

**SZENT ISTVÁN EGYETEM
ÉLELMISZERTUDOMÁNYI KAR**

**MINTAVÉTELI ELJÁRÁSOK OPTIMALIZÁLÁSA A
TERMÉKMEGFELELŐSÉG ELLENŐRZÉSÉRE ÉLELMISZEREKBE
ELŐFORDULÓ NÖVÉNYVÉDŐSZERMARADÉK-HATÁRÉRTÉKEK
FIGYELEMBEVÉTELÉVEL**

FARKAS ZSUZSA

GÖDÖLLŐ

2017

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Vatai Gyula, DSc

tanszékvezető egyetemi tanár,

SZIE, Élelmiszertudományi Kar,

Élelmiszeripari Műveletek és

Gépek Tanszék

Témavezető: Dr. habil. Ambrus Árpád, CSc

címzetes egyetemi tanár,

ny. tudományos főtanácsadó

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Szent István Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	3
Jelölések, rövidítések jegyzéke	5
Fontosabb jelölések	6
1. BEVEZETÉS	7
A kutatómunka fő célkitűzései	9
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	10
2.1 Növényvédő szerek az élelmiszerekben – nemzetközi és hazai szabályozás	10
2.2 Növényvédőszermaradék-határértékek nemzetközi viszonylatban	11
2.2.1 Határérték-megállapítást végző szervezetek	11
2.2.2 A Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat (GAP)	11
2.2.3 Szerkísérletek	12
2.2.4 Az MRL fogalma, számítása	13
2.2.5 Monitoring	14
2.2.6 Termények csoportosítása	14
2.3 Növényvédőszer-maradékok vizsgálati értékeit befolyásoló tényezők	15
2.3.1 Szermaradékok területen belüli variabilitása	15
2.3.2 Szermaradékok eloszlása	19
2.4 Szermaradékértékek kombinált bizonytalansága	22
2.4.1 A mintavétel bizonytalansága	26
2.4.2 Laboratóriumi minták kezelésének hatása a mérés bizonytalanságára	27
2.5 Élelmiszerek szermaradék-tartalmának ellenőrzése	34
3. ANYAG ÉS MÓDSZER	36
3.1 Mintavételi bizonytalanság becslése a termőterületen vett elemi sárgarépa- és petrezselyemlevél-mintákból	36
3.1.1 Felhasznált adatbázis	36
3.1.2 Mintaanalízis	37
3.1.3 Módszerek a mintavételi bizonytalanság becslésére elemi minták alapján ..	41
3.2 Mintavételi bizonytalanság becslése összetett mintákból, szerkísérletek alapján	45
3.2.1 Felhasznált adatbázis	45
3.2.2 Módszerek a mintavételi bizonytalanság becslésére szerkísérletek alapján	46
3.2.3 Konfidenciaintervallum számítása	49
4. EREDMÉNYEK	51
4.1 Területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezések eredményei	51
4.1.1 Mintaméret és ismételten vett minták számának hatása a variabilitásra	51
4.1.2 Az ismételten vett minták számának hatása a variabilitásra	54
4.1.3 Az alapsokaság (mintázandó egység) variabilitásának hatása	57
4.1.4 A vizsgált tételek számának hatása az összetett minták szermaradék-tartalmának variabilitására	59
4.2 Szerkísérletekből származó szermaradékértékekkel végzett becslések eredményei	62
4.2.1 Konfidenciaintervallum számítása a kísérleti adatok modellezésének eredménye alapján	62
4.3 Területi és szerkísérletek alapján végzett modellezések összehasonlítása	67
4.4 Javasolt mintavételi bizonytalanságértékek cselekvési küszöbérték meghatározásához	69
4.5 Szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának felhasználása határértéknek való megfelelés ellenőrzéséhez	77

4.5.1 Hatósági ellenőrzés piacra kerülés után.....	77
4.5.2 Piacra kerülés előtti önellenőrzés	78
4.5.3 Cselekvési küszöbérték kiszámítása piacra kerülés előtti önellenőrzés céljából.....	79
4.6 Mintavételi tervek optimalizálása	80
4.6.1 A laboratóriumi fázis bizonytalanságának optimalizálása növényvédőszer-maradékok meghatározása során	80
4.6.2 A mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának minimalizálása.....	82
4.6.3 Cselekvési küszöbérték és valószínűségi görbék alkalmazása	83
4.7 Új tudományos eredmények.....	88
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	89
5.1 Területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezésekből levonható következtetések	89
5.2 Szerkísérletek alapján meghatározott mintavételi bizonytalanságértékek gyakorlati felhasználása	91
5.3 Javaslatok	91
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	93
7. SUMMARY	96
8. MELLÉKLETEK	99
M1. Irodalomjegyzék.....	99
M2. Modellezésekhez használt adatbázisok jellemzői	109
M3. Példák a kezelt területek méretére szerkísérletek során különböző termények esetén.....	110
A DISSZERTÁCIÓ TÉMÁJÁBAN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK	111
EGYÉB KÖZLEMÉNYEK	111
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	113

Jelölések, rövidítések jegyzéke

ADI – Acceptable Daily Intake – elfogadható napi bevitel
 AL – Action Limit – cselekvési küszöbérték
 ANOVA – Analysis of variance – varianciaanalízis
 ARfD – Acute Reference Dose – akut referenciadózis
 CAC – Codex Alimentarius Commission – Codex Alimentarius Főbizottság
 CCPR – Codex Committee on Pesticide Residues – Növényvédőszer-maradékok Codex Szakbizottság
 CH – Compositional heterogeneity – kompozíciós heterogenitás
 CV – Coefficient of Variation – variációs koefficiens (relatív szórás)
 df – Degree of freedom – szabadsági fok
 DH – Distributional heterogeneity – disztribúciós heterogenitás
 EB – The European Commission – Az Európai Bizottság
 EFSA – European Food Safety Authority – Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság
 EPT – The European Parliament and the Council – Az Európai Parlament és az Európai Unió Tanácsa
 FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations – Az Egyesült Nemzetek Szervezetének Élelmezési és Mezőgazdasági Világszervezete
 GAP – Good Agricultural Practice – Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat
 GC-MS/MS – Gas Chromatography-Mass Spectrometry – gázkromatográffal kapcsolt tömegspektrometria
 HR – Highest residue – legmagasabb szermaradékérték
 ISO – International Organization for Standardization – Nemzetközi Szabványügyi Szervezet
 JCGM – Joint Committee for Guides in Metrology – Metrológiai Szakbizottság
 JMPR – FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues – a FAO/WHO peszticidmaradékokkal foglalkozó együttes ülése
 LCL – Lower confidence limit – alsó konfidenciaszint
 LC-MS/MS – Liquid Chromatography-Mass Spectrometry – folyadékkromatográffal kapcsolt tömegspektrometria
 LOQ – Limit of Quantification – meghatározási határ
 MRL – Maximum Residue Limit – maximális szermaradékérték
 NÉBIH – Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal
 NÉBIH NTAI – Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal – Növény- Talaj- és Agrárkörnyezet-védelmi Igazgatóság
 OC curve – Operational characteristic curve – valószínűségi görbe
 OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development – Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet
 PAH – Polycyclic aromatic hydrocarbon – policiklusos aromás szénhidrogének
 PCB – polychlorinated biphenyl – poliklórozott bifenilek
 PRIMo – Pesticide Residues Intake Model – peszticidmaradék-bevitel modell
 QuEChERS – Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe – több komponens egymás melletti meghatározására szolgáló módszer akronimja
 SD – Standard Deviation – szórás
 SPS Agreement – Agreement on the Application of Sanitary and Phytosanitary Measures – Egészségügyi és Növény-egészségügyi Egyezmény
 STMR – Supervised Trial Median Residue – Szerkísérletekből származó szermaradékértékek mediánja
 UCL – Upper confidence limit – felső konfidenciaszint
 WHO – World Health Organization – Egészségügyi Világszervezet

Fontosabb jelölések

- μ – átlag
 A – az alapsokaságot alkotó minták száma
 AL – cselekvési küszöbérték – action limit
 c – elemi mintában mért szermaradék-koncentráció
 $CI_{r,0,95}$ – CV értékek 95%-os relatív konfidenciaintervalluma
 CV_A – analízis véletlen relatív hibája
 CV_{Aw} – CV_A értékek összesített súlyozott átlaga
 CV_L – laboratóriumi fázis relatív bizonytalansága
 CV_R – mért szermaradékértékek kombinált bizonytalansága
 CV_S – mintavétel relatív bizonytalansága
 CV_{Scs} – terménycsoportok relatív mintavételi bizonytalansága
 CV_{SiKorr} – termények relatív mintavételi bizonytalansága mintaméret-korrekcióval
 CV_{Sp} – mintafeldolgozás (homogenizálás) relatív bizonytalansága
 CV_{Sprim} – relatív mintavételi bizonytalanság elemi mintákra vonatkoztatva
 CV_{SS} – mintaméret-csökkentés relatív bizonytalansága
 d_2 – terjedelem statisztikában használt állandó
 g – elemi minta tömege
 L – vizsgált tételek száma
 m_{Tp} – tesztadag tömege (g)
 N – generált mintaszám (a modellezések során generált n méretű összetett minták száma)
 n – mintaméret (összetett mintát alkotó elemi minták száma)
 p – ismételten vett minták száma
 R – szermaradék-koncentráció összetett mintákban
 U – kombinált, kiterjesztett bizonytalanság
 UCL_{prim} – mintavételi bizonytalanságértékek felső konfidenciaintervalluma elemi mintákra vonatkoztatva
 V – variancia
 Z – sztenderd normál változó
 β_t – a tétel megfeleléségi aránya
 β_v – elfogadható nemmegfeleléségi százalék – acceptable violation rate

1. BEVEZETÉS

Az élelmiszerekben jelen levő kémiai szennyezők, melyek potenciális rövid vagy hosszú távú egészségügyi kockázatot jelentenek a fogyasztók számára, számos forrásból származhatnak. Ide sorolhatók az egyes penészgombafajok által termelt mikotoxinok, a különböző baktériumtoxinok, a csomagolóanyagokból kioldódó mérgező anyagok (pl. biszfenol A, ftalátok), a környezeti szennyezők (pl. nehézfémek, poliklórozott bifenilek, PCB-k; policiklusos aromás szénhidrogének, PAH-ok), az élelmiszer-feldolgozás során keletkezett anyagok (pl. akrilamid, nitrozaminok), a nem engedélyezett adalékanyagok, illetve hamisítás során az élelmiszerbe kerülő káros anyagok (pl. melamin) is.

Kémiai szennyezőknek minősülnek a különböző növényvédő szerek terményben maradó részei is. A növényvédő szerek alkalmazása szerves része a modern mezőgazdaságnak terméshozam-növelés, illetve minőségjavítás céljából. Alkalmazásuk révén lehetséges a kártevők, különböző növénybetegségek elleni sikeres védelem, továbbá a gyomok elszaporodásának megelőzése. A növényvédő szerek regisztrációja szigorúan szabályozott folyamat, amely során vizsgálják toxicitásukat, lebomlásukat, illetve határértékeket (MRL) határoznak meg nyers és feldolgozott termékekben egyaránt. A régebb óta alkalmazott növényvédő szereket újonnan elérhető adatok alapján újraértékelik, és szükség esetén pontosítják a korábban meghatározott referenciaértékeket.

