Gavelan 50 SC	Iprodiona

	Lenox Macuprax Massocur 12,5 EC Massocur Combi Mitre Quimazure 80 GM Sponsor Combi Sponsor MZ Tactic	Triadimenol Mancozeb Miclobutanil Azufre + Miclobutanil Tebuconazol Azufre Metalaxil + Folpet Metalaxil + Mancozeb Kresoxim-metil
Herbicidas	Activus Dixon Lenss Logrado 360 Maxofen Zermat	Pendimetalina Propaquizafop Diflufenican + Glifosato Glifosato Oxifluorfen Diflufenican + Oxifluorfen

Anexo III. Pesticidas analizados en otros laboratorios acreditados por ENAC

Los pesticidas analizados en otros laboratorios que no se analizan en Excell Ibérica por CG-MS/MS (Tabla 25)

Tabla 25. Pesticidas que son analizados en otros laboratorios acreditados y que no son analizados por CG-MS/MS en Excell Ibérica (Remarcados en negrita los que se analizan por HPLC-MS/MS en Excell Ibérica y subrayados los que no están autorizados en la Unión Europea).

2-fenilfenol	Fungicida y antiséptico. Es común su uso en diferentes frutas. No es común su uso en viñedo. Su toxicidad es baja
<u>Aclonifen</u>	<u>Herbicida. No está autorizado su uso en la Unión Europea</u>
<u>Ametrina</u>	<u>Herbicida. No está autorizado por la Unión Europea. No es frecuente su uso en viñedo</u>
<u>Ancymidol</u>	<u>Inhibidor del crecimiento vegetal. No está aprobado su uso en la Unión Europea</u>
<u>Bendiocarb</u>	<u>Insecticida carbamato. No ha sido aprobado por la Unión Europea</u>

<u>Benfuresato</u>	<u>Herbicida de postemergencia. No está autorizado su uso en la Unión Europea</u>
Bentiavalicarb-isopropil	Fungicida. Se utiliza en vid junto a folpet o junto a mancozeb
Bifenox	Herbicida. Se utiliza en siembras de cereales junto a Clortoluron
<u>Bromacil</u>	<u>Herbicida. Muy tóxico. Se degrada por hidrólisis. No es frecuente su uso en viñedo. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Bromocyclen</u>	<u>Antiparásito e insecticida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Bromophos</u>	<u>Insecticida y acaricida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Bromophos-ethyl</u>	<u>Insecticida y acaricida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Bromophos-methyl</u>	<u>Insecticida y acaricida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Bromopropilato</u>	<u>Acaricida. Uso en viñedo contra eriofidos, ácaros tetránquidos y araña roja. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
Butafenacil	Herbicida. No es común su uso en viñedo
Butoxido de piperonilo	Sinérgico de plaguicidas. Puede ser cancerígeno en humanos. No es un producto fitosanitario según la base de datos de pesticidas de la Unión Europea.
<u>Butralina</u>	<u>Herbicida e inhibidor de crecimiento. Uso principalmente en cultivo de tabaco. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Cadusafos</u>	<u>Nematicida e insecticida. Acción no sistémica (no deja residuos en frutos). No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Carbofenotion</u>	<u>Insecticida y acaricida. Se degrada en grupos sulfona y sulfóxido. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Chinomethionat</u>	<u>Fungicida y acaricida. No es muy tóxico. No ha sido aprobado por la Unión Europea</u>

<u>Chloroneb</u>	<u>Fungicida. No es común su uso en vid. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Chlortion	Insecticida. Está obsoleto
<u>Cianazina</u>	<u>Herbicida sistémico. Uso en leguminosas, maíz, algodón, patata, soja y caña de azúcar. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Cianofos</u>	<u>Insecticida. Puede causar rápida intoxicación por organofosforados. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Ciflufenamida	Fungicida. Utilizada para el control de oídio.
Cyhalofop-butil	Herbicida de postemergencia.
Climbazole	Fungicida. Se utiliza también para infecciones en la piel en seres humanos.
<u>Cinidon etil</u>	<u>Herbicida. No es muy común su uso. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
Clodinafop-propargil	Herbicida no sistémico. Uso más común en cultivos de cereal
Cloquintocet-mexyl	Herbicida. Uso más frecuente en cereales. No es un producto fitosanitario según la base de datos de pesticidas de la Unión Europea.
<u>Clorbufam</u>	<u>Herbicida. No está autorizado por la Unión Europea. Obsoleto.</u>
<u>Clordano (cis + trans)</u>	<u>Insecticida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
Clordimeform	Insecticida y acaricida. Obsoleto.
<u>Clorfenson</u>	<u>Insecticida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Clormefos</u>	<u>Insecticida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
<u>Clorobencilato</u>	<u>Insecticida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
<u>Cloroneb</u>	<u>Fungicida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Cloropropilato</u>	<u>Acaricida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Clorprofam	Herbicida. Es baja su toxicidad, pero puede bioacumularse. No es común su uso en viñedo.

<u>Clortal-dimetil</u>	<u>Herbicida de preemergencia. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Chlorotalonil	Fungicida de amplio espectro. Aprobado su uso en la Unión Europea. Moderadamente tóxico. No es común en viñedo
<u>Clortiofos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Clotianidina	Insecticida. Aprobado por la Unión Europea. Riesgo bajo de intoxicación y de bioacumulación. No es común su uso en vid.
<u>Clozolinato</u>	<u>Fungicida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Crimidina</u>	<u>Rodenticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Cyanofenphos</u>	<u>Insecticida. No es común su uso. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>DDT</u>	<u>Insecticida. Está prohibido su uso. Es carcinógeno.</u>
Demeton-S-metilsulfona	Insecticida y producto de degradación del insecticida Demeton. No es común su uso en viñedo
<u>Desmetrin</u>	<u>Herbicida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
<u>Dialifos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Dicapthon</u>	<u>Insecticida organofosforado. Altamente tóxico para el ser humano. No está autorizado su uso en la Unión Europea</u>
<u>Diclobutrazol</u>	<u>Fungicida. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Diclofention</u>	<u>Insecticida. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
Diclofop-metil	Herbicida de postemergencia. Uso más común en cereales
Diclorbenzamida	Fungicida. No es común su uso
<u>Diclormid</u>	<u>Protector de herbicidas. No está autorizado su uso en la Unión Europea</u>

<u>Dicofol</u>	<u>4,4-diclorobenzofenona. Acaricida. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Dicrotofós</u>	<u>Insecticida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
<u>Dieldrin</u> (Aldrin + dieldrin)	<u>Insecticidas. Muy tóxicos, liposolubles. Supuestamente está prohibida su comercialización en España</u>
<u>Dimetenamida</u>	<u>Herbicida. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Dioxation</u>	<u>Insecticida y acaricida. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Dipropetrin	Herbicida de preemergencia. No es común su uso en viñedo
<u>Disulfoton-Sulfona</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Disulfoton. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Ditalimfos</u>	<u>Fungicida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Dodemorf	Fungicida. Se utiliza para el control del oídio.
<u>Endosulfan</u>	<u>Insecticida y acaricida. No está aprobado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Endosulfan (suma)</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Endosulfan</u>
<u>Endosulfan alfa</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Endosulfan</u>
<u>Endosulfan beta</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Endosulfan</u>
<u>Endosulfan sulfato</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Endosulfan</u>
<u>Endrin</u>	<u>Insecticida. No está aprobado su uso en la Unión Europea. Está obsoleto</u>
<u>Endrin cetona</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Endrin</u>
<u>EPN</u>	<u>Usado para el control de Lepidoptera larva. No es frecuente su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>EPTC</u>	<u>Herbicida de preemergencia. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Etaconazole</u>	<u>Fungicida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Etoprofos	Nematicida e insecticida de amplio espectro. No es común su uso en viñedo

