

2018

Informe de resultados del estudio prospectivo para la determinación de clorato en productos de origen vegetal. (EP 07 18)



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE SANIDAD, CONSUMO
Y BIENESTAR SOCIAL



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



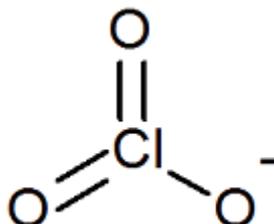
ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. RESUMEN	3
3. MUESTRAS ANALIZADAS	4
3.1. Modelo de colaboración de las CCAA y los organismo participantes.	4
3.2. Distribución final de las muestras.....	4
4. MÉTODOS DE ANÁLISIS	4
4.1. Muestras aportadas por CC.AA.....	5
4.2. Resultados aportados por las CC.AA.....	5
5. RESULTADOS	6
5.1. Muestras totales del Estudio Prospectivo (incluye las aportadas por las CC. AA y los resultados de muestras analizadas por las CC. AA).	6
6. CONCLUSIONES	8
7. REFERENCIAS	9
8. ANEXO I: RESULTADOS ANALÍTICOS (CNA + Lab.Agroambiental de Zaragoza	10

1. INTRODUCCIÓN

En el año 2008 se revocaron todas las autorizaciones de productos fitosanitarios que contenían clorato en su composición ([Decisión 2008/865/CE](#)).

Los **cloratos** son **sales del ácido clórico HClO_3** , que tienen en común la presencia del ion clorato (ClO_3^-).



Ion Clorato

Además de su uso en **productos fitosanitarios**, el clorato es también una sustancia que se forma como **subproducto** resultante del uso de desinfectantes de cloro (cloro, dióxido de cloro y clorito). Estos productos se consideran necesarios para garantizar una buena higiene de los productos alimenticios, pero también pueden dar lugar a residuos detectables de clorato en los alimentos.

Por todo ello cabría esperar que se tratara como un contaminante. Sin embargo, el **Artículo 3** del [Reglamento 396/2005](#) ⁽¹⁾ establece que aquellas sustancias activas utilizadas actualmente o con anterioridad como productos fitosanitarios, se registrarán por esta normativa, es por ello que la postura de la Comisión europea es incluirlo en el marco legislativo de residuos de plaguicidas.

Hasta la fecha no se han establecido niveles máximos de residuos (LMR) específicos para el clorato y esta sustancia no se ha incluido en el anexo IV del Reglamento (CE) nº 396/2005, por lo que actualmente el **LMR por defecto de 0,01 mg / kg** es, teóricamente, de aplicación en todos los alimentos y piensos incluidos en el Anexo I de dicho Reglamento.

Tanto a nivel europeo como nacional se hace necesario tener información sobre los niveles de clorato presentes en los alimentos, de cara a tomar medidas para reducir la exposición del consumidor a los residuos de clorato. Además, actualmente hay un debate europeo abierto y la intención de la Comisión es establecer próximamente un LMR para el clorato, ya que los resultados disponibles muestran la presencia de clorato en determinados productos alimenticios superior al LMR por defecto (0,01 mg/kg).

El objetivo principal de este estudio es, por tanto, recopilar datos para tener una visión de la situación a nivel nacional. Además se consideró pertinente centrar este



estudio en aquellos productos que, bien por el modo en que se producen, bien por sus características morfológicas, es más probable que acumulen residuos de clorato.

En este caso nos estamos refiriendo principalmente a productos de origen vegetal del género *Brassica* (brócoli, lombarda, coles, etc.); tubérculos y otras verduras de raíz (zanahorias, nabos, rábanos, etc.); lechugas y ensaladas o espinacas. Todos ellos congelados, ultracongelados o de IV gama. Éstos últimos se definen como cualquier fruto o vegetal fresco (o combinación) que ha sido alterado físicamente respecto a su forma original, y sin embargo conserva su estado fresco, son productos que normalmente han sido pelados, lavados, cortado y envasados.

