

Project 513.0000

Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten

Projectleider: W.A. Traag

Rapport 94.27

juli 1994

Ringtest bepaling prochloraz in champignonvoetjes met aanhangende dekaarde
Eerste fase

W.A. Traag en T. Zuidema

afdeling: Instrumentele Analyse

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-75400

Telefax 08370-17717

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur
auteur(s)
programmaleiders (2x)
public relations en secretariaat (2x)
bibliotheek (3x)
leesplanken

EXTERN:

Coöperatieve Nederlandse Champignonkwekersvereniging,

- dhr. J.A.E. Pijnenborg

- ir. M. van Dongen

- mw. ir. A.M.J. van den Steen

Proefstation voor de Champignoncultuur

- prof. dr. L.J.L.D. van Griensven

- dr. F.P. Geels

Schering-Aagrulon

- ir. A. Schirring

- ing. J. Scholtanus

TAUW infra consult bv; milieulaboratorium

- mw. ing. T. Postma

- drs. A.S.M.J. Doveren

Keuringsdienst van Waren Alkmaar

- ir. A. de Kok

- dhr. C. Vreeken

Keuringsdienst van Waren Zutphen

- dhr. S.J.M. Ottink

Keuringsdienst van Waren Amsterdam

- dr. H. van der Schee

- mw. M. de Kroon

TNO-Voeding

-dhr. J.M. van der Poll

-dhr. A. Kraai

Alcontrol Milieulaboratorium

-dhr. G. Franken

Laurense Milieulaboratorium

-dhr. J.Wilgers

RIVM

- dr. P. van Zoonen

- dr. B. Baumann

Dienst landbouwkundig onderzoek

Directie Milieu, Kwaliteit en Voeding

- mw. drs. C.G.M. Klitsie

Directie Wetenschap en Technologie

Directie Akker- en Tuinbouw

- ir. F.W.A. Vink

Directie Gewasbescherming

- dr. W. Huiskamp

ABSTRACT

Ringtest bepaling prochloraz in champignonvoetjes met aanhangende dekaarde
Eerste fase

Collaborative study of methods of analysis for the determination of prochloraz in mushroom stems adhering casing soil. Fase I. (in Dutch)

Report 94.27

July 1994

W.A. Traag en T. Zuidema

DLO-State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, NL-6700 AE Wageningen, The Netherlands

5 tables, 9 references, 6 annex

The Cooperative Dutch Mushroom Growers Association (CNC) has formed a task force of which the main responsibility is to develop and compare a reliable and comprehensive method for the determination of prochloraz a local systemic compound with fungitoxic activity. Beside CNC also the Mushroom Experimental Station, TAUW environmental laboratory, RIKILT-DLO and Schering- Aagrulon (manufacturer of prochloraz) were represented in this task force.

After the two analytical research institutes RIKILT-DLO and TAUW Infra consult had developed or improved their methods a comparison of these two methods was performed in two phases (1).

In cooperation with the Mushroom Experimental Station and RIKILT-DLO a collaborative study was organised. A limited number of mushroom stem samples with adhering casing soil had to be analysed by the participating laboratories.

Keywords: Collaborative study, Sporgon, prochloraz, residu, mushroom, casing soil

()

.

()

INHOUD	<u>blz</u>
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 METHODE EN MATERIAAL	8
2.1 Materiaal	8
2.2 Analysemethoden algemeen	9
2.2.1 Methode lab 101	10
2.2.2 Methode lab 102	10
2.2.3 Methode lab 103	10
2.2.4 Methode lab 104	10
2.2.5 Methode lab 105	11
2.2.6 Methode lab 106	11
2.2.7 Methode lab 107	11
2.2.8 Methode lab 108	12
3 RESULTATEN	12
4 STATISTISCHE VERWERKING	12
5 DISCUSSIE	15
6 CONCLUSIES	17
7 AANBEVELINGEN	17
LITERATUUR	18

SAMENVATTING

Door de Coöperatieve Nederlandse Champignonkwekersvereniging (CNC) werd een werkgroep geformeerd, die tot taak heeft betrouwbare methode(n) voor de bepaling van prochloraz, een chemisch gewasbeschermingsmiddel tegen pathogene schimmels, te ontwikkelen en te vergelijken.

Naast de CNC hebben het Proefstation voor de Champignoncultuur, TAUW Infra Consult, RIKILT-DLO en Schering Aagrunol (producent van prochloraz) zitting in deze werkgroep. Gelet op de wetgeving chemische afvalstoffen werd besloten om de aandacht te richten op de analyse van alleen prochloraz en niet de eventueel gevormde afbraakprodukten.