Etoxazol	Insecticida. No es altamente tóxico para humanos. No es frecuente su uso en viñedo
<u>Etrimfos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Famphur (Famophos)	No es común su uso
Fempropatrina	Acaricida e insecticida. No es común su uso en viñedo
Fenamifos sulfona	Producto de degradación del pesticida Fenamiphos
Fenamifos sulfoxido	Producto de degradación del pesticida Fenamiphos
Fenclorfos	Insecticida. Está obsoleto
<u>Fenitroton</u>	<u>Insecticida. No está autorizado su uso por la Unión Europea.</u>
Fenotiol (Mcpa-Tioetil)	Fitorregulador del crecimiento. Aumenta el tamaño y calidad de los frutos de hueso. No es común su uso en viñedo.
Fenoxaprop-p-etil	Herbicida de postemergencia. No es común su uso en viñedo
<u>Fenpiclonil</u>	<u>Fungicida. Uso más común en cereales. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Fenpropimorfo	Fungicida. Uso más común en cereales
<u>Fenson</u>	<u>Acaricida e insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Fensulfotion</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Fention</u>	<u>Insecticida. No está autorizado por la Unión Europea.</u>
Fluacifop-P-butil	Herbicida de postemergencia. No es común su uso en viñedo
Flumetralin	Usado para el control de brotes axilares en tabaco
Fluopiram	Fungicida. Usado para el control de Botrytis y oídio.
Fluotrimazole	Fungicida. Utilizado para el control frente al oídio en cereales
<u>Flurprimidol</u>	<u>Regulador de crecimiento. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Fluxapiroxad	Fungicida. Uso más común en cereales

<u>Fonofos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Forato</u>	<u>Insecticida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Formetanato</u>	<u>Acaricida e insecticida. No es común su uso en viñedo</u>
<u>Formotion</u>	<u>Acaricida e insecticida sistémico. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Halfenprox</u>	<u>Acaricida e insecticida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Haloxifop-metil</u>	<u>Herbicida de postemergencia. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>HCH-Alfa</u>	<u>Es un subproducto de la producción del insecticida Lindano (HCH gamma)</u>
<u>HCH-Beta</u>	<u>Es un subproducto de la producción del insecticida Lindano (HCH gamma)</u>
<u>HCH-Delta</u>	<u>Es un subproducto de la producción del insecticida Lindano (HCH gamma)</u>
<u>Heptacloro</u>	<u>Insecticida. No está aprobado su uso en la Unión Europea</u>
<u>Heptacloro-epoxido</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Heptacloro</u>
<u>Heptenofos</u>	<u>Insecticida y acaricida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Hexaclorobenceno</u>	<u>Fungicida. Prohibido en la Unión Europea</u>
<u>Imazamethabenz-methyl</u>	<u>Herbicida de postemergencia. Uso común en cereales. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>loxinil metil éster</u>	<u>Producto de degradación del herbicida loxinil, el cual no está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Iprobenfos</u>	<u>Fungicida sistémico. Para el control de hongos en arroz. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>

<u>Isazofos</u>	<u>Insecticida y nematocida. Obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Isodrin	Insecticida. Obsoleto
<u>Isofenfos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Isofenfos oxon</u>	<u>Producto de degradación del insecticida Isofenfos</u>
Isopirazam	Fungicida de amplio espectro. Uso frecuente en cereales
Isoprocarb	Insecticida. Uso poco común en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.
<u>Isoxadifen-ethyl</u>	<u>Protector de herbicidas. Uso poco frecuente en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Leptophos	Insecticida utilizado para el control de lepidoptera. Está obsoleto
<u>Lindano (HCH-Gamma)</u>	<u>Insecticida y acaricida. Ya no está aprobado su uso en la Unión Europea</u>
Mefenpyr-diethyl	Protector de herbicidas. Está aprobado su uso en Austria y Suiza. No es un producto fitosanitario según la base de datos de pesticidas de la Unión Europea.
<u>Mepronil</u>	<u>Fungicida sistémico. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Mirex</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. Tóxico y carcinógeno en humanos. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Napropamida	Herbicida de preemergencia. Está autorizado su uso en la Unión Europea. Su toxicidad es baja.
Nitrapirin	Estabilizador de nitrógeno. No es frecuente su uso en viñedo
<u>Nitrotal-isopropil</u>	<u>Fungicida. Normalmente se utiliza en combinación con otros fungicidas. No es muy común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Nuarimol</u>	<u>Fungicida de amplio espectro. Para el control de oídio. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>o,p'-DDE</u>	<u>Producto de degradación del insecticida DDT.</u>

<u>o,p'-DDT + p,p'-DDD</u>	<u>Producto de degradación del insecticida DDT.</u>
<u>o,p'-TDE (DDD)</u>	<u>Producto de degradación del insecticida DDT.</u>
<u>Ofurace</u>	<u>Fungicida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Oxadiargil</u>	<u>Herbicida. No es frecuente su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Oxiclordano</u>	<u>Producto del insecticida Clordano</u>
<u>Oxidemeton metil</u>	<u>Insecticida y acaricida. No es frecuente su uso. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>p,p'-DDE</u>	<u>Producto de degradación del insecticida DDT.</u>
<u>p,p'-TDE (DDD)</u>	<u>Producto de degradación del insecticida DDT.</u>
<u>Paraoxon etil</u>	<u>Metabolito del insecticida Paration.</u>
<u>Paraoxon metilo</u>	<u>Metabolito del insecticida Paration.</u>
<u>Paration</u>	<u>Insecticida y acaricida de amplio espectro. Obsoleto y prohibido en algunos países. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Paration metilo</u>	<u>Insecticida. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Pentaclorobenceno</u>	<u>Está prohibido su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Pentopirad</u>	<u>Fungicida. No es común su uso en viñedo.</u>
<u>Petoxamida</u>	<u>Herbicida de preemergencia. No es común su uso en viñedo</u>
<u>Permetrin</u>	<u>Insecticida de contacto. No está autorizado su uso en la Unión Europea</u>
<u>Pertano (1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano)</u>	<u>Insecticida multiuso. Está obsoleto</u>
<u>Pimetrozina</u>	<u>Insecticida sistémico. No es común su uso en viñedo</u>
<u>Piraflufen-etil</u>	<u>Herbicida. No es común su uso en viñedo</u>
<u>Pirazofos</u>	<u>Fungicida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Piridafention</u>	<u>Insecticida. No está autorizado su uso por la Unión Europea.</u>
<u>Pyridalyl</u>	<u>Insecticida. Está autorizado su uso por la Unión Europea</u>

