



# **Sub-Group Agrochemical Analysis AA (1972)**

**CORESTA Congress Berlin**

**11 October 2016**



## AA SG – Objectives

1. To perform **regular proficiency testing** of Multi-Residue Methods for the analysis of agrochemical residues on tobacco.
2. To undertake **joint experiments** to resolve unanswered questions arising from proficiency tests; to expand knowledge base on agrochemical residues and their analysis.
3. To produce and maintain a series of **Technical Notes** (on different agrochemical residue classes and selected individual compounds) to supplement the **Technical Guideline** and aid method development and improvement.



## Coordinator

- 2006-2016 – Marco Prat, JTI Global Leaf Agronomy, Germany
- From 2016 – Masahiro Miyoshi, JT LTRC Oyama, Japan

## Secretary

- Heather Westberg – Global Laboratory Services, Wilson – NC, USA

**AA SG moved from Product Technology to Agronomy & Leaf Integrity Study Group**

## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112)

- **Test materials (natural and spiked)**
  - 25 CPAs spiked on blank tobacco
  - 8 CPAs in incurred tobacco
- **26 participant laboratories from 18 countries**
- **FAPAS Report May 2016**
- **Analytical methods from the participant laboratories included in the FAPAS Report**

## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112) → Report

**FAPAS Report FT0112 – Version 2**

**Pesticides in Tobacco**  
March-May 2016

Page 1 of 97

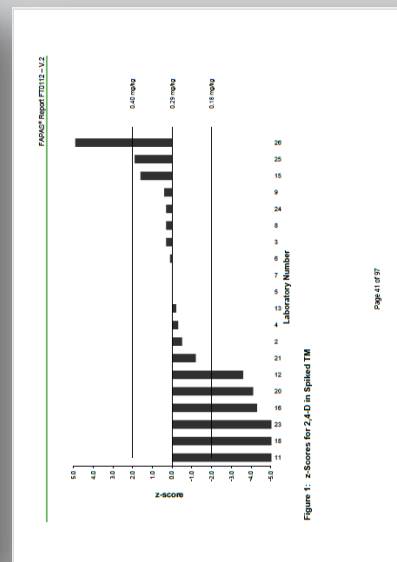
FAPAS Report FT0112-V2

**Table 2: Results and z-Scores, 2,4-D & Azoxystrobin in Spiked TM**

laboratory number	analyte							
	2,4-D assigned value 0.20 mg/kg			azoxystrobin assigned value 1.59 mg/kg				
	found mg/kg	recovery %	z-score	found mg/kg	recovery %	z-score	z-score	
001	#			#				
002	0.265	86	0.020	-0.5	1.921	98	0.020	-0.2
003	0.31	104	0.02	0.3	1.9	92	0.01	-0.3
004	0.277	100.77	0.025	-0.3	2.192	101.90	0.02	0.7
005	0.29	91	0.03	0.0	#			
006	0.30	89	0.060	0.1	2.36	73	0.010	1.4
007	0.294	94	0.025	0.0	1.79	87	0.050	-0.7
008	0.310	81.2	0.015	0.3	2.653	90.2	0.015	0.2
009	0.312	90	0.05	0.4	#			
010	#			#	2.23	89	0.008	0.8
011	#			4.2	2.07	96	0.01	0.3
012	0.090	72.00	0.050	-3.6	0.915	99.20	0.010	-3.7
013	0.281	106	0.025	-0.2	1.932	105	0.025	-0.2
014	<LOQ	1.00	#					
016	0.38	96	0.05	1.6	1.81	91	0.05	-1.7
016	0.050	88	0.050	-4.3	1.654	92	0.050	-1.1
017	#			2.36	103.15	0.03	1.3	
018	0	110	0.025	-5.2	2.07	88	0.007	0.3
019	#			1.44	100	0.1	-1.6	
020	0.06	89	0.05	-4.1	1.77	89	0.09	-0.8
021	0.2264	112	0.04	-1.2	3.4197	109	0.04	5.0
022	<LOQ	100	0.6		1.75	100	0.2	-0.9
023	0	90	0.02	-0.2	2.42	90	0.02	1.5
024	0.31	100.0	0.05	0.3	2.14	102.3	0.05	0.5
025	0.4	-	0.05	1.9	2.2	-	0.05	0.7
026	0.57	82	0.050	4.9	2.2	73	0.050	0.7

z-score below 3 or > 3 are shown in bold, see Section 3. # = pesticide not inspected

