

RIVM rapport 613340004/2002

**Richtlijnen voor selectie en weergave van
residuegehaltenes van bestrijdingsmiddelen**

T. van der Velde-Koerts, P.H. van Hoeven-
Arentzen en B.C. Ossendorp

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van VWS/GZB, in het kader van project V/613340/02/SW, Advisering bestrijdingsmiddelen VWS.

Abstract

Pesticide residue assessments are conducted to establish legal limits, called Maximum Residue Limits (MRLs). MRLs are derived from the results of these pesticide residue trials, which are performed according to critical Good Agricultural Practice. Only one residue value per residue trial may be selected for the MRL derivation. Here, a proposal is described for the selection and presentation of residue values in advisory reports, drafted in the Netherlands either by order of the Dutch Board for the Authorisation of Pesticides or the Food and Agricultural Organisation of the United Nations. In these advisory reports, residue values from each submitted residue trial are presented in a table. Independent and replicate residue trials are distinguished. Residue trials conducted at the same location and same point in time with the same equipment are considered as one residue trial with several replicates (when the area of application, formulation, dose rate, number of applications and crop variety are the same). For a residue trial consisting of replicate trials, all individual residue values are presented, but only the maximum residue value is selected. Furthermore, one or more field samples can be taken per residue trial and each field sample can be subdivided into one or more laboratory samples, which in turn can be subdivided into one or more analytical portions. For a residue trial consisting of repeated field samples, all individual residue values are presented, but only the mean residue value is selected. Finally, for a residue trial consisting of repeated laboratory samples or repeated analytical portions, only the mean residue values are presented and selected.

Inhoud

Samenvatting 7

1. Inleiding 9

2. Selectie van residugehaltes uit een residuproef 11

2.1 Residuproeven 11

2.2 Gebruik van de MRL, STMR en HR 11

2.3 Selectie van residugehaltes uit een residuproef 13

3. Onafhankelijke en herhaalde residuproeven 15

3.1 Definitie en weergave van onafhankelijke residuproeven 15

3.2 Definitie en weergave van herhaalde residuproeven 15

3.2.1 Verversen pesticidenoplossing en kalibratie van apparatuur 16

3.2.2 Nederlandse residuproeven met vier herhalingen die vóór 1993 zijn uitgevoerd 17

3.3 Problemen in de toekenning herhaalde/onafhankelijke residuproeven 17

3.3.1 Definitie van hetzelfde tijdstip 18

3.3.2 Definitie van dezelfde locatie 19

3.3.3 Definitie van dezelfde apparatuur 23

4. Herhaalde veldmonsters, laboratoriummonsters en analytische porties 27

4.1 Definitie en weergave van herhaalde veldmonsters 27

4.2 Definitie en weergave van herhaalde laboratoriummonsters 31

4.3 Definitie en weergave van herhaalde analytische porties 32

5. Speciale gevallen 35

5.1 Gecombineerde herhalingen 35

5.2 Herhalingen significant verschillend 36

5.3 Selectie van residugehaltes bij een vervalproef 37

5.4 Selectie van residugehaltes voor champignons die meerdere keren geoogst worden 39

6. Weergave van residugehaltes in een adviesrapport 41

6.1 Cijfermatige weergave van residugehaltes 41

6.2 Weergave in tabelvorm 42

6.3 Weergave voor residudefinities bestaande uit twee of meer verbindingen 46

6.4 Onbehandelde controlemonsters 47

Literatuur 49

Bijlage 1 Verzendlijst 51

Bijlage 2 Afkortingenlijst 52

Bijlage 3 USDA classificatiedriehoek voor bodemsoorten 53

Samenvatting

Residuboordelingen van bestrijdingsmiddelen worden uitgevoerd om wettelijke residulimieten (MRLs = maximum residue limits) vast te leggen. MRLs worden afgeleid uit de resultaten van die residuproeven met bestrijdingsmiddelen die volgens kritisch “Good Agricultural Practice” zijn uitgevoerd. Er mag slechts één residugehalte per residuproef geselecteerd worden voor de afleiding van de MRL. Het huidige rapport beschrijft een voorstel voor de selectie en weergave van residugehaltes in adviesrapporten die in Nederland worden opgesteld hetzij in opdracht van het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen hetzij in opdracht van de “Food and Agricultural Organisation of the United Nations”. In deze adviesrapporten worden de residugehaltes van elke aangeleverde residuproef weergegeven in een tabel. Bij residuproeven wordt onderscheid gemaakt tussen onafhankelijke en herhaalde residuproeven. Residuproeven die op dezelfde locatie op hetzelfde tijdstip met dezelfde apparatuur zijn uitgevoerd worden beschouwd als één residuproef met meerdere herhalingen (mits ook het toepassingsgebied, formulering, dosering, aantal toepassingen en gewasvariëteit dezelfde zijn). Als een residuproef bestaat uit herhaalde residuproeven, worden alle individuele residugehaltes weergegeven, maar alleen het maximum residugehalte wordt geselecteerd. Daarnaast kunnen per residuproef één of meer veldmonsters zijn genomen en elk veldmonster kan verder worden verdeeld in één of meer laboratoriummonsters, die op hun beurt kunnen worden verdeeld in één of meer analytische porties. Als een residuproef bestaat uit herhaalde veldmonsters, worden alle individuele residugehaltes weergegeven, maar alleen het gemiddelde residugehalte wordt geselecteerd. Als een residuproef bestaat uit herhaalde laboratoriummonsters of herhaalde analytische porties, wordt alleen het gemiddelde residugehalte weergegeven en geselecteerd.

1. Inleiding

Residubeoordelingen van bestrijdingsmiddelen worden uitgevoerd om wettelijke residulimieten (MRLs = maximum residue limits) vast te stellen. MRLs hebben als doel de uniformering van de handel en de bescherming van de volksgezondheid. Bij het vaststellen van MRLs wordt uitgegaan van een hoog beschermingsniveau van de consument, waarbij wordt gestreefd naar zo laag mogelijke MRLs binnen het landbouwkundige gebruik. Het uitgangspunt bij de vaststelling van MRLs is “Good Agricultural Practice” (GAP); dit betekent dat gewassen volgens de gangbare landbouwkundige praktijk worden geteeld en dat een bestrijdingsmiddel volgens het wettelijke gebruiksvoorschrift of de wettelijke gebruiksaanwijzing wordt toegepast.

De residubeoordeling van bestrijdingsmiddelen wordt voor drie kaders uitgevoerd: nationaal, Europees en wereldwijd. De beoordelingen op nationaal en Europees niveau in het kader van de EU-toelatingsrichtlijn worden in Nederland in opdracht van het CTB (College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen) uitgevoerd door een drietal “evaluerende instanties”: RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu), TNO (Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek) en een particulier adviesbureau (Weterings Consultancy). De beoordelingen op wereldwijd niveau worden uitgevoerd in opdracht van de FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations) ten behoeve van de JMPR (FAO/WHO Joint Meeting of Pesticide Residues, de wetenschappelijke adviescommissie van de CCPR (Codex Committee on Pesticide Residues)). De laatstgenoemde beoordelingen worden in Nederland gefinancierd door VWS (Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport) en worden uitgevoerd door het RIVM.

De residubeoordeling op nationaal en Europees niveau wordt uitgevoerd volgens richtlijnen welke oorspronkelijk zijn vastgelegd in het zogenaamde “Lundehn-document”. Dit “Lundehn”document wordt continu aangepast aan de nieuwste inzichten [1]. De residubeoordeling op wereldwijd niveau wordt uitgevoerd volgens richtlijnen welke zijn vastgelegd in de “FAO-manual” [2] en de “FAO-guidelines” [3]. Ook de FAO-documenten worden continu aangepast aan de nieuwste inzichten. Aanvullingen op de FAO-documenten worden gepubliceerd in de zogenaamde JMPR-reports [4, 5, 6, 7].

Specifieke richtlijnen ten aanzien van de selectie en weergave van residugehaltes op basis van geleverde residuproeven ontbreken zowel in het Lundehn-document als in de FAO-documenten. Daarom werd binnen de residubeoordelingsgroep van het RIVM een aanzet gegeven om richtlijnen ten aanzien van de selectie en weergave van residugehaltes ten behoeve van de eigen beoordelingsgroep te formuleren. Omdat de residubeoordelingsgroep van het RIVM zich met alle drie de beoordelingskaders bezighoudt, beoogt het huidige richtlijndocument toepasbaar te zijn voor alle drie de kaders. Vanuit VWS werd de noodzaak van het opstellen van dit document onderkend, wat zich uitte in een opdracht daartoe en het financieren ervan. VWS zal dit document ter beschikking stellen aan het CTB met als doel de

consistentie te vergroten van de onder diens auspiciën uitgevoerde residuboordelingen. In een later stadium zal dit document wellicht ook ingebracht worden in de Europese Unie en in de JMPR.

In het kader van de residuboordeling van een bestrijdingsmiddel mag van iedere residuproef die volgens de kritische GAP is uitgevoerd, slechts één residugehalte geselecteerd worden. In hoofdstuk 2 wordt aangegeven wat onder residuproeven wordt verstaan en welk residugehalte van een residuproef wordt geselecteerd bij herhalingen van residuproeven en/of monsters. In het geval dat uit een bepaald veld slechts één veldmonster is genomen en het veldmonster is verder opgewerkt tot één laboratoriummonster en daarna tot één analytische portie, dan is de selectie eenvoudig: er is maar één residugehalte. Maar wanneer herhaalde residuproeven zijn uitgevoerd en/of herhaalde veldmonsters, herhaalde laboratoriummonsters en/of herhaalde analytische porties zijn genomen, moet worden afgesproken welk residugehalte wordt geselecteerd: het maximum of het gemiddelde. In hoofdstuk 3 en 4 worden de begrippen “herhaalde residuproeven”, “herhaalde veldmonsters”, “herhaalde laboratoriummonsters” en “herhaalde analytische porties” nader omschreven. In hoofdstuk 5 worden een aantal speciale gevallen besproken. In hoofdstuk 6 wordt aangegeven hoe residugehaltes uit (herhaalde) residuproeven en (herhaalde) monsters worden weergegeven in een adviesrapport.

2. Selectie van residugehaltes uit een residuproef

2.1 Residuproeven

Residuproeven in agrarische gewassen worden uitgevoerd ten behoeve van de registratie van een bestrijdingsmiddelenproduct en met name voor het vaststellen van een MRL voor het behandelde plantaardige product. De definitie van een residuproef wordt weergegeven in de FAO-manual ([2] Appendix II): “*Supervised trials are scientific studies in which pesticides are applied to crops according to specified conditions intended to reflect commercial practice after which harvested crops are analysed for pesticide residues. Usually specified conditions are those which approximate existing or proposed GAP (Good Agricultural Practise)*”.

Residuproeven kunnen worden onderverdeeld in 2 typen behandeling:

- a) pre-harvest (voor-oogst) behandeling: toepassen van het bestrijdingsmiddel vlak voor of tijdens de teelt van het gewas. Dit kan zijn een teelt in de buitenlucht of een teelt onder glas of plastic.
- b) post-harvest (na-oogst) behandeling: toepassen van het bestrijdingsmiddel op het geoogste gewas. Dit kan zijn voorafgaand aan of tijdens de opslag.

In een door de aanvrager/toelatinghouder ingediend studierapport kunnen één of meerdere residuproeven gerapporteerd worden. Soms worden in een door de aanvrager/toelatinghouder ingediend studierapport op een relevant oogsttijdstip meerdere residugehaltes gerapporteerd, waarbij het niet altijd in één oogopslag duidelijk is of deze residugehaltes afkomstig zijn van één residuproef of van meerdere residuproeven. De gerapporteerde residugehaltes kunnen in dit geval afkomstig zijn van onafhankelijke uitgevoerde residuproeven (trials), herhaalde residuproeven (replicate trials) of van herhaalde monsters (veldmonsters, laboratoriummonsters en/of analytische porties).

In het door een evaluerende instantie op te stellen adviesrapport worden alle uitgevoerde residuproeven samengevat. Echter alleen die residuproeven die zijn uitgevoerd volgens de kritische GAP, mogen worden gebruikt voor de afleiding van de MRL, STMR (supervised trials median residue) en HR (highest residue). Van iedere residuproef die volgens de kritische GAP is uitgevoerd, mag slechts één residugehalte geselecteerd worden.

2.2 Gebruik van de MRL, STMR en HR

Ten behoeve van de handhaving wordt de MRL gebruikt als grenswaarde om aan te tonen dat bestrijdingsmiddelen niet volgens het WG/GA (wettelijk gebruiksvoorschrift of wettelijke gebruiksaanwijzing) zijn toegepast. De STMR en HR worden in de handhaving niet gebruikt. De $MRL_{\text{handhaving}}$ wordt gebruikt als een grenswaarde die niet overschreden mag worden:

In de FAO-manual ([2] §7.3) staat ten aanzien van de MRL:

“By definition an MRL is a limit not to be exceeded. The burden of proof is on the monitoring authority to establish, with a high degree of assurance, whether the residue in the lot being examined exceeds the MRL in order to make any regulatory actions.”

Om bij een juiste toepassing (volgens GAP) afkeuringen te voorkomen, is het voor de handhaving gewenst om bij de afleiding van de MRL uit te gaan van de maximum residugehaltes per residuproef. De keuze voor maximum residugehaltes komt voort uit zorg voor de representativiteit van de residuproeven. De MRL wordt immers afgeleid uit een steekproef bestaande uit een gering aantal residuproeven (soms slechts 4-8 residuproeven). Omdat de steekproef moet worden geëxtrapoleerd naar algemeen gebruik, wordt gekozen voor de maximum residugehaltes per residuproef. Deze maximum residugehaltes zijn immers afkomstig van normaal gebruik. De op deze wijze afgeleide MRL omvat dan alle mogelijke “worst case” situaties en overschrijding van de MRL duidt dan op verkeerd gebruik.

N.B.

In het JMPR-kader is de voorgestelde MRL altijd hoger dan de gemeten residugehaltes in een bepaald gewas, omdat het maximum residugehalte van een reeks geselecteerde residugehaltes altijd naar boven wordt afgerond. In het CTB-kader wordt gebruik gemaakt van een statistische berekening en afrondingen naar boven en naar beneden, zodat de voorgestelde MRL toch beneden de werkelijk gemeten maximum residugehaltes kan liggen. In het CTB-kader omvat de voorgestelde MRL dus niet alle mogelijke “worst case” situaties. Wel wordt meestal gekozen voor afronding naar boven als ook hogere gemeten residugehaltes in de reeks geselecteerde residugehaltes aanwezig zijn.

