Project 513.0000
Ontwerpen van (multi)residumethoden voor de opsporing en identificatie van milieucontaminanten
Projectleider: W.A. Traag

Rapport 93.20 december 1993

HET VERGELIJKEN VAN TWEE ANALYSEMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN PROCHLORAZ IN CHAMPIGNONVOETJES MET AANHANGENDE DEKAARDE

W.A. Traag en T. Zuidema

afdeling: Instrumentele Analyse

Medewerker: P. Gaikhorst

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

Copyright 1993, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

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

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-Aagrunol
- ir. A. Schirring
- ing. J. Scholtanus
TAUW infra consult bv; milieulaboratorium
- mw. ing. T. Postma
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
RIVM
- dr. P. van Zoonen
- dr. B. Baumann

ABSTRACT

Comparison of two methods of analysis for the determination of prochloraz in mushroom stems with adhering casing soil (in Dutch)

Report 93.20 december 1993

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

10 figures, 2 tables, 10 references

The Cooperative Dutch Mushroom Growers Association (CNC) has formed a task force whose main responsibilty 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-Aagrunol (manufacturer of prochloraz) were represented in this task force.
In view of the legal aspects concerning chemical hazards attention was focussed only on prochloraz and not on eventually formed degradation products.
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.
In the first phase casing soil was investigated and in the second phase mushroom stems with adhering casing soil. The results were in the same order, in other words the methods as used by the two research institutes resulted in comparable residue values.

Keywords: fungicide, Sporgon, prochloraz, residu, mushroom, casing soil.

INHOUD blz

SAMENVATTING 3

1 INLEIDING 5

2 ANALYSEMETHODEN ALGEMEEN 6
2.1 Methode TAUW 6
2.2 Methode RIKILT-DLO 6

3 BEREIDING MONSTERMATERIAAL 7

4 ANALYSERESULTATEN EN DISCUSSIE 8

5 CONCLUSIES 11

6 AANBEVELINGEN 12

7 VERVOLGONDERZOEK 12

LITERATUUR 14

SAMENVATTING

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

Nadat de twee onderzoeksinstellingen, te weten RIKILT-DLO en TAUW Infra Consult, de methoden ontwikkeld en verbeterd hadden, is het vergelijkend onderzoek in twee fasen uitgevoerd.

In de eerste fase werd onderzoek uitgevoerd naar het gehalte aan prochloraz in dekaarde, terwijl in de tweede fase het uiteindelijke restprodukt van de champignonteelt, te weten champignonvoetjes met aanhangende dekaarde, is onderzocht.

Door het Proefstation voor de Champignoncultuur werd een dekaarde behandeling met Sporgon (handelsnaam) uitgevoerd. Drie dagen na behandeling is de dekaarde verdeeld in drie lagen: toplaag, middenlaag en onderlaag alsmede een mengmonster van alle lagen. Vervolgens zijn de monsters gedroogd, gemalen en gehomogeniseerd.

De monsters zijn zowel door het RIKILT-DLO als door Tauw met de door hun gehanteerde methoden geanalyseerd. De resultaten waren van gelijke orde, met andere woorden de door de beide onderzoeksinstellingen gehanteerde methoden geven overeenkomstige resultaten.

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 en elke vorm van chemische bestrijding heeft direct een nadelig effect 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, dekaardeontsmetting, het gebruik van ontsmet fust, shet 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/m^2 opgelost in 0,3 tot 0,5 liter water. Dit komt overeen met 1,38 gram prochloraz per m^2

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.

Naar aanleiding van discrepanties in de analyseresultaten zijn RIKILT-DLO en TAUW Infra Consult door de Coöperatieve Nederlandse Champignonkwekersvereniging (CNC) benaderd om een aantal monsters te analyseren.

Door zowel het RIKILT-DLO als door TAUW Infra Consult is naar aanleiding van deze vraag een methode ontwikkeld cq verbeterd, en aansluitend zijn de aangeboden monsters geanalyseerd. De gemeten gehalten van RIKILT-DLO waren significant lager dan analyseresultaten van TAUW in vergelijkbaar materiaal. Op verzoek van de CNC heeft het RIKILT-DLO aanvullend onderzoek gedaan in de eerder door TAUW onderzochte monsters. Het betrof hier dus dezelfde monsters waarbij RIKILT-DLO de monsters ontving enkele weken nadat TAUW het onderzoek had afgerond. De analyseresultaten van het RIKILT-DLO waren wederom significant lager dan de door TAUW gemeten waarden.

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 analyseresultaten en, indien de verschillen worden veroorzaakt door de gehanteerde methoden, te komen tot betrouwbare methoden. Gelet op de wetgeving chemische afvalstoffen (1) is besloten om de aandacht te richten op de analyse van alleen prochloraz, en niet de eventueel gevormde afbraakprodukten.

2 ANALYSEMETHODEN ALGEMEEN

In de literatuur (2,3) zijn een aantal methoden beschreven voor de analyse van prochloraz en metabolieten in champignons. Het principe van deze methoden berust is 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 (4) waarin een maximale residulimiet (MRL) wordt genoemd van 0,5 mg/kg aan prochloraz uitgedrukt als trichloorfenol.
Naast bovengenoemde benadering worden ook methoden beschreven (5,6,7) 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 (8).

2.1 Methode TAUW (9)

Het te analyseren monster wordt geëxtraheerd met aceton. Een gedeelte van het acetonextract wordt verdund met water, zodat het percentage aceton tussen de 30 en 40 % ligt. Na filtratie wordt 200 ul van het extract gemeten op een vloeistofchromatografisch systeem (HPLC) met een on-line zuiveringskolom, gekoppeld aan een UV diode array detector.
De aantoonbaarheidsgrens bedraagt 0,1 mg/kg op drogestofbasis. Naast het te analyseren monster wordt tevens een blanco en een monster met toevoeging van prochloraz geanalyseerd. De recovery op het 5 mg/kg niveau bedraagt ongeveer 95%.