Para llevar a cabo el estudio y contar con muestras representativas del territorio nacional, la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición ([AESAN](#)) pidió la colaboración de las Comunidades Autónomas (CC.AA.).

2. RESUMEN

En este estudio prospectivo han participado las CC.AA. aportando **muestras** y enviando **resultados** de muestras previas analizadas en las CC.AA.

Desde AESAN se propuso un **muestreo de carácter prospectivo**, es decir, **no debía ser por triplicado**, como el muestreo reglamentario.

Para la elección de los alimentos objeto del muestreo se tuvieron en cuenta tanto el modo en que se producen como sus características morfológicas. Se seleccionaron aquellos productos que es más probable que acumulen residuos de clorato, siendo válidas únicamente las muestras de **origen nacional**.

Siguiendo las especificaciones establecidas en la Directiva 2002/63/CE traspuesta a nuestro ordenamiento jurídico por el Real Decreto 290/2003, de 7 de marzo, por el que se establecen los métodos de muestreo para el control de residuos de plaguicidas en los productos de origen vegetal y animal, el tamaño de la muestra se especificó en función del tamaño del fruto, siguiendo la siguiente tabla:

Tamaño fruto	Tamaño mínimo muestra
<25g	1 Kg
25-250g	1 Kg (al menos 10 unidades)
>250g	2 Kg (al menos 5 unidades)

Las muestras llegaron en todos los casos correctamente identificadas, incluyendo la fecha y el lugar de muestreo. No se han admitido muestras que hubiesen superado la fecha de caducidad.

El lugar de toma de las muestras fue **a lo largo de toda la cadena alimentaria**, en fases posteriores a la producción primaria. En concreto los puntos de muestreo fueron: **planta de procesamiento, envasadora, industria transformadora y mercado.**

Del total de **40 muestras** inicialmente propuestas en el protocolo, se obtuvieron **39 muestras** para análisis y **6 resultados** de muestras analizadas por las CC. AA., dando lugar a un total de **45 muestras** distribuidas en **5 CC.AA.**

Para el análisis de los ejemplares recibidos participaron el Centro Nacional de alimentación (CNA) y el Laboratorio Agroambiental de Zaragoza.

3. MUESTRAS ANALIZADAS

3.1. Modelo de colaboración de las CCAA y de los organismos participantes.

Muestreo	Muestreo y Análisis	Análisis	Envío resultados
Canarias	X	X	
Castilla y León	X	X	
Murcia	X	X	
Navarra	X	X	
Aragón			X

Tabla 1. Modelo de participación de los organismos de colaboración.

3.2. Distribución final de las muestras.

Se han obtenido un total de **39 muestras** para análisis y se han recibido datos de **resultados** de **6**, por lo que se dispone de información de **45 muestras en total**, con la siguiente distribución:

CC.AA	Vegetales congelados	Vegetales cuarta gama	Nº muestras por CC.AA	Laboratorio que realiza el análisis
Canarias	3	7	10	CNA
Castilla y León		10	10	CNA
Murcia	4	6	10	CNA
Navarra	7	2	9	CNA
Aragón		6	6	L. Agroambiental de Zaragoza
Total	14	31	45	

Tabla 2. Número total de muestras analizadas por CCAA y tipo de muestra y laboratorio en el que se ha llevado a cabo su análisis.

4. MÉTODOS DE ANÁLISIS.



En lo que respecta a este estudio, el **Centro Nacional de Alimentación (CNA)** realizó el desarrollo del método por Cromatografía Líquida acoplada a Masas-Masas (LC-MS/MS, por sus siglas en inglés) y la validación correspondiente, ya que se encontraba fuera del alcance de acreditación del CNA.

Tanto la determinación como la confirmación se han llevado a cabo por LC-MS/MS.

En el caso del **Laboratorio Agroambiental de Zaragoza** se llevaron a cabo los análisis y la confirmación con el método Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC/LC, por sus siglas en inglés).