Page 14 of 97



FAPAS Report FT0112-V2

**APPENDIX I: Analytical Methods Used by Participants**

Methods are tabulated according to the information supplied by participants, but some responses may have been combined or edited for clarity.

Were Certified Standards Used?	laboratory number
yes	002 003 005 006 007 010 013 014 015 020
	022 024 026
partly	017 018

How Many Different Methods were Used	laboratory number
1	005
2	007 010 017 020 024
3	005 014
4	018
5	004
6	003
7	002 015 022
8	013

Was the Tobacco Ground Before Analysis?	laboratory number
yes	002 003 013 018
no	004 005 007 010 014 015 017 020 022 024 026

GC Method: What is your GC Method Based on?	laboratory number
International Standards	005 024
National Standards	007
Paper Published in an International Journal	002 026
In house method	002 003 004 010 013 014 015 017 018 022

GC Method: Is Quoted Percentage Recovery Measured in Provided Tobacco Blank Material?	laboratory number
yes	002 003 004 007 010 013 014 017 018 020 024 026
no	005 015 022

Page 79 of 97

## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112) – Spiked sample

CORESTA-FAPAS FT0112 (2016) Spiked Sample

Laboratory Number	2,4-D	Azoxystrobin	Butralin	Carbendazim (sum)	Chlorantraniliprole	Chlorothal-dimethyl	Difloran	Difenoconazole	Dimethoate	Ethion	Fenamidone	Fenvalerate (sum)	Flubendiamide	Flumequin	Izodione (sum)	Metabamphos	Pendimethalin	Pyrimiphos-methyl	Propaconazole	Quinalphos	Spirotetramat (sum)	Tebuconazole	Terbufenuron	Thiadioprid	Triadimefon	Total no of score	N° of satis. scores	Satisfactory %	
1															0,0											1	1	100	
2	-0,5	-0,2	-1,0	-0,4	0,8	0,1	-0,1	0,3	1,5	-0,2	0,0	-1,1	0,6	-1,0	-4,5	-0,7	-0,7	0,2	-2,2		1,1	0,0	0,5	-0,2	0,2	24	22	92	
3	0,3	-0,3	-0,8	1,3	0,3	0,5	1,5	0,4	0,0	-0,9	0,0	-1,3	0,0	0,6	10,1	-0,2	0,1	-0,7	0,4	-0,7	3,5	0,3	1,1	1,2	0,4	25	23	92	
4	-0,3	0,7	0,4	-0,2	-1,4	0,5	0,0	0,1	-0,5	0,3	0,1	1,9	0,6	0,6	5,5	0,7	0,6	0,3	4,0	-0,7	-6,6	0,1	0,7	0,8	0,6	25	22	88	
5	0,0		-2,5	-2,6								0,6		1,0	<LoQ	1,8	-2,2		0,7						-1,0	10	6	60	
6	0,1	1,4	-0,1	0,0	1,4	-0,4	-0,7	1,5	2,5	0,5	2,0	0,1	-0,1	0,1	10,1	1,9	0,7	1,0	2,9	-0,1	0,6	0,5	1,7	0,1	-0,1	25	22	88	
7	0,0	-0,7	1,0	0,5	-0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	-0,3	-0,1	0,2	-0,4	0,6	0,5	-1,6	1,1	-0,3	0,3	0,5	0,6	-0,2	0,8	0,3	0,6	25	25	100	