A nem a gyártásban, mezőgazdaságban, vagy kertészeti ágazatban dolgozók számára a növényvédő szereknek való kitettség elsődleges forrásai az élelmiszerek. Az élelmiszertermelés során szándékosan felhasznált növényvédő szerek alkalmazása szigorú szabályozás alapján történik. A Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat (GAP) betartásával biztosítható, hogy a fogyasztó asztalára kerülve az élelmiszer már csak a lehető legalacsonyabb koncentrációban tartalmazzon növényvédőszer-maradékot, ami a fogyasztó egészsége szempontjából biztonságos szint alatt van. Szükséges ezen túl az élelmiszerekben előforduló szennyezőanyagok folyamatos, véletlen mintavételen alapuló ellenőrzése (monitoring vizsgálatok), célzott területi vizsgálatok végrehajtása a hatóság részéről, valamint az önellenőrzés a termelők részéről. A szermaradékokat határértéket meghaladó mennyiségben tartalmazó élelmiszer nemcsak a fogyasztó egészségét veszélyeztetheti, de nagymértékű gazdasági károkat is okozhat az élelmiszertételek visszautasítása, megsemmisítése következtében.

A manapság használatos növényvédő szerek a fejlesztéseknek köszönhetően egyre inkább szelektívek. Ugyanakkor nem zárható ki, hogy bioakkumuláció révén a nem célszervezetekre is hatással lehetnek. Különösen magzati, csecsemő- és kisgyermekkorban lehet veszélyes a növényvédő szereknek való kitettség a relatív kis testsúly, valamint a kiválasztó és méregtelenítést végző szervek fejletlensége miatt. Ugyanakkor általánosságban elmondható, hogy a határértéket (MRL) nem meghaladó mennyiségben növényvédőszer-maradékot tartalmazó élelmiszerek fogyasztása hosszú távon sem jelent egészségügyi kockázatot.

A termékmegfelelőség biztosítása a termelő felelőssége. Ahhoz, hogy a termés megfeleljen az előírásoknak, melyek a növényvédőszer-maradékok határértékeire vonatkoznak, a termelőnek elsődlegesen be kell tartani a felhasználási utasításokat és még a kereskedelmi forgalmazás előtt célszerű ellenőriztetnie a termék megfelelőségét. A vizsgálatok költségesek, ezért a rendelkezésre álló erőforrások optimális felhasználása alapvető fontosságú.

A növényvédő szerek eloszlását, valamint a kezelt terményen maradó szermaradékok koncentrációját számos tényező befolyásolhatja. Permetezéskor a környezeti feltételek (pl. talajjegylenlőtlenségek), az időjárás (pl. szél), a növény fizikai tulajdonságai (pl. a lombkorona szerkezete), a termés fejlettségi állapota, a mikroklíma és a betakarítást követő kezelések mind hozzájárulnak a mintázott tételre jellemző elkerülhetetlen szermaradék-variabilitáshoz, a mintavétel bizonytalanságához.

Ahhoz, hogy a minták laboratóriumi analízise során kapott szermaradékértékeket kellő körültekintéssel tudjuk kezelni, a mért szermaradékértékekre jellemző kombinált bizonytalanság ismerete feltétlenül szükséges. A szermaradékok kombinált bizonytalanságértékéhez gyakran legjelentősebb mértékben a mintavétel bizonytalansága járul hozzá, ennek ellenére sokáig elhanyagolták ennek a területnek a kutatását.

Disszertációmban a mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságához hozzájáruló tényezők elemzésén túl külön hangsúlyt kap a mintavétel bizonytalanságának becslése. Céloom egy mintavételi tervek optimalizálását segítő modell kidolgozása, mely segítségével meghatározható egy határértéknél alacsonyabb szennyezőanyag-koncentráció, ún. cselekvési küszöbérték, mely a termés piacra kerülés előtti ellenőrzésekor használandó a tétel megfelelőségének ellenőrzésére. A mért szermaradékérték kombinált bizonytalanságához hozzájáruló

tényezők ismeretében az önellenőrzés céljából készült mintavételi tervek adott szituációhoz adaptálhatók, a költségek optimalizálhatók.

A kutatómunka fő célkitűzései

- A növényvédőszer-maradék vizsgálati eredmények bizonytalanságához hozzájáruló tényezők, műveletek számbavétele, különös tekintettel a mintavételre.
- A növényvédőszer-maradékok vizsgálatára alkalmazott mintavételre jellemző bizonytalanság meghatározása különböző terményekben a korábbi szakirodalmi közleményekben szereplő elemi és szerkísérleti mintavizsgálatok eredménye alapján.
- A becsült mintavételi bizonytalanság 95%-os relatív tartományának meghatározása a vizsgált tételek és a tételből vett párhuzamos minták számának függvényében.
- Az eredmény bizonytalanságát befolyásoló tényezők figyelembevételével a szermaradék-vizsgálati eljárás optimalizálására alkalmas módszer kidolgozása és bemutatása.
- A növényi termények kereskedelmi forgalomba helyezése előtti önellenőrzésre alkalmas cselekvési küszöbérték meghatározása a vizsgálati eredmények kombinált bizonytalanságának a figyelembevételével.
- A cselekvési küszöbérték automatikus számítására alkalmas MS Excel-alapú módszer kidolgozása.
- *Nem volt célom* ellenőrizni a korábbi lektorált szakirodalmi közleményekben a szermaradékok eloszlására vonatkozó megállapításokat. Azokat a közlemények alapján elfogadtam.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Növényvédő szerek az élelmiszerekben – nemzetközi és hazai szabályozás

Hazánkban az Európai Unióban érvényes növényvédő szerek forgalomba hozataláról szóló 1107/2009/EK rendelet (EPT 2009) alapján uniós szinten engedélyezett hatóanyagok hozhatók forgalomba. Új hatóanyag regisztrációja esetén az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (EFSA) Élelmiszerlánc- és Állategészségügyi Állandó Bizottsága foglal állást. Magyarországon a már regisztrált hatóanyagot tartalmazó növényvédő szereket a NÉBIH NTAI (Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal Növény-, Talaj- és Agrárkörnyezet-védelmi Igazgatósága) értékeli, és szükség szerint engedélyezi. Az értékelés kiterjed a határérték-megfelelésre a felhasználási javaslat alapján, fogyasztói kockázatbecslésre a Magyarországra jellemző fogyasztási adatokat figyelembe véve, továbbá a felhasználás során a rendszeres monitoringra is. Kockázatbecsléshez a PRIMo-t (peszticidmaradék-bevitel modell) használják a nemzetközileg elfogadott rövid és hosszú távú fogyasztói kockázatbecslés módszertana alapján, mely a nemzeti élelmiszerfogyasztási adatokra, a tagállamoktól származó közepes méretű termények egységtömegeinek adataira, az egészségügyi referenciaértékekre és a javasolt növényvédőszermaradék-határértékekre (MRL) épül. Monitoring vizsgálatok során elsősorban friss, fogyasztásra szánt zöldségek, gyümölcsök és gabonafélék növényvédőszermaradék-tartalmát ellenőrzik, kiszűrve ezzel a potenciális élelmiszer-biztonsági kockázatokat. Szükség esetén azonnali intézkedéseket tesznek, hogy a termény/termék ne jusson el a fogyasztók asztaláig.

Nemzetközi szinten a Codex Alimentarius Főbizottság (CAC) által kidolgozott dokumentumok szolgálnak az élelmiszer-szabályozás alapjául. A Codex Alimentarius Főbizottságot 1963-ban hozta létre az Egyesült Nemzetek Szervezetének Élelmezési és Mezőgazdasági Világszervezete (FAO) és az Egészségügyi Világszervezet (WHO). Feladata kidolgozni azokat – az összefoglaló néven Codexnek nevezett – nemzetközi szabványokat, irányelveket és útmutatókat, amelyek az élelmiszerek legfontosabb összetevőit és azok idegenanyag-tartalmának maximálisan elfogadható szintjét szabályozzák. Ezen irányelvek és útmutatók a nemzeti szabályzásban nem kötelező érvényűek, de referenciaként szolgálnak vitás esetekben az élelmiszer-higiéniai és -biztonsági kérdésekben a Világkereskedelmi Egyezmény keretében létrehozott Egészségügyi és Növény-egészségügyi Egyezmény (SPS Agreement) alapján. Valamennyi tagország aktívan részt vehet a szabványok megalkotásában és harmonizációjában. A bizottságok munkájában

jelenleg 182 ország, az Európai Unió delegált képviselői és egyéb, élelmiszer-szabályozással foglalkozó szervek képviselői vesznek részt (Yamada 2017). Magyarország 1963 óta résztvevője a munkának. Az uniós harmonizációt nagymértékben megkönnyítette, hogy a magyar élelmiszerjogba fokozatosan beépítésre kerültek a Codex-irányelvek és -útmutatók előírásai.

2.2 Növényvédőszermaradék-határértékek nemzetközi viszonylatban

2.2.1 Határérték-megállapítást végző szervezetek

A Codex Alimentarius 42 állandó bizottsága közül a Növényvédőszer-maradékok Szakbizottsága (CCPR) felelős az élelmiszerekben és takarmányokban előforduló növényvédőszer-maradékokkal kapcsolatos ajánlások kidolgozásáért. Legfontosabb feladata a nemzetközi kereskedelemben mozgó terményekre vonatkozó szermaradékhatárérték-javaslatok elkészítése, melyeket a Főbizottság hagy jóvá Codex-sztenderdként.

A FAO/WHO peszticidmaradékokkal foglalkozó együttes ülése, a JMPR (FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues) a FAO/WHO keretei között működő független tudományos tanácsadó szakértők csoportja (Hamilton et al. 2017). Javasataik képezik a CCPR által kidolgozott növényvédőszermaradék-határértékek alapját. Feladatuk 1966 óta: a növényvédőszer-maradék szerkísérletek és a toxikológiai vizsgálatok eredményének értékelése alapján elfogadható napi bevitel (ADI) értékeinek és akut referenciadózis (ARfD) értékeinek meghatározása, javaslat készítése a CCPR részére a maximálisan várható szermaradék-koncentrációra (MRL), illetve a fogyasztói bevitel becslése determinisztikus módszerrel a szermaradék-eloszlás mediánja (STMR) és a mért legmagasabb szermaradékértékek (HR) alapján. Tudományosan megalapozott javaslatokkal segítik a CCPR, illetve a CAC munkáját.

2.2.2 A Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat (GAP)

A FAO által kidolgozott, a növényvédő szerek forgalmazása és felhasználása során tanúsítandó magatartásról szóló Nemzetközi Magatartási Kódex definíciója alapján a Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat (GAP) tartalmazza a növényvédő szer hivatalos ajánlás szerinti vagy nemzeti szinten engedélyezett felhasználási módját, amellyel adott körülmények között megvalósítható a kártevők elleni hatékony és megbízható védekezés. Magában foglalja a növényvédő szer felhasznált mennyiségének tartományát a megengedett legmagasabb szintig, oly módon alkalmazva, hogy a

szermaradék a kivitelezhető legkisebb mennyiségben legyen jelen (FAO és WHO 2014).

A GAP nemzeti szinten végzett biológiai hatékonysági vizsgálatokon alapszik. Termékfejlesztés során a növényvédőszer-gyártó cégek megállapítják, mi a módja a termék hatékony, ugyanakkor biztonságos felhasználásának. Optimális területi dózistartományt kell meghatározniuk az aktuális alkalmazási technológiák mellett. A címkén feltüntetett felhasználási útmutató célja a célzott kártevők elleni védelem minimális mellékhatás mellett, valamint a költséghatékony növényvédelem – a szükségesnél nem több növényvédő szer használatával, ezáltal az élelmiszerekben és takarmányokban a lehető legkevesebb szermaradék jelenlétével. Az érvényben lévő GAP központi szerepet játszik a határértékbecslésben. A kritikus GAP a nemzeti szinten engedélyezett legmagasabb értékekkel végzett növényvédőszer-alkalmazás (maximálisan engedélyezett használat), amely magában foglalja az engedélyezett maximális növényvédőszer-mennyiséget, a felhasználások maximális számát, valamint a kezelések közötti, illetve az utolsó kezelés és a betakarítás közötti legrövidebb időt (FAO és WHO 2014).