4.1. Muestras aportadas por CC.AA.

CC.AA	Nº muestras aportadas	Laboratorio de análisis	Método analítico	Método de confirmación de muestra positiva
Canarias	10	CNA	LC-MS/MS	LC-MS/MS
Castilla y León	10	CNA	LC-MS/MS	LC-MS/MS
Murcia	10	CNA	LC-MS/MS	LC-MS/MS
Navarra	9	CNA	LC-MS/MS	LC-MS/MS

4.2. Resultados aportados por las CC.AA.

CC.AA	Nº muestras aportadas	Laboratorio de análisis	Método analítico	Método de confirmación de muestra positiva
Aragón	6	Laboratorio Agroambiental de Zaragoza	HPLC/LC	HPLC/LC

5. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el presente E.P se encuentran resumidos en el **Anexo I** del presente informe.

5.1. Muestras totales del Estudio Prospectivo (incluye las aportadas por las CC. AA y los resultados de muestras analizadas por las CC. AA).

De las 45 muestras que integran el presente estudio, se detectó la presencia de clorato en 39 de ellas, lo que supone un **86,6% de casos positivos**.

Los casos positivos se encontraron en diversas matrices: acelga, brócoli, zanahoria, espinaca, coliflor y lechugas variadas.

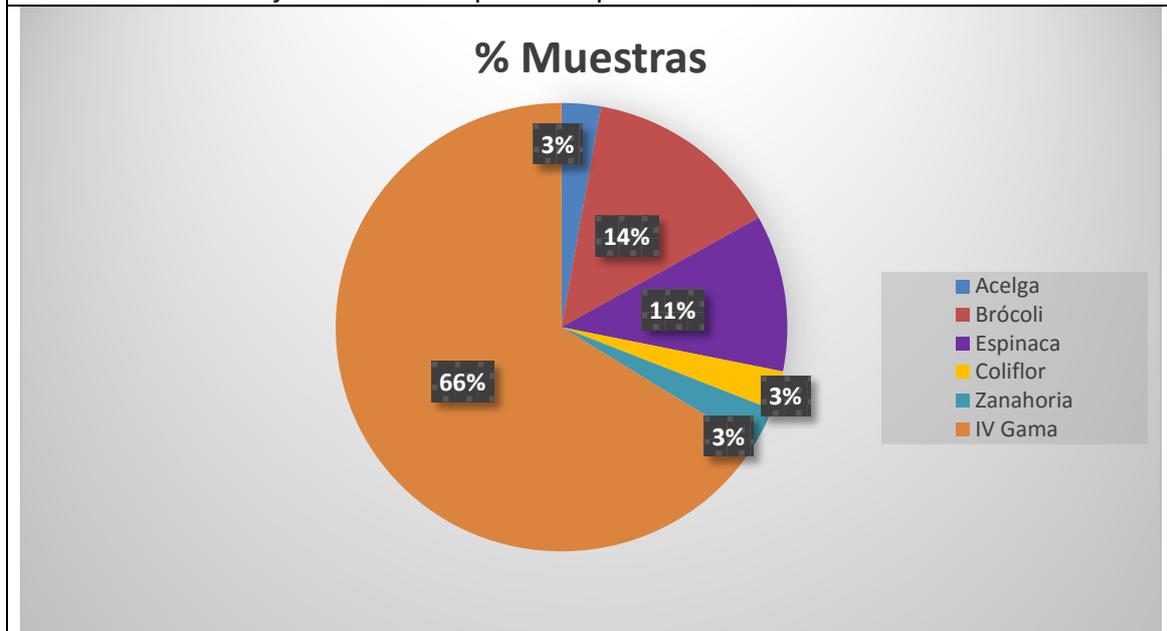
La distribución de los positivos entre las CC.AA. de muestreo fue amplia, dado que se evidenció la presencia de clorato en las muestras que habían tomado todas las CC.AA que participaron.