Ten behoeve van de risicoschatting wordt de MRL alleen gebruikt om een grove schatting van de chronische blootstelling van consumenten te maken. Als een overschrijding van de ADI (acceptable daily intake) wordt gevonden, wordt de chronische blootstellingsberekening verfijnd door gebruik te maken van de STMR. Daarnaast worden de STMR en HR gebruikt om een grove schatting van de acute blootstelling van consumenten te maken. Als een overschrijding van de ARfD (acute reference dose) wordt gevonden, wordt de acute blootstellingsberekening verfijnd door gebruik te maken van een probabilistische methode [6, 8, 9, 10, 11].

Voor de initiële risicoschatting is het gewenst om uit te gaan van de “worst case” situatie en dus is het gewenst om bij de afleiding van de MRL, STMR en HR uit te gaan van de maximum residugehaltes per residuproef. Aangezien alle residugehaltes afkomstig zijn van normaal gebruik, zijn alle mogelijke risico's dan ondervangen.

2.3 Selectie van residugehaltes uit een residuproef

Uit §2.2 wordt duidelijk dat bij selectie van residugehaltes uit een residuproef de voorkeur uitgaat naar selectie van het maximum residugehalte per residuproef. Als werkelijk de “worst case” situatie gewenst is dan zou dus zowel het maximum residugehalte van een herhaalde analytische portie, als van een herhaald laboratoriummonster als van een herhaald veldmonster, als van een herhaalde residuproef moeten worden gekozen.

In de FAO-manual [2] en het Lundehn-document, appendix I [1] hinkt men wat betreft de selectie van de residugehaltes op twee gedachten. Voor herhaalde residuproeven wordt het maximum residugehalte geselecteerd, terwijl voor herhaalde analyses (= herhaalde laboratoriummonsters en/of herhaalde analytische porties) het gemiddelde residugehalte wordt geselecteerd. Onduidelijk is wat de FAO en de EU doen met herhaalde veldmonsters.

In het Lundehn-document ([1] Appendix I § 3) staat ten aanzien van de selectie van residugehaltes:

*“The mean figures of **repeated analyses** given in the residue reports are used for the calculations. “*

*“The results from **replicated trials** should not be averaged (mean).”*

In de FAO-manual ([2] §6.2) staat ten aanzien van de selectie van residugehaltes:

“Trials with more than one residue value

*1. Where several residue values have been reported from **replicate plots from a single trial** (i.e. same dosage at one site location), the highest residue should be selected for the purpose of identifying the STMR.*

*2. Where several residue values have been reported from **replicate analyses of the same field sample** from a single trial (i.e. site location), the mean residue should be selected for the purpose of identifying the STMR.”*

In het bovenstaande citaat uit de FAO-manual wordt alleen gesproken over de selectie van residugehaltes voor de STMR. Omdat voor de afleiding van de STMR en de MRL in het algemeen dezelfde dataset (=getallenreeks) wordt gebruikt, geldt bovenstaand citaat ook voor de selectie van de residugehaltes voor de MRL-afleiding [12].

In het bovenstaande citaat uit het Lundehn-document wordt gezegd dat herhaalde residuproeven (replicate trials) niet gemiddeld mogen worden, maar wat er wel mee moet gebeuren wordt ook niet gezegd. Aangezien de verfijndere methode van chronische risicoschatting en daarmee de introductie van het begrip STMR op internationaal niveau (JMPR/CCPR) heeft plaatsgevonden, wordt voor de residubeoordeling van bestrijdingsmiddelen in principe de definitie van de STMR gehanteerd zoals gesteld door de JMPR. Daarom geldt het bovenstaande citaat uit de FAO-manual ook voor de selectie van de residugehaltes ten behoeve van de beoordelingen voor het CTB (nationaal en EU).

Op basis van het bovenstaande worden de residugehaltes voor de evaluatie t.b.v. JMPR en CTB als volgt geselecteerd:

- herhaalde residuproeven: maximum residugehalte;
herhaalde veldmonsters: geen richtlijnen gegeven in FAO-manual of Lundehn-document; in §4.1 wordt besproken hoe hiermee wordt omgegaan;
herhaalde laboratoriummonsters: gemiddelde residugehalte;
herhaalde analytische porties: gemiddelde residugehalte.

In hoofdstuk 3 en 4 worden de begrippen “herhaalde residuproeven”, “herhaalde veldmonsters”, “herhaalde laboratoriummonsters” en “herhaalde analytische porties” nader omschreven.

3. Onafhankelijke en herhaalde residuproeven

3.1 Definitie en weergave van onafhankelijke residuproeven

Residuproeven worden altijd als onafhankelijk beschouwd indien één of meer van de acht hieronder genoemde punten geldt (zie Lundehn-document [1] appendix D §3):

1. area of application: de plaats van toepassing is verschillend: open veld, kas (onder glas of afgedekt met plastic), klimaatkamer, opslagruimte;
2. formulation: de gebruikte formuleringen zijn verschillend: SC versus WP, SC 450 versus SC 500, of SC500 met verschillende concentraties adjuvantia;
3. application rate: de dosering is verschillend: 1.0 kg ai/ha, 2.0 kg ai/ha;
4. number of applications: het aantal toepassingen is verschillend: 1* 2.0 kg ai/ha, 2*1.0 kg ai/ha;
5. crop variety: de variëteit is verschillend: Golden Delicious appel en Jonagold appel;
6. time of application: het tijdstip van toepassen is verschillend (zie §3.3.1);
7. location: de geografische locatie is verschillend (zie §3.3.2);
8. application method: de toepassingsmethode is verschillend (zie §3.3.3).

Onafhankelijke residuproeven kunnen in verschillende studierapporten staan, maar ook in hetzelfde studierapport. In een adviesrapport t.b.v. JMPR of CTB worden onafhankelijke residuproeven in een tabel op aparte regels weergegeven (zie §6.2). Voor de afleiding van de MRL, STMR of HR telt elk afzonderlijk residugehalte mee.

3.2 Definitie en weergave van herhaalde residuproeven

Residuproeven die op hetzelfde tijdstip (zie §3.3.1) op dezelfde locatie (zie §3.3.2) met dezelfde apparatuur (zie §3.3.3) zijn uitgevoerd worden beschouwd als één residuproef met meerdere herhalingen (= replicate trial = herhaalde residuproef), mits geen van de eerste vijf punten genoemd onder onafhankelijke residuproeven (zie §3.1) opgaat.

Bij een post-harvest toepassing wordt bij een herhaalde residuproef dezelfde behandeling één of meer malen herhaald op een andere monsterpartij op dezelfde locatie op hetzelfde toepassingstijdstip (voorbeeld 1).

Voorbeeld 1 (post-harvest toepassing)

Bij een dompelbehandeling met thiabendazole (voor opslag) wordt een bak gevuld met een oplossing waarin steeds porties sinaasappels (mand, krat of vrachtwagencontainer) worden gedompeld (in telkens een verse oplossing). De behandeling vindt hier plaats in dezelfde ruimte op dezelfde plaats. Iedere gedompelde mand, krat of vrachtwagencontainer kan hier gezien worden als een herhaalde residuproef.

Bij monsters die in aparte opslagruimtes zijn opgeslagen en die als geheel een behandeling ondergaan, kun je niet spreken van herhaalde residuproeven, aangezien iedere opslagruimte een eigen klimaat heeft en dus elk als een onafhankelijke residuproef wordt beschouwd.

Herhaalde residuproeven (replicate trials) staan meestal in hetzelfde studierapport, maar incidenteel staan ze in verschillende studierapporten.

In een adviesrapport ten behoeve van JMPR of CTB wordt elk afzonderlijk residugehalte van een herhaalde residuproef in een tabel op dezelfde regel weergegeven (zie §6.2). Voor de afleiding van de MRL, STMR of HR wordt het maximum residugehalte per regel geselecteerd (zie §2.3). Er zijn echter nog twee zaken waarop gelet moet worden bij de weergave van herhaalde residuproeven: zie §3.2.1 en §3.2.2.

3.2.1 Verversen pesticidenoplossing en kalibratie van apparatuur

In het Lundehn-document ([1] appendix D § 2.3) wordt het volgende ten aanzien van herhaalde residuproeven vermeld:

“Comparative trials at a single trial site must be organised in such a way that to the greatest possible extent genuinely comparable conditions can be expected.”

- Naarmate een pesticidenoplossing langer staat, kan de hoeveelheid werkzame stof afnemen (bijvoorbeeld door afbraak onder invloed van zonlicht of ongunstige pH-condities), waardoor bij iedere latere spuitbeurt minder werkzame stof op het gewas terecht komt. Het verversen van de oplossing voorkomt dit.
- Bij een post-harvest dompel- of diptoepassing, kan de pesticidenoplossing steeds minder werkzame stof gaan bevatten, omdat deze achterblijft op de behandelde gewassen. Het verversen van de oplossing voorkomt dit.
- Bij eenmaal ingestelde doseringsapparatuur kan met steeds dezelfde (afwijkende) concentratie worden gespoten, de instelling van de apparatuur kan verlopen of de apparatuur kan verstopt raken. Hierdoor kan langzaam meer of minder van de werkzame stof op het gewas terecht komen. Herkalibreren van de apparatuur voorkomt dit.

Het is dus gewenst dat bij iedere herhaalde residuproef de oplossing wordt verversed en de apparatuur wordt geherkalibreerd. Verversen van een oplossing en (her)kalibratie van de apparatuur zorgt ervoor dat zo goed mogelijk dezelfde omstandigheden (in dit geval de hoeveelheid actieve stof) per residuproef worden gewaarborgd. Als er redenen zijn om aan te nemen dat deze omstandigheden niet gewaarborgd zijn (omdat bijv. de residugehaltes na iedere behandeling lager worden), dan mogen alleen die residugehaltes waarvoor dezelfde omstandigheden worden gewaarborgd, in het adviesrapport worden opgenomen (in het algemeen zal dan alleen het eerst verkregen residugehalte worden vermeld, de overige residugehaltes worden niet vermeld).

Het bovenstaande illustreert de noodzaak om bij herhaalde residuproeven in principe het maximum residugehalte te selecteren.

3.2.2 Nederlandse residuproeven met vier herhalingen die vóór 1993 zijn uitgevoerd

In het verleden (vóór 1991) kon een aanvrager/toelatinghouder, voor een toelating van een bestrijdingsmiddel in Nederland, residuproeven leveren met meerdere herhalingen (meestal 4). Elke herhaling van een dergelijke residuproef werd als afzonderlijke residuproef meegeteld. De invoering van de EU-wetgeving bestrijdingsmiddelen (Richtlijn 91-414/EG) heeft aan deze wijze van proefopzet een einde gemaakt en tegelijkertijd werden de eisen voor het aantal residuproeven per gewas met deze richtlijn strenger.

Bij de harmonisatie van residutoleranties (MRLs) kon er daarom een probleem ontstaan voor oude stoffen waarvoor in Nederland een toelating was gehonoreerd op basis van enkele residuproeven met 4 herhalingen (te weinig residuproeven volgens de EU-richtlijn). Daarom werd binnen de EU een (mondelinge) uitzonderingsregeling vastgesteld. Deze ongeschreven EU-regel luidt:

Residuproeven die vóór 1993 in Nederland zijn uitgevoerd met 4 herhalingen mogen gelden als 2 afzonderlijke residuproeven. Het hoogste en het laagste residugehalte van deze 4 herhaalde residuproeven mogen gebruikt worden voor de afleiding van de MRL.

Deze uitzonderingsregel [13]:

- geldt alleen voor CTB-opdrachten (nationaal en EU) en niet voor JMPR opdrachten.
- geldt alleen voor Nederlandse residuproeven die uitgevoerd zijn met 4 herhalingen en dus niet voor een residuproef met 2 of 3 herhalingen.
- geldt alleen voor die gewassen waarvoor alleen in Nederland een toegelaten toepassing bestaat.

Bij de nationale beoordelingen is niet bekend of er in andere landen ook toelatingen bestaan en daarom wordt in dit geval aangenomen dat de toelating alleen voor Nederland geldt.

Bij de EU-beoordelingen is wel bekend of er in andere landen toelatingen bestaan. Als in een ander EU-land een toelating bestaat, dan geldt de uitzonderingsregeling niet.

- wordt alleen toegepast indien er minder dan 8 (voor “major crops”) en minder dan 4 (voor “minor crops” en “very minor crops”) residuproeven voor dat gewas beschikbaar zijn.

3.3 Problemen in de toekenning herhaalde/onafhankelijke residuproeven

Als residuproeven op schijnbaar dezelfde locatie op hetzelfde toepassingstijdstip met dezelfde apparatuur zijn uitgevoerd, dan moet de beschrijving van de residuproeven (hetzij in hetzelfde studierapport, hetzij in verschillende studierapporten) kritisch worden bekeken, aangezien de aanvrager/toelatinghouder sommige residugehaltes soms ten onrechte als onafhankelijke residuproef heeft aangegeven (d.w.z. op verschillende regels in een tabel heeft gezet).

Immers de volgende situaties kunnen zich voordoen als geen van de eerste vijf punten genoemd onder onafhankelijke residuproeven (zie §3.1) opgaat:

- a) dezelfde locatie en hetzelfde tijdstip en dezelfde apparatuur: herhaalde residuproeven;
- b) verschillende locaties en hetzelfde tijdstip en dezelfde apparatuur: onafhankelijke residuproeven;
- c) dezelfde locatie en verschillende tijdstippen en dezelfde apparatuur: onafhankelijke residuproeven;
- d) dezelfde locatie en hetzelfde tijdstip en verschillende apparatuur: onafhankelijke residuproeven.

Omdat een herhaalde residuproef nooit exact op dezelfde locatie en nooit exact op hetzelfde tijdstip kan worden uitgevoerd, hangt de toekenning van een herhaalde of een onafhankelijke residuproef dus sterk af van de definitie van hetzelfde tijdstip en dezelfde locatie. Daarnaast kan de toekenning van een herhaalde of een onafhankelijke residuproef ook nog afhangen van wat onder dezelfde apparatuur wordt verstaan.

3.3.1 Definitie van hetzelfde tijdstip

In de FAO-manual [2] (§3.1.5) wordt een herhaalde residuproef gedefinieerd als:

“in close vicinity and treated on the same day with the same equipment using the same formulation at the same nominal rate.”

In het Lundehn-document wordt geen definitie gegeven, anders dan vermeld in §3.2.1.

Op basis van de FAO-definitie wordt hetzelfde tijdstip gedefinieerd als “op dezelfde dag”.