8	0,3	0,2	2,2	0,3		0,3	0,5	0,4	1,0	1,0	0,3	0,4		1,0	-0,3	-0,9	2,4	0,9	-1,2	0,8		0,4	-1,4	0,2	0,9	22	20	91	
9	0,4																									1	1	100	
10		0,8	0,2	1,8	-0,4	0,5	1,1	0,4	3,9	0,7	-0,1	0,1	0,6	0,7	-0,2	-0,6	0,3	1,3	-0,3	1,6	-5,8	-0,2	0,0	-0,3	0,6	24	22	92	
11	-3,2	0,3	1,2		-7,3	0,2	0,3	0,4	-1,1	1,3		-0,4		0,5	-2,4		0,6	-0,3	-2,0		-4,5	-7,2		-5,1	-1,3	19	13	68	
12	-3,8	-3,7	-0,5	6,0		-1,1			0,7	2,5				-1,1	-4,6			-2,2	0,0	-5,3						12	5	42	
13	-0,2	-0,2	-2,4	-0,6	0,6	-0,9	-3,0	0,6	-1,9	-0,7	1,3	0,9	0,0	-2,0	14,1	2,9	-1,4	0,8	2,0	1,1	7,7	0,5	0,9	1,1	0,7	25	20	80	
14	<LoQ		-0,9						<LoQ					-0,7	2,4											5	2	40	
15	1,6	-1,7	-0,1	-0,5	0,0	-1,0	0,6	-0,5	-1,1	0,2	-1,6	0,7	-1,4	-0,6	9,0	-0,6	0,3	0,0	-1,9	-0,1	0,0	4,9	0,0	-0,9	-1,1	25	23	92	
16	-4,3	-1,1	0,5	-1,0	-0,9	4,8	-5,5	-0,9	-1,2	-0,7	-0,7	1,4	-1,1	4,2	<LoQ	-0,1	-0,3	-0,6	-1,1	-0,3	-0,2	-0,6	-1,6	-0,7	-0,7	25	20	80	
17	1,3	1,7	1,2	-0,2	0,5	-0,6	-1,0	1,1	-0,1	0,1	-2,4	0,7	-1,0	-0,2	-1,0	0,7	-0,7	-0,1	-0,1	-5,9	-1,0	-0,8	-0,6	0,5	24	22	92		
18	-5,2	0,3	1,1	2,1	0,3	-2,7	-0,9	0,4	-0,3	1,3	-0,1	-0,3	1,1	0,6	-2,4	-1,2	-0,1	-4,2	-0,7	-5,5				-0,1	0,2	23	17	74	
19	-1,9	-1,8	0,3	-7,2		-5,5	-1,4	-3,7	-4,8	3,2	4,3		-4,1	-4,3	-5,7	2,4	-1,3		-1,5			-1,4	-2,3	-1,8	-1,4	20	9	45	
20	-4,1	-0,8	0,7	-2,8	-0,3	<LoQ	-5,5	-0,5	-1,1	-0,3	-0,4	1,6	-1,0	4,3	<LoQ	0,1	-0,7	-0,3	-2,2	0,5	-1,0	0,0	-1,3	-0,9	0,0	25	18	72	
21	-1,2	5,0	-0,8	12,3	135,7	-0,7	-1,4	0,2	1,0	-1,0	0,1	-3,1	-0,1	-2,2	-0,7	0,2	3,5	-0,2	-0,8	0,1	0,2	-0,5	-0,8	1,4	-0,3	25	19	76	
22	<LoQ	-0,8	0,1	-0,1	0,1	-1,8	<LoQ	-3,9	-2,5	-0,9	-5,4	-1,7	-1,1	0,3	-2,4	-1,1	-0,2	-0,2	<LoQ	5,4	1,6	-6,9			-2,2	23	13	57	
23	-5,2	1,5	1,7	-1,4	3,4				-7,2	2,5				-6,8	-5,4	-4,6	2,1	-0,2				4,1			-0,9	0,6	16	7	44
24	0,3	0,5	0,9	-0,6	-0,3	-0,1	0,03	0,7	0,7	-0,3	0,4	0,7	0,1	0,6	0,0	-1,4	1,3	0,3				0,3	0,2	0,4	0,5	22	22	100	
25	1,9	0,7	3,3	0,3	3,2	1,1	0,05	0,7	3,2	0,2	0,9	-2,9	0,7	1,0	0,0	3,1	1,8	0,7	1,7	-0,1	1,1	-0,2	2,5	1,6	0,0	25	19	76	
26	4,9	0,7	-1,2	-2,9	-7,3		0,05	-1,1	-1,1	-0,6	0,0	-1,4	2,1	0,2	1,9	-1,8	-0,2	0,0	1,7		-6,3	-0,2	-2,5	0,6	5,4	22	15	68	
Total number of score	22	22	24	22	20	19	20	21	22	21	19	22	18	24	23	23	23	21	20	17	16	19	19	19	22				
Number of satisfactory scores	13	20	20	16	14	16	14	19	15	20	17	17	16	19	8	18	18	19	14	15	8	17	15	19	20				
Satisfactory %	59	91	83	73	70	84	70	90	68	95	89	77	89	79	35	78	78	90	70	88	50	89	79	100	91				