Nadat de twee onderzoeksinstituten, te weten RIKILT-DLO en TAUW Infra Consult, de methoden ontwikkeld cq verbeterd hadden, is het vergelijkend onderzoek in twee fasen uitgevoerd (1). In aansluiting op dit onderzoek is in samenwerking met het Proefstation en RIKILT-DLO een ringonderzoek georganiseerd waarin een aantal representatieve praktijkmonsters champignonvoetjes is onderzocht. Het proefstation heeft zorggedragen voor het bereiden van het te analyseren monstermateriaal d.w.z voor het opbrengen van het middel, het nemen van het ruwe monstermateriaal en dit vervolgens te drogen en te malen.

Door het RIVM zijn de monsters gehomogeniseerd, verpakt en voorzien van een code.

RIKILT-DLO heeft het analyse protocol geformuleerd, geïnteresseerde laboratoria benaderd en de resultaten verwerkt.

()

()

1 INLEIDING

De teelt van champignons kan belaagd worden door plagen, bacteriën, virusziekten en verschillende pathogene schimmels. Schimmels zijn in de champignonteelt moeilijk te bestrijden omdat champignons zelf schimmels zijn waardoor elke vorm van chemische bestrijding direct een nadelig effect heeft op de produktie. Sporen van pathogene schimmels kunnen op velerlei wijzen in een teeltcel terecht komen, onder andere door overdracht via champignonvliegen, muggen, plukpersoneel en via de lucht.

In het algemeen zijn preventieve hygiënische maatregelen zoals het afdichten van teeltcellen, het toepassen van filtersystemen, het verhitten van de teeltcellen na de teelt tot 70°C gedurende 12 uur, dekaarde ontsmetting, het dragen van schone kleding etc. voldoende om infecties te voorkomen.

Indien er in een teeltcel toch een schimmelinfectie is opgetreden dient verspreiding binnen het bedrijf voorkomen te worden door een chemische behandeling met Sporgon (actieve stof prochloraz 46%). Door de chemische bestrijding op het juiste tijdstip van de teelt uit te voeren wordt een optimale preventie bereikt. De gebruikte hoeveelheid aan Sporgon bedraagt ongeveer 3 g/m² opgelost in 0,3 tot 0,5 liter water. Dit komt overeen met 1,38 gram prochloraz per m².

Na het oogsten van de champignons blijft een restprodukt achter bestaande uit champignonvoetjes met aanhangende dekaarde. Ten gevolge van het gebruik van prochloraz zal het restprodukt dan ook residuen bevatten van prochloraz en afhankelijk van het gehalte dient het produkt als "chemisch" afval of als "schoon" afval te worden beschouwd. Wanneer het gehalte aan prochloraz boven de normwaarde van 50 mg/kg op droge stof basis ligt dan dient het produkt te worden beschouwd als chemisch afval en dient het dus ook als zodanig verwerkt te worden.

Om deze problematiek nader te onderzoeken heeft de CNC een werkgroep geformeerd waarin naast CNC het Proefstation, TAUW, RIKILT-DLO en Schering Aagrunol (producent van prochloraz) zitting hebben. Het doel van deze werkgroep is na te gaan wat de oorzaak is van de verschillen in de analyse-resultaten en, indien de verschillen worden veroorzaakt door de gehanteerde methoden, te komen tot eenduidige betrouwbare methoden. Gelet op de wetgeving chemische afvalstoffen (2) is besloten om de aandacht te richten op de analyse van alleen prochloraz, en niet de eventueel gevormde afbraakprodukten.

Naar aanleiding van discrepanties in de analyseresultaten zijn in eerste instantie RIKILT-DLO en TAUW Infra Consult door de Coöperatieve Nederlandse Champignonkwekersvereniging

(CNC) benaderd om een aantal grootheden bij de toe te passen analytiek te onderzoeken. Vervolgens zijn een aantal laboratoria benaderd om te participeren in een ringtest.

2 MATERIAAL EN METHODE

2.1 Materiaal

Door het proefstation voor de champignoncultuur zijn monsters bereid voor het ringonderzoek naar het gehalte aan prochloraz met verschillende analyse methoden.

Op 17 kg dekaarde, overeenkomend met ongeveer 0,5 m² teeltoppervlak, is tweemaal de standaardhoeveelheid sporgon namelijk 6,0 gram opgebracht.

De opgebrachte 6 gram sporgon bevat 2,76 gram prochloraz is hoeveelheid voor 2 m² teeltoppervlak en dit is dus viermaal de standaardhoeveelheid prochloraz per eenheid dekaarde.

Na drogen bij 50°C tot naar schatting 90% bedroeg de overblijvende hoeveelheid dekaarde circa 5,5 kg resulterend in een hoeveelheid prochloraz van (2760:5.5) 502 mg/kg.

Naast dit behandelde materiaal is onbehandeld champignonvoetjesmateriaal, afkomstig van handgeoogste champignons op het Proefstation voor de Champignoncultuur eveneens gedroogd bij 50°C (code CVS).