<u>Pirifenox</u>	<u>Fungicida. Para el control del oídio. Poco frecuente su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Pirimicarb desmetil	Producto secundario del insecticida Pirimicarb
Pirimifos metil N desetil	Producto secundario del insecticida Pirimicarb
<u>Pirimifos-etilo</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Prometrina</u>	<u>Herbicida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Propacina</u>	<u>Herbicida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Protioconazol destio	Fungicida. Para el control de enfermedades fúngicas en cultivos de cereal
<u>Protiofos</u>	<u>Insecticida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Quizalofop etilo	Herbicida de postemergencia. No es común su uso en viñedo
S421	No es común su uso
Sebuthylazina	Herbicida. Está obsoleto
<u>Silafluofen</u>	<u>Insecticida. No es frecuente su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Simacina</u>	<u>Herbicida. No es frecuente su uso. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Simetryn	Herbicida. No es común su uso en viñedo
<u>Sulfotep</u>	<u>Insecticida y acaricida. No es frecuente su uso en viñedo. Puede ser también una impureza del insecticida Clorpirifos. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Sulprofos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
Tebupirimfos	Insecticida. No es frecuente su uso en viñedo
<u>Terbumeton</u>	<u>Herbicida. Se utiliza en viñedo. Actualmente no está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Terbutrina</u>	<u>Herbicida de preemergencia. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>

<u>Tetraclorvinfos</u>	<u>Insecticida y acaricida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Tetradifon</u>	<u>Acaricida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Tetrasul</u>	<u>Acaricida e insecticida no sistémico. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Tiobencarb</u>	<u>Herbicida de preemergencia y postemergencia. No es común su uso en viñedo. Principalmente para el cultivo de arroz. No está autorizado su uso en la UE.</u>
<u>Tiometon</u>	<u>Insecticida y acaricida. No es común su uso en viñedo. No está autorizado su uso en la UE.</u>
<u>Tricloronato</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>
<u>Trifloxistrobeno</u>	<u>Fungicida. Está autorizado por la Unión Europea. No es común su uso en viñedo</u>
Trinexapac etil	Regulador del crecimiento. Uso principalmente en cultivo de cereales
<u>Yodofenfos</u>	<u>Insecticida. Está obsoleto. No está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>

Anexo IV. Pesticidas más utilizados en viñedo

Los pesticidas más utilizados en viñedo, obtenidos a partir de los datos estadísticos de consumo de MAPAMA y de distintas casas comerciales que no se analizan en Excell Ibérica por CG-MS/MS (Tabla 26)

Tabla 26. Pesticidas más utilizados en viñedo no analizados en Excell Ibérica por CG-MS/MS (Remarcados en **negrita** los pesticidas que se analizan por HPLC-MS/MS en Excell Ibérica y subrayados los que no están autorizados en la Unión Europea):

2,4-D	Se analiza en 2 laboratorios por LC-MS/MS. Es un herbicida sistémico autorizado por la Unión Europea. Es moderadamente tóxico. No es muy común su uso en viñedo.
<u>Amitrol</u>	<u>No se analiza en otros laboratorios. Herbicida no aprobado por la Unión Europea actualmente. Se degrada rápidamente. Es ligeramente tóxico y no se bioacumula. Se suele utilizar en viñedo.</u>

Benalaxil-M	No se analiza en otros laboratorios. Fungicida aprobado por la Unión Europea y altamente utilizado. Es moderadamente tóxico. Se utiliza en viñedo para el control del oídio y el mildiu.
<u>Dicofol</u>	<u>Se analiza por GC-MS/MS en 9 laboratorios. Acaricida. No está aprobado su uso en la Unión Europea actualmente.</u>
Diquat	No se analiza en otros laboratorios. Herbicida. Está autorizado por la Unión Europea.
Ditianona	No se analiza en otros laboratorios. Fungicida. Está autorizado su uso por la Unión Europea.
Emamectina	Se analiza por LC-MS/MS en 6 laboratorios. Insecticida derivado de la avermectina.
Etoxazol	Se analiza por GC-MS/MS en 4 laboratorios y por LC-MS/MS en 10 laboratorios. Insecticida. Autorizado por la Unión Europea. No es altamente tóxico.
Fosetil-Al	Se analiza por LC-MS/MS en 4 laboratorios. Fungicida. Está autorizado su uso por la UE. Baja toxicidad.
Glifosato	Se analiza por LC-MS/MS en Labs & Technological Services AGQ. Herbicida de amplio espectro, no selectivo y muy efectivo. Es moderadamente tóxico.
Mancozeb	Se analizaba anteriormente por Cromatografía de Gases acoplada a Detector Fotométrico de Llama por Pulsos (GC-PFPD) en Enoquisa, junto a Maneb, Metiram, Propineb, Tiram y Ziram. Fungicida. Su uso es muy común en la Unión Europea y en otros países. Su toxicidad es baja.
Meptildinocap	Se analiza por LC-MS/MS en 2 laboratorios. Fungicida. Está aprobado por la Unión Europea. Es moderadamente tóxico.
Metalaxil-M	Se analiza por LC-MS/MS en 2 laboratorios. Fungicida. Autorizado por la Unión Europea.
Metil tiofanato	Se analiza por LC-MS/MS en 3 laboratorios. Fungicida sistémico. Autorizado por la Unión Europea. Su toxicidad es baja.
<u>Metiram</u>	<u>Se analizaba por GC-PFPD en Enoquisa. Fungicida de amplio espectro. Actualmente no está aprobado su uso en la UE.</u>
<u>Propineb</u>	<u>Se analizaba por GC-PFPD en Enoquisa. Fungicida de aplicación foliar. Actualmente no está autorizado su uso en la Unión Europea.</u>

La información de cada pesticida se ha obtenido de la base de datos: *PPDB: Pesticide Properties DataBase* de la Universidad de Hertfordshire (<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>) y de la Base de Datos de Pesticidas de la Unión Europea (<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public>)

Anexo V. Evidencias del estudio de validación de la linealidad/sensibilidad

Se exponen las evidencias del estudio de validación de la linealidad/sensibilidad, donde se pueden observar que todas las materias activas muestran conformidad según los criterios establecidos por la guía SANTE (Tablas 27, 28, 29 y 30).

Tabla 27. Resultados extraídos del *Software QQQ MassHunter* de *Agilent Technologies*, con los resultados del coeficiente de correlación R^2 y el resultado de ACEPTADO que muestra la conformidad en la calibración realizada el día 3 de noviembre de 2016.

Nº	MATERIA ACTIVA	R2	ACEPTACIÓN >0,995
1	BENALAXYL	0,999	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,997	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,998	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,998	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,999	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,998	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,998	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,998	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,997	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,997	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,998	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,998	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,997	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,997	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,999	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,997	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,995	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,999	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,998	ACEPTADO
20	PROFENOFOS	0,996	ACEPTADO
21	POQUINAZID	0,999	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,996	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,999	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE I	0,997	ACEPTADO
25	SPIROXAMINE II	0,998	ACEPTADO
26	TEBUCONAZOLE	0,995	ACEPTADO
27	THIAMETOXAM	0,995	ACEPTADO
28	TRIFLUMIZOL	0,997	ACEPTADO
29	TPP (control de calidad)	-	-

Tabla 28. Resultados extraídos del software *QQQ MassHunter de Agilent Technologies* para los valores de los distintos 6 puntos de calibración de cada materia activa en la recta de calibrado realizada el 3 de noviembre de 2016.