Gráfico 1. Porcentaje de muestras con y sin residuos de clorato detectables.



Los 39 muestras con residuos de clorato se corresponden con las siguientes matrices: acelga, brócoli, zanahoria, espinaca, coliflor, todas ellas congeladas, y por otro lado lo que se ha agrupado como productos IV gama, que incluyen principalmente todo lechugas y ensaladas variadas envasadas.

Gráfico 2. Porcentaje de muestras positivas por matriz.





6. CONCLUSIONES

- El objetivo del estudio prospectivo es obtener una visión de la situación a nivel nacional de los niveles de clorato presentes en los alimentos, de cara a tomar medidas para reducir la exposición del consumidor a los residuos de clorato.
- En este sentido se considera que el número y tipo de muestras aportadas (45 muestras de productos congelados o IV gama) **ofrece una visión global y confirma que existen residuos detectables de clorato en los alimentos**, algo que era de esperar dirigiendo el muestreo a productos en los que en su procesamiento se utiliza agua clorada.
- **El porcentaje de muestras que superan el nivel de 0.01 mg/kg., teniendo en cuenta la incertidumbre de la medición, supone un 86,6%.** De las 39 muestras positivas, 12 se corresponden con vegetales congelados y 27 con vegetales de cuarta gama, lo que pone de manifiesto que se acumulan mayores concentraciones en los productos que han sido **pelados, lavados, cortados y envasados**.
- Es importante destacar que **en España como en otros países mediterráneos, la presencia de residuos de clorato en los alimentos es una realidad más fehaciente que en otros EE MM en los que no se utiliza la cloración como modo de potabilización del agua y/o desinfección.** Una vez sean fijados los nuevos LMRs, podría ser interesante seguir profundizando en el análisis de este tema en futuros estudios prospectivos, incluyendo además matrices de productos sin transformar para poder realizar comparaciones sobre la acumulación de residuos de clorato.
- La interpretación de los resultados de este estudio se deben tomar con cautela, ya que actualmente la UE se encuentra en una situación excepcional en relación con los LMR de clorato: si bien **el LMR legal es actualmente 0.01 mg/kg, éste no es realista** (como confirman los resultados del presente estudio prospectivo). Para solucionar este problema se han tomado **medidas de gestión del riesgo que garantizan la protección de los consumidores.** Existe un [acuerdo entre los EE.MM. y la Comisión Europea](#) ⁽²⁾ para la no aplicación de dicho límite y en caso de detectarse presencia de residuos de clorato por encima de dicho límite, realizar una evaluación del riesgo caso por caso para descartar o confirmar la existencia de un riesgo para los consumidores.
- En su [Dictamen científico de 2015](#) ⁽³⁾ acerca de los riesgos para la salud derivados de la presencia de clorato en los alimentos, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) descartaba el riesgo agudo para todos los grupos de población, sin embargo la exposición crónica a las concentraciones detectadas se identificó como un **problema potencial** en grupos jóvenes de población, y en especial en aquellos con una deficiencia de yodo suave o moderada.



- Con los resultados del presente estudio prospectivo, AESAN ha realizado una evaluación del riesgo con el modelo EFSA PRIMo rev 3.1 para el cálculo de la exposición a residuos de plaguicidas, aplicando el valor de referencia toxicológico - Dosis Aguda de referencia* de 0.036 mg/kg p.c. - y se puede afirmar que en todos los casos analizados se descarta cualquier riesgo agudo para el consumidor asociado a la ingesta de los alimentos muestreados. No se trata pues de una cuestión de seguridad para el consumidor, sino de carácter meramente normativo.
- No obstante lo anterior, en la actualidad se está trabajando en la fijación de LMRs realistas para clorato (basados en los datos recopilados en los últimos años) y se espera en las reuniones de grupos de expertos convocados por la Comisión Europea, que los límites sean fijados a lo largo de este año 2019 (entrando en vigor en 2020).