2.2.3 Szerkísérletek

A szerkísérletek célja annak a megállapítása, hogy amennyiben a felhasználói útmutató szerint használjuk a növényvédő szert, milyen szermaradék-koncentráció várható a terményben a betakarításkor. A kritikus GAP szerint végzett elegendő szerkísérletadat alapján becsülhető a termények várható legmagasabb szermaradék-tartalma (HR); ennek, valamint a szermaradékok eloszlásának figyelembevételével történik a növényvédőszermaradék-határértékek (MRL) meghatározása, amit az illetékes hatóságok rendeletbe foglalnak. A szerkísérleti adatok felhasználhatók továbbá az élelmiszerek általi kitétség becslésére. Disszertációmban a mintavételi bizonytalanság becslésére használtam fel a szerkísérletek adatait (3.2 fejezet).

A szerkísérleteket szigorúan ellenőrzött körülmények között végzik. A kísérletvezető, mint felelős személy ellenőrzi, megfigyeli és feljegyzést készít a szerkísérlet egyes lépéseiről. A gyakorlatilag azonos felhasználási körülmények ellenére (növényvédőszer-dózis, ismételt kezelések száma, fenológiai stádium, azonos idő az utolsó kezelés és a betakarítás között) a tapasztalat alapján az élelmiszerekben és takarmányokban mérhető szermaradékértékek széles tartományon belül változhatnak kísérletről kísérletre. Ennek okait a következő fejezet részletezi.

Hamilton és munkatársai (1997) 102 szerkísérleti sorozatot tanulmányoztak, sorozatonként azonos növényvédőszer-alkalmazás és időzítés volt jellemző (minimum 8 szerkísérlet egy termény-növényvédő szer kombinációban). A maximális szermaradékérték tipikusan 3-, 5-szöröse volt a mediánnak, de akár 30-szoros értéket is elért. Ambrus és munkatársai (2014a) 1950, maximális szermaradékértékek becslésére válogatott szerkísérleti sorozat (25 766 szermaradékérték) alapján megállapították, hogy az esetek majdnem 90%-ában a maximális szermaradékérték egy sorozaton belül 7-szer medián tartományon belül volt. Amennyiben a medián 3-szoros értékén belül talált szermaradékérték alapján történik a HR érték becslése, az alábecslés valószínűsége közel 45%. Következésképpen az ebből becsült MRL értékek és rövid időtartamú exozícióbecslések sem pontosak.

2.2.4 Az MRL fogalma, számítása

Az MRL az a maximális növényvédőszer-maradék koncentráció mg/kg mértékegységben megadva, mely jogilag engedélyezetten előfordulhat élelmiszerekben és takarmányokban. Az MRL értékeket a Helyes Mezőgazdasági Gyakorlat alapján kezelt területekről származó szerkísérletek adatai alapján határozzák meg (EPT 2005). Azon élelmiszer-alapanyagok és -termények, melyek megfelelnek a vonatkozó MRL értékeknek, toxikológiai szempontból elfogadhatónak tekinthetők.

Az adott felhasználási körülmények között várható maximális szermaradékértékek becslése során a JMPR figyelembe veszi a növényvédő szer, és annak maradékára vonatkozó különböző vizsgálatokat, valamint a kritikus GAP szerint végzett szerkísérleteket és egyéb ellenőrzött körülmények között történő felhasználásokat. Annak érdekében, hogy a nemzeti szinten eltérő növényvédelmi kritériumokat lefedje a nemzetközi ajánlás, a Codex MRL-ek megállapítása során a szerkísérletekben a nemzeti felelős hatóságok által engedélyezett felhasználást követően előforduló legmagasabb szermaradékszinteket veszik figyelembe.

A JMPR a Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet (OECD) Pesticide Residues munkacsoportja által kidolgozott, az interneten MS Excel-makró formájában szabadon hozzáférhető programot alkalmazza a várható maximális szermaradékérték becslésére. A becsült értéket azonban körültekintően kell kezelni. A rendelkezésre álló összes releváns információt figyelembe véve a JMPR ettől eltérő javaslatot is tehet. Az elérhető kísérletek száma szignifikánsan befolyásolja a

becsült maximális szermaradékértékek pontosságát. A 3-5 kísérletből végzett HR-becslés meglehetősen bizonytalan. Ideális esetben 15, vagy annál több, de célszerűen legalább 8 kísérletből származó szermaradékértékre lenne szükség a JMPR jelenlegi gyakorlata szerint a HR, illetve az MRL becsléshez (Horváth et al. 2014).

2.2.5 Monitoring

A mezőgazdasági termények szermaradék-monitoringjának egyik célja, hogy a növényvédő szer engedélyezését követően ellenőrizze, hogy a felhasználási módokat helyesen határozták-e meg, és az útmutatót követve a felhasználás során a határértéket nem meghaladó szermaradék-mennyiség található a terményekben. A szabályozó hatóságok nem állapítottak meg egységesen elfogadható nemmegfelelőségi százalékos gyakoriságot. A binomiális eloszlás alaptétele (1. egyenlet) szerint 100%-hoz közeli megfeleléségi szint eléréséhez nagyon nagyszámú mintát kellene ellenőrizni, ami a gyakorlatban nem kivitelezhető.

$$\beta_t = 1 - \beta_p^n \quad (1)$$

ahol β_t a tétel megfelelési aránya, β_p a megfelelés valószínűsége, n pedig a mintaszám. A Baseline-konzorcium az Európai Unió 7. keretprogramja során végzett kutatások eredménye alapján 98%-os megfeleléségi szintet javasolt ($\beta_v = 2\%$ -os szabálysértési ráta) a kémiai szennyezőkkel és növényvédő szerekkel kapcsolatos élelmiszerbiztonsági célkitűzésnek a monitoring programok tervezése során (Ambrus et al. 2013). Az ellenőrzendő termény-növényvédő szer kombináció gyakorlatilag végtelen, ezért szükséges ezek kockázatalapú rangsorolása a rendelkezésre álló információk (szerkísérletek, korábbi monitoring adatok, növényvédő szerek eladási adatai, fogyasztási adatok stb.) alapján (Horváth és Ambrus 2017).

2.2.6 Termények csoportosítása

A Codex Élelmiszerek és Takarmányok Osztályozását (CAC 1993) a CCPR dolgozta ki 1980-tól kezdve több éven keresztül, amit a CAC először 1989-ben fogadott el. A dokumentum célja, hogy a növényi és állati termények (árucikkek), amelyekre vonatkozva MRL-t határoznak meg, egységes nevezéktannal (és kóddal) rendelkezzenek, továbbá a terményeket csoportok és alcsoportok szerint osztályozza, mely alapján csoportra vonatkozó MRL-ek is megállapíthatók. A csoportosítás nem csupán botanikai, illetve zoológiai besorolás, egyéb tényezőket is figyelembe vesz, mint például a mintavétel szempontjából fontos morfológiai tulajdonságok (külön csoportot alkotnak a gyümölcsök, gyökér- és gumós zöldségek, leveles zöldségek,

diófélék), illetve egyéb hasonlóságok. Nyers és feldolgozott termények is szerepelnek a csoportosításban, továbbá az, hogy a termény mely része releváns az analízis szempontjából, lehetőséget teremtve a határérték-megfelelés következő ellenőrzésének kivitelezéséhez.

A dokumentum jelentős eredmény az élelmiszerek és takarmányok csoportosításának egységesítése és nemzetközi harmonizációja szempontjából, ugyanakkor jelenleg teljes átdolgozás alatt áll. A CCPR munkacsoport tagjai új, pontosabb csoportosításon dolgoznak, melynek terménycsoportonkénti véglegesítése a soron következő CCPR/CAC-üléseken történik (CCPR Reports 2010-2017).

2.3 Növényvédőszer-maradékok vizsgálati értékeit befolyásoló tényezők

2.3.1 Szermaradékok területen belüli variabilitása

A növényvédő szereket számos (biotikus és abiotikus) okból kifolyólag lehetetlen teljesen egységesen eloszlatni a növények felületén, emiatt a növényvédőszer-maradékok variabilitása gyakorlati körülmények között elkerülhetetlen (Dubus et al. 2003). A szermaradékok eloszlását elsődlegesen a permetezés körülményei befolyásolják: az alkalmazástechnika, a permetezési technológia (a permetező típusa, beállításai), a növények mérete, a lombkorona szerkezete (Cross et al. 2001a; Cross et al. 2001b; Rawn et al. 2007; Smith és MacHardy 1984; Travis 1987a; Travis 1987b). Az ültetvények geometriai szerkezete nagyon változó fajtól, fajtától, elhelyezkedéstől, ültetési rendszertől, kortól, fejlettségi állapottól függően. A nagymértékű eltérések ellenére a felhasználók döntő többségénél bevett gyakorlat, hogy egy mezőgazdasági területen levő ültetvényeket ugyanolyan módon, fix dózissal és mennyiséggel kezelnek, figyelmen kívül hagyva a területen belüli változékonyságot. Ez a gyakorlat akár tízszeres eltérést is eredményezhet a fák felszínét érő egységnyi átlagos növényvédőszer-koncentrációt illetően (Furness et al. 1998).

Xu és munkatársai tanulmányukban (2006) két almaültetvényen két év alatt végzett kísérletek alapján vizsgálták a növényvédő szeres kezelések időbeli és térbeli különbségeiből fakadó variabilitást. A szerzők igazolták, hogy a szermaradékok teljes variabilitásához legnagyobb mértékben az egyedi termények közötti variabilitás járul hozzá. Az eredmények alapján az átlagos szermaradék-koncentráció szignifikánsan magasabb volt a fák felső és külső régióiban, mint a belső részeken. Eredményeik megerősítették Ambrus korábbi megállapításait (Ambrus 1979). A

szermaradék-variabilitást legnagyobb mértékben a zónákon belüli egyedi minták közötti variabilitás befolyásolja, mely levélminták esetén az összes variabilitás 71%-át, gyümölcsminták esetén a 49%-át teszik ki (Xu et al. 2006). Egyenletes növényvédőszer-borítottság még korszerű háti géppel vagy traktor által vontatott permetezőgéppel sem érhető el.



1. ábra. Három éves papajaültetvény növényvédő szeres kezelése (Ambrus et al. 2014b).

Az 1. ábrán egy hároméves papajaültetvény növényvédő szeres kezelése látható. A folyamatosan érő gyümölcsök 4-4,5 méter magasságban helyezkednek el (5-6 éves ültetvényben a fák 6-8 méter magasak). A bal oldali kép a gyümölcsök elhelyezkedését mutatja. A jobb oldali kép hibás gyakorlatot mutat. A permetező személy az előtte lévő sort kezeli, de a permetlé jelentős hányada az ültetvényben szóródik szét és nem a védendő növényre, gyümölcsre kerül.

A szántóföldi növények kezelésénél a talaj egyenetlensége következtében a szórókeret billegése okozhat koncentrációkülönbségeket a szermaradékok tekintetében. A repülőgépes permetezésnél a gép emelkedése vagy süllyedése okozhat eltérő permetlé-borítottságot.

Hatással vannak a variabilitásra továbbá a veszteséget okozó folyamatok, úgymint az időjárás, a fotodegradáció, a mikroklíma, a növény növekedése is. Az esőzések (Frank et al. 1987), öntözések miatti lemosódás szignifikáns szermaradék-veszteséget eredményezhet (Frank et al. 1985; Smith és MacHardy 1984). A kezelés

során a még elfogadható erősségű oldalszél is a permetlé-eloszlás torzulását eredményezheti, ahogy azt a 2. ábra szemlélteti.

Nincs mennyiségileg kiértékelhető hatással a szermaradékok relatív variabilitására a növényvédőszer-alkalmazás és a mintavétel között eltelt idő, levélkezelés esetén az alkalmazott növényvédő szerek mennyisége és alkalmazási dózisa, az aktív összetevő kémiai és fizikai tulajdonságai, illetve a készítmény összetétele (Ambrus 2000).



