

Facing analytical quality.

proof  acs

Pestizidanalytik auf dem Prüfstand

Erfahrungen aus aktuellen Ringversuchen

Dr. Birgit Schindler



Zur Person

- Chemikerin und Fachtoxikologin DGPT
- Analytik und Toxikologie
- Promotion:
Analytische Chemie & Arbeitsmedizinische Toxikologie
Phosphororganische Flammenschutzmittel im Menschen
- DFG AG Analytische Chemie - Analysen in biologischem Material
- Stellv. Laborleiterin am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV
- Qualitätssicherung und europaweite Ringversuche im EU-Projekt COPHES
- Geschäftsführerin und Mitinhaberin von PROOF-ACS GmbH

PROOF-ACS GmbH

Gegründet 2013 - eine Tochter der Lach & Bruns Partnerschaft

Komplexe Matrices, herausfordernde Parameter, neue Wirkstoffe

Kooperation mit hoch-spezialisierten Partnern

u.a. nicht-homogenisierte Proben, verdeckte Labortests

Transparenz: dotierte Gehalte, Homogenitäts- und Stabilitätsdaten

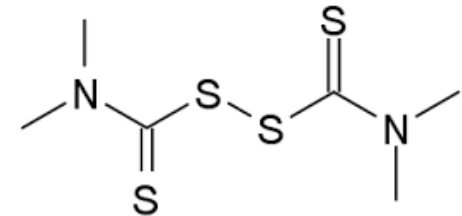
Pestizidanalytik auf dem Prüfstand

- Besonders herausfordernde Analyten/Matrices
- Auswertekriterien bei Ringversuchen
- Aktuelle Parameter – Einzelmethode
- Kompetenztest vs. verdeckter Labortest

Dithiocarbamate

Eine Herausforderung für Labor und RV-Anbieter

- Fungizide
- Vertreter:
Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Propineb, Thiram, Zinebun, Ziram
- Instabil
- Indirekte Bestimmung über den CS₂-Gehalt nach saurer Hydrolyse (SnCl₂/HCl)
- In Ringversuchen: Wiederfindung des dotierten Gehalts üblicherweise 20-30 %.



Dithiocarbamate

Ringversuchs-Design und Herstellung



Dotiertes Material
(Thiram)
Homogenat



Gewachsene Rückstände
(Thiram, Ziram)
Homogenat

Während der Herstellung mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Dithiocarbamate Testmaterial

Material	Dotierter Gehalt [mg/kg]	MW Homogenität [mg/kg]	WF des dotierten Gehalts zu Testbeginn [%]	MW Stabilität [mg/kg]	WF nach Testende vgl. mit Homogenität (%)	WF des dotierten Gehalts nach Testende (%)
Erdbeere	0.40	0.38	95	0.33	87	83
Birne	-	0.95	-	0.95	100	-



Im dotierten Material wurden 95 % des dotierten Gehalts wiedergefunden.