2.2 Methode RIKILT-DLO (10)

Na herhaalde extractie van het gemalen en gehomogeniseerde monster met ethylacetaat 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.
Voor keuringsdoeleinden dienen alle monsters die het maximaal toegestane gehalte overschrijden, met gaschromatografie-massaspectrometrie bevestigd te worden.
Met de methode is het mogelijk om prochloraz te bepalen op voldoende laag niveau (MRL = 0,5 mg/kg (uitgedrukt als trichloorfenol) op produktbasis voor champignons en 50 mg/kg op drogestofbasis voor champignonvoetjes met aanhangende dekaarde).
Naast het te analyseren monster dient altijd een blanco monster alsmede een monster met toevoeging, op het tolerantieniveau, geanalyseerd te worden. De recovery op het 0,5 mg/kg niveau bedraagt ongeveer 80% en op het 50 mg/kg niveau 70%.

3 BEREIDING MONSTERMATERIAAL

Door het Proefstation voor de Champignoncultuur zijn de monsters voor het vergelijkend onderzoek bereid. Op uitsluitend dekaarde voor de eerste fase is een standaardtoepassing met Sporgon (46 % prochloraz) uitgevoerd, volgens opgave van de fabrikant, zodat per vierkante meter een hoeveelheid van 3 gram Sporgon is opgebracht.
Na drie dagen zijn de volgende monsters genomen:

DMB = Dekaarde Mixed behandeld, d.w.z. de totale hoeveelheid met Sporgon behandelde dekaarde is gemengd
DOB = Dekaarde Onderlaag Behandeld, de onderste twee cm is bemonsterd.
DTM = Dekaarde Toplaag Behandeld, de bovenste twee cm is bemonsterd.

Ter controle is eveneens een onbehandeld monster meegenomen met code:

DWZ = Dekaarde Water Behandeld, zonder toepassing prochloraz.

De monsters zijn gedroogd bij 60°C, gemalen (mesh 0,5 mm) en gehomogeniseerd, waarna ze direct verzonden zijn naar de betrokken onderzoeksinstellingen.

Uitgaande van een laagdikte van 5 cm, een s.m. van 0,8 g/cm^3 en een droge-stofgehalte van 25% bedraagt de hoeveelheid dekaarde (droge stof) per vierkante meter 10,0 kg.
Aangezien de dosering per vierkante meter aan prochloraz (3 g Sporgon met 46% prochloraz) 1380 mg bedraagt, is het maximale theoretische gehalte in monster DMB 138 mg/kg.
Deze hoeveelheid had dus maximaal als residu teruggevonden kunnen worden indien er geen afbraak of afvoer van prochloraz is opgetreden.

Voor de tweede fase van het onderzoek is hetzelfde materiaal gebruikt als bij de eerste fase. Echter nu zijn champignonvoetjes (CVS) uit een onbehandeld bed aan de dekaarde toegevoegd. Hiervan werden vier monster bereid te weten:

931001 = Monster DTM is gemengd met CVS materiaal in een verhouding van 3:7
931002 = Compost gemengd met CVS materiaal in een verhouding van 1:19
931003 = Monster DWZ is gemengd met CVS materiaal in een verhouding van 3:7
931004 = Monster DTM is gemengd met CVS materiaal in een verhouding van 6:4

Opgemerkt moet worden dat het gedroogde materiaal uit de eerste fase één maand bewaard is bij kamertemperatuur en aansluitend bij -20°C.

Het materiaal DTM bevatte gemiddeld 107 mg/kg (meting RIKILT, gehalte niet gecorrigeerd voor recovery) aan prochloraz, het monster 931001 zal derhalve dan ook theoretisch niet meer dan 32,1 mg/kg bevatten, wanneer er geen afbraak plaats heeft gevonden. In het materiaal code 931004 zal niet meer dan het dubbele teruggevonden worden dan in monster 931001.

4 ANALYSERESULTATEN EN DISCUSSIE

De door het Proefstation bereide monsters zijn gelijktijdig door TAUW en RIKILT-DLO in bewerking genomen, waarbij de door beide laboratoria beschreven methodiek is toegepast.
Naast dit onderzoek heeft er een uitwisseling van de extracten plaats gevonden om een eventuele discrepantie te kunnen verklaren. Ook zijn door beide laboratoria de gebruikte standaarden uitgewisseld en vergeleken, terwijl door Schering Aagrunol een nieuwe standaard ter beschikking is gesteld om de door beide laboratoria gebruikte standaarden te vergelijken.
De resulaten van het onderzoek in de eerste fase is vastgelegd in tabel 1.
De gerapporteerde gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg op drogestofbasis en zijn niet gecorrigeerd voor de recovery.
In figuur 1 a t/m c zijn de geëxtraheerde ionprofielen van prochloraz en de interne standaard PCB 4, verkregen met de gaschromatografische-massaspectrometrische RIKILT-DLO methode weergegeven; 1a is de standaard, 1b is een blanco monster (DWZ) en 1c een positief monster (DTM).
In figuur 2 a t/m c zijn de chromatogrammen van dezelfde monsters gegeven echter nu met de door TAUW gehanteerde vloeistofchromatografische methode.
In figuur 3a is een ijklijn te zien verkregen met de RIKILT-DLO methode gegeven, waarbij de meting uitgevoerd is met een gaschromatograaf voorzien van een electron capture detector.

In figuur 3b is de ijklijn verkregen met de methode, waarbij de detectie plaats vindt met de massa-spectrometer. In fig 4 is de ijklijn met de door TAUW gehanteerde methode te zien. Het UV spectrum van een standaard prochloraz en van de prochloraz piek in het monster zijn uitgezet in figuur 5. Uit figuur 5 blijkt dat er geen verschil is in UV spectrum en hieruit kan geconcludeerd worden dat er geen interferentie is.