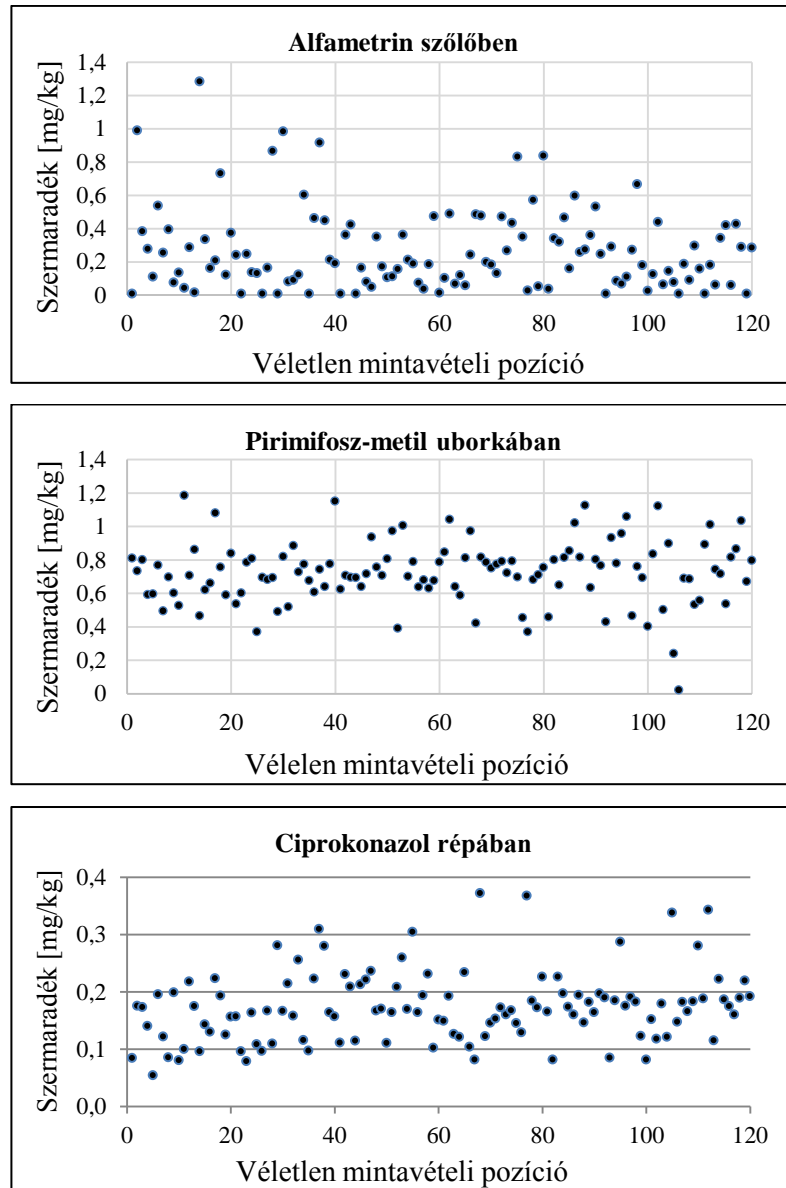
2. ábra. Az oldalszél hatására a permetcseppek profilja torzul (Ambrus et al. 2014b).

Kísérleti adatok statisztikai analízise kimutatta, hogy az analitikai módszerek pontatlansága nem járul hozzá szignifikánsan a mért szermaradék-koncentráció variabilitásához, azaz a mért szermaradéérték bizonytalanságához, tehát a variabilitás fő okozója az egy mintázandó egység egyedi terményeiben (elemi mintákban) mért szermaradéértékek közötti különbség (Hill és Reynolds 2002).

A számos fent említett tényező miatt, mely hatással van a termények szermaradéktartalmának eloszlására, a kezelt területekről vett egyedi mintákban mért szermaradéértékek nagymértékű variabilitást mutatnak, mely átlagosan 80-110%-os relatív szórással (CV) jellemezhető (Ambrus 1996; Harris 2000; Hill 2000; Lentzaris és Balokas 2001; Song et al. 2011). Alkalmanként kiugróan magas szermaradéértékek (az adatbázis mediánjának 10-12-szerese) is előfordulhatnak egyedi, nyers gyümölcs- és zöldségminták esetén (Harris 2000; Harris et al. 2000).

A szermaradék-variabilitás széles körben tanulmányozott témakör. Az alábbi kísérletek során (Ambrus 2000, 2006; FAO 2002) 100-300 egyedi mintát vettek általános mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területekről 14 országban. Az egyes termények egyedi egységeit (elemi minták) külön-külön analizálták, egyidejűleg több

hatóanyag detektálására alkalmas sokkomponenses módszerrel. Példák (Ambrus 2006) a kezelt területekről véletlenszerűen kiválasztott pozíciókból vett egyedi mintákban mért szermaradék-variabilitásra a 3. ábrán láthatók.



3. ábra. Szermaradékértékek a mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területekről vett egyedi terményekben. (A szermaradékértékek meghatározása az egyedi egész terményből – pl. egy sárgarépa, uborka, szőlőfürt – történt).

Mivel a vonatkozó szermaradék-határértékek a mintavételi szabvány (CAC 1999; EB 2002) szerint vett, több egyedi mintából álló összetett minták átlagos szermaradéktartalmára vonatkoznak, az alábbi kísérletek során az egyedi mintákból MS Excel-makró segítségével összetett mintákat generáltak (Ambrus 1996, 2000; Ambrus és Soboleva 2004). A mintaméretek megfeleltek a Codex- és az EU-előírásoknak. Az eredmények alapján a mintavételi bizonytalanságértékek relatív szórás (CV) értékben kifejezve:

1. Kis- és közepes méretű termények (mintavételi egység tömege ≤ 250 g, minimális mintaméret: 10 elemű összetett minta): 25%
2. Nagyméretű terményekre (mintavételi egység tömege > 250 g, minimális mintaméret: 5 elemű összetett minta): 33%
3. Káposztafélék esetén (mintavételi egység tömege > 250 g, minimális mintaméret: 5 elemű összetett minta): 20%

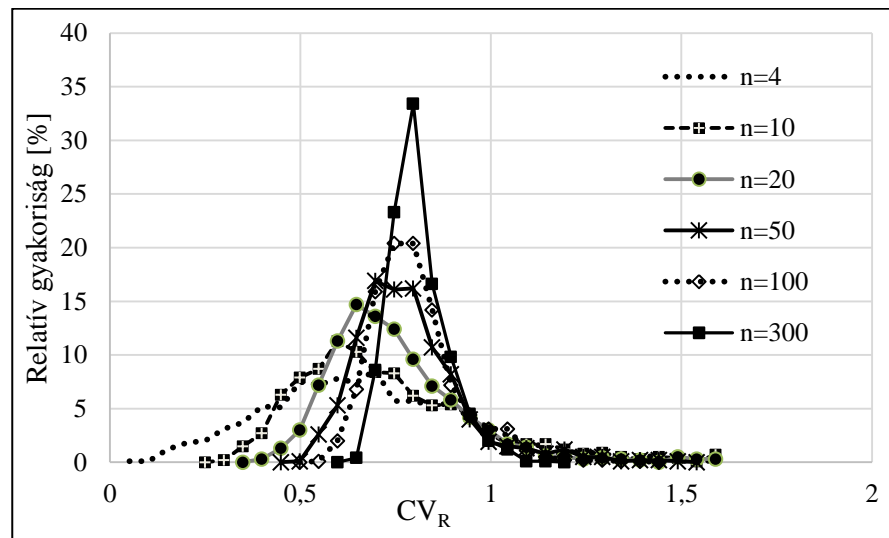
A káposztafélékben mért alacsonyabb mintavételi bizonytalanságértékeket a növények egy síkban való elhelyezkedésével magyarázták, mely fán, illetve bokron növekvő terményekkel összehasonlítva alacsonyabb szermaradék-variabilitást eredményezhet. Ugyanakkor hangsúlyozták az adatok korlátozott mennyiségét és azt, hogy gyökérzöldségek és kis levéllel rendelkező leveles zöldségek nem szerepeltek az adatok között. Ezért a Baseline projekt (EU 7. keretprogram) keretében célzott vizsgálatokat végeztek sárgarépa- és petrezselyem- termőterületeken. Az egyedi mintákban mért szermaradékértékeket (Farkas et al. 2013; Horváth et al. 2013) felhasználtam az elemzés során.

2.3.2 Szermaradékok eloszlása

A gyümölcsökben és zöldségekben található növényvédőszer-maradékok jellemző eloszlását Horváth és munkatársai vizsgálták 20 különböző növényi termény és 46 növényvédőszer-hatóanyag kombinációt reprezentáló közel 19 ezer gyümölcs- és zöldségterményben, vagy egy szűk körzetből vett kisméretű gyümölcs (pl. cseresznye) elemi mintáiban (Horváth et al. 2013). Kutatásaim során a növényvédőszer-maradékok jellemző eloszlása alapján modelleztem a mintavételi bizonytalanságot és az azt befolyásoló tényezőket (pl. mintaméret, párhuzamos minták száma, vizsgálandó tételek száma), ezért az alábbiakban összefoglalom a fent említett tanulmány releváns részeit.

Az egy területről vagy tételből vett egyedi minták szermaradékértékeiből számított relatív szórás (CV_R) érték csupán egyetlen becslést ad a kezelt terményekre jellemző valódi szermaradék-variabilitásra. A legjobb becslést több kísérleti területről származó egyedi termények szermaradékértékeiből származó CV_R értékek számtani átlaga adja. Az elemi minták átlagos relatív szórása közel 80%. Figyelembe kell venni, hogy 5-10 mintából álló összetett mintákból számított CV_R értékek 5-23%-kal alábecslik a valójában 0,8-as CV -jű alapsokaságra jellemző kombinált bizonytalanságot (Ambrus 2006; Horváth et al. 2013).

Ahhoz, hogy a becslések során a valós CV_R értéket 2-3%-on belül megközelítő CV_R értéket kapjunk, minimum 300 véletlen minta szükséges (4. ábra).



4. ábra. Szermaradékokból számított CV_R értékek eloszlása szintetikus generált lognormális eloszlású, 0,8-as átlagú alapsokaságból vett egyedi ($n=1$) és 'n' elemű összetett mintákban (Horváth et al. 2013).

A gamma-, lognormális és Weibull-eloszlás alacsony szermaradék-koncentrációtartományban túlbecsülte a szermaradékok szintjét, a 98. percentilis felett pedig alábecsülte. A legjobb becslést a lognormális eloszlás adta, ezzel jellemezhető legjobban a szermaradékok eloszlása. Az alábecslés annak tulajdonítható, hogy magas koncentrációtartományban a szermaradékok rendkívül szórtak, a kísérleti eredmények eloszlása eltér a lognormálistól. Következésképpen a szintetikus generált lognormális eloszlású alapsokaságból vett összetett minták szermaradék-variabilitása alábecsült érték, szántóföldön kezelt termények mintavétele során magasabb variabilitás várható.

Az egy területről vett egyedi minták szermaradék-variabilitása 0,8-as CV értékű, lognormális eloszlású adatsorral, piaci minták esetén pedig 1,1-es CV értékű, lognormális eloszlású adatsorral jellemezhető. A piaci mintákra jellemző nagyobb szermaradék-variabilitás, összehasonlítva a kísérleti területeken tapasztalt variabilitással, a permetlékijuttatás egyenetlenségéből, a permetezés során változó mikroklimatikus viszonyokból, a kezelt terület növényzetének inhomogenitásából, továbbá a különböző növényvédő szeres kezelést kapott tételek potenciális keveréséből adódhat.