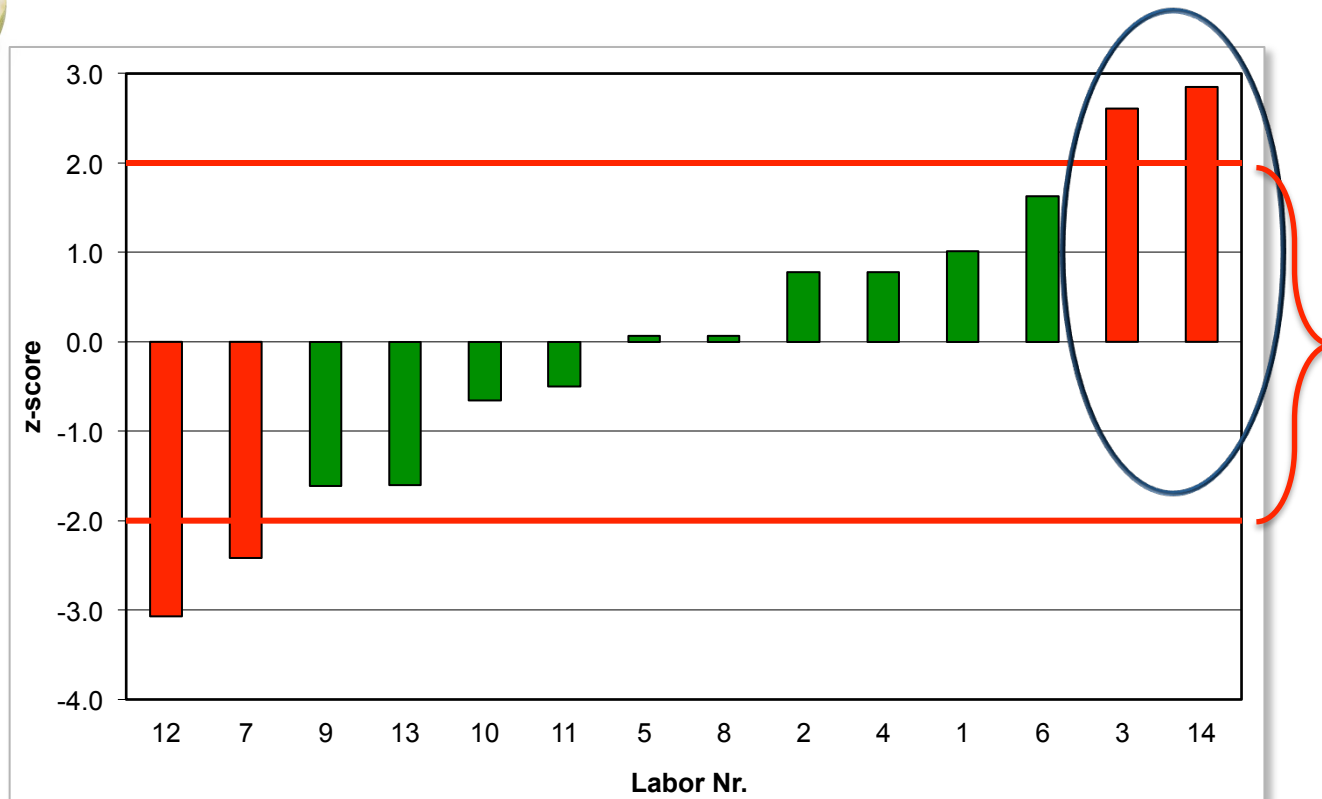
Erstmals ist eine Auswertung nach Richtigkeit möglich!



Dithiocarbamate

Vergleichbarkeit – Birne (gewachsen)