De respons van de door TAUW en door RIKILT-DLO onderzochte standaarden was van dezelfde orde van grootte, zowel voor de oude als de voor de nieuwe standaarden.

Tabel 1: Analyseresultaten prochloraz onderzoek fase 1, gehalten in mg/kg.

Code	Extractie RIKILT-DLO		Extractie TAUW	
	Meting RIKILT-DLO	Meting TAUW	Meting RIKILT-DLO	Meting TAUW
DMB	55 37 35	30 18 17	43 56 51 44	36 35 41 39
DTM	92 110 120	40 43 59	126 117 100 156	107 114 110 116
DWZ	<1,0 <1,0 <1,0	<0,5 <0,5 <0,5	<0,1 <0,1 <0,1 <0,1	<0,2 <0,2 <0,2 <0,2
DOB	2,1 1,2 1,3	1,4 0,8 0,7	2,4 2,8 2,2 2,3	3,3 2,9 2,7 3,2

Uit tabel 1 blijkt dat zowel RIKILT-DLO als TAUW overeenkomstige gehalten vinden bij toepassing van de door beide onderzoeksinstellingen gehanteerde methode zowel extractie als meting.

Ook blijkt dat zowel RIKILT-DLO als TAUW in de door TAUW geëxtraheerde monsters overeenkomstige gehalten vinden. In de door RIKILT-DLO geëxtraheerde monsters wordt door TAUW een lager gehalte gevonden. Dit kon worden verklaard door de problemen welke optraden bij het indampen van de RIKILT-DLO extracten alvorens de door TAUW gehanteerde vloeistofchromatografische meting kon worden uitgevoerd.

Uit de ijklijnen van de RIKILT-DLO-methode blijkt dat, wanneer detectie plaats vindt met een electroncapture detector, er boven een bepaald niveau geen lineair verband meer gevonden wordt, klaarblijkelijk is de respons van de detector in het hogere concentratiegebied niet lineair.
Bij de massaspectrometrische detectie is het lineaire verband over een veel groter bereik aanwezig.
Opgemerkt moet worden dat het tijdstip tussen toepassing en het maken van de monsters slechts drie dagen was, in de praktijk is de tijd tussen toepassing en het afvoeren van de champignonvoetjes oechter ongeveer 21 dagen. Bij het gebruik van prochloraz in de akkerbouw is de halfwaardetijd ongeveer 60 dagen (opgave producent). Aannemende dat dit bij de champignoncultuur niet wezenlijk anders is, mag verondersteld worden dat een deel van het toegepaste prochloraz afgebroken is of wordt.
Alhoewel het onderzoek zich in eerste instantie richtte op bepaling van de oorspronkelijke verbinding, moet er bij de analyse rekening worden gehouden met de mogelijke aanwezigheid van afbraakprodukten, omdat deze misschien interfereren in de bepaling.
Door de producent zijn de twee hoofdmetabolieten beschikbaar gesteld. Bij de door het RIKILT-DLO gehanteerde methode (massaspectrometrisch) vindt geen interferentie plaats. Door Tauwzijn deze metabolieten in de tweede fase eveneens onderzocht en het bleek dat één van de matabolieten de bepaling zou kunnen verstoren wanneer deze metaboliet in een, overigens niet te verwachten, grote overmaat aanwezig zou zijn.
Zowel door TAUW als door RIKILT-DLO is eveneens gekeken naar de mogelijke interferentie van trichloorfenol. Interferentie bleek bij beide methoden niet op te treden.
Na ontvangst van de monsters uit de tweede fase zijn deze eveneens gelijktijdig door de beide laboratoria geanalyseerd. Net als bij het onderzoek in de eerste fase zijn de extracten uitgewisseld.
De resultaten van dit onderzoek zijn vermeld in tabel 2.

Tabel 2: Analyseresultaten prochloraz onderzoek fase 2, gehalten in mg/kg.

Code	Extractie RIKILT-DLO	Extractie TAUW	
	Meting RIKILT-DLO	Meting RIKILT-DLO	Meting TAUW
931001	23 25 22	18 18 19	23 24 17
931002	<1,0 <1,0 <1,0	<1,0 <1,0 <1,0	<2,6 <2,2 <3,1
931003	<1,0 <1,0 <1,0	<1,0 <1,0 <1,0	<0,2 <0,2 <0,2
931004	41 49 46	44 46 47	30 31 29

Uit het onderzoek bleek dat deze matrix, champignonvoetjes met aanhangende dekaarde, gecompliceerder is dan de dekaarde alleen. Met beide methoden werden meerdere componenten gemeten. Echter de aanwezigheid van deze componenten interfereerde bij de bepaling niet.
Wel konden de RIKILT-DLO extracten niet met de bepalingsmethode van TAUW gemeten worden vanwege interferenties.

5 CONCLUSIES

- De gehalten verkregen met de RIKILT-DLO methode en met de TAUW methode stemmen goed overeen. Dit impliceert dat zowel de extractie met ethylacetaat (RIKILT-DLO) als de extractie met aceton (TAUW) kwantitatief is. De gehanteerde methoden zijn gelijkwaardig. Het meten van de door de beide laboratoria opgewerkte extracten met de twee principieel verschillende meettechnieken

levert betrouwbare resultaten op welke niet significant verschillen.
Het toepassen van de TAUW meetmethode (vloeistofchromatografie en UV detectie) op extracten verkregen met ethylacetaat geeft interferenties wanneer champignonvoetjes met aanhangende dekaarde worden gemeten.

- Bij de RIKILT-DLO methode heeft het toepassen van massaspectrometrische detectie de voorkeur boven het toepassen van electron capture detectie vanwege het confirmatiekarakter van de massaspectrometer en het grotere dynamische bereik.