7. REFERENCIAS

- (1) [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.](#)
- (2) [Summary Report of the Standing Committee on plants, animals, food and feed held in Brussels on 22 September 2014 – 23 September 2014](#)
- (3) [Dictamen científico de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria \(EFSA, de sus siglas en inglés\) acerca de los riesgos para la Salud Pública debidos a la presencia de clorato en los alimentos.](#)

* La dosis aguda de referencia para una sustancia, ARfD, es la cantidad mínima de dicha sustancia que debe ingerirse en una sola comida para que esta ingestión pueda resultar en intoxicación aguda. Viene expresada en miligramos de sustancia ingerida por cada kilogramo de masa corporal del consumidor (mg / kg BW)



8. ANEXO I: RESULTADOS ANALÍTICOS (CNA + Laboratorio Agroambiental de Zaragoza).

Nº de muestra	Denominación de la muestra	Parámetro	Resultados/Método	Confirmación/Método
181324	Acelga ultracongeladas	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181325	Brócoli ultracongelado	Clorato	0.11 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181326	Hojas de espinacas ultracongeladas	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181327	Ensalada 4 estaciones	Clorato	0.07 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181328	Ensalada 4 estaciones	Clorato	0.51 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181329	Espinacas en hojas	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181330	Berro fresco	Clorato	<L.D Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181331	Papa pelada y troceada	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181332	Espinacas	Clorato	0.24 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181333	Hojas de espinacas	Clorato	0.10 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181365	Ensalada troceada mezcla de brotes maxi	Clorato	0.56 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)



181366	Lechuga Iceberg	Clorato	0.09 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181367	Rúcula	Clorato	0.15 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181368	Floretas de brócoli verdura micro	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181369	Ensalada 4 estaciones	Clorato	0.12 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181370	Zanahoria rallada	Clorato	0.05 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181371	Canónigos	Clorato	0.17 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181372	Ensalada primavera	Clorato	0.3 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181373	Ensalada mezcla fresca	Clorato	0.24 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181374	Ensalada mezcla Gourmet	Clorato	0.28 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181480	Coliflor en floretes congelada	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181481	Brócoli congelada	Clorato	0.11 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181482	Lechuga iceberg	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181483	Espinacas troceadas	Clorato	0.08 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181484	Canónigos	Clorato	0.13 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181485	Ensalada 4 estaciones	Clorato	0.29 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)



181486	Espinacas troceadas	Clorato	< L.D Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181487	Lechuga iceberg	Clorato	0.17 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181564	Coliflor congelada (1)	Clorato	0.15 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181565	Brócoli congelado (1)	Clorato	0.09 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181526	Brócoli congelado	Clorato	0.13 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181527	Zanahoria ultracongelada	Clorato	0.24 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181528	Espinacas congeladas	Clorato	0.02 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181529	Brócoli congelado	Clorato	0.07 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181530	Brócoli ecológico ultracongelado	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181531	Espinacas cortadas congeladas	Clorato	0.06 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181532	Brócoli congelado	Clorato	0.03 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181538	Mezcla de brotes 4ª gama	Clorato	0.27 mg/kg/Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
181539	Lechuga iceberg	Clorato	< L.D Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)	Cromatografía de líquidos (LC-MS/MS)
559239-1	Kale (Brassica oleracea convar. Acephalea)	Clorato	0.029 mg/kg/HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC
559239-2	Ensalada preparada	Clorato	0.13 mg/kg/HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC



613775-1	Espinacas (<i>Spinacia oleracea</i>) congelada	Clorato	0.14 mg/kg/HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC
613775-2	Espinacas (<i>Spinacia oleracea</i>) congelada	Clorato	<L.D HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC
566726	Judías con vaina (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	Clorato	<L.D HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC
566727	Guisantes con vaina (<i>Pisum sativum</i>)	Clorato	<L.D HPLC-LC	Cromatografía líquida de alta eficacia HPLC-LC

NP: no procede