Robuster
Mittelwert:
0.95 mg/kg



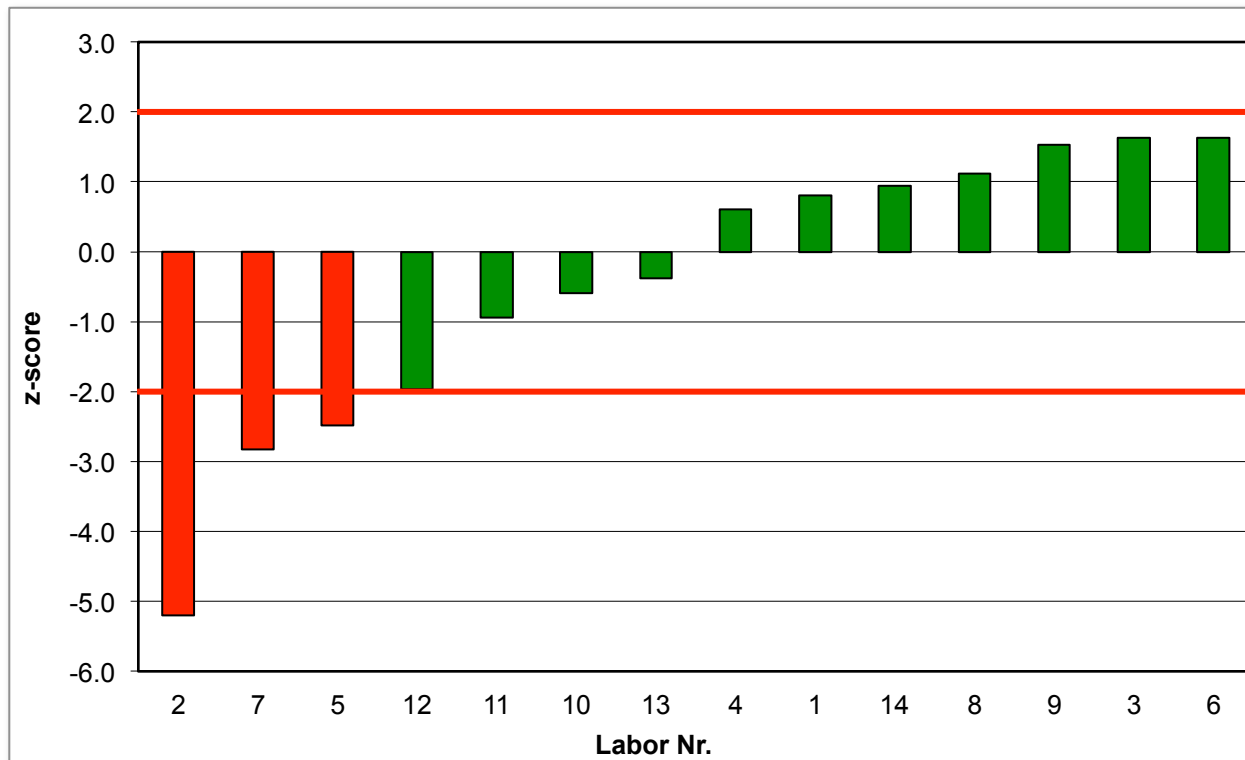
z-score von
> 70 % der
Teilnehmer
< |2|

aus: P1510-MRT, Juli 2015



Dithiocarbamate

Vergleichbarkeit – Erdbeere (dotiert)



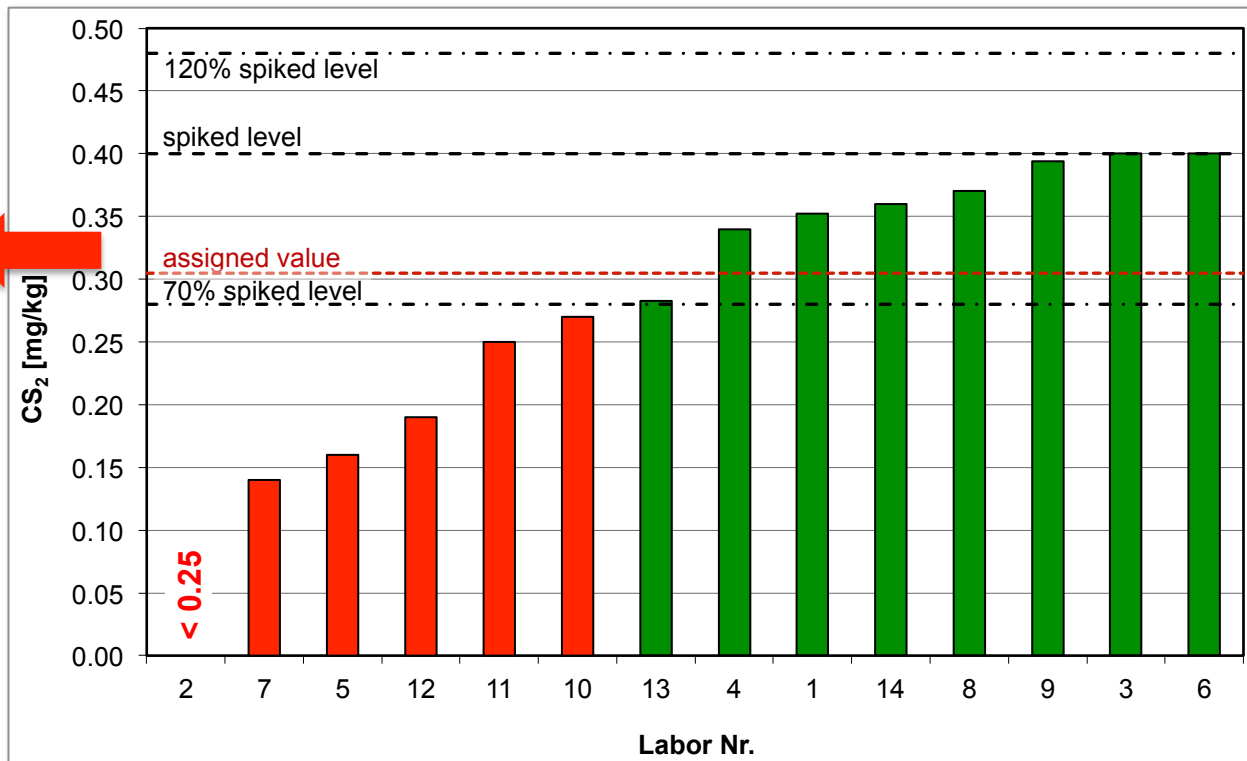
z-score von
85 % der
Teilnehmer
 $\leq |2|$

aus: P1510-MRT, Juli 2015



Dithiocarbamate

Richtigkeit – Erdbeere (dotiert)