- Het gehalte aan prochloraz in dekaarde, drie dagen na opbrengen van de standaardhoeveelheid prochloraz bedraagt minder dan 50 mg/kg, wanneer de totale dekaarde laag na homogeniseren in bewerking wordt genomen. De tolerantiewaarde wordt echter voor een groot deel opgevuld. Opgemerkt dient te worden dat de werkwijze bij het bereiden van de onderzochte monsters afwijkt van de in de praktijk gehanteerde werkwijze.

- Het gehalte in de toplaag is 2,5 maal hoger dan het gehalte in de gemengde totale dekaarde laag.

- Informatie met betrekking tot het afbraakmechanisme van prochloraz in de champignonteelt ontbreekt, terwijl deze informatie wenselijk is enerzijds met het oog op de interpretatie van de analyseresultaten en anderzijds met het oog op de relatief hoge gehalten, wanneer geen of nauwelijks afbraak heeft plaats gevonden.

6 AANBEVELINGEN EN VERVOLGONDERZOEK

In samenwerking met het Proefstation zal RIKILT-DLO een ringonderzoek organiseren van een aantal representatieve praktijkmonsters champignonvoetjes. Het proefstation zal zorgdragen 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 drogen en malen.
Het RIVM zal door RIKILT-DLO gevraagd worden de monsters te homogeniseren, te verpakken en te voorzien van een code.
RIKILT-DLO zal het analyseprotocol formuleren, geïnteresseerde laboratoria uitnodigen, en de statistische verwerking van de resultaten alsmede de eindrapportage verzorgen.

Door het proefstation zullen acht teeltbedden behandeld worden met Sporgon volgens aanwijzing van 7de fabrikant. Eén bed zal opgedeeld worden in acht gelijke stukken (uiteinden van het bed niet meegerekend) en uit elk deel wordt een monster champignonvoetjes, conform praktijkomstandigheden, genomen. Deze submonsters worden gesplitst waarbij één deel gedroogd en vermalen wordt. De overige helft wordt gebruikt voor het maken van een mengmonster dat eveneens gedroogd en vermalen wordt. Van de overige bedden zal per bed één mengmonster worden gemaakt. De monsters (16 in totaal) zullen zowel door TAUW als door het RIKILT-DLO in duplo worden geanalyseerd.
Het doel van dit deel van het onderzoek is inzicht te verkrijgen in de variatie van het gehalte aan prochloraz binnen een teeltbed en tussen bedden onderling, alsmede in de beste manier van monstername.

Om inzicht te verkrijgen in de milieubelasting in het algemeen zullen een aantal stortplaatsen onderzocht worden. Alhoewel er niet besloten is hoeveel stortplaatsen onderzocht zullen worden, kan gesteld worden dat minimaal tien lokaties onderzocht dienen te worden om tot een redelijk inzicht te komen. Hierbij zal per lokatie, onder meer afhankelijk van de grootte van de stortplaats, meerdere monsters genomen dienen te worden b.v. twee. Voorbewerking van de monsters (drogen en malen) zal door het Proefstation uitgevoerd worden, waarna TAUW en RIKILT-DLO het monstermateriaal in duplo zullen analyseren. Voor wat betreft de monstername zullen de provincies de stortplaatsen moeten benaderen.

De degradatiesnelheid van prochloraz in behandelde dekaarde kan middels een kinetisch experiment worden bepaald. Voor het bepalen van de halfwaardetijd zal de orde van de reactie (degradatie) bekend dienen te zijn of moeten worden onderzocht.
Er is gesteld dat de afbraak van prochloraz met name afhankelijk is van twee factoren, nl. de temperatuur en de pH. Vermoedelijk zullen echter ook de invloed van licht (fotodegradatie) en van het vochtgehalte van de dekaarde in een kinetisch experiment betrokken moeten worden. Voor prochloraz wordt de invloed van licht minstens zo belangrijk verondersteld als die van temperatuur en pH.
Wanneer de hoeveelheid van een bepaald afbraakprodukt gelijk is aan of groter is dan 10% van het uitgangsprodukt zal van de fabrikant verwacht worden dat deze gegevens overlegt betreffende de aard en het concentratieverloop in de tijd (vormings- en afbraaksnelheid) van deze ontledingsprodukten. In ieder geval moeten dus de identiteit en de hoeveelheid aan afbraakprodukt(en) worden bepaald en zonodig ook de halfwaardetijd(en). Er wordt voorgesteld om een (kleinschalig) pilotexperiment uit te voeren in dekaarde, met een bekende hoeveelheid prochloraz, waarbij de invloed van de drie factoren temperatuur, pH en licht op de degradatiesnelheid van het uitgangsprodukt prochloraz en zijn voornaamste ontledingsprodukten wordt onderzocht.

LITERATUUR

1. Wet Chemische Afvalstoffen: Wetgeving inzake afvalstoffen.
   Kon. Vermande b.v.

2. Manley, J.D., Snowdon, P.J.,
   Method R 62, 2nd edition., FBC (1982) (vertrouwelijk)

3. Ministerie van W.V.C. Analytical methods for residues of pesticides
   5^{e} edition 1988, part 3, p. 115

4. Bestrijdingsmiddelenwet, residubeschikking uitvoeringsvoorschriften (2-4)
   aanvulling nr 41, codenr b 34, juli 1992, p. 65

5. Lafuente, M.T., Tadeo, J.L.,
   Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1985, vol 22, p. 99-108

6. Maclaine Pont, M.A., Vogelezang Klara, H.P., Siegmann Knoester, C.
   Med. Fac. Landbouw. Rijksuniv. Gent, 45/4, 1980

7. Lafuente, M.T., Tadeo, J.L.,
   Fresenius Z. Anal. Chem., 1987, vol 328, p. 105-107

8. Peatmann, M.H., Snowdon, P.I.,
   W72 Resid 87/71 Schering, 1988

9. De bepaling van prochloraz en diflubezuron in water, bodem en champignons
   d.m.v. HPLC 1993, TAUW Infra Consult (intern rapport)