= satisfactory  
  = unsatisfactory  
  = not found / <LoQ  
  = no tested for  
  = for information only  
  = non detected  
  = non available  
 x,x = z-score

## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112) – Incurred sample

CORESTA-FAPAS FT0112 (2016) Incurred Sample															Total n° of score	N° of satis. scores	Satisfactory %
Laboratory Number	Axoxystrobin	Chlorantraniliprole	Difenoconazole	Fenamidone	Flubendiamide	Progamscarb	Tebuconazole	Teflubenzuron	Clothianidin	Flumetralin	Imidacloprid	Pendimethalin	Thiamethoxam	Total n° of score	N° of satis. scores	Satisfactory %	
1											<LoQ		<LoQ	2	0	0	
2	1,3	0,9	1,1	0,1	0,7	-3,4	0,5	0,1	-2,8	-0,9	-1,8	-1,4	<LoQ	13	10	77	
3	-1,3	-0,2	0,0	-0,6	0,7	1,6	0,0	0,3	1,5	-0,9	0,7	-0,9	-1,4	13	13	100	
4	0,2	-1,7	-0,9	-0,4	0,0	7,2	-1,4	-0,6	-2,8	0,8	-0,6	0,1	-4,5	13	10	77	
5						-0,5				2,8	0,1	2,7	<LoQ	5	2	40	
6	-0,5	-0,2	0,3	0,0	-1,4	3,2	-0,5	-1,3	-0,7	1,7	<LoQ	1,3	<LoQ	13	10	77	
7	-1,3	0,7	-0,4	0,8	0,2	-4,6	-0,6	0,1	2,7	0,0	1,1	0,6	<LoQ	13	10	77	
8	-0,1		1,2	1,3		0,0	0,0	-2,1		1,5	2,4	0,1	-1,3	10	8	80	
9														-	-	-	
10	0,1	-1,1	-0,3	-0,6	0,3	-1,4	-0,3	-2,0	-0,7	0,4	-2,0	1,6	1,5	13	13	100	
11	1,2		-0,8			-1,1		-6,9		-0,2		-1,7	0,8	7	6	86	
12	-3,8					-7,8		2,2	-4,4	-2,3	-3,9	-2,9	-3,9	7	0	0	
13	1,2	1,9	0,9	0,3	-0,9	1,9	-0,6	2,2	2,4	-2,8	1,3	-1,8	<LoQ	13	9	69	
14										-0,9				1	1	100	
15	-1,2	-0,4	2,1	-1,5	-2,3	-1,1	-6,7	0,6	0,8	-0,6	1,0	-0,9	-4,5	13	9	69	
16	-0,8	-1,3	0,0	-0,4	-1,9	-2,0	0,0	0,2	-1,1	3,8	0,2	0,6	<LoQ	13	11	85	
17	-0,9	-1,0	-1,4	-1,1	0,6	-2,3	-1,0	-1,8	-0,9	-5,6	-2,0	-1,5	0,8	13	11	85	
18	1,2	-0,4	-0,8	0,3	1,0	-1,0	1,0		-0,7	-0,5	-1,4	-0,6	0,8	12	12	100	
19	-3,5	-6,6	-3,1	-4,7			-3,7	-3,3		-2,6	6,2	1,9	<LoQ	10	1	10	
20	0,0	-1,1	0,6	0,1	-1,7	-2,8	1,0	1,5	0,3	4,0	1,3	0,5	<LoQ	13	10	77	
21	1,1	121,1	-1,5	-1,2	-0,4	1,2	0,8	23,9	-4,9	-1,1	-2,8	-0,4	-0,4	13	9	69	
22	1,8	8,9	-3,8	-6,2	0,8	1,7	-6,7	1,7	1,5	1,4	2,5	-4,8	-4,5	13	6	46	
23	1,2	3,1	12,5	-7,3	3,9	1,7	1,7		6,6	6,6	-0,2	6,3	-0,5	10	4	40	
24	0,0	-0,7	2,0	0,6	-0,3	0,1	0,1	0,7	-0,7	-0,1	-0,2	-1,2	-0,3	12	12	100	
25	0,2	1,2	1,7	0,7	4,7	4,7	0,0	-1,7	0,1	0,5	-0,8	-2,1	-2,5	13	9	69	
26	0,7	-6,6	0,0	3,8	11,8		0,4	-2,3	4,8	0,1	1,3	1,3	3,5	12	6	50	
Total number of score	22	19	21	19	18	20	20	19	18	24	23	23	24				
Number of satisfactory scores	20	14	17	16	14	11	17	13	11	16	16	18	9				
Satisfactory %	91	74	81	84	78	55	85	68	61	67	70	78	38				