Nº	MATERIA ACTIVA	Accuracy pto 1	ACEPTACION pto 1 +/- 20%	Accuracy pto 2	ACEPTACION pto 2 +/- 20%	Accuracy pto 3	ACEPTACION pto 3 +/- 20%	Accuracy pto 4	ACEPTACION pto 4 +/- 20%	Accuracy pto 5	ACEPTACION pto 5 +/- 20%
1	BENALAXYL	103,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	98,30	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO
2	BOSCALID	109,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	99,40	ACEPTADO	95,70	ACEPTADO	102,10	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	108,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	109,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	106,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
6	DIAZINON	110,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	107,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	111,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	113,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO
10	IPRODIONE	117,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	117,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	113,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
13	MEPANI PYRIM	114,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
14	METALAXYL	108,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
15	METRAFENONE	105,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	108,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
17	PHOSMET	107,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	-	No incluido	105,00	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	102,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	105,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
20	PROFENOFOS	114,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO
21	PYRACLOSTROBIN	111,00	ACEPTADO	108,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO
22	POQUINAZID	101,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	106,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE I	112,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	100,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
25	SPIROXAMINE II	107,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
26	TEBUCONAZOLE	115,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO	97,00	ACEPTADO	95,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO
27	THIAMETOXAM	100,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO	104,00	ACEPTADO	94,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
28	TRIFLUMIZOL	115,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	96,00	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
29	TPP (control de calidad)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 29. Resultados extraídos del Software *QQQ MassHunter de Agilent Technologies*, con los resultados obtenidos en la recta de calibrado del día 12 de abril de 2018, mostrando conformidad.

Nº	MATERIA ACTIVA	R2	ACEPTACION >0,995
1	BENALAXYL	1,000	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,995	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,996	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,999	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,999	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,998	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,998	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,998	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,996	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,997	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,995	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,997	ACEPTADO
13	MEPANI PYRIM	1,000	ACEPTADO
14	METALAXYL	1,000	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,998	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,997	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,998	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,996	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,997	ACEPTADO
20	PROFENOFOS	0,995	ACEPTADO
21	POQUINAZID	0,998	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,998	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,996	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE I	0,996	ACEPTADO
25	SPIROXAMINE II	0,995	ACEPTADO
26	TEBUCONAZOLE	0,995	ACEPTADO
27	THIAMETOXAM	0,995	ACEPTADO
28	TRIFLUMIZOL	0,997	ACEPTADO
29	TPP (control de calidad)	0,999	ACEPTADO

Tabla 30. Resultados extraídos del software *QQQ MassHunter de Agilent Technologies* para los valores de los distintos 6 puntos de calibración de cada materia activa en la recta de calibrado realizada el 12 de abril de 2018 mostrando conformidad.

MATERIA ACTIVA	Accuracy pto 1	ACEPTACIÓN pto 1 +/- 20%	Accuracy pto 2	ACEPTACIÓN pto 2 +/- 20%	Accuracy pto 3	ACEPTACIÓN pto 3 +/- 20%	Accuracy pto 4	ACEPTACIÓN pto 4 +/- 20%	Accuracy pto 5	ACEPTACIÓN pto 5 +/- 20%	Accuracy pto 6	ACEPTACIÓN pto 6 +/- 20%
BENALAXYL	105,00	ACEPTADO	93,50	ACEPTADO	88,70	ACEPTADO	106,30	ACEPTADO	104,50	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO
BOSCALID	119,00	ACEPTADO	83,80	ACEPTADO	-	No incluido	106,50	ACEPTADO	109,30	ACEPTADO	104,70	ACEPTADO
CHLORPYRIFOS-METHYL	106,00	ACEPTADO	93,20	ACEPTADO	84,90	ACEPTADO	104,10	ACEPTADO	108,90	ACEPTADO	102,80	ACEPTADO
CYPROCONAZOLE	107,80	ACEPTADO	91,90	ACEPTADO	90,50	ACEPTADO	96,30	ACEPTADO	105,80	ACEPTADO	103,20	ACEPTADO
CYPRODINIL	102,00	ACEPTADO	99,90	ACEPTADO	85,20	ACEPTADO	102,50	ACEPTADO	95,40	ACEPTADO	102,90	ACEPTADO
DIAZINON	103,10	ACEPTADO	111,00	ACEPTADO	-	No incluido	96,60	ACEPTADO	98,10	ACEPTADO	101,80	ACEPTADO
DIMETHOMORPH	108,00	ACEPTADO	83,10	ACEPTADO	84,30	ACEPTADO	112,50	ACEPTADO	105,80	ACEPTADO	103,80	ACEPTADO
FLUDIOXONIL	119,90	ACEPTADO	88,70	ACEPTADO	91,90	ACEPTADO	109,60	ACEPTADO	105,10	ACEPTADO	106,20	ACEPTADO
FLUOPICOLIDE	115,00	ACEPTADO	95,60	ACEPTADO	-	No incluido	98,10	ACEPTADO	104,10	ACEPTADO	98,70	ACEPTADO
IPRODIONE	108,30	ACEPTADO	108,00	ACEPTADO	-	No incluido	100,40	ACEPTADO	100,30	ACEPTADO	98,80	ACEPTADO
IPROVALICARB	115,6	ACEPTADO	87,70	ACEPTADO	-	No incluido	102,00	ACEPTADO	106,20	ACEPTADO	98,10	ACEPTADO
KRESOXIM-METHYL	113,12	ACEPTADO	102,10	ACEPTADO	-	No incluido	98,60	ACEPTADO	102,90	ACEPTADO	99,50	ACEPTADO
MEPANIPIRIM	111,90	ACEPTADO	87,30	ACEPTADO	82,90	ACEPTADO	99,50	ACEPTADO	105,80	ACEPTADO	99,60	ACEPTADO
METALAXYL	108,70	ACEPTADO	83,00	ACEPTADO	-	No incluido	100,40	ACEPTADO	104,80	ACEPTADO	97,70	ACEPTADO
METRAFENONE	105,50	ACEPTADO	89,10	ACEPTADO	-	No incluido	98,90	ACEPTADO	104,70	ACEPTADO	98,10	ACEPTADO
MYCLOBUTANIL	104,80	ACEPTADO	91,70	ACEPTADO	-	No incluido	102,40	ACEPTADO	105,80	ACEPTADO	95,30	ACEPTADO
PHOSMET	115,30	ACEPTADO	105,00	ACEPTADO	-	No incluido	95,40	ACEPTADO	103,40	ACEPTADO	100,10	ACEPTADO
PRIMICARB	100,20	ACEPTADO	115,50	ACEPTADO	-	No incluido	98,50	ACEPTADO	99,00	ACEPTADO	103,00	ACEPTADO
PROCYMIDONE	92,20	ACEPTADO	91,70	ACEPTADO	-	No incluido	100,30	ACEPTADO	105,00	ACEPTADO	97,60	ACEPTADO
PROFENFOS	118,80	ACEPTADO	111,00	ACEPTADO	-	No incluido	104,40	ACEPTADO	98,70	ACEPTADO	100,50	ACEPTADO
PYRACLOSTROBIN	-	No incluido	108,90	ACEPTADO	91,80	ACEPTADO	95,80	ACEPTADO	102,10	ACEPTADO	101,30	ACEPTADO
POQUINAZID	116,00	ACEPTADO	84,40	ACEPTADO	-	No incluido	99,10	ACEPTADO	104,10	ACEPTADO	98,40	ACEPTADO
PYRIMETHANIL	97,30	ACEPTADO	86,30	ACEPTADO	-	No incluido	100,30	ACEPTADO	106,10	ACEPTADO	97,10	ACEPTADO
SPIROXAMINE I	-	No incluido	89,10	ACEPTADO	93,50	ACEPTADO	107,10	ACEPTADO	101,20	ACEPTADO	98,00	ACEPTADO
SPIROXAMINE II	-	No incluido	83,60	ACEPTADO	95,70	ACEPTADO	104,90	ACEPTADO	104,50	ACEPTADO	96,90	ACEPTADO
TEBUCONAZOLE	118,60	ACEPTADO	80,50	ACEPTADO	-	No incluido	96,80	ACEPTADO	104,90	ACEPTADO	99,20	ACEPTADO
THIAMETOXAM	-	No incluido	94,80	ACEPTADO	92,80	ACEPTADO	102,00	ACEPTADO	105,30	ACEPTADO	97,20	ACEPTADO
TRIFLUMIZOL	113,00	ACEPTADO	86,90	ACEPTADO	-	No incluido	96,50	ACEPTADO	103,90	ACEPTADO	99,70	ACEPTADO
TPP (control de calidad)	103,50	ACEPTADO	117,40	ACEPTADO	95,50	ACEPTADO	95,20	ACEPTADO	101,00	ACEPTADO	100,70	ACEPTADO