Uit de hierboven beschreven materialen zijn de monsters voor de ringtest bereid.

Monster A:

Aan 275 gram gedroogd onbehandeld materiaal (CVS) is 25 gram gedroogde behandelde dekaarde toegevoegd. Theoretisch bevat dit monster, wanneer er geen afbraak plaats vindt, 42 mg prochloraz per kg droog materiaal.

Monster B:

Aan 225 gram gedroogd onbehandeld materiaal (CVS) is 75 gram gedroogde behandelde dekaarde toegevoegd. Theoretisch bevat dit monster, wanneer er geen afbraak plaats vindt, 126 mg prochloraz per kg droog materiaal.

Monster C:

Monster C bestaat uitsluitend uit onbehandeld materiaal. Het theoretische gehalte is derhalve 0 mg prochloraz per kg droog materiaal.

Van de aldus bereide monsters zijn door het RIVM na nogmaals homogeniseren submonsters gemaakt, verpakt en gecodeerd. Iedere deelnemer heeft van elk van de te onderzoeken drie submonsters ontvangen.

2.2 Analysemethoden algemeen

In de literatuur (3,4) zijn een aantal methoden beschreven voor de analyse van prochloraz en metabolieten in champignons. Het principe van deze methoden berust op een hydrolyse van prochloraz en eventuele metabolieten tot trichloorfenol. Na een eventuele zuivering kan trichloorfenol op verschillende manieren gemeten worden, hetzij met gaschromatografie hetzij met vloeistofchromatografie.

Deze methoden sluiten aan op de residubeschikking (5) waarin een maximale residu limiet (MRL) wordt genoemd van 0,5 mg/kg aan prochloraz uitgedrukt als trichloorfenol.

Naast bovengenoemde benadering worden ook methoden beschreven (6,7,8) waarbij de uitgangsstof als zodanig wordt gemeten. Eveneens zijn hier weer twee meetmethoden beschikbaar, namelijk vloeistofchromatografie en gaschromatografie, waarbij het te bepalen prochloraz al dan niet gederivatiseerd wordt (9).

NB: Ten gevolge van het drogen bij 50°C gedurende 48 uur kan er een geringe afbraak van prochloraz hebben plaatsgevonden.

2.2.1 Methode lab 101

Na toevoeging van een ammoniumchloride oplossing aan het monster en herhaalde extractie van het monster met ethylacetaat in een Warring Blendor wordt het extract gefilterd en een aliquot gedroogd. Derivatisering wordt uitgevoerd met natriummethylaat waarna een aliquot geanalyseerd wordt met behulp van gaschromatografie met electron capture detectie of met een aan de gaschromatograaf gekoppelde massaspectrometer. In beide gevallen wordt gebruik gemaakt van een apolaire fused silica kolom (J&W DB-5-MS).

Berekening vindt plaats ten opzichte van de, aan het monster voor extractie toegevoegde, interne standaard PCB 138.

2.2.2 Methode lab 102

Na enkelvoudige extractie van het monster in een Warring Blendor met een mengsel van toluen en isopropanol wordt de organische fase uitgeschud met water. Van de overblijvende toluenfase wordt een aliquot rechtstreeks geïnjecteerd op een gaschromatograaf met een medium polaire fused silica kolom (Chrompack CP-SIL -19 CB) en voorzien van een electron capture detector.

Berekening vindt plaats ten opzichte van de, aan het monster voor extractie toegevoegde, interne standaard mirex.

2.2.3 Methode lab 103

Het te analyseren monster wordt geëxtraheerd met aceton. Een gedeelte van het aceton extract wordt verdund met water, zodat het percentage aceton tussen de 30 en 40 % ligt. Na filtratie wordt 200 μ l van het extract gemeten op een vloeistofchromatografisch systeem (HPLC) met een on-line zuiveringskolom (INERTSIL-ODS-2), gekoppeld aan een UV diode array detector (230 nm).

Berekening vindt plaats ten opzichte van een externe standaard.

2.2.4 Methode lab 104

Het te onderzoeken monster wordt na toevoeging van water tweemaal geëxtraheerd met ethylacetaat. Het verkregen extract wordt een factor twee geconcentreerd en aansluitend gemeten met een gaschromatograaf voorzien van electron capture detector. De meting wordt

in duplo uitgevoerd met behulp van zowel een apolaire kolom (HP ULTRA-2) en een medium polaire kolom (J&W DB-1701).

Berekening vindt plaats ten opzichte van een externe standaard.

2.2.5 Methode lab 105

Het monster wordt éénmaal geëxtraheerd met een mengsel van aceton en dichloormethaan. Na extractie wordt 50 ml van het monster geconcentreerd tot 1,0 ml. Een aliquot van het monster wordt gemeten met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie in "Selective Ion Mode".