Als geen van de eerste vijf punten genoemd onder onafhankelijke residuproeven (zie §3.1) opgaat, worden residuproeven die op dezelfde locatie op dezelfde dag met dezelfde apparatuur zijn uitgevoerd, als herhaalde residuproeven beschouwd. Hierbij wordt aangenomen dat de weerscondities in deze korte tijdsperiode niet veel verschillen.

Voorbeeld 1

Als een bewerking is uitgevoerd op dezelfde locatie, maar het tijdstip van toepassen verschilt een halve dag, dan worden deze residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 2 (veldproef)

Tabel 1 Voorbeeld van een veldproef met meloenen

Field	Landowner	Time of application	Actual rate (kg ai/ha)	Sample size
1	JVV	04-05-97; 17:30 u	0.9	5 melons
2	JVV	06-05-97; 7:30 u	0.9	5 melons

In deze veldproef is de locatie dezelfde. Uit tabel 1 blijkt dat veld 1 en veld 2 op verschillende dagen zijn behandeld.

Weergave: als onafhankelijke residuproeven.

3.3.2 Definitie van dezelfde locatie

In de FAO-manual ([2] §3.1.5) wordt een herhaalde residuproef gedefinieerd als *“in close vicinity and treated on the same day with the same equipment using the same formulation at the same nominal rate.”*

In het Lundehn-document ([1] appendix D § 2.3) wordt alleen een aanwijzing gegeven met betrekking tot het uitvoeren van residuproeven in het algemeen:

“Owing to the largely unpredictable weather conditions, trials at several different sites, with a sufficient regional spread are necessary as a general principal.”

Op basis van de FAO-definitie hoeft de locatie dus niet exact hetzelfde te zijn.

3.3.2.1 Definitie van dezelfde locatie bij een veldproef

Bij een veldproef wordt dezelfde locatie gedefinieerd als “de locatie met dezelfde plaatsnaam”. Omdat postcodes en adressen meestal niet worden gegeven in een studierapport en omdat een beoordelaar onmogelijk kan nagaan of verschillende plaatsnamen wel of niet dicht bij elkaar zijn gelegen, wordt om praktische redenen dezelfde locatie gelijk gesteld aan locaties met dezelfde plaatsnaam.

Als geen van de eerste vijf punten genoemd onder onafhankelijke residuproeven (zie §3.1) opgaat, worden veldproeven met dezelfde plaatsnaam die op dezelfde dag met dezelfde apparatuur zijn uitgevoerd, als herhaalde residuproeven beschouwd.

Echter voor pesticiden die via de bodem door de plant kunnen worden opgenomen (bijv. bodeminsecticiden of herbiciden) geldt nog een uitzonderingssituatie. Bij de bovenstaande definitie van de locatie met dezelfde plaatsnaam wordt aangenomen dat de bodemomstandigheden over deze korte afstand niet veel verschillen. Op het moment dat er duidelijke verschillen zijn in bodemsoort, dan mogen de residuproeven toch als onafhankelijk worden beschouwd.

Een bodemsoort wordt gekarakteriseerd door de textuur (indeling volgens de US-classificatie-driehoek (zie bijlage 3) op basis van %lutum (deeltjesgrootte <2 µm; Engels %clay); %silt (deeltjesgrootte 2-50 µm; Engels %silt); %zand (deeltjesgrootte >50 µm; Engels %sand)) en het organisch stofgehalte¹ (Engels organic matter). Maar afhankelijk van de stoffeigenschappen van een pesticide kan ook de pH en/of het lutumgehalte van belang zijn. Voor wat betreft de stoffeigenschappen van een pesticide worden drie gevallen onderscheiden [14]:

¹ Als het organisch materiaal is uitgedrukt als organisch koolstof (org. C), dan dient het % org. C eerst terugerekend te worden naar % organisch stof met de formule: A % org. C = (A*100/58) % organisch stof.

- pesticiden die geen zuur/base eigenschappen hebben (geen pK_a of K_a);
- pesticiden die wel zuur/base eigenschappen hebben ($pK_a = -\log K_a$ gegeven) en die wel aan organisch stof binden;
- pesticiden die wel zuur/base eigenschappen hebben ($pK_a = -\log K_a$ gegeven) en die niet aan organisch stof binden. Pesticiden die niet aan organisch stof binden komen weinig voor en hebben meestal een positieve lading (NH_2 transformed to NH_3^+). In milieubeoordelingen wordt normaal gesproken gecorrigeerd voor organisch stof en wordt een K_{om} afgeleid. Bij pesticiden die niet aan organisch stof binden wordt in milieubeoordelingen gesproken van een pseudo K_{om} of K .

Voor pesticiden die geen zuur/base eigenschappen hebben, worden duidelijke verschillen in bodemsoort verondersteld als een of twee van onderstaande punten geldt:

1. de textuur volgens de US-classificatiedriehoek is verschillend (bijv. clay loam, sandy clay);
2. het organisch stofgehalte verschilt 0.5% of meer. Bodemsoorten met een organisch stofgehalte $<0.5\%$ en $>15\%$ zijn voor Nederland niet relevant.

Voor pesticiden die zuur/base eigenschappen hebben en die aan organisch stof binden, worden duidelijke verschillen in bodemsoort verondersteld als een of meer van de punten 1 t/m 3 geldt:

3. de pH van de bodem verschilt 0.5 eenheden of meer in het gebied van 2 pH-eenheden onder de pK_a tot 2 pH-eenheden boven de pK_a van het pesticide ($pK_a-2 \leq pH \leq pK_a+2$). Sommige pesticiden kunnen meer dan één pK_a hebben, omdat ze meerdere zure of basische groepen bevatten; het pH traject voor verschillen in bodemsoorten wordt dan groter.

Voor pesticiden die zuur/base eigenschappen hebben en die niet aan organisch stof binden, worden duidelijke verschillen in bodemsoort verondersteld als een of meer van de punten 1 t/m 4 geldt:

4. het lutumgehalte verschilt 5% of meer. Het lutumgehalte kan nader gespecificeerd worden door de CEC (=cation exchange capacity). Maar omdat de CEC zelden wordt aangegeven in residuproeven, wordt het lutumgehalte als criterium gehanteerd.

Voor een milieubeoordeling zijn voor wat betreft afbreekbaarheid en sorptie, gegevens voor vier verschillende bodemtypes nodig. Uit deze proeven kan worden afgeleid of de afbreekbaarheid en de sorptie afhankelijk is van het bodemtype. Aangezien de “worst case” bodemsoort voor biobeschikbaarheid voor planten niet meteen uit de milieugegevens is af te leiden (pesticide moet in de bodem achterblijven, maar moet ook biobeschikbaar zijn voor planten), is het handig als er veldproeven zijn uitgevoerd bij een aantal extreme bodemsoorten, maar daar zijn geen specifieke eisen voor.

3.3.2.2 Definitie van dezelfde locatie bij een kasproef

Bij een kasproef wordt dezelfde locatie gedefinieerd als “dezelfde kas”.

Om praktische redenen worden behandelingen in plastic tunnels, koude kassen en klimaat gereguleerde kassen alle als kasproef beschouwd. Residuproeven uitgevoerd in verschillende kassen of plastic tunnels, ook als deze op hetzelfde terrein staan, worden als onafhankelijk beschouwd. Residuproeven uitgevoerd in dezelfde kas, maar waarbij de kas in afzonderlijk te reguleren klimaatcompartimenten is verdeeld, worden eveneens als onafhankelijk beschouwd. Hierbij wordt aangenomen dat in elke tunnel, kas of afzonderlijk te reguleren kascompartiment een ander klimaat heerst. Als niet is gespecificeerd of de residuproeven in verschillende tunnels, kassen of afzonderlijk te reguleren kascompartimenten zijn uitgevoerd, dan wordt aangenomen dat de locatie dezelfde is. En dus worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

3.3.2.3 Definitie van dezelfde locatie bij een post-harvest toepassing

Bij een post-harvest toepassing telt de veldlocatie (=locatie waar de gewassen zijn verbouwd) niet mee, alleen de locatie waar de behandeling plaatsvindt (=behandelingsruimte). Bij een post-harvest toepassing wordt dezelfde locatie gedefinieerd als “dezelfde behandelings- of opslagruimte”.

Residuproeven uitgevoerd in verschillende ruimten, ook als deze ruimten zich in hetzelfde gebouw bevinden, worden als onafhankelijk beschouwd. Hierbij wordt aangenomen dat in elke behandelings- en/of opslagruimte andere apparatuur staat en/of een ander (eigen) klimaat heerst (voor zover van toepassing). Als niet is gespecificeerd of de residuproeven in verschillende behandelingsruimten zijn uitgevoerd, dan wordt aangenomen dat de locatie dezelfde is. En dus worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

3.3.2.4 Voorbeelden

Voorbeeld 1 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt niet via de bodem opgenomen. Als twee residuproeven op dezelfde dag zijn uitgevoerd in Bilthoven en in De Bilt, worden deze residuproeven als onafhankelijke residuproeven beschouwd. Bilthoven en De Bilt liggen weliswaar in dezelfde gemeente en de plaatsen lopen in elkaar over, maar de plaatsnaamaanduiding is verschillend. Omdat een beoordelaar niet op de hoogte kan zijn van allerlei regionale indelingen, wordt de plaatsnaamaanduiding gebruikt als criterium.

Voorbeeld 2 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt niet via de bodem opgenomen. Als twee residuproeven op dezelfde dag zijn uitgevoerd in Bilthoven, dan worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd, ook al is het adres en/of de eigenaar en/of de bodemsoort van elk proefveld verschillend.

Voorbeeld 3 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt via de bodem opgenomen en dit pesticide heeft geen pK_a . Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Bilthoven; proefveld 1 bestaat uit zandgrond met 1.0% organisch stof en een $pH=4.5$ en proefveld 2 bestaat uit zandgrond met 1.0% organisch stof en een $pH=5.0$.

In dit voorbeeld zijn de textuur (hier elk zandgrond) en het organisch stofgehalte (hier elk 1.0%) van belang. Deze zijn voor beide proefvelden dezelfde en dus worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 4 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt via de bodem opgenomen en dit pesticide heeft een $pK_a=5$ en bindt aan organisch stof. Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Bilthoven; proefveld 1 bestaat uit zandgrond met 1.0% organisch stof en een $pH=4.5$ en proefveld 2 bestaat uit zandgrond met 1.0% organisch stof en een $pH=5.0$.

In dit voorbeeld zijn de textuur (hier elk zandgrond), het organisch stofgehalte (hier elk 1.0%) en de pH (verschil 0.5 pH -eenheden) van belang. Omdat het verschil in pH 0.5 pH -eenheden bedraagt, worden de residuproeven als onafhankelijk beschouwd.

Voorbeeld 5 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt via de bodem opgenomen en dit pesticide heeft een $pK_a=7$ en bindt niet aan organisch stof. Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Lelystad; proefveld 1 bestaat uit sandy clay met 2.0% organisch stof en een $pH=6.5$ en een lutumgehalte van 40% en proefveld 2 bestaat uit sandy clay met 2.0% organisch stof, $pH=6.5$ en een lutumgehalte van 45%.

In dit voorbeeld zijn de textuur (hier elk sandy clay), het organisch stofgehalte (hier elk 2.0%), de pH (hier elk 6.5) en het lutumgehalte (verschil 5%) van belang. Omdat het verschil in lutumgehalte 5% bedraagt, worden de residuproeven als onafhankelijk beschouwd.

Voorbeeld 6 (veldproef)

Gegeven een pesticide wordt via de bodem opgenomen en dit pesticide heeft een $pK_a=7$ en bindt aan organisch stof. Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Lelystad; proefveld 1 bestaat uit sandy clay met 2.0% organisch stof en een $pH=6.5$ en een lutumgehalte van 40% en proefveld 2 bestaat uit sandy clay met 2.0% organisch stof, $pH=6.5$ en een lutumgehalte van 45%.

In dit voorbeeld zijn de textuur (hier elk sandy clay), het organisch stofgehalte (hier elk 2.0%) en de pH (hier elk 6.5) van belang. Er is geen verschil en dus worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 7 (kasproef)

Report 1 and report 2: The trial was carried out in the municipal area of Lucena del Puerto, in the province of Huelva, on the property known as "E F" which belongs to Mr. J M D.

Uit de bijgaande schets blijkt dat de macrotunnels van report 1 en report 2 naast elkaar liggen. Er zit 30 min tijdsverschil tussen de behandeling van macrotunnel in report 1 en report 2.

In deze kasproef is de locatie verschillend, aangezien de behandeling is uitgevoerd in twee verschillende macrotunnels. In elke macrotunnel kan een ander klimaat heersen en dus worden de residuproeven worden als onafhankelijk beschouwd.

Voorbeeld 8 (veldproef)

"The experimental design of the trial was replicated with two repetitions. The two sprayed plots were separated from the non sprayed controls with a plastic sheet, the distance between the sprayed plots and the controls was 25 m. A sample of 5 melons of every sprayed and non sprayed plot was collected."

In deze veldproef is de locatie dezelfde en dus worden de proeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 9 (veldproef)

Report 1 and report 2: The trial was carried out in the municipal area of Bonares, in the province of Huelva, on the property known as "E P" which belongs to Mr. A M M.

Uit de bijgaande schets blijkt dat de veldjes van report 1 en report 2 gescheiden zijn door een weg en dus zeker niet naast elkaar liggen. Er zit een uur tijdsverschil tussen de behandeling van het veldje in report 1 en report 2.

De veldjes zijn ruim van elkaar gescheiden, maar liggen op het terrein van dezelfde eigenaar en dus op een locatie met dezelfde plaatsnaamaanduiding. De locatie is dus dezelfde. De bespuiting is op verschillende tijdstippen uitgevoerd, maar wel op dezelfde dag. Het toepassingstijdstip is dus hetzelfde.

Weergave: als herhaalde residuproeven.

Voorbeeld 10 (post-harvest toepassing)

The trial was conducted at the Arcosegre centre in Sudanell. Samples were taken at random from 2-3 kg of fruit for each of the three treatments. Residues: 1.64, 1.73, 2.16 mg/kg.

Telkens wordt een monsterpartij van 2-3 kg behandeld in dezelfde behandelingsruimte en uit elke monsterpartij wordt één “veldmonster” genomen. Er is niet expliciet aangegeven of de behandelingen op dezelfde dag hebben plaatsgevonden en dus wordt aangenomen dat het toepassingstijdstip hetzelfde is.

Weergave: als herhaalde residuproeven

Voorbeeld 11 (post-harvest toepassing)

Fruit was collected from two sites in the major avocado-producing regions of Costa Rica. The treatment location in Dulce Nombre was used. A bulk sample of at least 240 fruits was collected from each site. Each bulk sample was divided into sub samples of 24 fruits. For the spray mist application, 24 fruits, representing a sample, were placed on a suspended wire mesh tray. Spray was applied to the bottom and over the top of the tray.