Anexo VI. Evidencias del estudio de veracidad y sesgo.

Se exponen las evidencias del estudio de veracidad, donde se observa que todas las materias activas muestran conformidad según los criterios establecidos por la guía SANTE en los ensayos de las distintas fechas (Tablas 31, 32, 33 y 34).

Tabla 31. Estudio de veracidad del ensayo realizado a fecha 10 de noviembre de 2016 y con un nivel de fortificación de 0,01 mg/kg.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	Recuperacion 1 (ug/Kg)	Recuperacion 2 (ug/Kg)	Recuperacion 3 (ug/Kg)	Recuperacion 4 (ug/Kg)	Recuperacion 5 (ug/Kg)	MEDIA	% RECUPERACIÓN	CRITERIO 1: media de la recuperación 70-120%	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente de variación <9%
1	BENALAXYL	0,010	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	83	ACEPTADO	1	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,010	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	82	ACEPTADO	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	93	ACEPTADO	6	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	105	ACEPTADO	6	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	107	ACEPTADO	1	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	105	ACEPTADO	7	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,010	0,009	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	85	ACEPTADO	2	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,011	0,011	0,012	0,011	0,012	0,012	0,012	103	ACEPTADO	4	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	95	ACEPTADO	3	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	0,011	0,010	101	ACEPTADO	5	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	95	ACEPTADO	4	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	93	ACEPTADO	5	ACEPTADO
13	MEPANIPIRIM	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010	0,009	95	ACEPTADO	4	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	88	ACEPTADO	4	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	102	ACEPTADO	3	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,010	0,009	0,011	0,010	0,011	0,011	0,010	104	ACEPTADO	2	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,010	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	94	ACEPTADO	6	ACEPTADO
18	PRIMICARB	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	86	ACEPTADO	3	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011	0,010	103	ACEPTADO	5	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	102	ACEPTADO	3	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,010	0,008	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	88	ACEPTADO	4	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	109	ACEPTADO	3	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,010	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	95	ACEPTADO	2	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	88	ACEPTADO	3	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	118	ACEPTADO	1	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,010	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	84	ACEPTADO	2	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	120	ACEPTADO	0	ACEPTADO

Tabla 32. Estudio de veracidad del ensayo realizado a fecha 20 de enero de 2017 y con un nivel de fortificación de 0,01 mg/kg.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	Recuperacion 1 (ug/Kg)	Recuperacion 2 (ug/Kg)	Recuperacion 3 (ug/Kg)	Recuperacion 4 (ug/Kg)	Recuperacion 5 (ug/Kg)	MEDIA	% RECUPERACIÓN	CRITERIO 1: media de la recuperación 70-120%	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente variación <20%
1	BENLAXYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	90	ACEPTADO	2	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,010	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	71	ACEPTADO	5	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,011	0,010	103	ACEPTADO	3	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	87	ACEPTADO	4	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,012	0,011	114	ACEPTADO	3	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,010	0,011	0,010	0,012	0,011	0,011	0,011	110	ACEPTADO	5	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,010	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	70	ACEPTADO	2	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,010	0,012	0,011	0,012	0,011	0,012	0,012	116	ACEPTADO	3	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,010	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	94	ACEPTADO	5	ACEPTADO
10	IPIRODIONE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	88	ACEPTADO	4	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,010	0,009	0,008	0,009	0,008	0,009	0,009	88	ACEPTADO	8	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	99	ACEPTADO	0	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010	0,010	102	ACEPTADO	6	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,010	0,010	0,010	0,012	0,010	0,011	0,011	106	ACEPTADO	9	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,010	0,009	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009	88	ACEPTADO	4	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	119	ACEPTADO	2	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	88	ACEPTADO	2	ACEPTADO
18	PRIMICARB	0,010	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010	0,010	100	ACEPTADO	5	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,010	0,012	0,011	0,012	0,012	0,012	0,012	119	ACEPTADO	3	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,010	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	93	ACEPTADO	5	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	98	ACEPTADO	4	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,010	0,009	0,008	0,010	0,008	0,007	0,008	81	ACEPTADO	14	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	117	ACEPTADO	1	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,010	0,011	0,010	0,012	0,011	0,011	0,009	91	ACEPTADO	9	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,010	0,012	0,013	0,012	0,012	0,011	0,012	121	ACEPTADO	5	ACEPTADO
26	THIAMET OXAM	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,008	0,009	85	ACEPTADO	6	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	120	ACEPTADO	2	ACEPTADO