57 % der Teilnehmer > 70 % WF des dotierten Gehalts

Robuster Mittelwert: 0.31 mg/kg

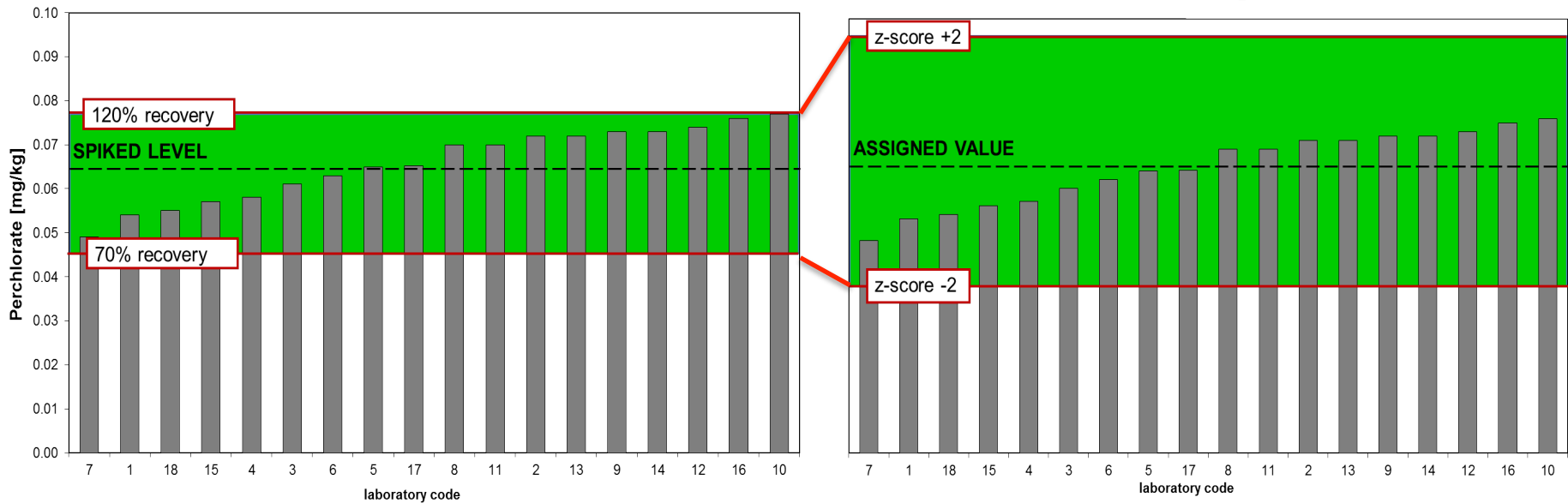
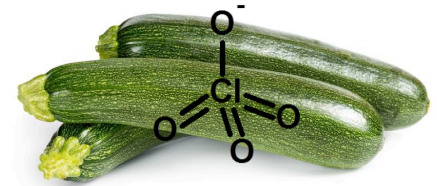


76 % des dotierten Gehalts!

aus: P1510-MRT, Juli 2015

Bewertungskriterien in Ringversuchen

Vergleichbarkeit vs. Richtigkeit



aus: P1410-RT, Februar 2014

Herausfordernde Matrices: Rosmarin

Ringversuch - Pestizid-Multimethode

Homogenat von frischem Rosmarin

Dotiert mit 9 Pestiziden:

- Difenoconazol
- Fludioxonil
- Imidacloprid
- Indoxacarb
- Linuron
- Mandipropamid
- Metalaxyl
- Pendimethalin
- Propyzamid



Pestizide in frischem Rosmarin

Ringversuch - Ergebnisse

- 1 falsch positives Ergebnis
- 1 bzw. 2 falsch negative Ergebnisse bei drei Teilnehmern