Tabel 2 Voorbeeld van een post-harvest toepassing met avocado's

Trial number	Field location	Treatment location	Residues
3006R	1	Dulce Nombre	8.9 mg/kg
3008R	3	Dulce Nombre	7.0 mg/kg

In dit voorbeeld is het fruit (dezelfde variëteit) afkomstig van twee verschillende veldlocaties. De behandeling van elke monsterpartij (hier 24 avocado's) vindt echter plaats in dezelfde behandelingsruimte. De monsters van verschillende veldlocaties worden achter elkaar op een rooster gelegd en worden met dezelfde spuitapparatuur behandeld. De herkomst van het fruit doet hier dus niet terzake en de locatie wordt als dezelfde beschouwd.

Omdat het exacte toepassingstijdstip niet is vermeld, wordt aangenomen dat het toepassingstijdstip hetzelfde is. Weergave: als herhaalde residuproeven.

3.3.3 Definitie van dezelfde apparatuur

In de FAO-manual ([2] §3.1.5) wordt een herhaalde residuproef gedefinieerd als:

“in close vicinity and treated on the same day with the same equipment using the same formulation at the same nominal rate.”

In het Lundehn-document ([1] appendix D § 2.3) wordt van een herhaalde residuproef gemeld:

“Comparative trials at a single trial site must be organised in such a way that to the greatest possible extent genuinely comparable conditions can be expected.”

Dezelfde apparatuur wordt gedefinieerd als “apparatuur voor dezelfde toepassingsmethode”.

Als geen van de eerste vijf punten genoemd onder onafhankelijke residuproeven (zie §3.1) opgaat, worden residuproeven die in op een locatie met dezelfde plaatsnaam op dezelfde dag met apparatuur voor dezelfde toepassingsmethode zijn uitgevoerd, als herhaalde residuproeven beschouwd.

Hierbij wordt aangenomen dat de residugehaltes voor deze apparatuur vergelijkbaar zijn. Het (tussentijds) aanmaken van een verse spuitoplossing, wordt in dit verband niet gezien als een

reden om andere residugehaltes te verwachten (zie §3.2.1). Als aannemelijk kan worden gemaakt dat met een bepaald type apparatuur meer actieve stof per gewas te verwachten is, omdat de apparatuur efficiënter is dan andere apparatuur die ook voor dezelfde toepassingsmethode wordt gebruikt, dan worden de residuproeven als onafhankelijk beschouwd. In dit verband wordt bijvoorbeeld handmatige bespuiting met een rugspuit (back pack sprayer), mechanische bespuiting met een spuitboom (boom sprayer), drift beperkende bespuiting met een tunnelspuit en bespuiting met een vliegtuig als verschillende apparatuur gezien. Ook apparatuur voor ultra low volume spray en high volume spray wordt als verschillende apparatuur gezien. Maar ook de bodembehandeling bij bodeminsecticiden kan zorgen voor een verschil. In dit verband worden granulaat strooien op onbewerkte grond, granulaat 5 cm diep inwerken, dan wel granulaat 10 cm diep inwerken als verschillende toepassingsmethodes gezien.

Voorbeeld 1 (veldproef)

Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Bilthoven, maar proefveld 1 is bespoten met de spuitapparatuur van boer A en proefveld 2 is bespoten met (vrijwel) dezelfde spuitapparatuur van boer B. De apparatuur wordt als dezelfde beschouwd. Omdat de locatie, het toepassingstijdstip en de apparatuur niet verschillen, worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 2 (veldproef)

Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Bilthoven, maar proefveld 1 en proefveld 2 zijn bespoten met spuitoplossingen die op verschillende tijdstippen zijn aangemaakt. Omdat verversen van spuitoplossingen wordt gezien als voorwaarde voor herhaalde residuproeven (§3.2.1), worden de residuproeven als herhaalde residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 3 (veldproef)

Twee residuproeven zijn op dezelfde dag uitgevoerd in Bilthoven, maar proefveld 1 is bespoten met een tunnelspuit en proefveld 2 is bespoten met normale spuitapparatuur. Hoewel bij elke proef gebruik wordt gemaakt van een bespuiting, is een bespuiting met tunnelspuit efficiënter dan die met normale spuitapparatuur. De apparatuur is dus niet dezelfde en dus worden de residuproeven als onafhankelijke residuproeven beschouwd.

Voorbeeld 4 (veldproef)

“The experimental design of the trial was replicated with two repetitions. The two sprayed plots were separated from the non sprayed controls with a plastic sheet, the distance between the sprayed plots and the controls was 25 m. A sample of 5 melons of every sprayed and non sprayed plot was collected.”

In het studierapport wordt aangegeven dat voor iedere plot een verse oplossing is gemaakt.

In deze veldproef is de locatie dezelfde. Er is expliciet aangegeven dat de bespuiting met een verse oplossing is uitgevoerd. Er is niet expliciet aangegeven dat met dezelfde apparatuur is gewerkt.

Weergave: als herhaalde residuproeven

Voorbeeld 5 (veldproef)

“The trial plot was located in the area of La Mojонера, (Almería, Spain) and the landowner was A L M. Application 04-05-97; 19.00 u; 1.804 L product/ha. A sample of five melons was collected”

“The trial plot was located in the area of La Mojонера, (Almería, Spain) and the landowner was J V V. Application 04-05-97; 17:30 u; 1.824 L product/ha. A sample of five melons was collected”

De behandeling is uitgevoerd in dezelfde streek op het terrein van verschillende eigenaren. De plaatsnaam is dezelfde en dus is de locatie dezelfde. De grondsoort is niet aangegeven. Er zit tijdsverschil in de toepassingen, maar de toepassing is wel op dezelfde dag uitgevoerd. Het toepassingstijdstip is dus dezelfde. Er is niet expliciet

aangegeven dat met een verse oplossing of met verschillende apparatuur is gewerkt. Wel verschilt de hoeveelheid product per hectare iets: hiervan wordt verondersteld dat dat het gevolg is van het aanmaken van een verse oplossing.

Weergave: als herhaalde residuproeven (vergelijkbaar met voorbeeld 2 van §3.3.2 en voorbeeld 1 van §3.3.3).

Voorbeeld 6 (post-harvest toepassing)

Fruit was collected from a major avocado-producing region of Costa Rica. The treatment location in Dulce Nombre was used. A bulk sample of at least 240 fruits was collected. Each bulk sample was divided into sub samples of 24 fruits. A fresh dip solution was prepared for each sample.

Tabel 3 Voorbeeld van een post-harvest toepassing met avocado's

Trial number	Field location	Treatment location	Residues
3007R	3	Dulce Nombre	6.2 mg/kg
3008R	3	Dulce Nombre	4.8 mg/kg

In dit voorbeeld is het fruit (dezelfde variëteit) afkomstig van dezelfde veldlocatie en de behandeling van elke monsterpartij (hier 24 avocado's) vindt plaats in dezelfde behandelingsruimte. De locatie is dus dezelfde.

Elk monster wordt apart behandeld met een verse dipoplossing. Omdat het aanmaken van een verse oplossing een voorwaarde is voor het waarborgen van dezelfde omstandigheden per proef, is de toepassingsmethode dus dezelfde. Het exacte toepassingstijdstip is niet vermeld en daarom wordt aangenomen dat het toepassingstijdstip hetzelfde is.

Weergave: als herhaalde residuproeven.

4. Herhaalde veldmonsters, laboratoriummonsters en analytische porties

Bij de bemonstering worden drie types monsters onderscheiden: veldmonsters, laboratoriummonsters en analytische porties.

4.1 Definitie en weergave van herhaalde veldmonsters

Een veldmonster (field sample) is een representatief deelmonster uit een behandeld veld of een behandelde monsterpartij (bij post-harvest toepassingen voor of tijdens opslag).

Bij herhaalde residuproeven, wordt per veld of per monsterpartij (bij post-harvest toepassing) een representatief veldmonster genomen. De op deze wijze verkregen veldmonsters mogen niet gemengd worden, maar moeten als aparte monsters de verdere opwerking en analyse ondergaan.

Bij herhaalde veldmonsters (replicate field samples) wordt meerdere malen een representatief monster genomen uit een bepaald veld, een bepaalde monsterpartij of uit een bepaalde opslagruimte. Herhaalde veldmonsters mogen niet gemengd worden, maar moeten als aparte monsters de verdere opwerking en analyse ondergaan.

Representatief betekent dat het veldmonster afkomstig is van het gehele veld, de gehele monsterpartij of de gehele opslagruimte, hetzij via een bemonsteringsschema hetzij via een willekeurige bemonstering. Richtlijnen voor een bemonsteringsschema worden gegeven in het Lundehn-document (appendix B [1]), richtlijnen ten aanzien van monstergrootte en te bemonsteren gewasdelen zijn vermeld in de FAO-manual (appendix V en VI, [2]), de FAO-guidelines [3] en het Lundehn-document (appendix B [1]). Een (herhaald) veldmonster mag dus niet van een bepaald hoekje van het veld of van een bepaald deel van de monsterpartij of de opslagruimte afkomstig zijn. Maar soms is dat toch het geval. Om onderscheid te maken worden twee benamingen gehanteerd:

- random verkregen veldmonsters (replicate field samples): hierbij is elk afzonderlijk monster representatief voor het hele veld of de hele monsterpartij.
- niet-random verkregen veldmonsters (replicate sub-plots): hierbij is de bemonstering niet volgens de richtlijnen van de FAO-documenten of het Lundehn-document uitgevoerd. Bij de niet-random verkregen veldmonsters is het veld (na behandeling) opgedeeld in twee of meer vakken en is van elk vak een apart monster getrokken. Of de monsters zijn afkomstig uit bepaalde delen van een monsterpartij of opslagruimte. Hierbij is een individueel monster dus niet representatief voor het hele veld of de hele monsterpartij.

Herhaalde veldmonsters zijn nodig in situaties waarbij veel intra-trial variatie wordt verwacht zoals bij de bemonstering van fruitbomen, bemonstering van kassen en bij de bemonstering van grote opslagruimtes. Vooral bij partijen die in opslagruimtes zijn behandeld, zijn herhaalde monsters zeer belangrijk, aangezien er verschil in residugehalte kan bestaan tussen boven-midden-onder-voor-achter in de opslagruimte.

Veldmonsters van bepaalde gewassen ondergaan een voorbehandeling. Bij voorbeeld bij wortel- en knolgewassen mag het zand verwijderd worden door borstelen of afspoelen onder de kraan. Voorbehandelingsprocedures zijn beschreven in de FAO-manual, appendix VI [2] en het Lundehn-document, appendix B [1].

De selectie van residugehaltes uit herhaalde veldmonsters is niet vastgelegd, noch in het FAO-manual [2], noch in het Lundehn-document [1]. Welk residugehalte wordt gekozen, het maximum of het gemiddelde?

Een argument om te kiezen voor het maximum residugehalte is dat herhaalde veldmonsters net zoveel zeggen over de variabiliteit van een behandeling als herhaalde residuproeven. Vaak worden herhaalde veldmonsters genomen als veel variabiliteit verwacht dus bijv. als de behandeling inhomogeen is (bijv. bespuiting van grote fruitbomen met veel bladeren) of als de veldmonsters klein zijn in verhouding tot het veld.

In de FAO-guidelines [3] (part I; §2) staat:

“The size and number of samples that must be taken from each plot determines the size of the experimental plots.”

Uit bovenstaande citaat blijkt dat de grootte en het aantal veldmonsters samenhangt met de veldgrootte. Deze relatie is echter nergens vastgelegd; alleen de minimum monstergrootte is vastgelegd (zie Lundehn-document, appendix B [1] en FAO-manual, appendix V [2]). Dit betekent dat bij herhaalde veldmonsters van bijv elk 2 kg aanzienlijk meer variatie is te verwachten als de monsters afkomstig zijn van een 10000 m² veld dan van een 100 m² veld. Om uitgaande van het gewicht van 2 kg per veldmonster toch een representatief residugehalte voor het grote veld te verkrijgen zijn dus meer (random) veldmonsters nodig en moet van deze (random) veldmonsters het gemiddelde worden genomen.

In de FAO-guidelines [3] (part I, §2.1.3) staat ten aanzien van de variabiliteit van herhaalde residuproeven:

“Since the variations in residue levels between replicates at individual sites are small compared with those found in data from different sites, it is usually not necessary to replicate treatments at individual sites. However it is useful to have three or four replicates at one site to study experimental uniformity and determine the within-site variations.”

Iets dergelijks staat ook in het Lundehn-document ([1] appendix B §5.3)

“Duplicate trials carried out at the same site are useful but experience shows that intra-site variations in residue levels are smaller than inter-site variations in levels.”

In de FAO-guidelines [3] (part 1 §1) staat:

“It is necessary to take samples which, when reduced and analysed, will give residue results which will both represent the average residue levels of the entire plot and indicate the range of residues found.”

In de FAO-manual [2] (§3.1.6.1) staat:

“The variability of residues within a store can be particularly high, for instance in situations such as fogged potatoes in box stores. For this reason sampling procedures must be designed to obtain a sample representative of the lot.”

In de FAO-guidelines [3] (part I, §3) staat:

“In certain cases where there is likely to be considerable within-plot variation, such as orchard and glasshouse trials, there should be at least three sample replicates per plot at or near harvest and the sample integrity should be maintained through to separate analyses to determine the within-plot variation and collect information on the performance of the treated plot and the individual units comprising it must be typical of those taken in a commercial harvest.”

De belangrijkste overweging is dat de veldmonsters representatief zijn voor het hele veld. Representativiteit wordt alleen verkregen als de resultaten van de veldmonsters worden gemiddeld. Niet-random verkregen veldmonsters kunnen nog representatief zijn voor het hele veld als alle veldmonsters samen het gehele veld bestrijken, zodat na middeling van de resultaten een representatief residugehalte voor het hele veld wordt verkregen. Concluderend wordt dus zowel voor random als voor niet-random verkregen veldmonsters het gemiddelde residugehalte geselecteerd per residuproef.

Een uitzondering op deze regel is een “fogging” behandeling in “box store”.

Aardappels kunnen zowel op een grote hoop (bulk store) als in kuubskisten (box store) behandeld worden met een “fogging” middel (zoals chloorprofam of carvon). Van dergelijke middelen is bekend dat de residugehaltes tussen boven en onder opgeslagen aardappels niet gelijk zijn.