Tabla 33. Estudio de veracidad del ensayo realizado a fecha 9 de marzo de 2018 y con un nivel de fortificación de 0,05 mg/kg.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	Recuperacion 1 (ug/Kg)	Recuperacion 2 (ug/Kg)	Recuperacion 3 (ug/Kg)	Recuperacion 4 (ug/Kg)	Recuperacion 5 (ug/Kg)	MEDIA	% RECUPERACIÓN	CRITERIO 1: media de la recuperación 70-120%	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente variación <20%
1	BENLAXYL	0,050	0,050	0,049	0,047	0,050	0,047	0,0486	97	ACEPTADO	3	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,050	0,057	0,056	0,053	0,057	0,053	0,0552	110	ACEPTADO	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,050	0,050	0,050	0,049	0,052	0,048	0,0498	100	ACEPTADO	3	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,050	0,052	0,052	0,051	0,055	0,050	0,0520	104	ACEPTADO	4	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,050	0,049	0,049	0,048	0,050	0,050	0,0492	98	ACEPTADO	2	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,050	0,048	0,048	0,047	0,049	0,046	0,0476	95	ACEPTADO	3	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,050	0,054	0,056	0,055	0,058	0,051	0,0548	110	ACEPTADO	5	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,050	0,053	0,054	0,055	0,055	0,054	0,0542	108	ACEPTADO	1	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,050	0,048	0,048	0,046	0,049	0,045	0,0472	94	ACEPTADO	4	ACEPTADO
10	IPIRODIONE	0,050	0,043	0,048	0,048	0,052	0,047	0,0476	95	ACEPTADO	5	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,050	0,050	0,051	0,047	0,052	0,048	0,0496	99	ACEPTADO	5	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,050	0,050	0,048	0,045	0,050	0,045	0,0476	95	ACEPTADO	5	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,050	0,050	0,048	0,045	0,049	0,045	0,0474	95	ACEPTADO	4	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,050	0,052	0,050	0,047	0,051	0,048	0,0496	99	ACEPTADO	4	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,050	0,051	0,049	0,048	0,051	0,047	0,0492	98	ACEPTADO	3	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,050	0,046	0,045	0,045	0,046	0,046	0,0456	91	ACEPTADO	1	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,050	0,055	0,059	0,059	0,061	0,059	0,0586	117	ACEPTADO	2	ACEPTADO
18	PRIMICARB	0,050	0,051	0,051	0,049	0,053	0,048	0,0504	101	ACEPTADO	4	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,050	0,044	0,044	0,044	0,046	0,045	0,0446	89	ACEPTADO	2	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,050	0,045	0,048	0,047	0,051	0,047	0,0476	95	ACEPTADO	4	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,050	0,050	0,048	0,047	0,049	0,046	0,0480	96	ACEPTADO	3	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,050	0,044	0,046	0,046	0,050	0,046	0,0458	92	ACEPTADO	4	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,050	0,045	0,045	0,045	0,046	0,045	0,0452	90	ACEPTADO	1	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,050	0,054	0,055	0,052	0,057	0,052	0,0540	108	ACEPTADO	5	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,050	0,043	0,042	0,041	0,043	0,042	0,0422	84	ACEPTADO	2	ACEPTADO
26	THIAMET OXAM	0,050	0,054	0,052	0,052	0,052	0,053	0,0526	105	ACEPTADO	1	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,050	0,045	0,044	0,043	0,043	0,044	0,0438	88	ACEPTADO	1	ACEPTADO
28	TPP	0,040	0,029	0,028	0,032	0,029	0,030	0,0296	74	ACEPTADO	6	ACEPTADO

Tabla 34. Estudio de veracidad del ensayo realizado a fecha 30 de mayo de 2018 y con un nivel de fortificación de 0,05 mg/kg.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	Recuperacion 1 (ug/Kg)	Recuperacion 2 (ug/Kg)	Recuperacion 3 (ug/Kg)	Recuperacion 4 (ug/Kg)	Recuperacion 5 (ug/Kg)	MEDIA	% RECUPERACIÓN	Criterio 1: media de la recuperación 70	Criterio 2: Coeficiente de variación	Criterio 3: coeficiente variación
1	BENLAXYL	0,050	0,051	0,051	0,051	0,052	0,051	0,0512	102	ACEPTADO	1	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,050	0,050	0,050	0,051	0,053	0,050	0,0508	102	ACEPTADO	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,050	0,053	0,054	0,056	0,058	0,055	0,0552	110	ACEPTADO	3	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,050	0,050	0,051	0,052	0,053	0,051	0,0514	103	ACEPTADO	2	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,050	0,044	0,045	0,042	0,044	0,044	0,0438	88	ACEPTADO	3	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,050	0,046	0,046	0,046	0,047	0,046	0,0462	92	ACEPTADO	1	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,050	0,042	0,041	0,042	0,044	0,042	0,0422	84	ACEPTADO	3	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,050	0,050	0,050	0,048	0,049	0,050	0,0494	99	ACEPTADO	2	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,050	0,050	0,050	0,050	0,052	0,050	0,0504	101	ACEPTADO	2	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,050	0,051	0,051	0,051	0,055	0,054	0,0524	105	ACEPTADO	4	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,050	0,050	0,054	0,053	0,054	0,055	0,0532	106	ACEPTADO	4	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,050	0,051	0,052	0,051	0,052	0,050	0,0512	102	ACEPTADO	2	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,050	0,050	0,051	0,051	0,052	0,050	0,0508	102	ACEPTADO	2	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,050	0,051	0,051	0,051	0,051	0,050	0,0508	102	ACEPTADO	1	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,050	0,051	0,052	0,052	0,053	0,050	0,0516	103	ACEPTADO	2	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,050	0,046	0,046	0,043	0,044	0,044	0,0446	89	ACEPTADO	3	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,050	0,051	0,053	0,056	0,059	0,058	0,0554	111	ACEPTADO	6	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,050	0,049	0,050	0,050	0,052	0,050	0,0502	100	ACEPTADO	2	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,050	0,041	0,043	0,040	0,042	0,043	0,0418	84	ACEPTADO	3	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,050	0,046	0,046	0,048	0,049	0,048	0,0474	95	ACEPTADO	3	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,050	0,050	0,051	0,050	0,052	0,049	0,0504	101	ACEPTADO	2	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,050	0,049	0,052	0,056	0,059	0,059	0,0560	110	ACEPTADO	8	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,050	0,046	0,047	0,044	0,045	0,046	0,0456	91	ACEPTADO	3	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,050	0,055	0,054	0,054	0,057	0,054	0,0548	110	ACEPTADO	2	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,050	0,047	0,047	0,045	0,046	0,047	0,0464	93	ACEPTADO	2	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,050	0,053	0,052	0,050	0,055	0,054	0,0530	106	ACEPTADO	4	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,050	0,049	0,049	0,045	0,046	0,046	0,0466	93	ACEPTADO	3	ACEPTADO
28	TPP	0,040	0,028	0,028	0,028	0,031	0,028	0,0286	72	ACEPTADO	5	ACEPTADO

A continuación, se muestran las evidencias del sesgo con la media de recuperación de todos los ensayos realizados expuestos anteriormente. Se aprecia que los resultados son conformes según los criterios expuestos en la guía SANTE (Tabla 35).

Tabla 35. Sesgo expresado como la media de recuperación de cada materia activa de los estudios de veracidad anteriores a dos niveles de fortificación realizados en cuatro fechas distintas.