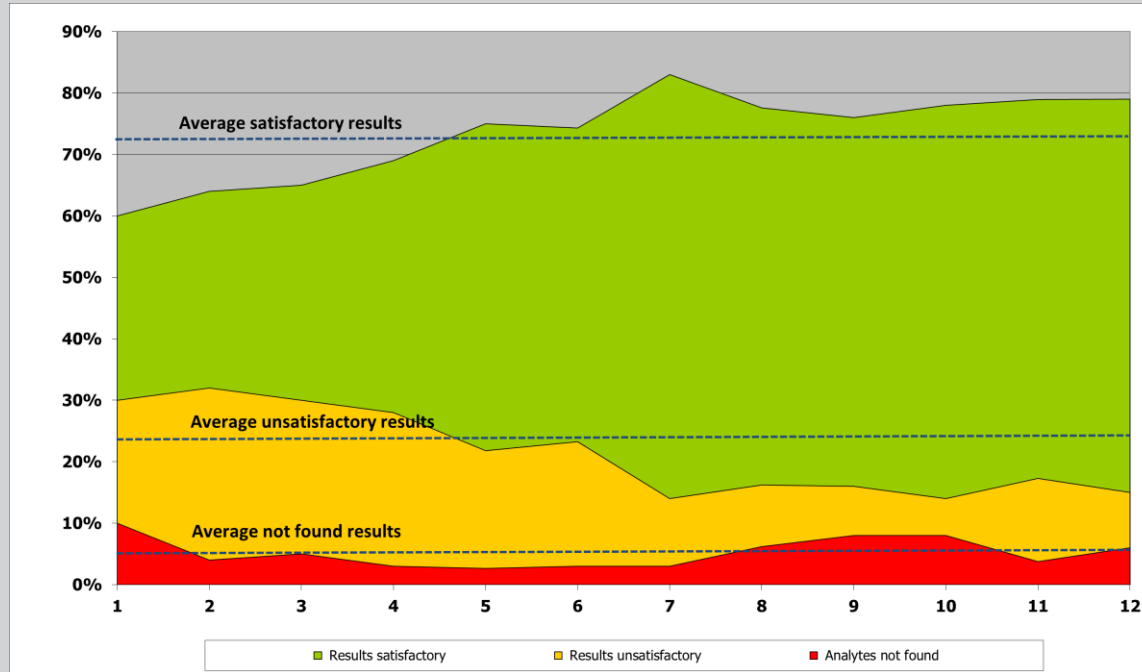


## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112) – Comparison Spiked vs. Incurred