De metingen zijn uitgevoerd op een apolaire kolom (J&W DB-5).

De berekening is uitgevoerd ten opzichte van een externe standaard.

2.2.6 Methode lab 106

Na toevoeging van water wordt het monster geëxtraheerd met behulp van een "Ultra-Turrax" met een mengsel van aceton/dichloormethaan/petroleum-ether. Een aliquot van 5 ml wordt drooggedampt en opgenomen in 1,0 ml iso-octaan/tolueen (v/v 9:1). Aansluitend wordt 0,8 μ l geïnjecteerd op een gaschromatograaf voorzien van een "Nitrogen/Phosphor Detector" (NPD). Gaschromatografische scheiding wordt uitgevoerd op een fused silica kolom (BP-5).

Berekening vindt plaats ten opzichte van een externe standaard.

2.2.7 Methode lab 107

Het monster wordt enkelvoudig geëxtraheerd met een mengsel van aceton/dichloormethaan en petroleumether. Van het totaal volume wordt 50 ml met behulp van een Kuderna Danisch geconcentreerd tot 5,0 ml. Het extract wordt geanalyseerd op een gaschromatograaf voorzien van twee kolommen (na injectie vindt splitsing plaats) en elke kolom is gekoppeld aan een "Electron Capture Detector". Vervolgens wordt het extract nogmaals gemeten op een identieke gaschromatograaf echter nu zijn de kolommen gekoppeld aan twee NP detectoren. Per monster worden dus vier resultaten verkregen. Berekening vindt plaats ten opzichte van een aantal interne standaarden.

2.2.8 Methode lab 108

Na toevoeging van water wordt het monster geëxtraheerd met een mengsel van aceton/dichloormethaan en petroleum-ether. Na centrifugeren wordt 3,0 ml extract ingedampt en vervolgens opgenomen in 3,0 ml iso-octaan/tolueen. Het extract wordt geanalyseerd op een gaschromatograaf voorzien van een "Electron Capture Detector". De gaschromatografische scheiding wordt uitgevoerd op een medium polaire fused silica kolom (J&W DB-1701).

Berekening vindt plaats ten opzichte van een externe standaard welke is opgenomen in matrix.

3 RESULTATEN

In tabel 1 zijn de resultaten van het onderzoek gegeven in mg/kg op produktbasis, zoals deze door de deelnemers werden gerapporteerd uiteraard nadat de nummering met behulp van de door het RIVM vermelde code was aangepast. Voor wat betreft laboratorium code 108 kon aan de hand van de ingezonden data en formulieren niet exact nagegaan worden of de berekening correct was uitgevoerd. Helaas kan door afwezigheid van het met het onderzoek belaste personeel er geen verificatie plaatsvinden.

In tabel 2 zijn de percentages drogestof vermeld. Door laboratorium 107 en 108 is deze drogestof bepaling niet uitgevoerd. Voor de omrekening van het gehalte van produkt naar het gehalte op drogestof basis (tabel 3) is dan ook het gemiddelde percentage droge stof gehanteerd.

In tabel 4 zijn de concentraties van de meegestuurde standaarden, zoals door de deelnemende laboratoria gemeten, vermeld. Aangezien het organiserende laboratorium RIKILT-DLO (code 101) de standaarden heeft opgelost is geen data voor lab 101 in tabel 4 vermeld.

De theoretische waarden van de mee gestuurde standaarden bedragen respectievelijk 0,6 en 2,0 ng/ μ l.

4 STATISTISCHE VERWERKING

Gezien de discrepanties in de ingezonden resultaten is besloten om in deze eerste fase een beperkte statistische evaluatie uit te voeren. Uit de resultaten zoals vermeld in tabel 3 kan direct geconcludeerd worden dat verwerking van alle resultaten niet erg zinvol is.

In eerste instantie is dan ook nagegaan welke data voor een beperkte evaluatie in aanmerking

komen. Aangezien de resultaten van laboratorium 108 niet geverifieerd konden worden, zijn deze voorlopig buiten beschouwing gelaten. De data van laboratoria 102; 103; 105 zijn eveneens buiten beschouwing gelaten daar deze extreem afwijken van de maximale theoretische waarde.

De overige resultaten van laboratorium 101; 104; 106 en 107 zijn verwerkt volgens NEN/ISO 5725.

Bijlage 1 geeft de resultaten voor monster A te zien en in bijlage 2 voor monster B.