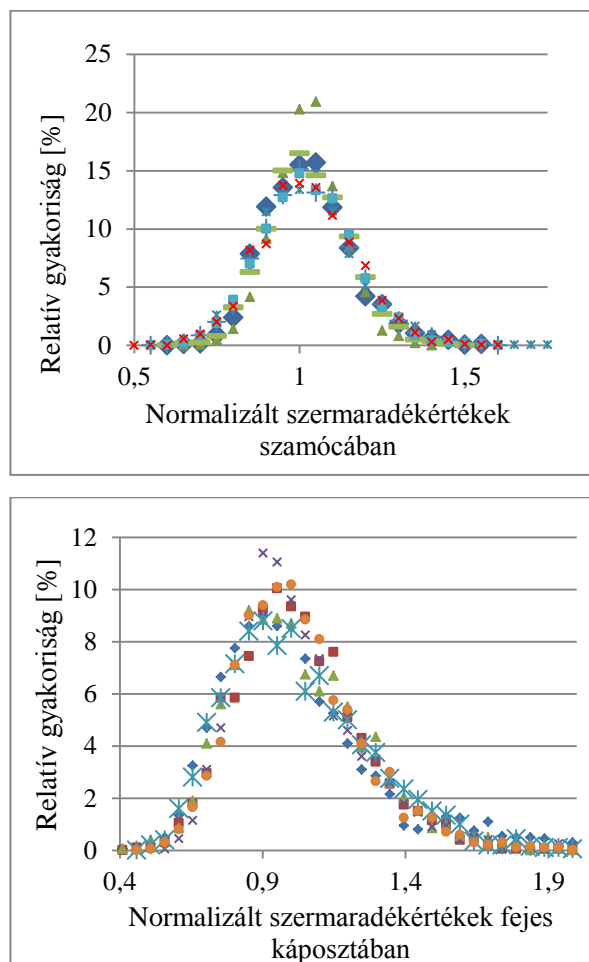
1-es átlagú (μ) és 0,8-as CV-jű lognormális eloszlású adatsorból vett 5, 10, 25, 100, 120 és 300 elemű 1000 véletlen minta alapján megállapították, hogy az elemi és az összetett minták szermaradék-tartalma varianciájának az összefüggése (Snedecor és

Cochran 1980) a 2. egyenlettel jól leírható, és az egyenlet alkalmazható erősen nyújtott eloszlások, mint az egyedi mintákban mért növényvédőszer-maradékok területi eloszlása esetén is.

$$V_n = \frac{V_i}{n}; \quad CV_n = \frac{CV_i}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Ahol V_i a mintázott alapsokaságot alkotó egyedi minták szermaradék-koncentrációjának varianciája, V_n pedig az n elemi mintát tartalmazó összetett minták átlagos szermaradék-tartalmának varianciája.

A különböző területekről származó terményekben mért szermaradékok eloszlásának hasonlóságát az 5. ábra szemlélteti. A szermaradékok jellemző eloszlása a növényvédő szer típusától független (Ambrus et al. 2014b).



5. ábra. Normalizált szermaradék-adatsorok relatív gyakoriságértéke szamócában (6 növényvédő szer) és fejes káposztában (14 növényvédő szer) függetlenül kezelt területekről. *Megjegyzés:* Az ábrán a különböző jelölőpontok különböző hatóanyagot jelölnek.

Normalizált szermaradékértékek: az egy adatsorba (alapsokaságba) tartozó egyedi szermaradékértékek elosztva az adatsor értékeinek átlagával.

2.4 Szermaradékértékek kombinált bizonytalansága

A mért értékek random variabilitása, azaz a mérés bizonytalansága szórás (SD) vagy relatív szórás (CV) értékben van kifejezve.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(R_i - \bar{R})^2}{A-1}} \quad (3)$$

Ahol R_i egy mintában mért szermaradék-koncentráció, \bar{R} az összes minta szermaradék-koncentrációjának az átlaga, A pedig a mintaszám.

A CV érték a szóródás egyik mérőszáma, az értékek szórását az értékek átlagához viszonyítja.

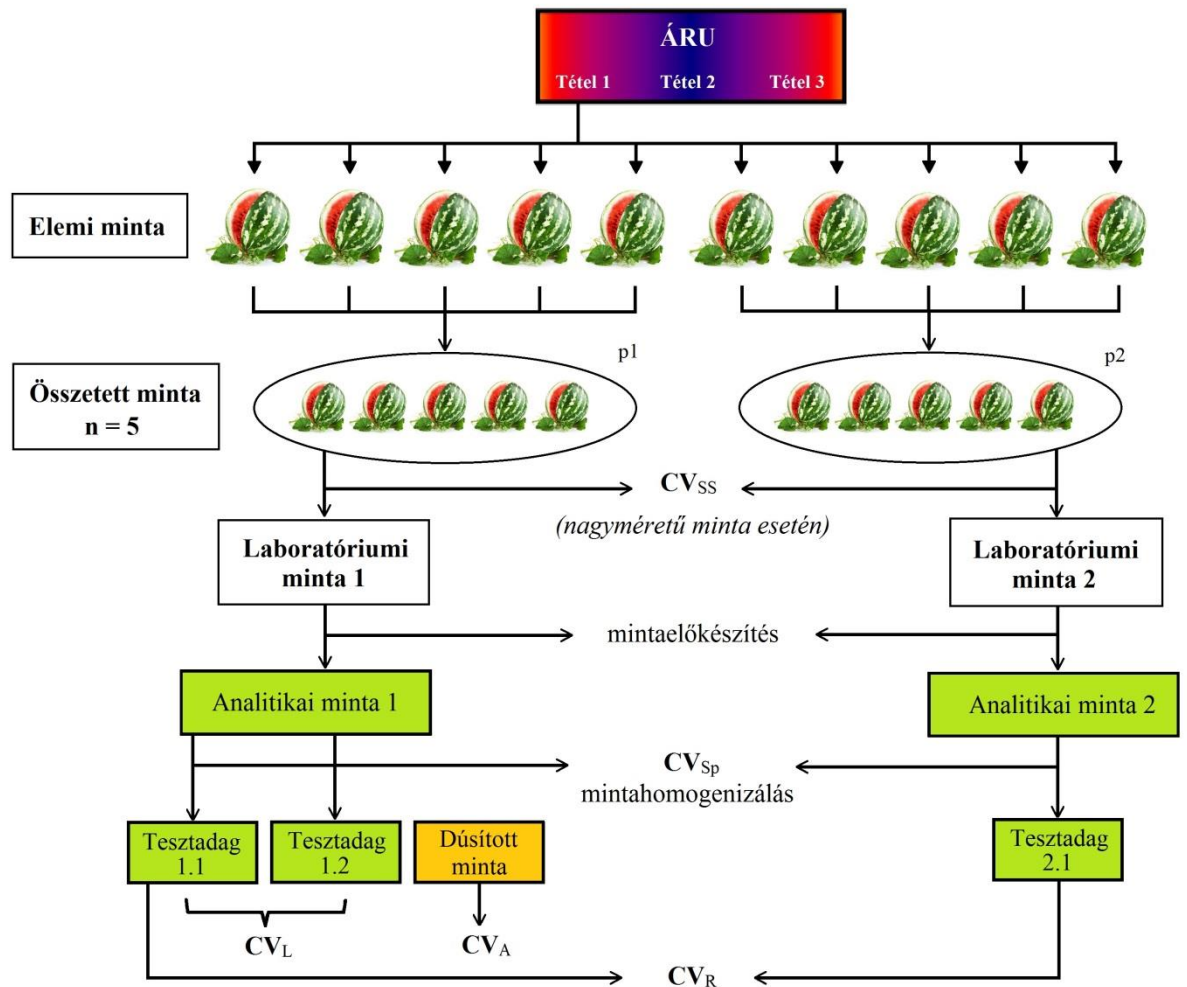
$$CV = \frac{SD}{\bar{R}} \quad (4)$$

Előnye, hogy összehasonlíthatóvá válik a mintákban különböző koncentrációban jelen levő mérendő anyagok eloszlása.

A mért szermaradékértékek bizonytalansága (CV_R) több tényezőből adódik (6. ábra):

- a mintavétel bizonytalansága (CV_S),
- a nagyméretű ömlesztett laboratóriumi minta méretének csökkentése (CV_{SS}),
Megjegyzés: közepes- és kisméretű minta esetén a mintaméret-csökkentésből fakadó bizonytalansággal általában nem kell számolni.
- a minta feldolgozása (CV_{Sp}), (a laboratóriumi minta aprítása, őrlése, azaz homogenizálása),
A homogenizált mintából kerül elkülönítésre a tesztadag az extrakcióhoz.
- az analízis véletlen hibája (CV_A), mely a dúsított tesztadaggal végzett visszanyerési vizsgálatok során mért szermaradékértékből kerül kiszámításra (Ambrus 2004),

A laboratóriumi fázis bizonytalansága (CV_L) közvetlenül meghatározható az analitikai mintából ismételt kivett tesztadagok analízisével. Ebben az esetben a mintafeldolgozás és az analízis hatását, kombinált bizonytalanságát tükrözi. Nagyméretű mintáknál a mintaméret-csökkentés során nyert párhuzamos analitikai mintákból a homogenizálás után kivett tesztadagok vizsgálatával kapott eredményekből számított CV_L magába foglalja a mintaméret-csökkentés, a mintafeldolgozás és az analízis bizonytalanságát is. A szakirodalom ugyanazt a jelölést (CV_L) alkalmazza a két különböző tartalmú laboratóriumi mérés bizonytalanságának a kifejezésére. A CV_L tartalmát a vizsgálati körülmények alapján lehet azonosítani.



6. ábra. A szermaradékérték meghatározásának lépései, valamint az egyes lépésekből fakadó kombinált bizonytalansághoz hozzájáruló tényezők sematikus ábrázolása a mintavételtől a mintaanalízisig.

A szermaradék-meghatározási folyamat elején a tételre jellemző szermaradék-tartalom nem ismert (X mg/kg). A meghatározási folyamat végén mért szermaradékértéket (X_4 mg/kg) a gyakorlatban befolyásoló jellemző bizonytalansági tényezők várható tartományából egy görögdinnyeminta vizsgálata során vett példákkal illusztrálva:

- a mintavétel bizonytalansága miatt ($n = 5$ esetén $CV_S = 0,42$; 16. táblázat) a laboratóriumi minta szermaradék-tartalma: $X_1 = 1,4 * X$;
- a redukált minta szermaradék-tartalmára hatással van a mintaméret-csökkentés bizonytalansága ($CV_{SS} = 0,21$; Omeroglu et al. 2013): $X_2 = 1,2 * X_1$;
- a homogenizált minta szermaradék-tartalmára hatással van a mintafeldolgozás bizonytalansága (szerkísérletek esetén $CV_{Sp} = 0,05$; 3.2.2.1 fejezet): $X_3 = 0,95 * X_2$;

- a tesztadagban mért szermaradékérték koncentrációjára hatással van a visszanyerés és az azt jellemző analízis bizonytalansága (szerkísérletek esetén $CV_A = 0,086$; 3.2.2.1 fejezet): $X_4 = X_3/0,91$.

A jelentett szermaradék-tartalom a fenti példa alapján tehát: $X_4 = X * 1,4 * 1,2 * 0,95 / 0,91 = 1,75X$. Tekintve, hogy a tesztadagban jelenlévő szermaradék-koncentrációt az egyes lépések véletlen hibájából adódó eltérések szorzataként kapjuk, ennek megfelelően a kombinált bizonytalanságot a hibaterjedés általános törvénye alapján, az egyes lépések relatív bizonytalanságából számítjuk (Ellison és Williams 2012; Miller és Miller 2010):

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_{SS}^2 + CV_{Sp}^2 + CV_A^2} \quad (5)$$

A folyamat végrehajtásától függően a komponensek részkomponensekre bonthatók.