10. Het bepalen van het gehalte aan prochloraz in champignons en champignonvoetjes met
    aanhangende dekaarde - Gaschromatografie - Electron capture detectie - Massaspectrometrie
    RIKILT standaard voorschrift RSV A0691 1993 (op aanvraag verkrijgbaar)

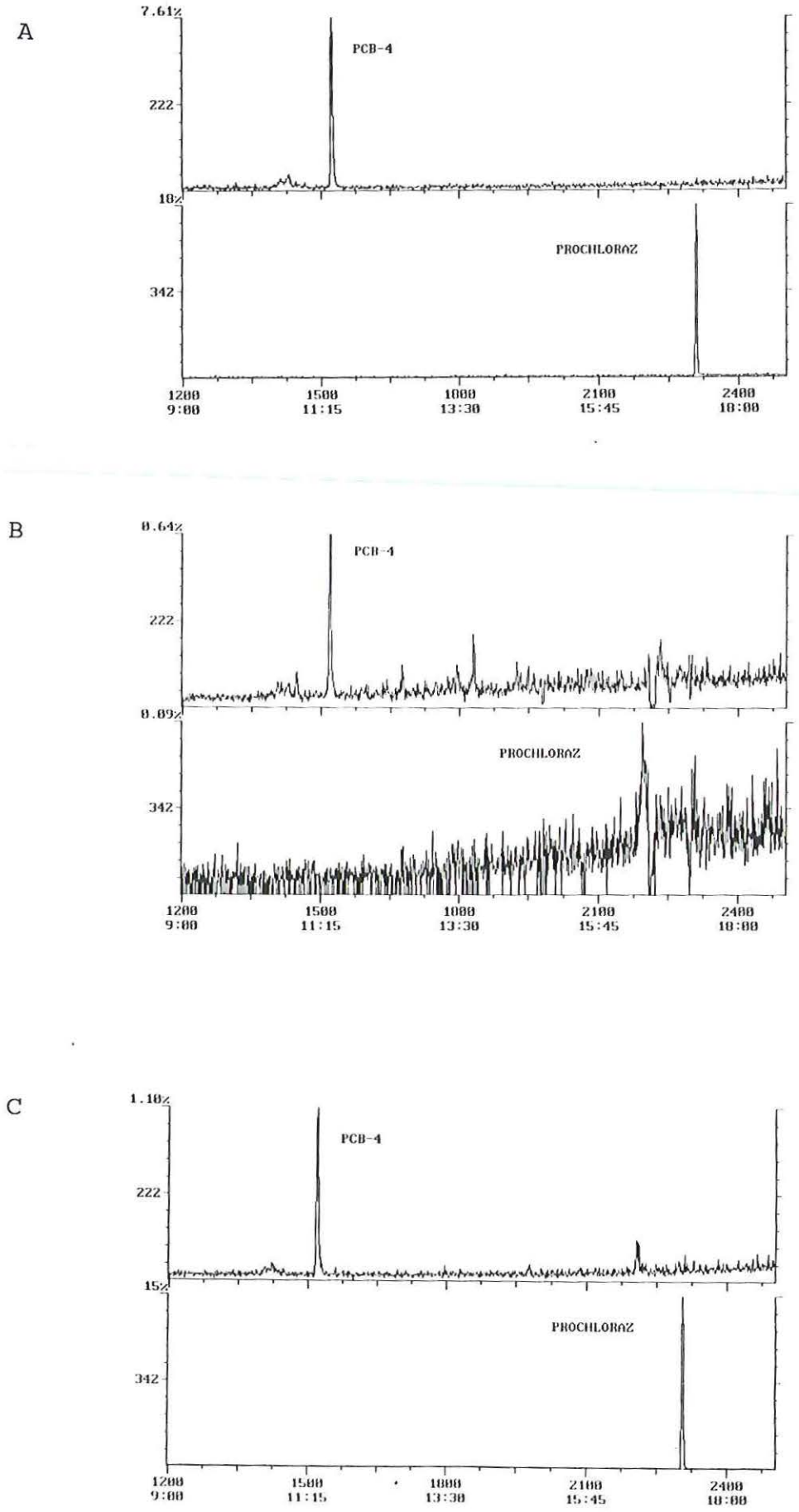
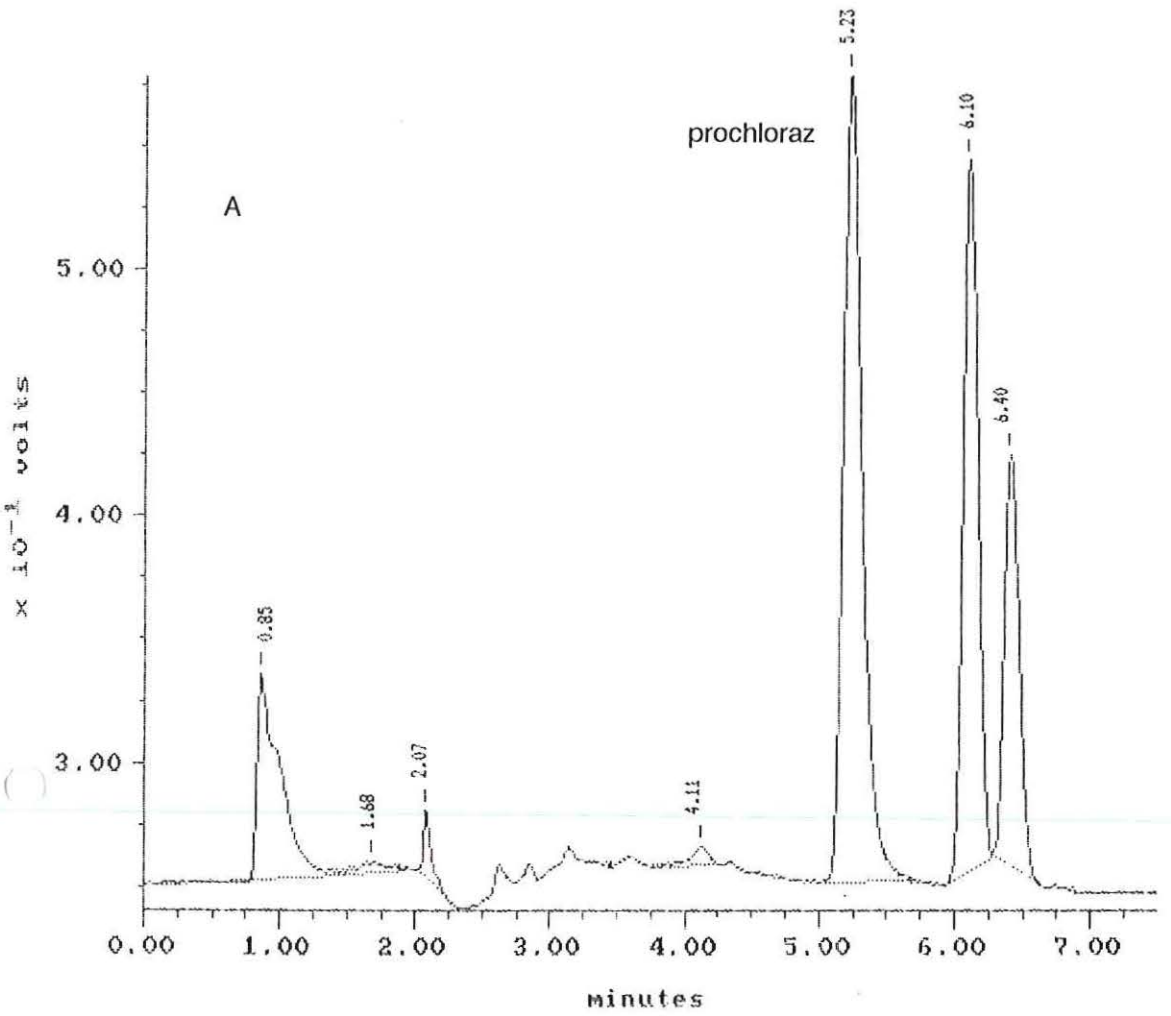