Eerst is per laboratorium het gemiddelde gehalte en de standaarddeviatie berekend vervolgens zijn de gehalten getoetst met de Cochran test en vervolgens met de Dixon test

De mate van spreiding in de meetresultaten van de laboratoria per level wordt getoetst op een 95%-betrouwbaarheidsinterval. De Cochran test is een eenzijdige toets, die alleen de hoogste standaard deviatie in één level toetst op het al dan niet zijn van een outlier (uitbijter). Het testcriterium wordt berekend m.b.v. de volgende formule:

$$C = \frac{w^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad \text{voor } n=2$$

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad \text{voor } n \geq 3$$

Hierin is:

C = testcriterium

w = range (bij twee metingen)

s = standaard deviatie (bij meer dan twee metingen)

n = aantal metingen

p = aantal laboratoria

Om te bepalen of de verdachte standaard deviatie een outlier dan wel straggler (bijna uitbijter) is, wordt het testcriterium getoetst aan de hand van kritische waarden (-5%- en 1 %-kritische waarde)

De volgende regels gelden.

$C < 5\%$ kritische waarde: item goedgekeurd

5% kritische waarde $> C > 1\%$ kritisch waarde: straggler, aangegeven met *

$C > 1\%$ kritische waarde: outlier, aangegeven met **

Wanneer de hoogste standaarddeviatie geclassificeerd is als een outlier, dan kan de waarde verwijderd worden en kan de Cochran test opnieuw uitgevoerd worden op de overgebleven waarden. Dit proces kan herhaald worden, maar het kan leiden tot overvloedig veel verwerpingen, daar niet altijd voldaan wordt aan de onderliggende aanname van een normaal verdeling. De data moet dan ook zorgvuldig bekeken worden om te beslissen welke outliers verworpen en welke behouden moeten worden. Aan de andere kant, wanneer in elk level blijkt dat bij een bepaald laboratorium de spreiding te hoog is, kan dit aanleiding geven tot het in zijn geheel verwijderen van de data van dit laboratorium, omdat dan de within-laboratorium variantie te groot is.

Vervolgens wordt de Dixon test uitgevoerd. Het doel van de Dixon test is om per level de gemiddelde waarden te testen op uitbijters. De Dixon test is een tweezijdige toets, d.w.z. dat er gekeken wordt of de laagste dan wel de hoogste waarde een uitbijter is; ook hier wordt er weer getoetst op een 95%-betrouwbaarheidsinterval. Voor het uitvoeren van de Dixon test moet de data uit één level uit tabel C op rij worden gezet in toenemende orde van grootte: $z(h) = 1, 2, \dots, H$. Vervolgens moet m.b.v. de volgende formules het testcriterium bepaald worden. Voor $H = 3$ tot 7 moet Q_{10} voor $H = 8$ tot 12 moet Q_{11} en voor $H = 13$ en meer moet Q_{22} bepaald worden:

$$Q_{10} = \text{de hoogste waarde van deze twee formules: a) } \frac{z(2) - z(1)}{z(H) - z(1)} \quad \text{b) } \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(1)}$$

$$Q_{11} = \text{de hoogste waarde van deze twee formules: a) } \frac{z(2) - z(1)}{z(H-1) - z(1)} \quad \text{b) } \frac{z(H) - z(H-1)}{z(H) - z(2)}$$

$$Q_{22} = \text{de hoogste waarde van deze twee formules: a) } \frac{z(3) - z(1)}{z(H-2) - z(1)} \text{ b) } \frac{z(H) - z(H-2)}{z(H) - z(3)}$$

De testcriteria worden net als bij de Cochran test getoetst aan de hand van kritische waarden 5% en 1% kritische waarden.

De volgende regels gelden:

$Q < 5\%$ kritische waarde: item goedgekeurd

5% kritische waarde $> Q > 1\%$ kritische waarde: straggler, aangeven met *

$Q > 1\%$ kritische waarde: outlier, aangeven met **

Wanneer beide testen zijn uitgevoerd en alle outliers en stragglers gemerkt zijn kan er een afweging gemaakt worden welke data verwijderd en welke behouden zal worden, hierbij rekening houdend met eventuele opmerkingen die door de laboratoria vermeld zijn. Bij verwijdering van resultaten kunnen de testen opnieuw uitgevoerd worden.

De resultaten voor monster A zijn vermeld in bijlage 1 en voor monster B in bijlage 2

5 DISCUSSIE

De resultaten van het uitgevoerde onderzoek zijn uitvoerig besproken met de betrokken laboratoria. Uit deze bespreking en uit de ingestuurde data kwamen een aantal discussiepunten naar voren:

Er zijn grote verschillen in de gebruikte detectiemethoden door de deelnemende laboratoria. Eén van de deelnemende laboratoria gebruikt een vloeistofchromatografische methode. De overige laboratoria gebruiken gaschromatografische methoden met verschillende detectoren zowel ECD, NPD als massaspectrometrische detectie wordt gebruikt. Het is uiteraard van belang dat met name bij overschrijdingen de identiteit van prochloraz zeker gesteld wordt. Een massaspectrometrische analyse wordt in dat geval dan ook aanbevolen

Er worden nogal wat verschillende extractieprocedures gebruikt. Opvallend is dat bij de laboratoria welke lage gehalten vonden in de monsters, geen bevochtiging van de monsters heeft plaatsgevonden. Ervaring leert dat gedroogd materiaal altijd bevochtigd moet worden voor extractie.