A fenti példa eredménye a kombinált bizonytalansággal együtt:

$1,75X \pm 1,75X * CV_R$; $CV_R = \sqrt{(0,42^2 + 0,21^2 + 0,05^2 + 0,086^2)} = 0,48$ (5. egyenlet alapján).

Mivel a mintavétel és a laboratóriumi vizsgálat térben és időben általában elkülönül egymástól, célszerű a mért érték kombinált bizonytalanságát a mintavételre és a laboratóriumi vizsgálatra bontani. Amennyiben a mintaméret-csökkentés során nyert párhuzamos analitikai mintákból származó tesztadagok ismételt analíziséből számítjuk a laboratóriumi fázis bizonytalanságát (CV_L), úgy az magában foglalja a mintaméret-csökkentés (CV_{SS}) és a mintafeldolgozás (CV_{Sp}), valamint az analízis (CV_A) bizonytalanságát is. Ilyen esetben az 5. egyenlet egyszerűbb formában adható meg:

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_L^2} \quad (6)$$

Az egyes komponensek hozzájárulása a mért értékek kombinált bizonytalanságához változhat a minta méretétől; a mintaméret csökkentésére használt módszerek, illetve a mintafeldolgozás hatékonyságától; a felhasznált analitikai módszertől és a mintában található szermaradék koncentrációjától függően. Optimális feltételek mellett gyümölcsök és zöldségek növényvédőszermaradék-analízise során a mintavétel átlagosan 71%-kal, a mintaméret-csökkentés 6%-kal, a mintafeldolgozás és az analízis 23%-kal járul hozzá a mért szermaradékértékek teljes variabilitásához (Ambrus et al. 2011).

Az analízis folyamata is komponenseire bontható (extrakció, tisztítás, származékképzés, kromatográfias mennyiségi/minőségi meghatározás), erre azonban csak akkor van szükség, ha az analitikai mérés kombinált relatív bizonytalansága (CV_A) magasabb, mint az elfogadható szint. Ilyen esetben a részfolyamatok külön elemzésével fény derülhet a variabilitás fő forrására (Ambrus 2011), és bizonyos esetekben lehetőség nyílik annak csökkentésre (Suszter et al. 2006).

Az ISO 17025 szabvány 5.9.1 szakaszában előírt ismételt vizsgálatokkal (MSZ EN ISO/IEC 2006) könnyen meghatározható, és szükség esetén ellenőrizhető a laboratóriumi műveletek reprodukálhatóságát jellemző CV_L érték. A CV_L érték meghatározása érdekében a mintaméret-csökkentés során kapott részmintákat külön-külön homogenizáljuk és párhuzamos analitikai mintákat készítünk. Az egyes analitikai mintákból az analitikai és ismételt vizsgálatokhoz szükséges tesztadagokat elkülönítjük, és a további vizsgálatokig mélyhűtőben tároljuk. Az ismételt vizsgálatra eltett tesztadagokat az első vizsgálatnál egyidőben, vagy azt követően néhány nappal vagy héttel később analizáljuk. Az ismételt vizsgálatokat célszerűen az alkalmazott több komponens (hatóanyag) meghatározására szolgáló, úgynevezett sokkomponenses (multi-residue) módszerrel jól mérhető (különböző) szermaradékokat tartalmazó mintákkal végezzük el. Az ismételtetés és a reprodukálhatóság számítása – az ismételtetést illetve reprodukálhatóságot tükröző eredmények figyelembevételével – azonos módon történik.

Kettő-tíz ismételt vizsgálatból származó adatpár esetén az ún. „terjedelem (range) statisztikát” használjuk a szórás számítására (Anderson 1987). A terjedelem statisztika lehetővé teszi a sztenderd deviáció, illetve a relatív sztenderd deviáció közelítő, egyszerű számítását olyan esetekben, amikor csak a minimum-, a maximum- és az átlagértékek állnak rendelkezésre.

$$CV_L = \left(\frac{\sum \Delta}{n} \right) / d_2 \quad (7)$$

ahol a d_2 értékei 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 párhuzamosan vizsgált minta esetén rendre 1,128; 1,693; 2,059; 2,326; 2,534; 2,704; 2,847; 2,970; 3,078 (ISO 1991), n pedig az ismételt vizsgálatok száma.

Nagyobb számú ismételt vizsgálat esetén pedig:

$$CV_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta^2}{2n}} \quad (8)$$

ahol $\Delta = \frac{|R_1 - R_2|}{\bar{R}}$ a két párhuzamos vizsgálatból származó szermaradékvértékek relatív különbsége.

A 7. és 8. egyenlet csak akkor ad helyes eredményt, ha feltételezhető, hogy a vizsgálatok eredményét csak véletlen hibák befolyásolják, ezért célszerű az első vizsgálat és a további vizsgálatok közötti összefüggést tanulmányozni. Ha például a később végzett vizsgálatok eredményei szignifikánsan alacsonyabbak, a szermaradék valószínűleg bomlik a tárolás során. Ha magasabbak, akkor a hibát a minta koncentrációváltozása okozhatja. A kalibráló sztenderd sorozat koncentrációváltozása is okozhatja a különbségeket.

2.4.1 A mintavétel bizonytalansága

Egy termény szermaradék-tartalmának meghatározása céljából történő mintavétel során kis mennyiségű mintát veszünk jóval nagyobb mennyiségű anyagból. Ideális helyzetben ennek a kis résznek az összetétele megegyezik az egész mennyiségre jellemző összetétellel, de ez a gyakorlatban csak homogén anyagok esetén valósul meg. Az egyedi terményekben a fentebb részletezett okok következtében a szermaradék-koncentráció tág határok között változhat. Emiatt a szabvány mintavételi eljárások (CAC 1999; EB 2002) szerint vett 5, illetve 10 elemi mintából álló laboratóriumi vizsgálatra kerülő összetett minták szermaradék-tartalma jelentős variabilitást mutat. Ezt a variabilitást az ismételt, azonos tételből vett minták átlagos növényvédőszer-maradék koncentrációjának szórásával jellemezhetjük, ami a mintavétel bizonytalanságát (és nem a hibáját) és az analitikai vizsgálat bizonytalanságát együtt jelzi.

Annak érdekében, hogy megfelelő döntés születhessen a termék megfelelőségével kapcsolatban, a szermaradékértékek végleges felhasználóinak, a döntéshozóknak rendelkezniük kell az összes bizonytalanságot eredményező információval, a mintavétel bizonytalanságát is beleértve, ami befolyásolhatja az eredmény értékelését.

2.4.1.1 Módszerek a mintavétel bizonytalanságának becslésére

A mintavétel bizonytalanságára az analitikusok sokáig kevés figyelmet fordítottak. Sokkal nagyobb hangsúlyt fektettek a mérés analitikai fázisaiból származó bizonytalanságaira, mely utóbbi széles körben kutatott terület volt. Mára azonban közismertté vált, hogy a mért érték bizonytalanságához legnagyobb mértékben a mintavétel bizonytalansága járul hozzá (Ambrus 1979, 1996, 2000, Harris 2000; Lyn et al. 2002; Lyn et al. 2003; Lyn et al. 2007a). Miután felismerték ennek a fontosságát, megkezdődött a mintavételi útmutatók és protokollok (CAC 1999, 2004;

ISO 2003; OECD 2009), valamint a mintavétel bizonytalanságának becslésére és vizsgálatára irányuló módszerek kifejlesztése.

Két fő megközelítés létezik a mintavétel bizonytalanságának becslésére. Az egyik az *empirikus módszer*, amely számítógépes modellezéssel végzett véletlen mintavételen alapszik elemi mintákból származó szermaradékértékeket tartalmazó alapsokaságból. A másik az úgynevezett *ismétléses módszer*, amely ismételt mintavételen és a minták ismételt analizisén alapul.

Az *empirikus módszert* először a gyümölcsökben (Ambrus 1979, 2000, 2006; Ambrus és Soboleva 2004), illetve a talajban (Taylor et al. 1985; Kratochvil 1985) található szermaradékok eloszlásának meghatározására használták. Véletlen visszatevéses mintavétel alkalmazásával meghatározták az elemi mintákban mért szermaradékértékekből generált különböző számú elemi mintát tartalmazó összetett minták szermaradék-tartalmát. A tanulmányok alapján (Ambrus 1996) a tipikus mintavételi bizonytalanságértékek CV-ben kifejezve 25 elemű összetett minták esetén 0,16-0,20; 10 elemű összetett minták esetén 0,25-0,30; 5 elemű összetett minták esetén 0,37-0,40.

Az *ismétléses módszert* az Eurachem-EUROLAB-CITAC-Nordtest Mintavételi Bizonytalanság Munkacsoport dolgozta ki és egy útmutató (Ramsey és Ellison 2007), valamint egy átfogó publikáció (Ramsey és Thompson 2007) formájában adta közre. Ezen túlmenően a Nordtest által kidolgozott mintavétel tervezéséhez készült kézikönyv (Grøn et al. 2007) is ugyanezeket az elveket követi, mely inkább a gyakorlati oldalról közelíti meg a témát. Az ismételt mintavételen alapuló módszer széles körben alkalmazott (Kuselman 2008; Lyn et al. 2007b; Lyn et al. 2007c; Reiter et al. 2011). Az útmutató (Ramsey és Ellison 2007) legalább 8 mintázandó egységből minimum két ismételt (duplikált) minta vételét javasolja, ezt Lyn és munkatársai is megerősítik, akik bizonyították, hogy duplikált mintavétel során minimum 8 különböző tétel (mintavételi egység) szükséges ahhoz, hogy a kapott mintavételi bizonytalanságértékek elfogadható megbízhatósági szinten belül legyenek (Grøn et al. 2007).

2.4.2 Laboratóriumi minták kezelésének hatása a mérés bizonytalanságára

2.4.2.1 Lehetséges hibaforrások

Elsődlegesen az okozhat problémát, ha nem a véletlen mintavétel elvének megfelelő gyakorlat szerint történik a mintavétel. Például nem minden elemi egység kerülhet egyenlő valószínűséggel a mintába, nem megfelelő a mintavételi eszköz stb.

A növényvédőszer-maradékok koncentrációja változhat a minták laboratóriumba szállítása, az analízis előtti tárolása, a mintaelőkészítés és a mintafeldolgozás, az analitikai sztenderd oldatok tárolása, valamint az extrakció, a tisztítás és a műszeres analízis során. Annak érdekében, hogy elkerüljük a veszteséget szállítás és tárolás során, a mintavétel és a laboratóriumba történő szállítás között a lehető legkevesebb idő kell, hogy elteljen. A mintákat megfelelően kell csomagolni és hűvös helyen tárolni, pl. szárazjéggel körülvenni. Azokat a mintákat, amelyek nem mélyhűtött állapotban érkeznek a laboratóriumba, haladéktalanul elő kell készíteni és a feldolgozásig mélyhűtőbe helyezni -20°C hőmérséklet alá.

Míg a szobahőmérsékleten történő aprítás szignifikáns szermaradék-veszteséget okozhat, addig a szárazjeges, ún. kriogén aprítás során a veszteség elhanyagolható szintig csökkenhet a vizsgált komponens-termény kombinációjától függően (Alder et al. 2000; El-Bidaoui et al. 2000; Fussell et al. 2002; Fussell et al. 2007a; Hill et al. 2000). A szermaradék-veszteség mértéke terményenként változó. Maestroni és munkatársai (Maestroni et al. 2000a), valamint Fussell és munkatársai (Fussell et al. 2007b) a növényvédőszer-maradékok homogenizálása hatékonyságának termények közötti eltéréseit vizsgálta. Azonos variabilitást az analitikai tesztadagok szermaradék-tartalma között szobahőmérsékleten 110 g, szárazjeges kriogén feldolgozás mellett 5 g tömegű paradicsommintával tudtak elérni, míg narancs esetén mindkét módszerhez 5 g elegendő volt. A mintamátrix fizikai tulajdonságai, a termény szövetszerkezete jelentősen befolyásolják a homogenizálás határfokát (Ambrus et al. 2016; Tiriyaki és Baysoyu 2006).