Nº	MATERIA ACTIVA	SESGO ACEPTADO 70-120 % EXPRESADO COMO MEDIA DE RECUPERACIÓN
1	BENLAXYL	93
2	BOSCALID	91
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	101
4	CYPROCONAZOLE	100
5	CYPRODINIL	102
6	DIAZINON	101
7	DIMETHOMORPH	87
8	FLUDIOXONIL	106
9	FLUOPICOLIDE	96
10	IPRODIONE	97
11	IPROVALICARB	97
12	KRESOXIM-METHYL	97
13	MEPANIPYRIM	98
14	METALAXYL	99
15	METRAFENONE	98
16	MYCLOBUTANIL	101
17	PHOSMET	103
18	PIRIMICARB	97
19	PROCYMIDONE	99
20	PROFENFOS	96
21	PROQUINAZID	96
22	PYRACLOSTROBIN	98
23	PYRIMETHANIL	98
24	SPIROXAMINE	99
25	TEBUCONAZOLE	104
26	THIAMETOXAM	95
27	TRIFLUMIZOL	105
28	TPP	73

Anexo VII. Evidencias del estudio de repetibilidad

Se muestran las evidencias de la repetibilidad del método en cada materia activa en los distintos ensayos realizados en tres fechas diferentes. Se aprecia que los resultados son conformes según los criterios expuestos en la guía SANTE (Tablas 36, 37 y 38).

Tabla 36. Ensayo realizado el 3 de noviembre de 2016.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (µg/Kg)	Recuperación1 (µg/Kg)	Recuperación2 (µg/Kg)	Recuperación3 (µg/Kg)	Recuperación4 (µg/Kg)	Recuperación5 (µg/Kg)	MEDIA	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente variación <20%:
1	BENALAXYL	0,010	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	1	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,010	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	6	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	6	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	1	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	7	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,010	0,009	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	2	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,011	0,011	0,012	0,011	0,012	0,012	0,012	4	ACEPTADO
9	FLUOPICOUDE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	3	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	0,011	0,010	5	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	4	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	5	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,010	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010	0,009	4	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	4	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	3	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,010	0,009	0,011	0,010	0,011	0,011	0,010	2	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,010	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	6	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	3	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011	0,010	5	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	3	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,010	0,008	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009	4	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	3	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,010	0,009	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	2	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	3	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	1	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,010	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	2	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,010	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0	ACEPTADO

Tabla 36. Ensayo realizado el 9 de marzo de 2018.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (µg/Kg)	Recuperación1 (µg/Kg)	Recuperación2 (µg/Kg)	Recuperación3 (µg/Kg)	Recuperación4 (µg/Kg)	Recuperación5 (µg/Kg)	MEDIA	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente variación <20%:
1	BENALAXYL	0,050	0,050	0,049	0,047	0,050	0,047	0,0486	3	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,050	0,057	0,056	0,053	0,057	0,053	0,0552	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,050	0,050	0,050	0,049	0,052	0,048	0,0498	3	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,050	0,052	0,052	0,051	0,055	0,050	0,0520	4	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,050	0,049	0,049	0,048	0,050	0,050	0,0492	2	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,050	0,048	0,048	0,047	0,049	0,046	0,0476	3	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,050	0,054	0,056	0,055	0,058	0,051	0,0548	5	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,050	0,053	0,054	0,055	0,055	0,054	0,0542	1	ACEPTADO
9	FLUOPICOUDE	0,050	0,048	0,048	0,046	0,049	0,045	0,0472	4	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,050	0,043	0,048	0,048	0,052	0,047	0,0476	5	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,050	0,050	0,051	0,047	0,052	0,048	0,0496	5	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,050	0,050	0,048	0,045	0,050	0,045	0,0476	5	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,050	0,050	0,048	0,045	0,049	0,045	0,0474	4	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,050	0,052	0,050	0,047	0,051	0,048	0,0496	4	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,050	0,051	0,049	0,048	0,051	0,047	0,0492	3	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,050	0,046	0,045	0,045	0,046	0,046	0,0456	1	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,050	0,055	0,059	0,059	0,061	0,059	0,0586	2	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,050	0,051	0,051	0,049	0,053	0,048	0,0504	4	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,050	0,044	0,044	0,044	0,046	0,045	0,0446	2	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,050	0,045	0,048	0,047	0,051	0,047	0,0476	4	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,050	0,050	0,048	0,047	0,049	0,046	0,0480	3	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,050	0,041	0,046	0,046	0,050	0,046	0,0458	4	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,050	0,045	0,045	0,045	0,046	0,045	0,0452	1	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,050	0,054	0,055	0,052	0,057	0,052	0,0540	5	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,050	0,043	0,042	0,041	0,043	0,042	0,0422	2	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,050	0,054	0,052	0,052	0,052	0,053	0,0526	1	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,050	0,045	0,044	0,043	0,043	0,044	0,0438	1	ACEPTADO
28	TPP	0,040	0,029	0,028	0,032	0,029	0,030	0,0296	6	ACEPTADO

Tabla 36. Ensayo realizado el 30 de mayo de 2018.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	Recuperación1 (ug/Kg)	Recuperación2 (ug/Kg)	Recuperación3 (ug/Kg)	Recuperación4 (ug/Kg)	Recuperación5 (ug/Kg)	MEDIA	Coefficiente de variación	CRITERIO 2: coeficiente variación <20%
1	BENALAXYL	0,050	0,051	0,051	0,051	0,052	0,051	0,0512	1	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,050	0,050	0,050	0,051	0,053	0,050	0,0508	3	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,050	0,053	0,054	0,056	0,058	0,055	0,0552	3	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,050	0,050	0,051	0,052	0,053	0,051	0,0514	2	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,050	0,044	0,045	0,042	0,044	0,044	0,0438	3	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,050	0,046	0,046	0,046	0,047	0,046	0,0462	1	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,050	0,042	0,041	0,042	0,044	0,042	0,0422	3	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,050	0,050	0,050	0,048	0,049	0,050	0,0494	2	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,050	0,050	0,050	0,050	0,052	0,050	0,0504	2	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,050	0,051	0,051	0,051	0,055	0,054	0,0524	4	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,050	0,050	0,054	0,053	0,054	0,055	0,0532	2	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,050	0,051	0,052	0,051	0,052	0,050	0,0512	2	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,050	0,050	0,051	0,051	0,052	0,050	0,0508	2	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,050	0,051	0,051	0,051	0,051	0,050	0,0508	1	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,050	0,051	0,052	0,052	0,053	0,050	0,0516	2	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,050	0,046	0,046	0,043	0,044	0,044	0,0446	3	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,050	0,051	0,053	0,056	0,059	0,058	0,0554	5	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,050	0,049	0,050	0,050	0,052	0,050	0,0502	2	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,050	0,041	0,043	0,040	0,042	0,043	0,0418	3	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,050	0,046	0,046	0,048	0,049	0,048	0,0474	3	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,050	0,050	0,051	0,050	0,052	0,049	0,0504	2	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,050	0,049	0,053	0,056	0,059	0,059	0,0550	6	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,050	0,046	0,047	0,044	0,045	0,046	0,0456	3	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,050	0,055	0,054	0,054	0,057	0,054	0,0548	3	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,050	0,047	0,047	0,045	0,046	0,047	0,0464	2	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,050	0,053	0,052	0,050	0,056	0,054	0,0530	5	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,050	0,048	0,048	0,045	0,046	0,046	0,0466	3	ACEPTADO
28	TPP	0,040	0,028	0,028	0,028	0,031	0,028	0,0286	5	ACEPTADO

Anexo VIII. Evidencias del estudio de la reproducibilidad

Se muestran las evidencias del estudio de la reproducibilidad del método en los dos ensayos realizados en dos fechas distintas y por dos operadores diferentes. Como se puede observar, cada materia activa cumple con los criterios establecidos por la guía SANTE para las condiciones de reproducibilidad (Tablas 37 y 38).