De meest gebruikte extractievloeistoffen zijn ethylacetaat en een mengsel van aceton, dichloor methaan en petroleumether. Door het RIKILT zal nog een vergelijkend onderzoek uitgevoerd worden naar de verschillende extractiemiddelen.

Mogelijke oorzaken van de te hoge of de te lage gehalten zijn:

Monstername/monstervoorbewerking. De beste aanpak lijkt bemonstering bij de champignonkwekers. De champignonbedden moeten namelijk volstrekt homogeen zijn voor een goede oogst, waardoor het nemen van representatieve monsters mogelijk moet zijn.

Verhoogde gehalten zou veroorzaakt kunnen worden door samenvallende pieken (te controleren door gebruik te maken van verschillende kolommen of een massaspectrometer). Matrixeffecten (de respons van prochloraz in matrix op een ECD blijkt groter dan prochloraz zonder matrix, dit is niet geconstateerd bij gebruik van een MS (vervolgonderzoek noodzakelijk))

De door de deelnemende laboratoria geanalyseerde standaarden (berekend ten opzichte van de eigen standaard) leverde afwijkende resultaten op. Hierdoor zal het onderzoek in praktijkmonsters per definitie verkeerde resultaten opleveren.

Standaardisering van de methode is blijkens de gerapporteerde resultaten noodzakelijk!

Het is van belang, voor een juiste interpretatie van het uitgevoerde onderzoek, om de variatie in het analyseresultaat te rapporteren.

Het is noodzakelijk dat bemonstering op zodanige wijze gebeurt, dat het monster representatief is voor de gehele partij. Ook is de voorbehandeling van het te onderzoeken monster van groot belang. Na ontvangst dient het monster gedroogd en gemalen te worden en vervolgens met een bekende hoeveelheid water bevochtigd te worden.

Het is wenselijk om een borgingsprogramma op te zetten teneinde zekerheid te hebben over de gerapporteerde resultaten. Het doel is het uitsluiten van interpretaties op basis van foutieve analyseresultaten. RIKILT-DLO zal dit borgingsprogramma opzetten.

6 CONCLUSIES

- De resultaten van de deelnemende laboratoria wijken onderling sterk af (factor 10 tot 20).
- Het resultaat van laboratorium 108 kon niet geverifieerd worden en is derhalve voorlopig buiten beschouwing gelaten.
- De resultaten van laboratorium 102; 103 en 105 zijn voor zowel monster A als B bijzonder laag en zijn voorshands verworpen.
- De resultaten van laboratoria 101; 104; 106 en 107 komen redelijk overeen met de maximale theoretische waarde. Echter de onderlinge waarden wijken onderling behoorlijk af.
- De recovery van prochloraz, toegevoegd aan chemicaliën is over het algemeen, met uitzondering van lab 108, redelijk tot goed.
- De door de deelnemende laboratoria gerapporteerde gehalten van de meegestuurde standaard oplossingen wijken nogal sterk af van de door RIKILT-DLO berekende concentraties.

7 AANBEVELINGEN

- Gezien de resultaten is aanvullend onderzoek zonder meer noodzakelijk waarbij er naar gestreefd dient te worden om het aantal deelnemende laboratoria uit te breiden.
- Het verdient aanbeveling om te komen tot zoveel mogelijk gestandaardiseerde methoden. Bij het vervolgonderzoek is een gedifferentieerde aanpak wenselijk. In eerste instantie zouden door één laboratoria bereide extracten met de verschillende technieken gemeten kunnen worden dit om fouten in de feitelijke meting uit te sluiten. Vervolgens zou een optimale extractiemethoden getoetst kunnen worden.
- Alhoewel de recovery uit chemicaliën in het algemeen correct is, kan de vraag gesteld worden wat het effect van de matrix op de recovery is.

- Aangezien sommige laboratoria een verandering van de respons voor standaard rapporteerden wanneer deze toegevoegd wordt aan de matrix, is onderzoek naar deze vermeende matrixeffecten van belang.
- Voor een juiste kwantificering bij de massaspectrometrische analyse is het beschikbaar zijn van gelabeld prochloraz noodzakelijk.