A laboratóriumi minta azon része, amelyet homogenizálás után analizálnak, elkülönítésre kerül a minta többi részétől. Ez a művelet például a leveles zöldségek fonnyadt külső leveleinek eltávolítását, a gyökérszöldségekhez tapadt föld lemosását, az őszibarack, a mangó magjának, illetve egyéb idegen anyagok eltávolítását foglalja magában. A művelet helyes végrehajtása nagyon fontos, jelentősen befolyásolhatja a mért szermaradékszintet, és torzított eredményt okozhat. A Codex és JMPR nevezéktan alapján a fenti műveleteket mintaelőkészítésnek nevezik (6. ábra). Egyértelműen elkülönítendő a mintafeldolgozás műveleteitől, ami az analizálandó minta aprítása annak érdekében, hogy statisztikailag megfelelően kevert, ún. homogén mátrixot kapjunk, melyből elkülönítésre kerül a tesztadag az extrakcióhoz, illetve az extrakt további analíziséhez. A Codex 1993-as útmutatója (CAC 2010) és annak átdolgozott változata (CCPR Reports 2010-2017) részletes utasításokat

tartalmaz a mintaelőkészítésre, valamint a határértékmegfelelőség-ellenőrzés céljából vizsgált mintarészre vonatkozóan.

2.4.2.2 Szermaradék-variabilitás feldolgozott mintákban

A laboratóriumi mintát alkotó elemi minták közötti szermaradék-variabilitás (disztribúciós heterogenitás, DH) és az egyedi terményeken belüli szermaradék-variabilitás (kompozíciós heterogenitás, CH; pl. különböző szermaradék-koncentráció a gyümölcs héjában és a gyümölcshúsban vagy a káposzta-, salátafélék külső és belső leveleiben) a felaprított laboratóriumi mintából homogenizálást követően vett tesztadagokban elkerülhetetlen eltérést eredményez átlagos szermaradékérték tekintetében (Gy 1998). Ezen túl a nagyméretű termények (pl. görögdinnye) almintákra darabolása tovább növeli a tesztadagok átlagos szermaradék-variabilitását.

A mintafeldolgozást úgy kell megtervezni, hogy ne okozzon változást a vizsgált komponens koncentrációjában (SANTE 2015). A méretcsökkentést úgy kell elvégezni, hogy a minta elemi egységeiből lehetőleg arányos tömegű cikkeket (gerezdeket) vágunk ki úgy, hogy az elemi egységeket alkotó termények közel egyenlő mértékben kerüljenek a csökkentett tömegű laboratóriumi mintába. Így nagyjából megmarad az eredeti terményt jellemző tömeg/felület arány. A 7. és 8. ábra a helyes mintaméret-csökkentést ábrázolja (Farkas et al. 2017).

Omeroglu és munkatársai (2013) tanulmányozták a nagyméretű termények méretcsökkentéséből fakadó bizonytalanságot. Az eredmények alapján a mintaméret-csökkentés szignifikáns alkotója a szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának – még helyes kivitelezés esetén is –, ezért nem szabad elhanyagolni.

A feldolgozott laboratóriumi minta homogenitásának megítélésére az Ingamells és Switzer által kidolgozott mintavételi konstans (K_{Sp}) használható (Ambrus et al. 1996; Maestroni et al. 2000a; Tiryaki és Baysouy 2006).

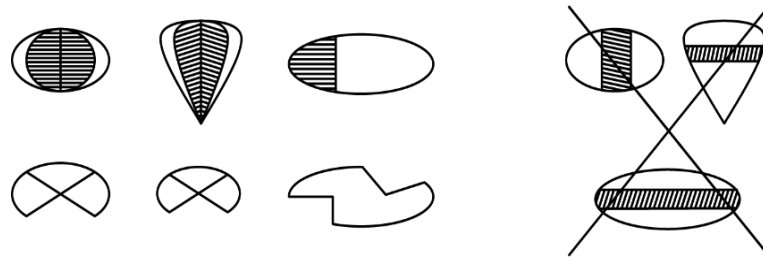
$$K_{Sp} = m_{Tp} \times CV_{Sp}^2 \quad (9)$$

Ahol m_{Tp} a homogenizált mintából extrakcióra kivett tesztadag tömege, CV_{Sp} pedig az ismételt kivett tesztadagokban mért szermaradék-koncentráció relatív szórása.

Jól kevert anyag esetén K_{Sp} változatlan kis- (m_{sm}) és nagytömegű (m_{lg}) tesztadagok esetén:

$$m_{lg} \times CV_{lg}^2 = m_{sm} \times CV_{sm}^2 \quad (10)$$

$$s_{lg}^2 = s_{sm}^2 \times \frac{m_{sm}}{m_{lg}} \quad (11)$$



7. ábra: Reprezentatív mintaszegmensek vágása nagyméretű terményekből.



8. ábra. Szegmensek vágása nagyméretű gyümölcsökből. Fent: jákafa gyümölcse, 16,5 kg, lent: papaja, 2,75 kg. Az ilyen típusú gyümölcsöket 12 hosszanti szegmensre kell vágni, hogy aprítógépben mixelhető részeket kapjunk. Minden gyümölcsből egy rész kerül további feldolgozásra.

Az aprított laboratóriumi minta homogenitása igazolható kis- és nagy tömegű tesztadagok ismételt analízisével ($m_{lg} \geq 10 m_{sm}$). Mivel az s_{lg} és s_{sm} meghatározása viszonylag pontatlan, Wallace és Kratochwill (1987) az F-próbát javasolja 90%-os vagy alacsonyabb konfidenciaszinten a nullhipotézis tesztelésére, azaz annak megállapítására, hogy a 10. egyenlet két oldala nem különbözik. Amennyiben a teszt alapján a különbség nem szignifikáns, az aprított minta statisztikailag jól kevertnek minősül.

Statisztikailag jól kevert minta esetén a mintafeldolgozás bizonytalansága kiszámítható a kezelt terményekből megfelelő mintafeldolgozási módszerrel vett

tesztadagok ismételt (≥ 7) vizsgálatából számított CV_L és a párhuzamosan végzett visszanyeréses vizsgálatokból számított CV_A értékekből.

$$CV_{Sp} = \sqrt{CV_L^2 - CV_A^2} \quad (12)$$

A mintavétel alapvető hibája Minkkinen (2004) megfogalmazásában az ideális mintavételi eljárás során fellépő minimális hiba. Az alapvető mintavételi hiba nem szüntethető meg, az anyagot alkotó elemek velejáráó tulajdonsága. Ilyen például a kompozíciós heterogenitás, mely csökkenthető, de teljesen nem eliminálható.

A mintafeldolgozás hibája csökkenthető Pierre Gy elmélete alapján (Gy 1998). Az egyenlet szerint a szermaradékok variabilitása a tesztadagokban fordítottan arányos a tesztadag tömegének négyzetgyökével és arányos a homogenizált mintamátrix legnagyobb részecskéje átmérőjének harmadik hatványával. Az egyenlet, amennyiben a laboratóriumi minta tömege jóval nagyobb, mint a tesztadag tömege (m_{Tp}):

$$CV_{Sp} = \sqrt[2]{\frac{Cd^3}{m_{Tp}}} \quad (13)$$

Az egyenletben C a vizsgált komponens-termény kombinációra jellemző mintavételi konstans, d pedig a legnagyobb részecskék átmérője (egészen pontosan az összes részecske átmérőjének 95. percentilise az elegyített mintamátrixban).

Az egyenlet Ingamells és Switzer mintavételi konstansával (K_{Sp}) kifejezve, mely magában foglalja a Cd^3 értékét:

$$CV_{Sp} = \sqrt[2]{\frac{K_{Sp}}{m_{Tp}}} \quad (14)$$

A mintafeldolgozás hibája az összefüggés alapján csökkenthető tehát a minta tömegének növelésével és/vagy a részecskék méretének csökkentésével. Laboratóriumi minta esetén kisebb mintamennyiség is reprezentálhatja a minta összetételét, amennyiben a részecskeméret-csökkentés reprezentatívan megoldható. Ezt az elvet alkalmazzák a laboratóriumok a minták őrlése, zúzása, aprítása során, mellyel nagyon kis méretű tesztadag készül.

Gy elmélete alapján tehát a tesztadagok variabilitása nem csupán a tesztadag tömegétől függ, hanem a legnagyobb részecskék átmérőjétől is (13. és 14. egyenlet). Lehotay és munkatársai (2015) közleménye alapján cryomilling technikával 0,05-0,2 g tesztadag analízise során ugyanolyan CV_L érték érhető el, mint az általános laboratóriumi gyakorlat szerint feldolgozott 2,5-5 g tesztadag analízisével.

Gy egyenlete (13. és 14. egyenlet) elvben jól leírja a mintavétel alapvető hibáját befolyásoló tényezőket, ugyanakkor csak olyan esetekben alkalmazható, amikor a

laboratóriumi mintát alkotó részecskék nagyon hasonlóak méret, alak és összetétel tekintetében. A növényi minták, élelmiszerek homogenizálása során különböző alakú és méretű részecskék keletkeznek, a C konstans előre nem megjósolható módon változik, ezért a 13. egyenlet ilyen esetben nem alkalmazható. A mintafeldolgozás hatékonyságát a laboratórium belső minőségbiztosítási programja keretében végrehajtott, 2.4 fejezetben leírtak szerinti ismételt tesztadagvizsgálattal lehet megbízhatóan meghatározni.

2.4.2.3 A vizsgált mintákban mért szermaradékértékek bizonytalansága és helyessége

A növényvédőszer-maradékok meghatározásának bizonytalansága a tesztadagokban az alkalmazott módszertől függ. A CAC 59-2006 útmutatója (CAC 2006) részletes listát tartalmaz a mintafeldolgozás során fellépő szisztematikus és véletlen hibák forrásairól.

A módszer alkalmasságát adott cél esetén a validálása során meghatározott teljesítmény paraméterei alapján ítélik meg (OECD 2007).

Az *extrakciós hatékonyság* a módszer teljesítményre vonatkozó jellemzőinek kulcsfontosságú eleme, mivel szignifikánsan befolyásolhatja az analitikai eredmény pontosságát. A rossz extrakciós hatékonyság a módszer alkalmazása során a torzítás fő forrása lehet (Ambrus 2016).

Az extrakció hatékonyságának igazolását követően a pontosság és a helyesség célszerűen ≥ 10 ismételt visszanyeréses vizsgálattal meghatározható, melyet elvégeznek a módszerrel vizsgálandó összes komponenssel és olyan reprezentatív terményekkel, amelyek nem tartalmazzák a vizsgálandó komponenst kimutatható mennyiségben (vakminta). Amennyiben vakminta nem elérhető, a visszanyeréses vizsgálatokat alaposan homogenizált, a vizsgált komponens(ek)e)t ismert koncentrációban tartalmazó mintával is el lehet végezni. A tesztadagok dúsíthatók növényvédő szeres analitikai sztenderdek keverékével, melyekben a hatóanyagok jól elválaszthatóak, és mennyiségileg meghatározhatók az elérhető műszerek segítségével.

Visszanyerés: Az analitikai minta vizsgálatra kerülő részében (tesztadag) jelen levő, vagy dúsítás során hozzáadott vizsgálandó komponens mennyiségének aránya, mely az extrakciót követően mérhető (Thompson et al. 1999).

A validálási adatok felhasználására a bizonytalanság becsléshez Barwick és Ellison részletes útmutatót készített (Barwick és Ellison 2000).