Voor “bulk store” behandeling geldt dat de aardappels geschud worden, voordat ze bij de consument komen. Aardappels afkomstig van “bulk store” worden eerst in een stortbunker verzameld en dan met een lopende band naar vulmachines getransporteerd. Als alternatief worden de aardappels in een vrachtwagen gestort en dan bij een distributiebedrijf in zakjes verdeeld. De kans dat een consument aardappels uit een bepaald deel van deze opslag in een zakje krijgt, is dus verwaarloosbaar klein [15]. Bij “bulk store” behandeling wordt daarom zowel voor random als voor niet-random verkregen veldmonsters het gemiddelde residugehalte geselecteerd per residuproef.

Voor “box store” behandeling hangt de keuze van het maximum of het gemiddelde residugehalte af van de wijze waarop de aardappels na behandeling worden gedistribueerd. In Nederland worden de aardappels afkomstig van box store op dezelfde wijze behandeld als de aardappels afkomstig van bulk store [15]. In andere landen (bijv. Amerika) is dit niet het geval en worden aardappels vanuit de behandelde kisten verdeeld over zakjes. De kans dat een consument aardappels uit een bepaald deel van een opslag in een zakje krijgt, is dus niet verwaarloosbaar.

Vanwege uniformiteit binnen de EU en omdat voor andere landen buiten Nederland de distributie van aardappels na box store behandeling niet bekend is, wordt voor box store behandeling voor alle kaders (CTB en JMPR) zowel voor random als voor niet-random verkregen veldmonsters het maximum residugehalte geselecteerd per residuproef. Een niet-random bemonstering heeft bij box store behandeling de voorkeur.

Als er veel variatie is tussen de veldmonsters, dan moet hierover wel een opmerking gemaakt worden in de tekst van het adviesrapport. Variatie wordt doorgaans uitgedrukt als relatieve standaarddeviatie ($=s/\text{mean}$), die ook wel variatiecoëfficiënt wordt genoemd. Een relatieve standaarddeviatie (RSD) van $>40\%$ geeft aan dat de variatie erg groot is.

In de FAO-manual (§ 7.3) staat ten aanzien van de relatieve standaarddeviatie:

“The experiments show that on average, the expectable minimum coefficient of variation of residue trials is around 0.3-0.4 (=30%-40%). In this estimate the variation of replicate analyses accounted for is only 10%.”

Herhaalde veldmonsters staan altijd in hetzelfde studierapport. In een adviesrapport t.b.v. JMPR of CTB worden van herhaalde veldmonsters in een tabel zowel het afzonderlijke residugehalte als het gemiddelde residugehalte weergegeven op dezelfde regel. Voor de afleiding van de MRL, STMR en HR wordt het gemiddelde residugehalte geselecteerd (zie §5.1 en §6.2).

Voorbeeld 1 (post-harvest toepassing)

Application: At the packing house A M C in Carcer (Valencia). A commercial drencher was used which is designed for drenching a stack of 36 boxes per cycle (700 kg; 04 December 1998; batch number 547/1).

Specimen collection: Two specimens (3.0 and 2.8 kg), picked randomly by hand (24 fruits per specimen).

Residues: sub specimen 1: 3.27 mg/kg;

sub specimen 2: 4.62 mg/kg

Het gaat hier om twee herhaalde veldmonsters, afkomstig uit een grote monsterpartij die in een keer dezelfde behandeling heeft ondergaan.

Weergave: als random verkregen herhaalde veldmonsters

Voorbeeld 2 (bulk store behandeling van chloorprofam op aardappels)

In dit voorbeeld worden aardappels in “bulk store” (dus op een grote hoop) behandeld met een “fogging” middel. Aardappels werden bemonsterd onderaan (o), in het midden (m) en bovenaan (b) de hoop. Elk monster werd apart geanalyseerd. De resultaten zijn vermeld in tabel 4.

Tabel 4 Voorbeeld van een bulk store behandeling van aardappels

Resultaten per residuproef	Gemiddelde	Geselecteerd residugehalte	RSD
6.2 (o); 5.0 (m); 3.5 (b)	4.9	4.9	28%
5.3 (o); 4.2 (m); 1.4 (b)	3.6	3.6	56%
8.3 (o); 4.6 (m); 3.3 (b)	5.4	5.4	48%

In dit voorbeeld is een niet-random bemonstering uitgevoerd. Uit deze bemonstering komt wel goed naar voren dat de behandeling niet homogeen geweest is. Maar bij fogging is dit te verwachten (zie ook opmerking

hierboven uit de FAO-manual [2]). Omdat de kans klein is dat de consument een zakje aardappels van alleen het onderste gedeelte van de hoop krijgt, wordt het gemiddelde residugehalte geselecteerd voor de afleiding van de MRL.

Voorbeeld 3 (box store behandeling van chloorprofam op aardappels)

In dit voorbeeld worden aardappels in “box store” (dus in aparte kisten) behandeld met een “fogging” middel. Aardappels werden bemonsterd vanuit kisten die onderaan (o), in het midden (m) en bovenaan (b) de stapel stonden. Elk monster werd apart geanalyseerd. De resultaten zijn vermeld in tabel 5.

Tabel 5 Voorbeeld van een box store behandeling van aardappels

Resultaten per residuproef	Gemiddelde	Geselecteerd residugehalte	RSD
6.2 (o); 5.0 (m); 3.5 (b)	4.9	6.2	28%
5.3 (o); 4.2 (m); 1.4 (b)	3.6	5.3	56%
8.3 (o); 4.6 (m); 3.3 (b)	5.4	8.3	48%

In dit voorbeeld is een niet-random bemonstering uitgevoerd. Uit deze bemonstering komt wel goed naar voren dat de behandeling niet homogeen geweest is. Maar bij fogging is dit te verwachten (zie ook opmerking hierboven uit de FAO-manual [2]). Omdat de kans aanwezig is dat de consument een zakje aardappels van alleen het onderste gedeelte van de stapel kisten krijgt, wordt het maximum residugehalte geselecteerd voor de afleiding van de MRL.

4.2 Definitie en weergave van herhaalde laboratoriummonsters

Een laboratoriummonster (laboratory sample) is een representatief deelmonster van het veldmonster; in de meeste gevallen is het laboratoriummonster even groot als het veldmonster. Bij het maken van een laboratoriummonster moeten de product items waaruit het veldmonster is opgebouwd, intact blijven. Een laboratoriummonster mag bij ontvangst op het laboratorium dus nog geen bewerking zoals snijden of malen hebben ondergaan.

In de FAO-guidelines [3] (part 1 §7) staat ten aanzien van laboratoriummonsters:

“Ideally, the field sample should be submitted intact for analysis, although the requirements of the analyst should not influence the sampler to take a smaller sample than is necessary for a valid field sample. In practice, a valid field sample is often much larger than the sample needed by the analyst and cannot be handled economically [...]. In such cases, a reduction in the size of the field sample is desirable. For samples consisting of small units, such as cereal grains or small fruit, there is little difficulty in valid sample reduction. [...] With samples of medium sized products such as apples, potatoes, beans and peas in the pod and citrus, there is an increased risk of losing sample validity by sample reduction [...]. Since it is unacceptable to cut or divide sample units, the problem is greatest with large fruit and vegetables such as cabbage or melons.”

In verband met contaminatie moet de bereiding van een laboratoriummonster plaatsvinden in een speciaal daarvoor ingerichte ruimte (dus niet in het veld, maar ook niet in de

analyseruimte). De minimum eisen voor de monstergrootte van het laboratoriummonster zijn vermeld in het Lundehn-document, appendix B [1].

Bij herhaalde laboratoriummonsters (replicate laboratory samples) is meerdere malen een representatief deelmonster genomen uit een veldmonster. Voor registratiedoeleinden (residuproeven) zal niet zo snel een herhaald laboratoriummonster worden genomen.

Het laboratoriummonster wordt in gelabelde zakken of containers meteen na de monsternamen (gekoeld of in bevroren toestand) naar het laboratorium verstuurd of het laboratoriummonster wordt eerst opgeslagen (in de diepvries) en daarna (in bevroren toestand) naar het laboratorium verstuurd.

Herhaalde laboratoriummonsters staan altijd in hetzelfde studierapport. In een adviesrapport t.b.v. JMPR of CTB wordt van herhaalde laboratoriummonsters het gemiddelde residugehalte in een tabel weergegeven of gebruikt voor verdere berekeningen (zie §5.1 en §6.2).

4.3 Definitie en weergave van herhaalde analytische porties

Op het laboratorium wordt ieder laboratoriummonster in zijn geheel in bewerking genomen. De bewerkingen van het laboratoriummonster resulteren achtereenvolgens in een analysemonster, een gehomogeniseerd analysemonster en in (herhaalde) analytische porties. Analysemonster (analytical sample): Eerst vindt monstervoorbereiding (sample preparation) plaats: bijv. het verwijderen van pitten uit steenvruchten, het verwijderen van zand van aardappels, het verwijderen van afgestorven of rotte bladeren van sla of het verwijderen van topjes van wortels. Het monster dat na de monstervoorbereiding overblijft wordt het analysemonster genoemd [16, 17]. Uit één laboratoriummonster wordt altijd slechts één analysemonster verkregen.

Gehomogeniseerd analysemonster (sample homogenate): Het analysemonster wordt vervolgens in zijn geheel gehomogeniseerd (er mag dus geen deelmonster uit genomen worden voordat het monster gehomogeniseerd is) door mengen, fijnhakken en malen. Het verkregen monster wordt een gehomogeniseerd analysemonster genoemd [16, 17]. Uit één laboratoriummonster wordt altijd slechts één gehomogeniseerd analysemonster verkregen.

Analytische portie (analytical portion): Daarna wordt uit het gehomogeniseerde analysemonster een representatief deelmonster genomen; dit is de analytische portie. De grootte van de analytische portie is afhankelijk van de homogeniteit van het gehomogeniseerde analysemonster (deze moet experimenteel worden vastgesteld), maar voor een acceptabele bemonsteringsreproduceerbaarheid is een analytische portie van tenminste 30 g vereist [18].

Bij herhaalde analytische porties (analytical replicates) is meerdere malen een representatief deelmonster genomen uit het gehomogeniseerde analysemonster.

Iedere analytische portie wordt afzonderlijk opgewerkt (dus extractie, zuivering, concentratie). Dit geconcentreerde extract wordt één of meer malen geïnjecteerd (replicate injections) op een GC-kolom (gas chromatography) of een HPLC-kolom (high performance

liquid chromatography). Bij replicate injections geldt het gemiddelde resultaat als het resultaat van één analytische portie.

Herhaalde analytische porties staan altijd in hetzelfde studierapport. In een adviesrapport t.b.v. JMPR of CTB wordt van herhaalde analytische porties het gemiddelde residugehalte in een tabel weergegeven of gebruikt voor verdere berekeningen (zie §5.1 en §6.2).

Voorbeeld 1

Een laboratoriummonster is na homogeniseren in verschillende porties (=analytische porties) verdeeld; elke portie wordt apart opgewerkt en geanalyseerd. Residugehaltes: 1.89-2.00-1.39-1.51 mg/kg

In dit voorbeeld wordt een laboratoriummonster in viervoud geanalyseerd, het gaat dus om herhaalde analytische porties.

Weergave: als herhaalde analytische porties (dus het gemiddelde residugehalte).

5. Speciale gevallen

5.1 Gecombineerde herhalingen

Een bijzonder geval ontstaat als bij een bepaalde residuproef meerdere herhalingen zijn uitgevoerd, dus herhaalde residuproeven, herhaalde veldmonsters, herhaalde laboratoriummonsters en/of herhaalde analytische porties. Voor selectie van het residugehalte wordt van achteren naar voren gewerkt. Eerst worden per laboratoriummonster de resultaten van de herhaalde analytische porties gemiddeld. Daarna worden per veldmonster de resultaten van de herhaalde laboratoriummonsters gemiddeld. Daarna worden per herhaalde residuproef de resultaten van de herhaalde veldmonsters gemiddeld. Daarna wordt het maximum residugehalte van de herhaalde residuproeven geselecteerd voor de MRL-dataset. Deze berekening is schematisch weergegeven in tabel 6.

Tabel 6 Schematische weergave van berekening en selectie van residugehaltes bij gecombineerde herhalingen

Herhaalde analytische porties	Herhaalde laboratoriummonsters	Herhaalde veldmonsters	Herhaalde residuproeven	Geselecteerd residugehalte
A11a; A11b; A11c	A11 _{gemiddeld}	A1 _{gemiddeld}	A _{gemiddeld}	maximum (A,B)
A12a; A12b; A12c	A12 _{gemiddeld}			
A13a; A13b; A13c	A13 _{gemiddeld}			
A14a; A14b; A14c	A14 _{gemiddeld}			
A21a; A21b; A21c	A21 _{gemiddeld}	A2 _{gemiddeld}		
A22a; A22b; A22c	A22 _{gemiddeld}			
A23a; A23b; A23c	A23 _{gemiddeld}			
A24a; A24b; A24c	A24 _{gemiddeld}			
B11a; B11b	B11 _{gemiddeld}	B1 _{gemiddeld}	B _{gemiddeld}	
B12a; B12b	B12 _{gemiddeld}			
B13a; B13b	B13 _{gemiddeld}			
B14a; B14b	B14 _{gemiddeld}			
B21a; B21b; B21c	B21 _{gemiddeld}	B2 _{gemiddeld}		
B22a; B22b; B22c	B22 _{gemiddeld}			
B23a; B23b; B23c	B23 _{gemiddeld}			
B24a; B24b; B24c	B24 _{gemiddeld}			

Voorbeeld 1 (post-harvest toepassing)

Application: At the packing house A in Picassent a commercial drencher was used which is designed for drenching whole truck loads (600 kg; batch number 547/1).

date of application: report 1: 07 December 1998

date of application: report 2: 02 December 1998

Specimen collection: Two specimens picked randomly by hand (12 fruits per specimen).

Residues:

report 1; sub specimen 1 (2.0 kg; 09 December 1998):	1.96 mg/kg;
report 1; sub specimen 2 (1.8 kg; 09 December 1998):	2.16 mg/kg
report 2; sub specimen 1 (2.1 kg; 04 December 1998):	3.66 mg/kg
report 2; sub specimen 2 (2.2 kg; 04 December 1998):	2.68 mg/kg

De behandeling van report 1 en report 2 is op dezelfde locatie uitgevoerd. De behandeling van report 1 en report 2 heeft op verschillende dagen plaatsgevonden. Omdat het toepassingstijdstip verschillend is mogen report 1 en

report 2 als onafhankelijke residuproeven beschouwd worden. Per report worden subspecimen 1 en 2 beschouwd als herhaalde “veldmonsters”.