LITERATUUR

1. W.A. Traag en T. Zuidema.
Het vergelijken van twee analysemethoden voor de bepaling van prochloraz in champignonvoetjes met aanhangende dekaarde, RIKILT-DLO rapport 93.20;
2. Wet Chemische Afvalstoffen: Wetgeving inzake afvalstoffen.
Kon.Vermande b.v.
3. Manley, J.D., Snowdon, P.J.,
Method R 62, 2nd edition, FBC (1982) (vertrouwelijk)
4. Ministerie van W.V.C. Analytical methods for residues of pesticides
5^e edition 1988, part 3, p. 115
5. Bestrijdingsmiddelenwet, residubeschikking uitvoeringsvoorschriften (2-4)
aanvulling nr 41, codenr b 34, juli 1992, p. 65
6. Lafuente, M.T., Tadeo, J.L.,
Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1985, vol 22, p. 99-108
7. Maclaine Pont, M.A., Vogelezang Klara, H.P., Siegmann Knoester, C.
Med. Fac. Landbouw. Rijksuniv. Gent, 45/4, 1980
8. Lafuente, M.T., Tadeo, J.L.,
Fresenius Z. Anal. Chem., 1987, vol 328, p. 105-107
9. Peatmann, M.H., Snowdon, P.I.,
W72 Resid 87/71 Schering, 1988

Tabel 1: Gehalte aan prochloraz in mg/kg op produktbasis

Lab	101	102	103	104*1)	105	106	107	108
Monster								
A1	35,00	4,20	6,60	26,00	3,70	30,50	23,80	47,70
A2	30,80	3,85	7,40	24,00	1,50	35,90	19,20	51,50
A3	26,50	3,85	4,40	23,00	1,30	26,30	14,30	57,30
B1	86,30	10,02	18,00	67,00	5,00	94,00	76,10	150,40
B2	89,30	10,71	18,00	68,00	11,00	102,60	77,40	149,90
B3	76,40	8,76	14,00	58,00	4,50	95,00	75,40	185,40
C1	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,33	<1,0	<0,10	<0,50
C2	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,26	<1,0	<0,10	<0,50
C3	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,22	<1,0	<0,10	<0,50

Tabel 2: Droge stof gehalte (%)

Lab	101	102	103	104	105	106	107	108	gem
Monster									
A1	94,90	95,15	94,10	94,20	94,20	97,00	n.b.	n.b.	94,93
A2	95,10	95,75	93,60	94,20	94,70	97,00	n.b.	n.b.	95,06
A3	93,80	93,85	93,20	93,30	94,10	98,00	n.b.	n.b.	94,39
B1	95,70	96,00	94,50	95,10	95,10	97,00	n.b.	n.b.	95,57
B2	96,20	96,20	94,70	94,80	95,40	98,00	n.b.	n.b.	95,88
B3	96,00	96,95	95,60	96,30	94,80	98,00	n.b.	n.b.	96,28
C1	94,80	94,97	93,90	93,90	94,20	n.b.	n.b.	n.b.	94,35
C2	95,80	96,35	95,10	95,60	95,70	n.b.	n.b.	n.b.	95,71
C3	95,80	96,00	94,40	95,40	95,90	n.b.	n.b.	n.b.	95,50

Tabel 3: Gehalte aan prochloraz in mg/kg op droge stof basis

Lab	101	102	103	104	105	106	107	108
Monster								
A1	36,88	4,41	7,01	27,60	3,93	31,44	25,07	50,25
A2	32,39	4,02	7,91	25,48	1,58	37,01	20,20	54,18
A3	28,25	4,10	4,72	24,65	1,38	26,84	15,15	60,70
B1	90,18	10,44	19,05	70,45	5,26	96,91	79,63	157,38
B2	92,83	11,13	19,01	71,73	11,53	104,69	80,72	156,34
B3	79,58	9,04	14,64	60,23	4,75	96,94	78,32	192,57
C1	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,35	<1,0	<0,10	<0,50
C2	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,27	<1,0	<0,10	<0,50
C3	<1,00	<0,10	<1,00	<0,50	0,23	<1,0	<0,10	<0,50

n.b.: niet bepaald

*1) Gehalte niet gecorrigeerd voor de recovery

Tabel 4: Resultaten van de onderzochte standaarden in ng/ μ l

Lab	101	102	103	104	105	106	107	108
Monster								
standaard 1	n.b.	0,53	0,60	0,73	0,34	0,46	0,62	1,65
standaard 2	n.b.	1,89	1,80	1,90	1,40	1,45	2,00	6,02

Tabel 5: Recovery van prochloraz in chemicaliën op in procenten

Lab	101	102	103	104*2)	105	106	107	108
Monster								
bl 3	98	95	99	84	64	121	128	212
bl 4	94	97	99	93	64	129	94	279

*2) Recovery van prochloraz in matrix

BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

```
*****  
*  
*           NEN/ISO 5725 (1986)           *  
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment   *  
*  
***** v. 2.09 1992-01-10 ***
```