Laboratory Number	Azoxystrobin (spiked)	Azoxystrobin (incurred)	Chlorantraniliprole (spiked)	Chlorantraniliprole (incurred)	Fenamidone (spiked)	Fenamidone (incurred)	Tebuconazole (spiked)	Tebuconazole (incurred)	Pendimethalin (spiked)	Pendimethalin (incurred)
1										
2	-0.2	1.3	0.8	0.9	0.0	0.1	0.0	0.5	-0.7	-1.4
3	-0.3	-1.3	0.3	-0.2	0.0	-0.6	0.3	0.0	0.1	-0.9
4	0.7	0.2	-1.4	-1.7	0.1	-0.4	0.1	-1.4	0.6	0.1
5									-2.2	2.7
6	1.4	-0.5	1.4	-0.2	2.0	0.0	0.5	-0.5	0.7	1.3
7	-0.7	-1.3	-0.2	0.7	-0.1	0.8	-0.2	-0.6	1.1	0.6
8	0.2	-0.1			0.3	1.3	0.4	0.0	2.4	0.1
9										
10	0.8	0.1	-0.4	-1.1	-0.1	-0.6	-0.2	-0.3	0.3	1.6
11	0.3	1.2	7.3						0.6	-1.7
12	-3.7	-3.8							-2.2	-2.9
13	-0.2	1.2	0.6	1.9	1.3	0.3	0.5	-0.6	-1.4	-1.8
14										
15	-1.7	-1.2	0.0	-0.4	-1.6	-1.5	-4.9	-6.7	0.3	-0.9
16	-1.1	-0.8	-0.9	-1.3	-0.7	-0.4	-0.6	0.0	-0.3	0.6
17	1.3	-0.9	-0.2	-1.0	0.1	-1.1	-1.0	-1.0	0.7	-1.5
18	0.3	1.2	0.3	-0.4	-0.1	0.3	-0.2	1.0	-0.1	-0.6
19	-1.9	-3.5	7.3	-6.6	3.2	-4.7	-1.4	-3.7	2.4	1.9
20	-0.8	0.0	-0.3	-1.1	-0.4	0.1	0.0	1.0	-0.7	0.5
21	5.0	1.1	135.7	121.1	0.1	-1.2	-0.5	0.8	3.5	-0.4
22	-0.6	1.8	0.1	8.9	-5.4	-6.2	-4.1	-6.9	-0.2	-4.6
23	1.5	1.2	3.4	3.1			4.1	1.7	-0.2	6.3
24	0.5	0.0	-0.3	-0.7	0.4	0.6	0.3	0.1	1.3	-1.2
25	0.7	0.2	3.2	1.2	0.9	0.7	-0.2	0.0	1.8	2.1
26	0.7	0.7	-7.3	-6.6	0.0	3.8	-0.2	0.4	-0.2	1.3
Total number of score	22	22	20	19	19	19	19	20	23	23
Number of satisfactory scores	20	20	14	14	17	16	17	17	18	18
Satisfactory %	91	91	70	74	89	84	89	85	78	78