Berekening: gemiddelde van 1.96 en 2.16 = 2.06 = 2.1 (afgerond) geselecteerd residugehalte report 1
gemiddelde van 3.66 en 2.68 = 3.17 = 3.2 (afgerond) geselecteerd residugehalte report 2

Weergave: per report als herhaalde veldmonsters (dus afzonderlijke residugehaltes plus gemiddelde)

Voorbeeld 2 (post-harvest toepassing)

Application: At the packing house A M C in Carcer (Valencia). A commercial drencher was used which is designed for drenching a stack of 36 boxes per cycle (700 kg; 04 December 1998; batch number 547/1).

Specimen collection: Two specimens picked randomly by hand (24 fruits per specimen).

Residues: report 1; sub specimen 1 (3.0 kg; 04 December 1998): 3.27 mg/kg;
report 1; sub specimen 2 (2.8 kg; 04 December 1998): 4.62 mg/kg
report 2; sub specimen 1 (1.7 kg; 04 December 1998): 2.83 mg/kg
report 2; sub specimen 2 (2.4 kg; 04 December 1998): 4.39 mg/kg

Waarschijnlijk zijn de resultaten van report 1 (subspecimen 1 en 2) afkomstig van een andere drenchronde dan de resultaten van report 2 (subspecimen 1 en 2). De resultaten van report 1 en report 2 zijn op dezelfde dag op dezelfde locatie verkregen, zodat de resultaten van report 1 en report 2 als twee herhaalde residuproeven beschouwd moeten worden. Subspecimen 1 en 2 worden beschouwd als herhaalde veldmonsters per report. Er is niet expliciet aangegeven dat er verschillende oplossingen zijn gebruikt (het batchnr van het bestrijdingsmiddel is hetzelfde, zowel per subspecimen als per report), maar er is ook geen duidelijk afnemende trend tussen de vier resultaten te zien, zodat alle resultaten meegenomen mogen worden in de berekening.

Berekening: gemiddelde van 3.27 en 4.62 = resultaat report 1 = 3.945
gemiddelde van 2.83 en 4.39 = resultaat report 2 = 3.61
maximum van 3.945 en 3.61 = 3.945 = 3.9 (afgerond) geselecteerd residugehalte

Weergave: als herhaalde veldmonsters (per report) en als herhaalde residuproeven (twee reports). Dus vier afzonderlijke residugehaltes en twee gemiddelde residugehaltes, waarvan het maximum is onderstreept.

5.2 Herhalingen significant verschillend

Welk residugehalte moet geselecteerd worden als blijkt dat een of meer resultaten van herhaalde analytische porties, herhaalde laboratoriummonsters, herhaalde veldmonsters of herhaalde residuproeven significant verschillen van de overige resultaten uit dezelfde residuproef?

Bij herhalingen gaat het om een beperkt aantal getallen (meestal 2-4 residugehaltes), zodat een statistische test op uitbijters (bijv. Dixon's Q-test, Grubbs test, Sign test, Wilcoxon signed rank test) of een statistische test op verschillen in populatie (bijv. Student's t-test, ANOVA, Mann-Whitney U test, Cochran's maximum variance test) niet erg zinvol is vanwege het brede betrouwbaarheids-interval bij een laag aantal waarnemingen. Bij de residubeoordeling wordt er daarom vanuit gegaan dat eventuele verschillen in resultaten de natuurlijke variatie voorstellen.

- Als de schrijver van het studierapport er geen opmerking over maakt, worden alle residugehaltes meegenomen, dus selectie van het gemiddelde van alle resultaten bij herhaalde analytische porties, herhaalde laboratoriummonsters en herhaalde veldmonsters en selectie van het maximum residugehalte bij herhaalde residuproeven.

- Als de schrijver van het studierapport aangeeft dat er met de analyse of bemonstering van een bepaalde analytische portie, een bepaald laboratoriummonster of een bepaald veldmonster iets is misgegaan, dan wordt het desbetreffende residugehalte niet meegenomen bij de berekening van het gemiddelde residugehalte dat wordt opgenomen in de tabel.
- Als de schrijver van het studierapport aangeeft dat er met de analyse, bemonstering of behandeling (bijv. dosering, aantal toepassingen, instelling apparatuur) van een bepaalde residuproef iets is misgegaan, dan wordt het desbetreffende residugehalte niet opgenomen in de tabel.

Voorbeeld 1 (post-harvest toepassing)

Uit een behandelde monsterpartij worden twee veldmonsters genomen; een monster gaat naar laboratorium X, het andere monster gaat naar laboratorium Y. Op elk laboratorium wordt het monster in meervoud geanalyseerd. Residugehalte laboratorium X: 1.5-1.6-1.7-1.7-1.7-1.7-1.9-2.0 mg/kg; gemiddelde 1.7 mg/kg.

Residugehalte laboratorium Y: 2.3-2.5-2.6-2.7 mg/kg; gemiddelde 2.5 mg/kg.

In dit voorbeeld zijn er op laboratorium X 8 analytische porties per veldmonster en op laboratorium Y 4 analytische porties per veldmonster genomen en geanalyseerd. Alle residugehaltes van laboratorium Y zijn hoger dan die van laboratorium X. De auteur van het studierapport geeft niet aan dat er met de analyse of de bemonstering op laboratorium X of laboratorium Y iets is misgegaan. Er is dus geen reden om residugehaltes van één van beide laboratoria te verwerpen. Weergave: als herhaalde veldmonsters (gemiddelde van 1.7 en 2.5).

Voorbeeld 2 (veldproef; JMPR 1994; captan op mandarijnen)

Tabel 7 Significant verschillende residugehaltes tussen monsters afkomstig van laboratorium A en B

Trial	DAT	Captan (mg/kg), laboratorium A	Captan (mg/kg), laboratorium B
Spain, 1989	0	0.80; 0.63; 0.72; mean 0.72	0.37; 0.34; 0.40; mean 0.37
	7	0.68; 0.59; 0.62; mean 0.63	0.25; 0.28; 0.25; mean 0.26
	14	0.55; 0.56; 0.52; mean 0.54	0.20; 0.18; 0.24; mean 0.21
	21	0.57; 0.57; 0.55; mean 0.56	0.15; 0.17; 0.22; mean 0.18
	28	0.48; 0.40; 0.36; mean 0.41	0.19; 0.12; 0.15; mean 0.15
	49	0.15; 0.24; 0.28; mean 0.22	0.13; 0.20; 0.11; mean 0.15

In dit voorbeeld zijn twee veldmonsters per DAT genomen; een monster gaat naar laboratorium A, het andere monster gaat naar laboratorium B. Op elk laboratorium wordt het monster in drievoud geanalyseerd. In dit voorbeeld zijn er op elk laboratorium 3 analytische porties per veldmonster genomen en geanalyseerd. Voor iedere DAT zijn de residugehaltes van laboratorium A hoger dan de residugehaltes van laboratorium B. De auteur van het studierapport geeft niet aan dat er met de analyse of de bemonstering op laboratorium A of laboratorium B iets is misgegaan. Er is dus geen reden om residugehaltes van een van beide laboratoria te verwerpen.

Weergave: als herhaalde veldmonsters per DAT (gemiddelde van twee gemiddelde residugehaltes per DAT).

5.3 Selectie van residugehaltes bij een vervalproef

Een vervalproef dient om lotgevallen van de stof in de levende plant te bestuderen op meerdere tijdstippen. Een vervalproef kan op twee manieren worden uitgevoerd:

- Normal residue decline study. Een groot veld wordt in een keer behandeld en wordt na afloop opgedeeld in stukjes. Elk stukje wordt op een ander tijdstip na behandeling

geogst (zie voorbeeld 1). Deze vervalproef heeft als voordeel dat de behandeling voor alle veldjes gelijk is geweest, maar als nadeel dat het oogsttijdstip niet voor alle monsters optimaal is geweest (bijv. onrijpe of te kleine gewassen op DAT=14 en overrijpe gewassen op DAT=28).

- Reverse residue decline study. Er worden verschillende veldjes aangewezen en deze worden op verschillende dagen voor de oogst behandeld, zodat de oogstdag voor alle veldjes gelijk is (zie voorbeeld 2). Deze vervalproef heeft als voordeel dat de gewassen op het juiste tijdstip geogst zijn, maar als nadeel dat de behandeling per proef verschillend kan zijn (bijv. door weerscondities).

Een vervalproef wordt gezien als één residuproef; de residugehaltes worden weergegeven per PHI (pre-harvest interval) of DAT (days after treatment). Hoewel het in het eerste voorbeeld duidelijk is dat het om één onafhankelijke residuproef gaat (behandeling op dezelfde dag), zou je in het tweede voorbeeld kunnen zeggen dat het om meerdere onafhankelijke residuproeven gaat (behandeling op verschillende dagen). In de tabel wordt het verschil tussen beide vervalproeven aangegeven door ook de behandeldatum erbij te vermelden.

Voorbeeld 1

Dates of application:	August 19, 1982		
Date of sampling	September 2, 1982 (A); September 9, 1982 (B); September 16, 1982 (C)		
Analytical results:	A time interval 14 days: 0.098 mg/kg		
	B time interval 21 days: 0.066 mg/kg		
	C time interval 28 days: 0.062 mg/kg		
Weergave:	als een vervalproef binnen dezelfde regel		
	Treatment date 19-08-1982	DAT = 14	0.098 mg/kg
	Treatment date 19-08-1982	DAT = 21	0.066 mg/kg
	Treatment date 19-08-1982	DAT = 28	0.062 mg/kg

Voorbeeld 2

Dates of application:	August 5, 1982 (A); August 12, 1982 (B); August 19, 1982 (C)		
Date of sampling	September 2, 1982		
Analytical results:	A time interval 28 days: 0.062 mg/kg		
	B time interval 21 days: 0.066 mg/kg		
	C time interval 14 days: 0.098 mg/kg		
Weergave:	als een vervalproef binnen dezelfde regel		
	Treatment date 19-08-1982	DAT = 14	0.098 mg/kg
	Treatment date 12-08-1982	DAT = 21	0.066 mg/kg
	Treatment date 05-08-1982	DAT = 28	0.062 mg/kg

Bij elk type vervalproef wordt slechts één residugehalte geselecteerd: het hoogste residugehalte binnen het gedefinieerde PHI-interval. Als geen PHI is gedefinieerd, wordt het hoogste residugehalte uit een vervalproef geselecteerd.

Als de PHI is vastgesteld op bijv. 7 dagen, dan mogen alleen de residugehaltes behorend bij een PHI-interval van $7 \pm 25\% = 5-9$ dagen geselecteerd worden. In tabel 8 zouden dit dus twee residugehaltes per residuproef zijn (namelijk PHI = 5 en PHI = 7 dagen). Maar ook in dit geval wordt slechts één residugehalte geselecteerd, namelijk het maximum residugehalte.

Tabel 8 Voorbeeld van een residuproef, waarbij twee residugehaltes in het geselecteerde PHI-interval liggen (getallen ontleend aan EU-monografie glyfosaat op tarwe)

Residuproef	PHI	glyfosaat (mg/kg)
Trial 1; PHI = 7 (5-9); stro	0	10.9
	5	<u>15.8</u> selectie hoogste residugehalte binnen PHI interval
	7	13.1

Bij een vervalproef wordt er vanuit gegaan dat de residugehaltes bij langere PHI's lager zijn dan die bij kortere PHI's. Soms kan het echter voorkomen dat binnen één residuproef een residugehalte bij een langere PHI hoger is dan de residugehaltes bij het geselecteerde interval (zie tabel 9). In dat geval wordt het hoogste residugehalte gekozen, ook als de PHI buiten het geselecteerde interval ligt.

Tabel 9 Voorbeeld van een residuproef, waarbij residugehaltes bij een langere PHI hoger zijn dan die in het geselecteerde PHI-interval (getallen ontleend aan EU-monografie glyfosaat op tarwe)

Residuproef	PHI	glyfosaat (mg/kg)
Trial 2; PHI = 7 (5-9); graankorrels	0	2.81
	3	3.42
	5	3.54
	7	3.86
	10	4.25
	14	<u>5.44</u> selectie bij hogere PHI
	21	4.01

5.4 Selectie van residugehaltes voor champignons die meerdere keren geoogst worden

Bij champignonteelt wordt eerst compost geënt met de gewenste champignonculture. Na circa 2 weken wordt de compost bedekt met een afdeklaag ("casing"). Champignons die daaruit groeien worden geoogst. Maar na de oogst groeien hieruit opnieuw champignons. Op deze wijze kunnen 3-5 keer ("flushes") champignons geoogst worden uit hetzelfde compost/casing mengsel.

Een insecticide zoals bijv. diflubenzuron wordt zowel op de compost als op de casing opgebracht.

Worden de champignons uit de verschillende flushes als onafhankelijke of als afhankelijke residuproef beschouwd?

In feite is deze situatie te vergelijken met een vervalproef (zie §5.3), waarbij geen PHI is aangegeven. Het gaat om dezelfde behandeling waarbij op verschillende tijdstippen monsters worden genomen. De residugehaltes worden weergegeven per DAT (days after treatment). Er wordt slechts één residugehalte geselecteerd: het hoogste residugehalte uit de residuproef.

Voorbeeld 1 (uit JMPR-beoordeling diflubenzuron)

De afdeklaag werd bij het afdekken eenmalig behandeld met diflubenzuron. Het residu wordt gedefinieerd als DFB, de PHI is niet gedefinieerd en er worden 4 flushes van champignons geoogst op respectievelijk DAT= 16-23-33-45 (days after treatment). Per oogsttijdstip werden twee monsters genomen (=herhaalde veldmonsters). De resultaten zijn vermeld in tabel 10. Omdat er geen PHI is gedefinieerd wordt het hoogste gemiddelde residugehalte geselecteerd uit de residuproef.

Tabel 10 Voorbeeld van een residuproef waarbij champignons na een compostbehandeling met diflubenzuron in 4 flushes worden geoogst (op DAT = 16-23-33-45) en waarbij zowel moederstof (DFB) als metabolieten (CPU, PCA en DFBA) werden gemeten

DAT	DFB, mg/kg	CPU, mg/kg	PCA, mg/kg	DFBA, mg/kg
16	2.6, 3.8; mean 3.2	<0.01, 0.02; mean 0.02	0.20, 0.30; mean 0.25	0.03 (2); mean 0.03
23	2.7, 6.2; mean <u>4.5</u>	0.03, 0.05; mean 0.04	0.31, 0.42; mean 0.36	0.05 (2); mean 0.05
33	1.4, 1.9; mean 1.6	0.02 (2); mean 0.02	0.14, 0.29; mean 0.22	0.03, 0.04; mean 0.04
45	0.32, 2.0; mean 1.1	0.02 (2); mean 0.02	0.04, 0.12; mean 0.08	0.02, 0.04; mean 0.03

DFB = diflubenzuron (parent); CPU = 4-chlorophenylurea; PCA = 4-chloroaniline; DFBA = 2,6-difluorobenzoic acid

6. Weergave van residugehaltes in een adviesrapport

6.1 Cijfermatige weergave van residugehaltes

Residugehaltes tot 100 mg/kg worden afgerond op 2 significante cijfers (dus 0.023-0.23-2.3-23) en daarboven in 3 significante cijfers (dus 233). Ook lage residugehaltes worden met 2 significante cijfers weergegeven en niet op twee decimalen, aangezien voor sommige zeer toxische stoffen (bijv. fipronyl) een zeer lage MRL nodig is.