Fig. 1: Geëxtraheerd ionprofiel van prochloraz (m/z 342) en PCB-4 (m/z 222), methode RIKILT-DLO, A) standaard, B) blanco monster, C) positief monster



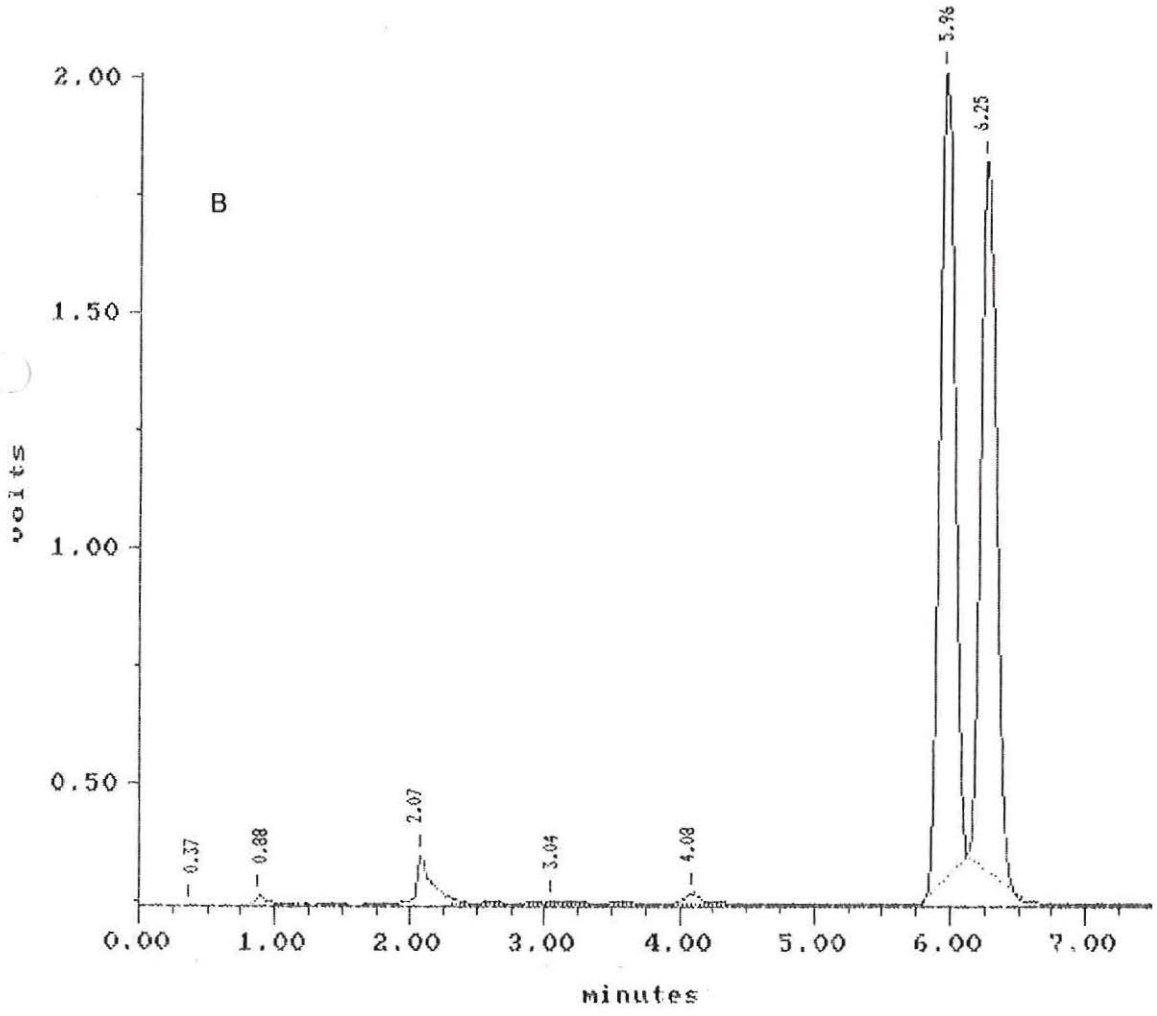


Fig. 2: HPLC chromatogrammen UV detectie bij 230 nm, methode TAUW
A) standaard prochloraz, B) blanco monster