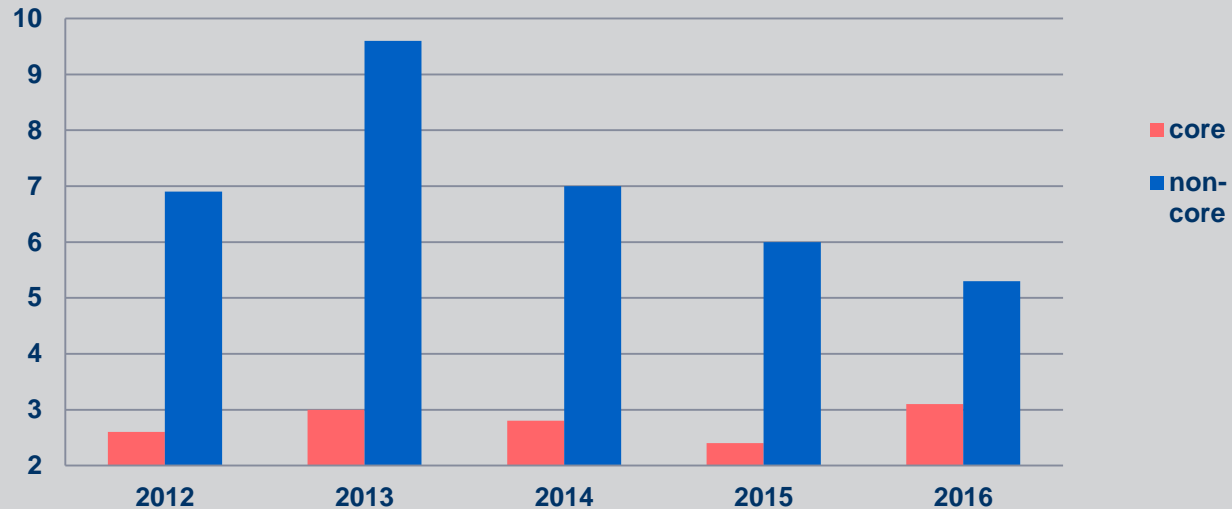


## Proficiency test 2016 (FAPAS FT0112) → trend all laboratories



## Comparison 'Core' vs 'Non-core' laboratories performance

### Weighed average $Z^2$





## Joint Experiment Test Study on Maleic hydrazide

- **Coordinator: Carlos Gonçalves da Silva (Souza Cruz)**
- **Background:**
  - Determination of Maleic hydrazide residues was systematically reviewed in 2011. Two revision proposals were submitted to the ISO/TC 126 from that time
- **Objective:**
  - To assess the capacity of different methods to analyze the MH content in both artificially spiked and naturally incurred tobacco samples, with comparable results to the current ISO method.
  - 16 participant laboratories from 13 countries
- **Final report issued on July 2016**
- **Outcome:**
  - The limited number of labs applying the same method weakens the statistical analysis in achieving conclusive findings
  - According to the results obtained, there are some indications that the YC/T modified method shows a better ability compared to the reference methods results (ISO+ISO modified methods)
- **Next steps:**
  - Repeat the study and increase the number of labs applying the YC/T modified method
  - to compare the methods in terms of sample throughput, cost, environmental impact, etc.

## Joint Experiment test Study on Dithiocarbamates

- **Coordinator: Masahiro Miyoshi (JT)**
- **Background:**
  - Only 7 out of the 30 laboratories that participated in CORESTA-FAPAS test in 2015 were able to obtain a satisfactory z-score within  $\pm 2$ .
  - After the 2015 PT a spiked Dithiocarbamates sample was successfully prepared
- **Objective:**
  - Mini-proficiency test to further evaluate Dithiocarbamates on tobacco using both an incurred sample and an artificially spiked sample
- **18 participant laboratories from 14 countries**
- **Final report issued on July 2016**
- **Outcome:**
  - The outcome of the JETS study looked better than the FAPAS round 11 results for DTC, The percentage of satisfactory z-scores was increased from 47% to 76% in the incurred sample and 82% in the artificially spiked sample



### CORESTA Guide No. 5

- *Technical Guideline on Pesticide Residues Analysis on Tobacco and Tobacco Products* → to be reviewed by Q2 2017

### Technical note

- To be completed for EBDCs (*ethylenebisdithiocarbamates*)
- New Technical notes

## 2016 AA SG meeting

- ❖ Chiang Mai (Thailand) on July 20-21, 2016
- ❖ Hosted by AOI with the contribution of Premium Tobacco
- ❖ 40 participants from 14 countries





# Thank you