- Als in een studierapport op een bepaald niveau slechts 1 significant cijfer gegeven is, dan wordt hier geen 0 achter geplaatst (dus 0.01 blijft 0.01).
- Als ten gevolge van middeling meer cijfers ontstaan dan er oorspronkelijk gegeven werden, wordt afgerond op 2 significante cijfers (<100 mg/kg) of 3 significante cijfers (≥ 100 mg/kg), tenzij in het studierapport slechts 1 cijfer gegeven was (dan wordt op 1 cijfer afgerond).
- Residugehaltes net boven de $LOQ_{\text{residuproef}}$ worden eveneens in 2 significante cijfers weergegeven. Hoewel dit in tegenspraak is met onderstaand citaat uit de FAO-manual [2], wordt toch voor 2 significante cijfers gekozen omdat ook op LOQ niveau dezelfde analytische nauwkeurigheid vereist is als op de hogere niveaus [21, 22].

In de FAO-manual ([2] appendix X; §7.4) staat:

“Round numbers in tables to a practical level, usually 2 significant figures.[...] Residues should be reported as 0.36 and 4.5 mg/kg, not as 0.363 and 4.47 mg/kg. Near the LOD (limit of determination) rounding to 1 significant figure is recommended. For example, if the LOD is 0.05 mg/kg, report residue data from 0.05 to 0.09 mg/kg to 1 significant figure.”

N.B. LOD (limit of determination) is gelijk aan LOQ (limit of quantitation). Maar omdat LOD is sommige kaders ook limit of detection kan betekenen (en dit is niet hetzelfde als limit of determination), wordt in adviesrapporten uitsluitend de term LOQ gebruikt.

Voor de afrondingsregels wordt NEN 1047 [19] aangehouden. Deze stelt dat de getallen 1, 2, 3, 4 naar beneden worden afgerond en dat de getallen 6, 7, 8, 9 naar boven worden afgerond. Als een getal exact 5 is, dan wordt naar het dichtstbijzijnde even getal afgerond. Afronden gebeurt in één stap en pas nadat het gemiddelde is berekend.

Voorbeeld 1

0.0234 wordt 0.023

0.02349 wordt 0.023 (afonden in één stap)

0.0235 wordt 0.024 (afonden naar dichtstbijzijnde even getal)

0.0245 wordt 0.024 (afonden naar dichtstbijzijnde even getal)

0.02451 wordt 0.025 (afonden in één stap)

0.0246 wordt 0.025

0.245-0.556-0.678-0.893 wordt $(0.245+0.556+0.678+0.893)/4=0.593$ wordt 0.59 (afonden na middeling)

Residugehaltes beneden de bepalingsgrens van de desbetreffende residuproef ($LOQ_{\text{residuproef}}$) worden weergegeven als <0.01 mg/kg (indien $LOQ_{\text{residuproef}} = 0.01$ mg/kg) en niet als werkelijk gemeten waarde (bijv. 0.003 mg/kg).

Indien residugehaltes gemiddeld moeten worden, wordt eerst gemiddeld en dan afgerond.

Voorbeeld 2

Als $LOQ_{\text{residuproef}} = 0.01$ mg/kg en de residugehaltes 0.005-0.007-0.012-0.013 mg/kg zijn gegeven geldt: $(0.005+0.007+0.012+0.013)/4 = 0.00925$ mg/kg wordt <0.01 mg/kg in de tabel.

Indien residugehaltes gemiddeld moeten worden en er zijn enkele residugehaltes aangegeven met bijv. <0.01 mg/kg, dan wordt gerekend met 0.01 mg/kg.

Voorbeeld 3

Als $LOQ_{\text{residuproef}} = 0.01$ mg/kg en de residugehaltes <0.01 - <0.01 -0.01-0.02 mg/kg zijn gegeven geldt: $(0.01+0.01+0.01+0.02)/4 = 0.0125$ mg/kg wordt 0.01 mg/kg in de tabel (geen weergave in 2 cijfers, omdat oorspronkelijk maar 1 cijfer is aangegeven).

6.2 Weergave in tabelvorm

In een adviesrapport t.b.v. een CTB-opdracht (nationaal of EU) of een JMPR-opdracht worden de residuproeven in tabelvorm opgenomen.

De resultaten van residuproeven (=residugehalte in een bepaald gewas op een bepaalde tijd) worden als volgt weergegeven:

- De residugehaltes worden weergegeven in mg/kg.
- In de tabelkop wordt aangegeven hoe het residu is uitgedrukt of om welk residu het gaat (moederstof of metaboliet).
- Bij elke residuproef worden voor alle oogsttijdstippen (DAT of PHI) de residugehaltes gegeven.

Voor de afleiding van een MRL, STMR of HR van de residuproeven die uitgevoerd zijn volgens de kritische GAP wordt voor de relevante PHI (of DAT) één residugehalte per residuproef gebruikt. Residugehaltes die gebruikt worden om de dataset voor de MRL, STMR en HR vast te stellen worden in de tabel onderstreept.

Richtlijnen die aangeven wanneer een residuproef mag worden opgenomen in de dataset voor de MRL, STMR en HR, zijn uitvoerig beschreven in appendix D van het Lundehn document [1] en hoofdstuk 5 en 6 van de FAO-manual [2]. Hierin wordt ondermeer de 25% regel aangegeven: proeven die binnen de 25% limiet vallen (FAO 25%-30%) van de in het gebruiksvoorschrift gedefinieerde kortste PHI, of hoogste dosering of maximale aantal toepassingen, mogen worden beschouwd als uitgevoerd volgens de kritische GAP.

Als algemeen uitgangspunt geldt dat elke afzonderlijke residuproef (= onafhankelijke residuproef) op een aparte rij (= omljnd kader) in de tabel wordt opgenomen. Residugehaltes van onafhankelijke residuproeven die volgens de kritische GAP zijn uitgevoerd, worden

onderstreept. Alleen de onderstreepte residugehaltes tellen mee voor de afleiding van de STMR, MRL of HR.

In de FAO-manual ([2] appendix X §7.4) staat:

“Report individual residues as far as possible.”

Van herhaalde residuproeven worden alle residugehaltes weergegeven in dezelfde regel in de tabel. Van herhaalde residuproeven die volgens de kritische GAP zijn uitgevoerd, wordt het maximum residugehalte onderstreept. Alleen het onderstreepte residugehalte telt mee voor de afleiding van de STMR, MRL of HR.

Een uitzondering hierop vormt de in Nederland vóór 1993 uitgevoerde “residuproef in vier herhalingen” (replicate trial) ten behoeve van de CTB-opdrachten (dus niet JMPR). Bij deze residuproeven wordt zowel het minimum als het maximum residugehalte onderstreept als er onvoldoende residuproeven zijn uitgevoerd (zie §3.2.2). Deze herhaalde residuproeven gelden in dat geval dus als twee afzonderlijke residuproeven.

Voor wat betreft herhaalde veldmonsters zijn er geen aanwijzingen in het Lundehn-document [1] of in de FAO-manual [2] over de weergave van residugehaltes.

In de FAO-manual ([2] §3.1.5) staat:

“Samples taken from replicate plots and replicate samples taken from a single plot should be clearly distinguished.”

Van herhaalde veldmonsters worden alle residugehaltes weergegeven en het gemiddelde erachter geplaatst [12]. Als de bijbehorende residuproef volgens de kritische GAP is uitgevoerd, wordt het gemiddelde onderstreept.

In de FAO-manual ([2] §3.1.5) staat:

“The analytical replicates should be distinguished from results of replicate samples. The average value of the analytical replicates should be included in the summary table.”

In het bovenstaande wordt analytical replicates geïnterpreteerd als herhaalde laboratoriummonsters en herhaalde analytische porties en wordt replicate samples geïnterpreteerd als herhaalde veldmonsters.

Van herhaalde laboratoriummonsters wordt alleen het gemiddelde residugehalte weergegeven in de tabel (en dus niet de afzonderlijke resultaten). Als de bijbehorende residuproef volgens de kritische GAP is uitgevoerd, wordt dit residugehalte onderstreept.

Van herhaalde analytische porties wordt alleen het gemiddelde residugehalte weergegeven in de tabel (en dus niet de afzonderlijke resultaten). Als de bijbehorende residuproef volgens de kritische GAP is uitgevoerd, wordt dit residugehalte onderstreept.

Tabel 11 geeft een overzicht van de wijze waarop de residugehaltes worden weergegeven, als duidelijk is om welk type residuproef of type monster het gaat (zie hoofdstuk 3 en 4).

Tabel 11 Overzicht van de wijze waarop residugehaltes worden weergegeven

Type residuproef of type monster	Instantie	Weergave in de tabel
onafhankelijke residuproeven	JMPR; CTB	residugehaltes op verschillende regels; residugehalte volgens kritische GAP onderstreept
herhaalde residuproeven	JMPR	residugehaltes naast elkaar op dezelfde regel; maximum residugehalte volgens kritische GAP onderstreept
	CTB	residugehaltes naast elkaar op dezelfde regel; maximum residugehalte volgens kritische GAP onderstreept uitzondering indien er te weinig residuproeven zijn geldt: in viervoud herhaalde residuproeven in Nederland vóór 1993: minimum en maximum residugehalte volgens kritische GAP onderstreept (deze gelden als twee onafhankelijke residuproeven)
herhaalde veldmonsters	JMPR; CTB	residugehaltes naast elkaar op dezelfde regel, plus gemiddelde; gemiddelde residugehalte volgens kritische GAP onderstreept
herhaalde laboratoriummonsters	JMPR; CTB	gemiddelde van de residugehaltes gemiddelde volgens kritische GAP onderstreept of gebruikt voor verdere berekeningen
herhaalde analytische porties	JMPR; CTB	gemiddelde van de residugehaltes gemiddelde volgens kritische GAP onderstreept of gebruikt voor verdere berekeningen

In tabel 12 is een voorbeeld gegeven voor een tabel in een adviesrapport t.b.v. de JMPR of het CTB. Als residugehaltes in dezelfde residuproef meerdere malen voorkomen wordt het residugehalte slechts een keer vermeld en wordt tussen haakjes het aantal vermeld. Als een veldmonster het gemiddelde is van een aantal laboratoriummonsters en/of analytische porties, dan wordt in een voetnoot aangegeven uit hoeveel herhalingen het desbetreffende veldmonster bestaat.

In de FAO-manual ([2] appendix X §7.4) staat:

“If there are a number of values at the same level they can be recorded as <0.05 (7) where there are 7 values of <0.05 mg/kg.”

Tabel 12 Voorbeeld weergave van residugehaltes (alleen derde kolom) in een adviesrapport t.b.v. de JMPR of het CTB; de $LOQ_{residuproef} = 0.01$ mg/kg

Beschrijving residuproef	DAT	parent compound (mg/kg)
BE 1990; 1 residuproef (niet volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport op drie decimalen gegeven)	0	0.015
	14	0.032
BE 1990; 1 residuproef (niet volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	0	<0.01
	14	0.02
DE 1990; 4 herhaalde residuproeven (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in drie decimalen gegeven)	0	1.8, 1.9, 2.0, 2.1
	7	1.2, 1.3 (2), 1.4
	14	1.1, 1.2, 1.3, <u>1.4</u>
	21	0.43, 0.45, 0.47, 0.52
NL 1990; 4 herhaalde residuproeven (uitsluitend voor CTB-opdracht); (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in drie decimalen gegeven); dit geldt alleen als er <u>niet</u> voldoende residuproeven zijn uitgevoerd	0	1.8, 1.9, 2.0, 2.1
	7	1.2, 1.3 (2), 1.4
	14	<u>1.1</u> , 1.2, 1.3, <u>1.4</u>
	21	0.43, 0.45, 0.47, 0.52
UK 1996; 4 herhaalde veldmonsters (random bemonsterd); (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	0	1.8, 1.9 (2), 2.0, mean 1.9
	14	1.1, 1.2, 1.3, 1.4, mean <u>1.2</u>
UK 1996; 4 herhaalde veldmonsters (niet random bemonsterd); (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	0	1.8, 1.9 (2), 2.0, mean 1.9
	14	1.1, 1.2, 1.3, 1.4, mean <u>1.2</u>
Noord FR 1994; 4 herhaalde laboratoriummonsters (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	0	2.0
	16	<u>1.2</u>
Noord FR 1994; 4 herhaalde analytische porties; (PHI = 14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	0	2.1
	16	<u>1.0</u>
Noord FR, 1979, 2 herhaalde residuproeven met elk 2 herhaalde random bemonsterde veldmonsters, (PHI=14; volgens kritische GAP; residugehaltes waren in het rapport in twee decimalen gegeven)	14	0.10, 0.17, mean 0.14 0.14, 0.18, mean <u>0.16</u>
	14	0.10 ¹ , 0.17 ¹ , mean 0.14 0.14 ¹ , 0.18 ¹ , mean <u>0.16</u>

¹Residugehalte is het gemiddelde van 2 herhaalde laboratoriummonsters die elk met 2 analytische porties werden gemeten.

6.3 Weergave voor residudefinities bestaande uit twee of meer verbindingen

Het kan voorkomen dat een residudefinitie bestaat uit de som van twee of meer verbindingen. Om de selectie van de residugehaltes inzichtelijk te maken is het handig om niet alleen de gehalten van de afzonderlijke verbindingen in de tabel te zetten, maar om ook het totaal in de tabel te zetten. Te meer daar bij de studierapportbeoordeling nog gewerkt kan worden met de originele (niet afgeronde residugehaltes), zodat afrondingsfouten dan zoveel mogelijk worden voorkomen. Als het totaal is uitgerekend, is ook in een oogopslag duidelijk of bij hogere PHI's een hoger residugehalte wordt gevonden. Het is overigens wel de bedoeling om ook de gehalten van de afzonderlijke verbindingen te vermelden, voor het geval later voor een andere residudefinitie wordt gekozen.