Tabla 37. Ensayo realizado el 9 de marzo de 2018 por primer operador.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	valor medio en condiciones de reproducibilidad	Coefficiente de variación en condiciones de reproducibilidad	CRITERIO: coeficiente variación <20%:
1	BENALAXYL	0,010	0,009	5	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,010	0,008	9	ACEPTADO
3	CHLORPYRIFOS-METHYL	0,010	0,010	7	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,010	0,009	5	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,010	0,011	4	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,010	0,010	11	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,010	0,008	11	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,010	0,012	4	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,010	0,009	3	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,010	0,010	9	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,010	0,009	7	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,010	0,010	5	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,010	0,010	6	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,010	0,010	12	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,010	0,009	3	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,010	0,011	8	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,010	0,009	6	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,010	0,009	9	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,010	0,011	8	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,010	0,010	6	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,010	0,009	7	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,010	0,009	17	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,010	0,011	11	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,010	0,010	12	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,010	0,012	4	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,010	0,008	4	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,010	0,012	1	ACEPTADO

Tabla 38. Ensayo realizado el 30 de mayo de 2018 por segundo operador.

Nº	MATERIA ACTIVA	Valor esperado (ug/Kg)	valor medio en condiciones de reproducibilidad	Coefficiente de variación en condiciones de reproducibilidad	CRITERIO: coeficiente variación <20%:
1	BENALAXYL	0,050	0,050	3	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,050	0,053	5	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,050	0,053	6	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,050	0,052	3	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,050	0,047	6	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,050	0,047	2	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,050	0,049	14	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,050	0,052	5	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,050	0,049	4	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,050	0,050	7	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,050	0,051	5	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,050	0,049	5	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,050	0,049	5	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,050	0,050	3	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,050	0,050	4	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,050	0,045	2	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,050	0,057	6	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,050	0,050	3	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,050	0,043	4	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,050	0,048	4	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,050	0,049	4	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,050	0,050	12	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,050	0,045	2	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,050	0,054	3	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,050	0,044	5	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,050	0,053	3	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,050	0,045	4	ACEPTADO

Anexo IX. Evidencias del estudio de la especificidad

Evidencias del estudio de la especificidad del método en los ensayos realizados en dos fechas distintas sobre la misma matriz de “muestra blanca” dopada al límite de cuantificación (0,01 mg/kg) y libre de residuos. Se aprecian que los resultados obtenidos cumplen con la conformidad según los criterios de la guía SANTE (Tablas 39 y 40).

Tabla 39. Resultados obtenidos en el ensayo realizado el 10 de mayo de 2018.

Nº	MATERIA ACTIVA	ISTD Dopada 161023701 dopada (R1)	30% ISTD dopada	ISTD blanca	CRITERIO 1: blanco <30% a la respuesta de la muestra dopada a LQ
1	BENALAXYL	0,1149	0,03447	0,00010	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,2015	0,06045	0,00000	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,1273	0,03819	0,00000	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,2836	0,08508	0,00010	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,6299	0,18897	0,00000	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,0619	0,01857	0,00010	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,0882	0,02646	0,00020	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,2447	0,07341	0,00000	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,1725	0,05175	0,00000	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,0143	0,00429	0,00000	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,0446	0,01338	0,00030	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,0829	0,02487	0,00000	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,3332	0,09996	0,00010	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,045	0,0135	0,00000	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,1369	0,04107	0,01240	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,3036	0,09108	0,00000	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,1297	0,03891	0,00010	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,216	0,0648	0,00010	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,0972	0,02916	0,00010	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,0537	0,01611	0,00000	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,5274	0,15822	0,00260	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,1507	0,04521	0,00000	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,2283	0,06849	0,00020	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,2127	0,06381	0,00350	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,1741	0,05223	0,00030	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,0256	0,00768	0,00000	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,0693	0,02079	0,00010	ACEPTADO

Tabla 40. Resultados obtenidos en el ensayo realizado el 20 de mayo de 2018.

Nº	MATERIA ACTIVA	ISTD Dopada 161023702 dopada (R1)	30% ISTD dopada	ISTD blanca	CRITERIO 1: blanco <30% a la respuesta de la muestra dopada a LQ
1	BENALAXYL	0,12870	0,03861	0,00000	ACEPTADO
2	BOSCALID	0,18810	0,05643	0,05220	ACEPTADO
3	CHLORPYRIPHOS-METHYL	0,14800	0,0444	0,00020	ACEPTADO
4	CYPROCONAZOLE	0,27870	0,08361	0,00100	ACEPTADO
5	CYPRODINIL	0,74900	0,2247	0,01210	ACEPTADO
6	DIAZINON	0,07930	0,02379	0,00040	ACEPTADO
7	DIMETHOMORPH	0,06300	0,0189	0,00000	ACEPTADO
8	FLUDIOXONIL	0,27130	0,08139	0,00120	ACEPTADO
9	FLUOPICOLIDE	0,16810	0,05043	0,00010	ACEPTADO
10	IPRODIONE	0,01360	0,00408	0,00020	ACEPTADO
11	IPROVALICARB	0,03910	0,01173	0,00120	ACEPTADO
12	KRESOXIM-METHYL	0,09770	0,02931	0,00070	ACEPTADO
13	MEPANIPYRIM	0,39460	0,11838	0,00120	ACEPTADO
14	METALAXYL	0,05480	0,01644	0,00060	ACEPTADO
15	METRAFENONE	0,13880	0,04164	0,00280	ACEPTADO
16	MYCLOBUTANIL	0,45310	0,13593	0,02400	ACEPTADO
17	PHOSMET	0,13410	0,04023	0,00010	ACEPTADO
18	PIRIMICARB	0,25220	0,07566	0,00040	ACEPTADO
19	PROCYMIDONE	0,12350	0,03705	0,00090	ACEPTADO
20	PROFENFOS	0,04990	0,01497	0,00020	ACEPTADO
21	PROQUINAZID	0,64390	0,19317	0,00160	ACEPTADO
22	PYRACLOSTROBIN	0,13930	0,04179	0,00640	ACEPTADO
23	PYRIMETHANIL	0,31440	0,09432	0,00170	ACEPTADO
24	SPIROXAMINE	0,2811	0,08433	0,02110	ACEPTADO
25	TEBUCONAZOLE	0,17000	0,051	0,03350	ACEPTADO
26	THIAMETOXAM	0,02680	0,00804	0,00000	ACEPTADO
27	TRIFLUMIZOL	0,06690	0,02007	0,00000	ACEPTADO