Pestizid	Dotierter Gehalt [µg/kg]	Robuster Mittelwert [µg/kg]	AV in % spiked level	Erfolgsquote (Vergleichbarkeit)	Erfolgsquote (Richtigkeit)
Difenoconazol	260	239	92	89 %	89 %
Fludioxonil	46	37.8	82	78 %	89 %
Imidacloprid	140	152	109	100 %	78 %
Indoxacarb	75	87.1	116	100 %	50 %
Linuron	36	29.2	81	67 %	67 %
Mandipropamid	120	114	95	100 %	88 %
Metalaxyl	57	62.3	109	100 %	78 %
Pendimethalin	35	29.3	84	88 %	75 %
Propyzamid	42	38.6	92	100 %	86 %

aus P1511-RT, Juli 2015

Aktuelle Parameter

Pestizid-Einzelmethoden

NIKOTIN

CHLORAT

PERCHLORAT

PHOSPHONSÄURE

MEPIQUAT

QAVs

ETHEPHON

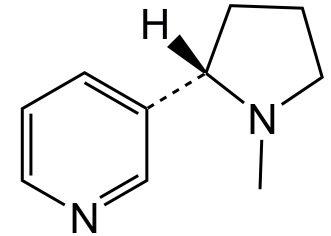
DIQUAT

PARAQUAT

CHLORMEQUAT

GLYPHOSAT

Exkurs: Nikotin



RASFF - Food and Feed Safety Alerts



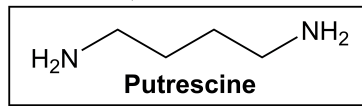
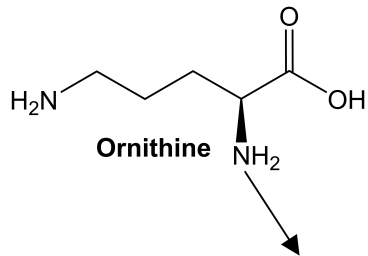
23.01.2013

1,2 ppm Nikotin in frischen Champignons (BE)

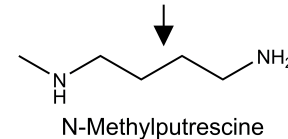
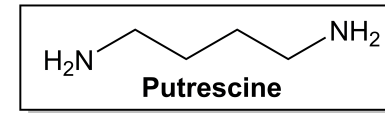
Nikotin – endogene Bildung in Pilzen?

Putrescin-Werte abhängig von:

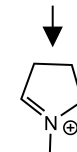
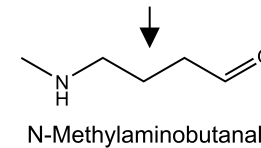
- Oberfläche
- Temperatur (20°C)
- Zustand (Verderb)



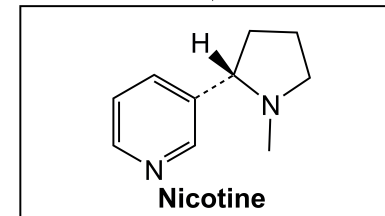
(Kalac and Krizek 1997)



Tabak,
Kartoffeln



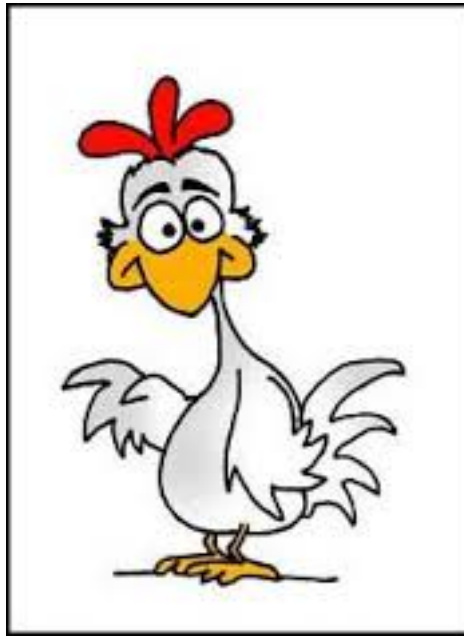
Pilze



B.K. Schindler, S. Bruns, G. Lach
**Biogenic amines – A possible source for
nicotine in mushrooms?**

Food Chemistry (2015) 171, 379–381

Nikotin – endogene Bildung in Pilzen?