RIKILT

experiment: RINGTEST PROCHLORAZ
sample : A
 B
 C

date: 94/07/01
file: data3

Level: 1

Labnr	Results			Mean	St Dev	N
1	36.88	32.39	28.25	32.507	4.316	3
2	27.60	25.48	24.65	25.910	1.521	3
3	31.44	37.01	26.84	31.763	5.093	3
4	25.07	20.20	15.15	20.140	4.960	3

* : deleted value/lab

VERVOLG BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

```
*****
*
*                               NEN/ISO 5725 (1986)
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment
*
*                               ***** v. 2.09 1992-01-10 *****
```

RIKILT

```
experiment: RINGTEST PROCHLORAZ           date: 94/07/01
sample    : A                             file: data3
           B
           C
```

Results of repeatability / reproducibility calculations Level: 1

MEAN of the results of 4 labs: 27.580

REPEATABILITY	11.837	REPRODUCIBILITY	18.829		
SD rep.	4.227	SD repr.	6.724	SD betw. labs.	5.230
CV rep.	15.328%	CV repr.	24.382%	CV betw. labs.	18.961%

Tests:	Tab. values:	5%	1%	Test value	Lab nr	Remarks
cochran	:	0.768	0.864	0.363	3	No outl.
dixon	:	0.829	0.926	0.467	4	No outl.
	:			0.060	1	No outl.

VERVOLG BIJLAGE 1: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER A

```
*****
*
*           NEN/ISO 5725 (1986)           *
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment   *
*
***** v. 2.09 1992-01-10 ***
```

RIKILT

experiment: RINGTEST PROCHLORAZ
sample : A
B
C

date: 94/07/01
file: data3

Results of repeatability / reproducibility calculations Level: 1

MEAN of the results of 4 labs: 27.580

REPEATABILITY	11.837	REPRODUCABILITY	18.829		
SD rep.	4.227	SD repr.	6.724	SD betw. labs.	5.230
CV rep.	15.328%	CV repr.	24.382%	CV betw. labs.	18.961%

Tests:	Tab. values:	5%	1%	Test value	Lab nr	Remarks
cochran :	0.768	0.864	0.363		3	No outl.
double grubbstest:					2	No outl.
:					4	No outl.

BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

```
*****
*
*                               NEN/ISO 5725 (1986)
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment
*
***** v. 2.09 1992-01-10 ***
```

RIKILT

```
experiment: RINGTEST PROCHLORAZ
sample      : A
             B
             C
```

```
date: 94/07/01
file: data3
```

Level: 2

Labnr	Results			Mean	St Dev	N
1	90.18	92.83	79.58	87.530	7.011	3
2	70.45	71.73	60.23	67.470	6.303	3
3	96.91	104.69	96.94	99.513	4.483	3
4	79.63	80.72	78.32	79.557	1.202	3

* : deleted value/lab

VERVOLG BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

```
*****
*
*                               NEN/ISO 5725 (1986)
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment
*
*                               v. 2.09 1992-01-10 ***
```

RIKILT

```
experiment: RINGTEST PROCHLORAZ
sample      : A
             B
             C
```

```
date: 94/07/01
file: data3
```

Results of repeatability / reproducibility calculations Level: 2

MEAN of the results of 4 labs: 83.517

REPEATABILITY	14.712	REPRODUCABILITY	39.611		
SD rep.	5.254	SD repr.	14.147	SD betw. labs.	13.135
CV rep.	6.291%	CV repr.	16.939%	CV betw. labs.	15.727%

Tests:	:	Tab. values:	5%	1%	Test value	Lab nr	Remarks
cochran	:	0.768	0.864	0.445	1	No outl.	
dixon	:	0.829	0.926	0.377	2	No outl.	
	:			0.374	3	No outl.	

VERVOLG BIJLAGE 2: STATISTISCHE VERWERKING MONSTER B

```
*****
*
*                               NEN/ISO 5725 (1986)
*   Interlaboratory Analysis - Uniform Level Experiment
*
***** v. 2.09 1992-01-10 ***
```

RIKILT

```
experiment: RINGTEST PROCHLORAZ      date: 94/07/01
sample   : A                          file: data3
          B
          C
```

Results of repeatability / reproducibility calculations Level: 2

MEAN of the results of 4 labs: 83.517

REPEATABILITY	14.712	REPRODUCABILITY	39.611		
SD rep.	5.254	SD repr.	14.147	SD betw. labs.	13.135
CV rep.	6.291%	CV repr.	16.939%	CV betw. labs.	15.727%

Tests:	Tab. values:	5%	1%	Test value	Lab nr	Remarks
cochran :	0.768	0.864	0.445	1	No outl.	
double grubbstest:				3	No outl.	
:				2	No outl.	