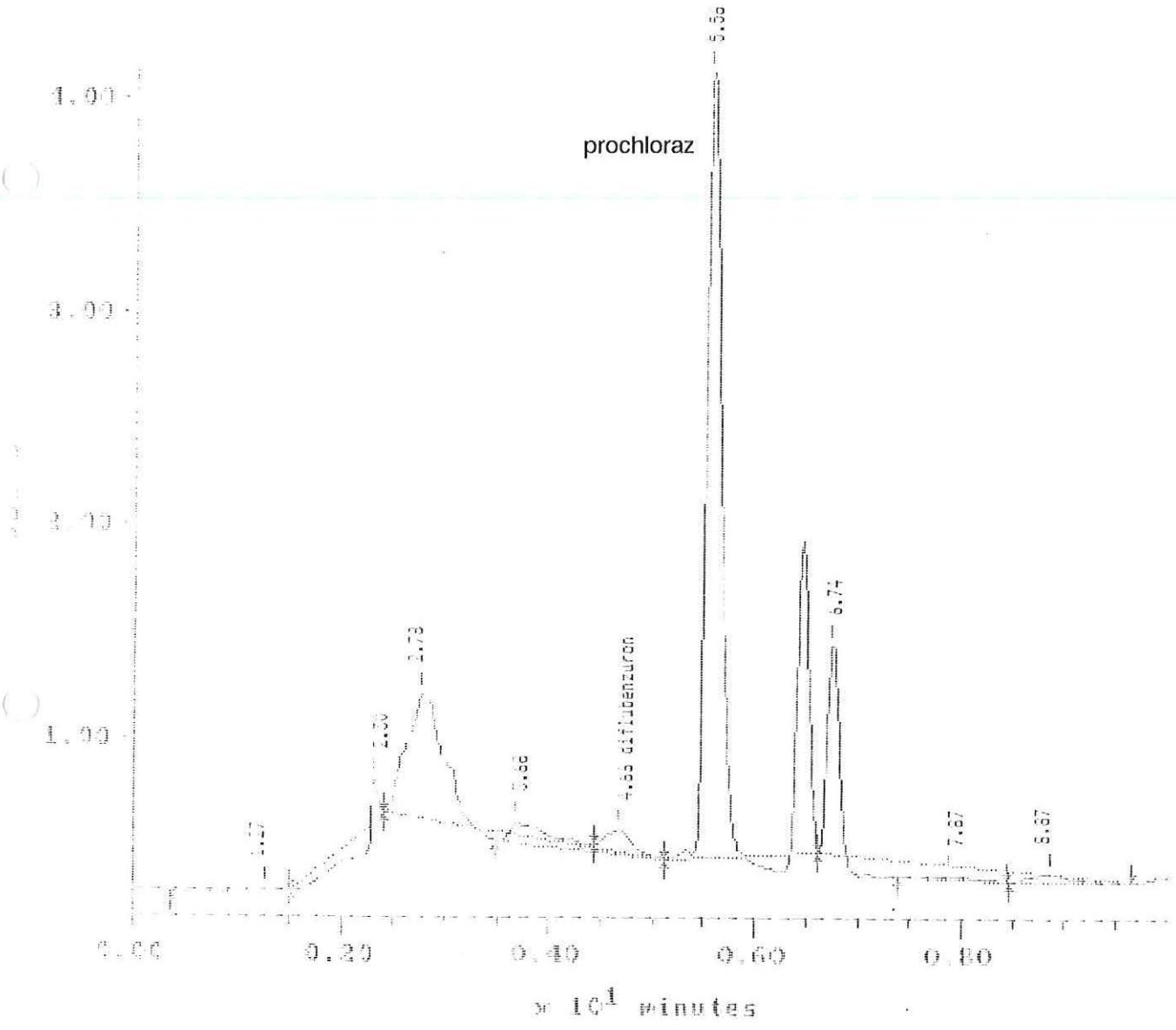
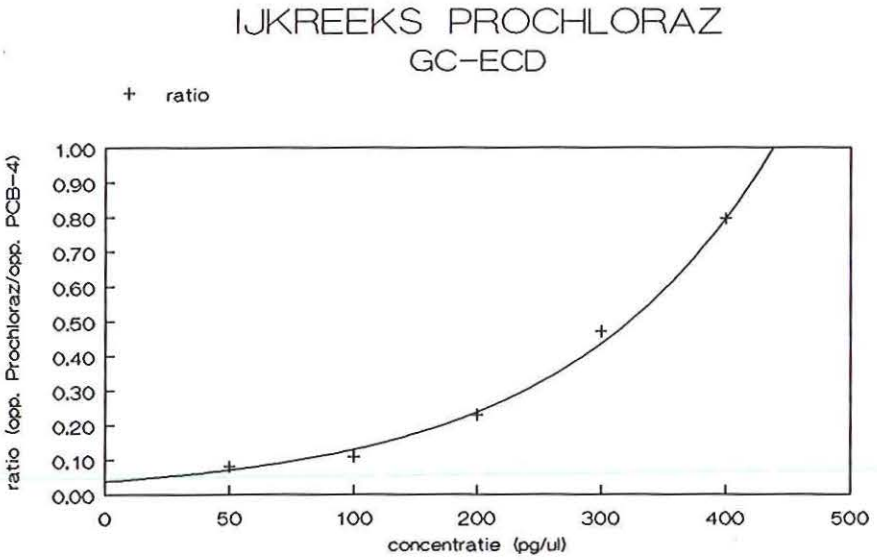