Pestizid-Einzelmethoden

Ergebnisse aktueller Ringversuche

Parameter	Anzahl Matrices	Konz-Bereich [µg/kg]	AV in % spiked level (mittel)	Erfolgsquote (Vergleichbarkeit)	Erfolgsquote (Richtigkeit)
Chlorat	3	57-230	99	92	81
Ethephon	4	22-1100	94	92	89
Perchlorat	4	35-450	102	100	92
Phosphonsäure	4	180-2300	103	96	85
QAV	4	14-580	99	90	86
Mepiquat	1	35	109	94	78
Chlormequat	1	45	100	100	78
Cyromazin	1	72	94	92	77

Vergleich Einzel- /Multimethode

Einzelmethoden

(z.B. QuPPE)

- Begrenzter Umfang an Wirkstoffen.
- Wahl der Extraktion/Trennsäule u.a. speziell zugeschnitten auf die Analyten.
- Höhere Präzision zu erwarten.

Multimethoden

(z.B. QuEChERS)

- Großer Wirkstoffumfang (ca. 600 Pestizide).
- Extraktion und Analysenparameter sind ein Kompromiss und nicht ideal auf den einzelnen Wirkstoff zugeschnitten.
- Geringere Präzision zu erwarten.

Erweiterte Messunsicherheit

Definition

„Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnten.“

(BAM Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen)

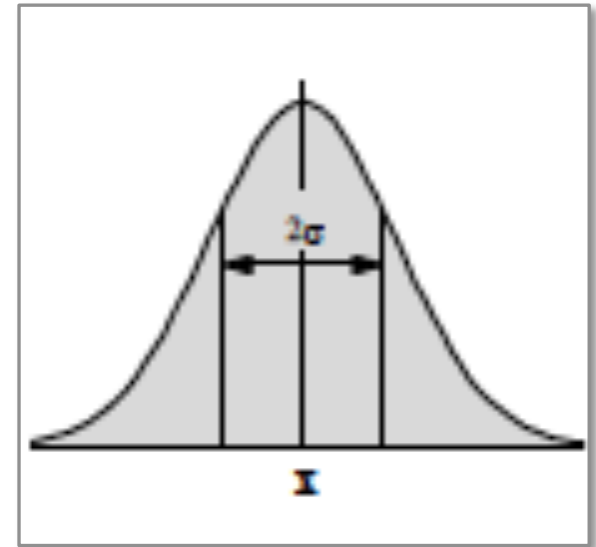


Abbildung aus: Eurachem, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

Erweiterte Messunsicherheit

Pestizid-Multimethode

SANCO/12571/2013:

Erweiterte Messunsicherheit beträgt 50 %

= 25 % (mittl. rel. Standardabweichung in EU-PTs) x 2



Sichere Überschreitung von Grenzwerten



Pestizid-Multimethoden



Matrices: Lebens- und Futtermittel



Anwendbar auf Einzelmethoden?

Erweiterte Messunsicherheit bei Einzelmethoden (Beispiel Perchlorat)

Matrix	Anzahl Datenpunkte	Dotierter Gehalt [µg/kg]	Robuster Mittelwert (AV) [µg/kg]	Robuste Vergleichsstandardabweichung		Erweiterte Messunsicherheit [%]
				[µg/kg]	% des AV	
Tomate	12	450	427	28.6	7 %	14 %
Basilikum	18	400	483	67.3	14 %	28 %
Wassermelone	12	35	31.7	4.15	13 %	26 %
Zucchini	18	65	66.1	8.98	14 %	28 %



x 2

Erweiterte Messunsicherheit

Zusammenfassung für Einzelmethoden

Parameter	Anzahl Datenpunkte	Erweiterte Messunsicherheit
Chlorat	48	33 %
Chlormequat	18	37 %
Cyromazin	13	40 %
Ethephon	52	27 %
Maleinsäure hydrazid	10	19 %
Mepiquat	18	32 %
Nikotin	28	32 %
Perchlorat	60	24 %
Phosphonsäure	55	24 %
QAVS (BAC 12-15, DDAC)	165	38 %
Gesamt		31 % << 50%

Kompetenztest vs. verdeckter Labortest

Der Laboralltag:

- Unangekündigter Probeneingang
- Kurze Bearbeitungszeit
(48 Stunden oder weniger)
- Große Probenzahl pro Tag

Kompetenztest:

Angekündigt

**Bearbeitungszeit
≥ 2 Wochen**

Pestizidlisten

Verdeckter Labortest

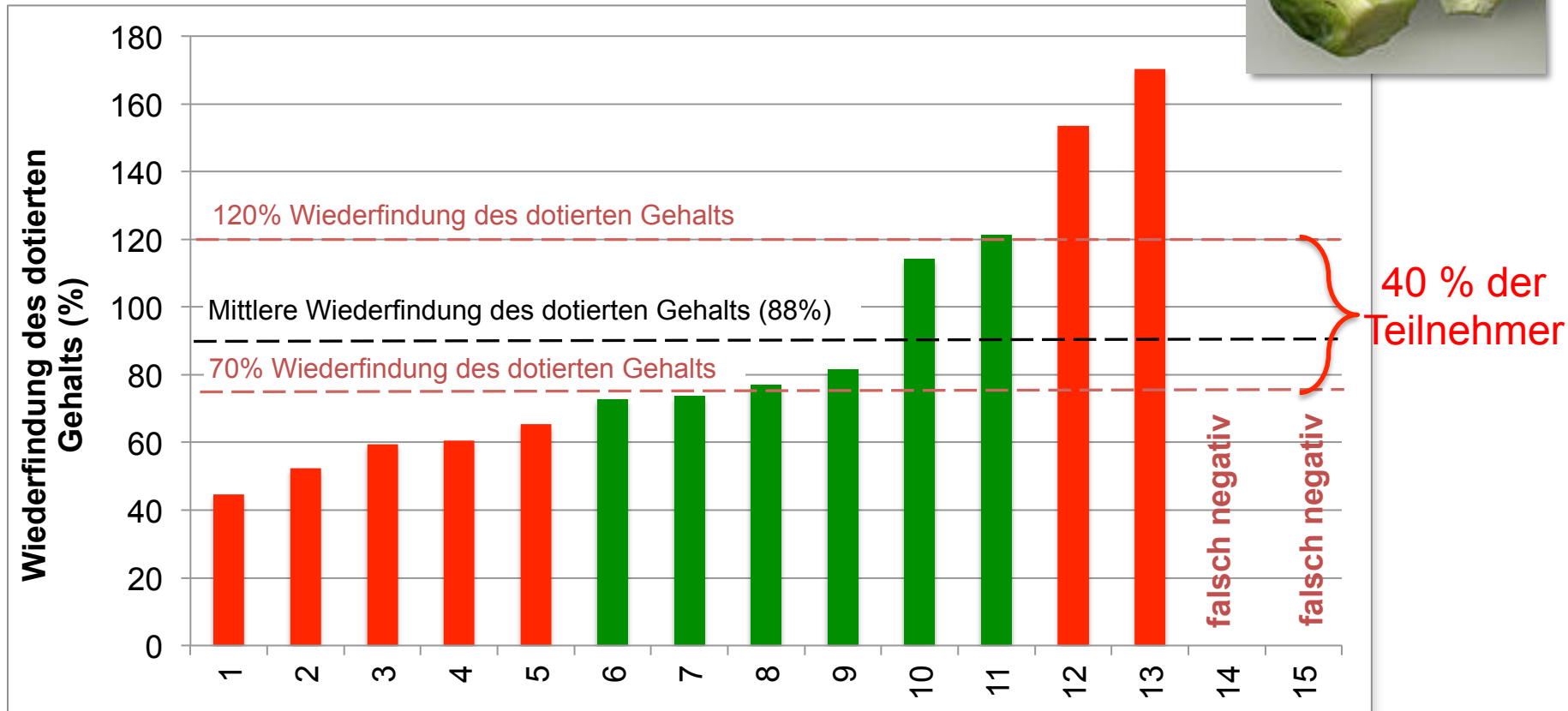
- Unangekündigter Probeneingang
- Testmaterial ist nicht von Routineprobe zu unterscheiden
- Versand über einen Kunden des Labors
- Labor-übliche Bearbeitungszeit
- Analyse und Beurteilung der Probe wie bei Routineproben