Het kan voorkomen dat twee verschillende residudefinities worden gehanteerd: één voor de handhaving en één voor de risicoschatting.

Voorbeeld tolylfluanide. Voor de handhaving geldt de residudefinitie tolylfluanide zonder metabolieten. Voor de risicoschatting geldt de residudefinitie tolylfluanide plus DMST, waarbij het residu wordt uitgedrukt als tolylfluanide ($T + 1.621 * D$). In tabel 13 zijn de afzonderlijke gehalten van T (uitgedrukt als T) en D (uitgedrukt als D) weergegeven, maar is ook het totaalgehalte $T+1.621*D$ (uitgedrukt als T) weergegeven.

Tabel 13 Voorbeeld weergave van residugehaltes (alleen 3e-5e kolom), waarbij twee verschillende residudefinities bestaan en waarvan de residudefinitie voor de risicoschatting bestaat uit twee verbindingen

Trial	DAT	T (mg/kg) handhaving	D (mg/kg)	$T+1.621*D$ (mg/kg T) risicoschatting
1; PHI=35	0	3.3	0.33	3.9
	14	0.34	0.10	0.50
	21	0.16	0.25	0.57
	28	0.19	<0.05	0.27
	35	0.23	0.07	<u>0.34</u>
	43	<u>0.25</u>	0.05	0.33

Voor residugehaltes onder de bepalingsgrens gelden nog een aantal aparte voorwaarden, als het residu bestaat uit twee of meer verbindingen [20].

Als alle verbindingen uit de residudefinitie onder de (eigen afzonderlijke) $LOQ_{\text{residuproef}}$ liggen wordt de LOQ van het residu gelijk aan de hoogste LOQ van de afzonderlijke verbindingen.

Omdat een omrekeningsfactor wordt gebruikt om de verbindingen om te rekenen in moederstof, wordt de omrekeningsfactor meegenomen in de beslissing welke LOQ de hoogste is.

Voorbeeld 1 (tolylfluanide)

Gegeven $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding T en $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding D. Het residu is gedefinieerd als $T + 1.621 D$ (uitgedrukt als mg/kg T).

In een residuproef wordt voor gewas X een residu gevonden van <0.02 mg/kg T en <0.02 mg/kg D.

De LOQ's uitgedrukt als T zijn: 0.02 mg/kg T voor verbinding T en $0.02 \cdot 1.621 = 0.03242$ mg/kg T = 0.03 mg/kg T (afgerond) voor verbinding D. De hoogste LOQ = 0.03 mg/kg T.

In dit geval wordt in de tabel in de kolom voor het totaal residu <0.03 mg/kg geplaatst.

Als één van de verbindingen uit de residudefinitie op of boven de (eigen afzonderlijke) $LOQ_{\text{residuproef}}$ ligt, wordt gerekend met de gemeten residugehaltes van elk van de verbindingen. Als één van de verbindingen onder de (eigen afzonderlijke) $LOQ_{\text{residuproef}}$ ligt, wordt gerekend met de waarde van de LOQ.

Voorbeeld 2 (tolylfluanide), één van de verbindingen ligt boven de eigen LOQ.

Gegeven $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding T en $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding D. Het residu is gedefinieerd als $T + 1.621 D$ (uitgedrukt als mg/kg T).

In een residuproef wordt voor gewas X een residu gevonden van 0.17 mg/kg T en <0.02 mg/kg D.

In dit geval wordt in de tabel in de kolom voor het totaal residu $0.17 + 1.621 \cdot 0.02 = 0.2024 = 0.20$ mg/kg geplaatst.

Voorbeeld 3 (tolylfluanide), één van de verbindingen ligt op de eigen LOQ.

Gegeven $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding T en $LOQ_{\text{residuproef}}=0.02$ mg/kg voor verbinding D. Het residu is gedefinieerd als $T + 1.621 D$ (uitgedrukt als mg/kg T).

In een residuproef wordt voor gewas X een residu gevonden van 0.02 mg/kg T en <0.02 mg/kg D.

In dit geval wordt in de tabel in de kolom voor het totaal residu $0.02 + 1.621 \cdot 0.02 = 0.05242 = 0.05$ mg/kg geplaatst. Het eindresultaat wordt op 1 significant cijfer weergegeven omdat elk van de afzonderlijke residugehaltes met één cijfer was weergegeven.

6.4 Onbehandelde controlemonsters

Residugehaltes van onbehandelde controlemonsters worden niet in de tabel geplaatst, maar worden bij voorkeur opgenomen bij de samenvatting van de analysemethodes of anders in een voetnoot bij de tabel. In de samenvatting van de analysemethode of in de voetnoot dient aangegeven te worden of er een onbehandeld controlemonster is gemeten en zo ja wat het bereik van de residugehaltes is en hoeveel monsters er zijn gemeten (bijv. $<0.002-0.022$ mg/kg; $n=5$).

Residugehaltes van onbehandelde controlemonsters die beneden de bepalingsgrens liggen worden wel weergegeven als werkelijk gemeten waarde: dus 0.002 mg/kg (indien $LOQ_{\text{residuproef}}=0.01$ mg/kg). Dit in verband met de eis dat de residugehaltes van onbehandelde controlemonsters kleiner moeten zijn dan $0.3 \cdot LOQ$ en dat er tenminste 2 monsters gemeten moeten worden [21, 22].

Literatuur

- 1 Commission of the European Communities. Directorate General for Agriculture and Directorate General for Health and Consumer Protection. Working document "Lundehn document". Guidelines for the generation of data concerning residues as provided in Annex II part A, section 6 and Annex III, part A, section 8 of Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market
1607/VI/97 rev. 2 10/06/1999 Foreword
7028/VI/95 rev. 3 22/07/1997 Appendix A, Metabolism and distribution in plants
7029/VI/95 rev. 5 22/07/1997 Appendix B, General recommendations for the design, preparation and .
realization of residue trials
7524/VI/95 rev. 2 22/07/1997 Appendix C, Testing of plant protection products in rotational crops
7525/VI/95 rev. 7 12/06/2001 Appendix D, Guidelines on comparability, extrapolation, group .
tolerances and data requirements for setting MRLs
7035/VI/95 rev. 5 22/07/1997 Appendix E, Processing studies
7030/VI/95 rev. 3 22/07/1997 Appendix F, Metabolism and distribution in domestic animals
7031/VI/95 rev. 4 22/07/1997 Appendix G, Livestock feeding studies
7032/VI/95 rev. 5 22/07/1997 Appendix H, Storage stability of residue samples
7039/VI/95 EN 22/07/1997 Appendix I, Calculation of maximum residue levels and safety intervals
- 2 Food and Agricultural Organization of the United Nations. FAO manual on the submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Rome. 1997.
- 3 Food and Agricultural Organization of the United Nations. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue. Rome. 1986.
- 4 Food and Agricultural Organization of the United Nations. General considerations and Specific Problems. In "Pesticide Residues in food-1997. Report 1997. FAO Plant Production and Protection Paper 145". Rome. 1998.
- 5 Food and Agricultural Organization of the United Nations. General considerations and Dietary Risk Assessment for Pesticide Residues in Food. In "Pesticide Residues in food-1998. Report 1998. FAO Plant Production and Protection Paper 148". Rome. 1999.
- 6 Food and Agricultural Organization of the United Nations. General considerations and Dietary Risk Assessment for Pesticide Residues in Food. In "Pesticide Residues in food-1999. Report 1999. FAO Plant Production and Protection Paper 153". Rome. 1999.
- 7 Food and Agricultural Organization of the United Nations. General considerations and Dietary Risk Assessment for Pesticide Residues in Food. In "Pesticide Residues in food-2000. Report 2000. FAO Plant Production and Protection Paper 163". Rome. 2001.
- 8 World Health Organization. Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised). GEMS/Food. 1997.
- 9 World Health Organization. Food consumption and exposure assessment of chemicals. Report of a FAO/WHO consultation (Geneva, 10-14 February 1997). 1997.
- 10 The Pesticide Safety Directorate. Report of the international conference on pesticide residues variability and acute dietary risk assessment (York, 1-3 December 1998). 1999.
- 11 Codex Committee on Pesticide Residues. Draft report of an ad-hoc expert meeting on acute dietary intake of pesticide residues (The Hague, 8-9 April 1999).
- 12 Persoonlijke communicatie met Denis Hamilton (voorzitter FAO/JMPR en één van de opstellers van het FAO-manual)
- 13 Persoonlijke communicatie met Joop Dornseiffen (VWS)
- 14 Persoonlijke communicatie met Els Smit (RIVM-CSR) en Anja Verschoor (RIVM-LBG/CSR)
- 15 Persoonlijke communicatie met de heer Bus, Praktijkonderzoek Plant en Omgeving (PPO)-Sector Akkerbouw, Groene Ruimte en Vollegrondsgroenten, Lelystad.
- 16 Hill ARC, Harris CA, Warburton AG. Effects of sample processing on pesticide residues in fruit and vegetables. In "Principles and practices of method validation". Eds. A. Fajgelj and A. Ambrus. Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2000. pp 41-48.
- 17 Maestroni B, Ghods A, El-Bidaoui M, Rathor N, Ton T, Ambrus A. Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using 14C-labelled chlorpyrifos: Part 1. Description of the Methodology. In "Principles and practices of method validation". Eds. A. Fajgelj and A. Ambrus. Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2000. pp 49-58.

- 18 Maestroni B, Ghods A, El-Bidaoui M, Rathor N, Jarju OP, Ton T, Ambrus A. Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ¹⁴C-labelled chlorpyrifos: Part II. In "Principles and practices of method validation". Eds. A. Fajgelj and A. Ambrus. Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2000. pp 59-74.
- 19 Nederlands Normalisatie Instituut. Blad 2.1 Afronden van waarnemingen in "NEN 1047. Receptbladen voor de statistische verwerking van waarnemingen". December 1967.
- 20 Food and Agricultural Organization of the United Nations. General considerations in "Pesticide Residues in food-1995. Report 1995. FAO Plant Production and Protection Paper 133". Rome. 1996. pp 23-26.
- 21 European Commission. Directorate General Health and Consumer Protection. Working Document. Residues: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414. SANCO/3029/99 rev. 4. 11/07/2000.
- 22 European Commission. Directorate General Health and Consumer Protection. Guidance Document on residue analytical methods. SANCO/825/00 rev. 6. 20/06/2000.

Bijlage 1 Verzendlijst

- 1 Drs. N.C. Oudendijk, Waarnemend Directeur Generaal van de Volksgezondheid, Ministerie van VWS, Den Haag.
- 2 Dr. W.H. van Eck, Plaatsvervangend directeur GZB, Ministerie van VWS, Den Haag.
- 3 Drs. J.W. Dornseiffen, Ministerie van VWS, GZB/VVB, Den Haag.
- 4 Voorzitter van de Gezondheidsraad, Rijswijk.
- 5 Ir. E. Muller, Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen.
- 6-11 Dr. S. Bosman-Hoefakker, CTB, Wageningen.
- 12-14 Dr. A.A.M.G. Spooren, TNO-Voeding, Zeist.
- 15 Dr. P.J.J.M. Weterings, Weterings Consultancy, Rosmalen.
- 16 Ir. J.D. van Klaveren, RIKILT, Wageningen.
- 17 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie, Den Haag.
- 18 Directie RIVM
- 19 Prof. Dr. Ir. D. Kromhout
- 20 Dr. W.H. Könemann
- 21 Dr. Ir. M.N. Pieters
- 22 Drs. M. Draaijer
- 23 Drs. M.H.M.M. Montforts
- 24 Dr. Ir. J.G.M. van Engelen
- 25 Dr. A.J. Baars
- 26 Dr. P.A.H. Janssen
- 27 Dr. F.X.R. van Leeuwen
- 28 Ing. J.J.A. Muller
- 29 Ir. G.J. Schefferlie
- 30 Dr. B.M. van de Ven
- 31 Dr. P. van Zoonen
- 32 Drs. A.G.A.C. Knaap
- 33 Dr. G.J.A. Speijers, RIVM/CSR
- 34-35 Ing. T. van der Velde-Koerts
- 36-37 Drs. P.H. van Hoeven-Arentzen
- 38-39 Dr. B.C. Ossendorp
- 40 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 41 Bureau Rapportenregistratie
- 40 Bibliotheek RIVM
- 42-51 Bureau Rapportenbeheer
- 52-70 Reserve exemplaren

Bijlage 2 Afkortingenlijst

Code	Betekenis
ADI	Acceptable Daily Intake
ARfD	Acute Reference Dose
CCPR	Codex Committee on Pesticide Residues
CEC	Cation Exchange Capacity
CSR	Centrum voor Stoffen- en Risicobeoordeling (RIVM)
CTB	College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen
DAT	Days After (last) Treatment
EU	Europese Unie
FAO	Food and Agricultural Organisation of the United Nations
GAP	Good Agricultural Practise
HR	Highest residue
JMPR	FAO/WHO Joint Meeting of Pesticide Residues
K _a	zuurconstante van een stof
LBG	Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek (RIVM)
LOC	Laboratorium voor Organisch-analytische Chemie (RIVM)
LOD	Limit of determination
LOQ	Limit of quantification or Limit of quantitation
MRL	Maximum Residue Limit
pH	zuurgraad van een stof in water ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$)
PHI	pre harvest interval
pK _a	$-\log K_a$
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
RSD	Relatieve standaarddeviatie = standaarddeviatie/gemiddelde = variatiecoëfficiënt (CV)
SC	Suspension Concentrate
STMR	Supervised trials median residue
TNO	Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
US	United States of America
VWS	Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport
WG/GA	Wettelijk Gebruiksvoorschrift/Wettelijke Gebruiksaanwijzing
WHO	World Health Organisation of the United Nations
WP	Wetable Powder

Bijlage 3 USDA classificatiedriehoek voor bodemsoorten

De textuur van een bodemsoort wordt geclassificeerd volgens de USDA-classificatiedriehoek (USDA, 1951) op basis van % lutum (deeltjesgrootte $<2 \mu\text{m}$; Engels %clay); % silt (deeltjesgrootte $2-50 \mu\text{m}$; Engels %silt) en % zand (deeltjesgrootte $>50 \mu\text{m}$; Engels %sand). Binnen deze classificatiedriehoek worden de volgende minerale grondsoorten onderscheiden:

- clay = kleigrond; sand = zandgrond; silt = siltgrond; loam = leemgrond
- sandy clay = zandige kleigrond; silty clay = siltige kleigrond;
- clay loam = kleileem; sandy loam = zandige leemgrond; silt loam = siltige leemgrond;
- loamy sand = lemige zandgrond;
- sandy clay loam = zandige kleileem; silty clay loam = siltige kleileem