Fig. 2c: HPLC chromatogram bij 230 nm van een positief monster, methode TAUW

A



B

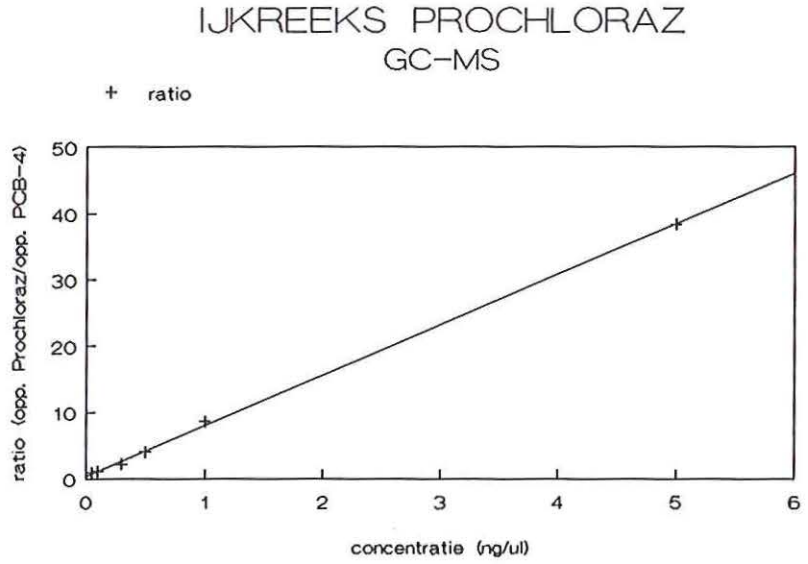


Fig. 3: Ijklijn prochloraz, methode RIKILT-DLO
A) gaschromatografie-eclectron capture detectie
B) gaschromatografie-massaspectrometrie

1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
Concentration

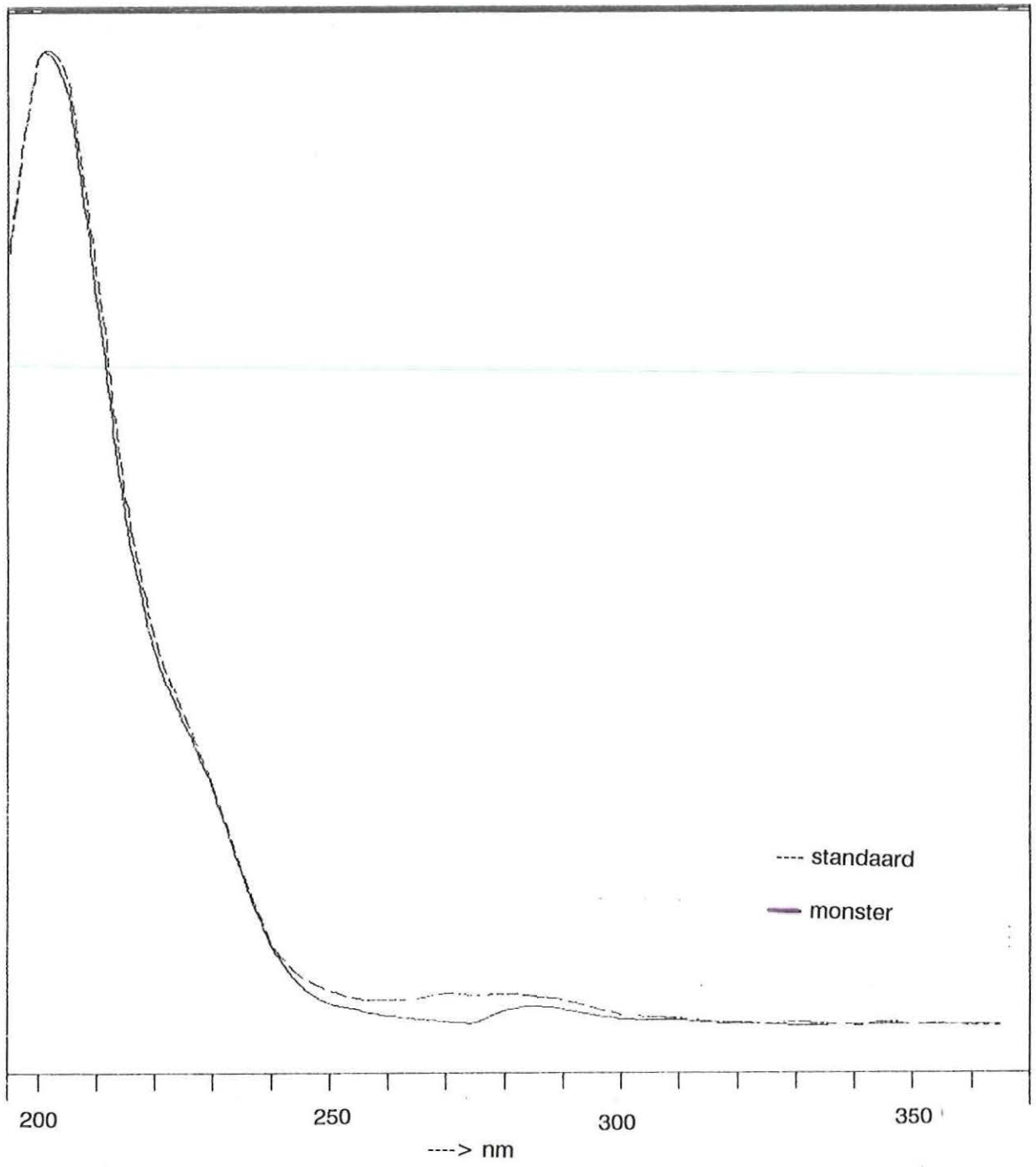


Fig. 5: UV spectrum standaard prochloraz versus prochloraz in positief monster