Testmaterial \neq Homogenat



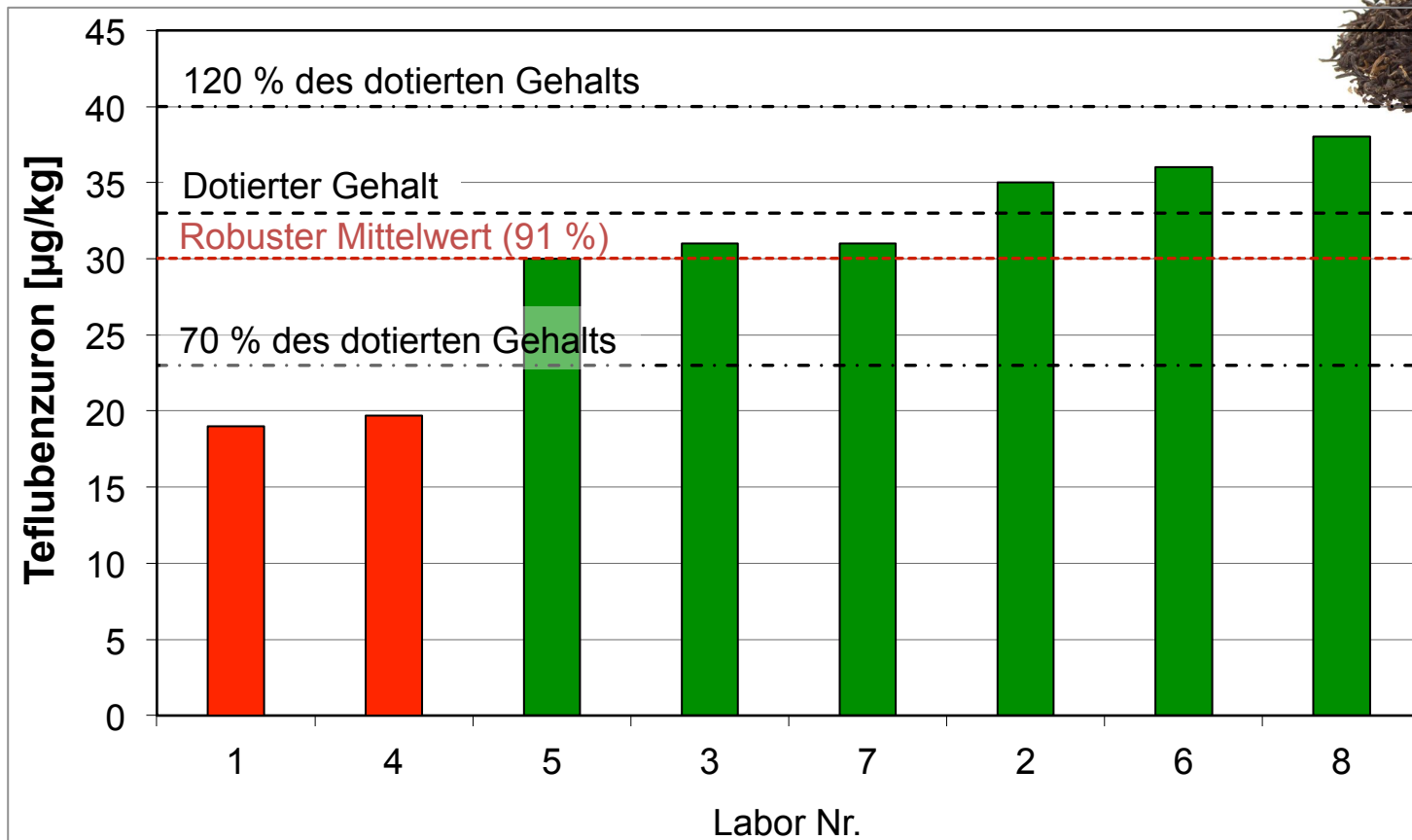
Teflubenzuron – Rosenkohl

verdeckter Labortest



Teflubenzuron – schwarzer Tee

angekündigter Kompetenztest



75 % der Teilnehmer

Zusammenfassung

- Herausfordernde Analyten: Dithiocarbamate
- Spezielle Matrices: Rosmarin
- Auswertekriterien Vergleichbarkeit – Richtigkeit
- Aktuelle Parameter: Pestizid-Einzelmethode
- Erweiterte Messunsicherheit bei Einzelmethode
- Kompetenztest vs. verdeckter Labortest

Facing analytical quality.

proof  acs

Pestizidanalytik auf dem Prüfstand

Erfahrungen aus aktuellen Ringversuchen

Dr. Birgit Schindler

Birgit.Schindler@proof-acs.de

+49 (0) 40 79012 -235