2.4.2.4 A laboratóriumi fázis bizonytalanságának figyelembevétele a növényvédőszer-maradékok meghatározása során

Annak ellenére, hogy a mintaméret-csökkentés és a mintahomogenizálás bizonytalansága együtt akár a mintavétel bizonytalanságának nagyságát is elérheti (Maestroni et al. 2000b; Omeroglu et al. 2013), a laboratóriumok általában kevés figyelmet fordítanak e két lépés variabilitásának csökkentésére. A mérések ismételhetőségét és reprodukálhatóságát általában a visszanyeréses vizsgálatok alapján jelentik (CAC 2006; CEN 2008; Cuadros-Rodríguez et al. 2002; da Silva et al. 2000; Thompson et al. 1999). A CV_L meghatározása különösen fontos olyan esetekben, amikor 1-2 g tesztadagot analizálnak az analitikai mintából, aminek a tömege kis-, közepes méretű gyümölcsök esetén 1 és 5 kg közé esik, nagyméretű gyümölcsök (pl. görögdinnye) esetén pedig > 25 kg is lehet. A laboratóriumi minta tömegéhez képest nagyon kis tömegű tesztadag (1-5 g) feldolgozása még statisztikailag jól kevert minták esetén is a tesztadag tömegének négyzetgyökével közelítőleg fordított arányban növeli az analízis eredményének bizonytalanságát (Ambrus et al. 2011).

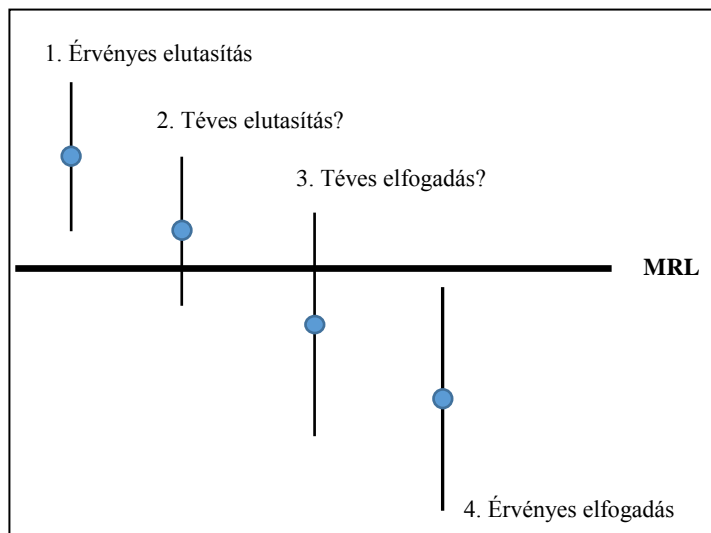
Nem hagyható figyelmen kívül továbbá, hogy a minta aprítására alkalmazott berendezések hatékonysága, a mintahomogenizálás módszere és a feldolgozott minta fizikai állaga igen jelentősen befolyásolja az aprított minta részecskeeloszlását és annak következtében a homogenizálási lépés véletlen hibáját (Maestroni et al. 2000a; Maestroni et al. 2000b; Suszter et al. 2006). A homogenizálás első néhány percében bekövetkező szermaradékbomlás pedig igen jelentős, a körülményektől függően változó, rendszeres hibát okozhat (Fussell et al. 2007b). Ezért a CV_L érték meghatározása minden laboratórium saját feladata kellene, hogy legyen, a rutineljárások részét képezve. Az ismételt tesztadagvizsgálatokat – mint az egyik legerősebb belső minőségbiztosítási eljárást – célszerű analitikai sorozatonként a vizsgálati programba iktatni (Ambrus 2004). Alternatív lehetőség a Maestroni és munkatársai által javasolt felületkezeléses módszer (Maestroni et al. 2000a; Maestroni et al. 2000b), melyet sikeresen alkalmaztak egyéb kísérletek során (Fussell et al. 2007b; Tiryaki és Baysoy 2006).

Megjegyzendő, hogy az egyszerű, az elkülönített tesztadaghoz az extrakció előtt hozzáadott sztenderdekkel végzett visszanyeréses vizsgálatok nem szolgáltatnak információval a mintafeldolgozás hatékonyságáról, illetve ennek CV_L -re gyakorolt hatásáról. Továbbá mind a széleskörű validálási vizsgálatok, mind a körvizsgálatok csupán a CV_A értékről nyújtanak információt (a CV_L -ről nem), az ugyanis vagy a

vizsgálandó tesztadaghoz adott ismert mennyiségű sztenderd mennyiségi meghatározásán alapul, vagy pedig ellenőrzött homogenitású vizsgálati anyagból veszik ki a tesztadagot.

2.5 Élelmiszerek szermaradék-tartalmának ellenőrzése

A megfelelőség-értékelés általános alapelveit a Metrológiai Szakbizottság által készített útmutató (JCGM 2012) tartalmazza. A 9. ábra szemlélteti az alap szituációt.



9. ábra. Egy tétel elfogadásának és elutasításának illusztrációja a mért szermaradékvérték (R, az ábrán kék pontként jelölve), valamint a kombinált, kiterjesztett bizonytalanság (U, az ábrán a függőleges vonalak) alapján.

1. eset: az analitikai eredmény és a kiterjesztett mérési bizonytalanság különbségének értéke meghaladja a maximálisan engedélyezett szintet. Az eredmények alapján a vizsgálandó komponens koncentrációja a mintában nem felel meg az előírásoknak.
2. eset: az analitikai eredmény a kiterjesztett mérési bizonytalanságnál kisebb mértékben lépi túl a maximálisan engedélyezett szintet.
3. eset: az analitikai eredmény csak a kiterjesztett mérési bizonytalansággal együtt lépi túl a maximálisan engedélyezett szintet.
4. eset: Az analitikai eredmény a kiterjesztett mérési bizonytalansággal együtt sem lépi át a maximálisan engedélyezett szintet.

A terméket visszautasítják, amennyiben $R - U > MRL$, és elfogadják, amennyiben $R + U \leq MRL$. A probléma az, hogy a megfelelőségi értékelésről szóló, JCGM által kiadott útmutató dokumentum nem adja meg, milyen bizonytalanságot és elfogadható százalékos nemmegfelelési szintet kell figyelembe venni, ami gyakran vezet vitához az eladók és a vásárlók között. A kereskedelmi partnereknek érdemes előre megegyezniük az ezzel kapcsolatos kérdésekben.

Megjegyzendő ugyanakkor, hogy termelői oldalról az önellenőrzés során a helyes gyakorlat alapján a mintavétel bizonytalanságát is figyelembe kell venni (U'), nem csupán a mérés bizonytalanságát.

A növényvédőszermaradék-határértékek a meghatározott tömegű és elemszámú (CAC 1999; EB 2002), a termények megfelelő részéből vett minta (ISO 1986) szermaradék-koncentrációjára vonatkoznak abban az időpillanatban, amikor a terményt először értékesítésre kínálják. A definícióból következik, hogy hatósági ellenőrzés során minden egyes véletlenszerűen kiválasztott, szabvány szerint vett összetett minta átlagos szermaradék-tartalma meg kell, hogy feleljen az MRL-nek. Mielőtt viszont a termény piacra vagy exportálásra kerül, a termelőnek arról kell meggyőződnie, hogy az egész tétel, vagy a tétel nagy százalékából vett összetett minta a határérték alatti átlagos szermaradék-koncentrációval rendelkezik.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

A modellezések során felhasznált adatbázisokat az M2. számú melléklet foglalja össze a könnyebb áttekinthetőség céljából.

3.1 Mintavételi bizonytalanság becslése a termőterületen vett elemi sárgarépa- és petrezselyemlevél-mintákból

3.1.1 Felhasznált adatbázis

A szántóföldi kísérletek helyszíneit Magyarország tipikusan növénytermesztésre használt területeiről választották ki. A minták 8-8 átlagos, 2,5-12 hektár méretű sárgarépa- és petrezselyemültetvényről származtak. A földművelési és a növényvédelmi munkálatokat az ültetvények tulajdonosai végezték az általános mezőgazdasági gyakorlat szerint; szakértő segítette őket a módszerek helyes kivitelezésében. Az alkalmazott készítmények a kezelés időpontjában Magyarországon engedélyezettek voltak. A növényeken egymástól független, legtöbb esetben egy hatóanyagot tartalmazó növényvédő szeres kezeléseket végeztek különböző időpontokban. Ennek következtében az egy területről vett elemi mintákban mért szermaradékértékek reprezentálják az alkalmazás körülményeiből és a módszerekből fakadó variabilitást, de egyéb, potenciális befolyásoló tényezők, mint például az időjárás, talajjellemzők stb. hatásait nem.

A növényeket 3x2-es sorokat tartalmazó ágyásokban termesztették. A véletlenszám-generátorral meghatározott koordináták alapján kiválasztott mintavételi helyekről, vagy azok közvetlen környezetéből összesen 130-130 egészséges, jól fejlett sárgarépa- és petrezselyemmintát vettek. Egy sárgarépagyökér és egy marék petrezselyemlevél alkotott egy elemi mintát, melyek 3 sárgarépa- és 3 petrezselyemültetvényről származtak (Farkas et al. 2014).

A mintavétel elmélete alapján a véletlen minták kellően reprezentálják a területet. A binomiális eloszlás összefüggése (1. egyenlet) alapján az elemi minták szermaradék-tartalmának 98. percentilise felett 120 minta esetén legalább 1 magasabb érték fordul elő az esetek 91%-ában, 100 mintánál az esetek 87%-ában, a minták tehát nagy valószínűséggel (87-91%) lefedik az előforduló szermaradékértékeket.

3.1.2 Mintaanalízis

A növényvédőszer-maradékokat 120-120 sárgarépa-, és petrezselyemmintában analizálták. A további 10 minta tartalék volt, de nem volt szükség az analízisükre. A szermaradékokat „QuEChERS” módszerrel, folyadékkromatográffal, illetve gázkromatográffal kapcsolt tömegspektrométerrel (LC-MS/MS, GC-MS/MS) detektálták (CEN 2008). Nem volt szignifikáns különbség az átlagos visszanyerések között az ANOVA-teszt alapján ($P = 0,623$), és a varianciák között a Cochran-teszt alapján ($P = 0,05$) a különböző hozzáadási szinteken. Mivel minden visszanyerési szinten azonos számú mérést végeztek, az analízis relatív szórását, a tipikus CV_A értéket a visszanyeréses vizsgálatok értékeinek átlagos varianciájából számított szórás- és átlagos visszanyerésértékei adták. A különböző hozzáadási szinteken végzett visszanyerések átlagaiból számított tipikus visszanyerésértékek sárgarépa esetén 90,4%, petrezselyem esetén 91,4% voltak. A tipikus CV_A értékek sárgarépa esetén 7,83%, petrezselyem esetén 9,61%. A minták analízisével párhuzamosan végzett visszanyeréses vizsgálatok eredményei összegezve az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat. A vizsgált komponensek átlagos visszanyerés- és CV_A (%) értékei.

	Hozzáadási szint (mg/kg)	Átlagos visszanyerés	CV_A %
Sárgarépa ¹	0,005	0,93	7,90
	0,01	0,93	8,33
	0,05	0,86	7,25
	Átlag	0,904	7,83
Petrezselyem ²	0,005	0,94	11,41
	0,01	0,99	9,63
	0,1	0,81	7,80
	Átlag	0,914	9,61

¹ A sárgarépa kezelésére alkalmazott növényvédőszer-hatóanyagok: alfa-cipermetrin, azoxistrobin, ciprokonazol, dimetoát, eszfenvalerát, fluorkloridon, lambda-cihalotrin, linuron, teflutrin és trifloxistrobin

² A petrezselyem kezelésére alkalmazott növényvédőszer-hatóanyagok: azoxistrobin, difenokonazol, fluorkloridon, hexakonazol, linuron and metolaklór

A laboratóriumi fázis bizonytalanságát (CV_L) a homogenizált mintából kivett 15 g-os tesztadagok ismételt vizsgálati eredményeinek átlagaként a terjedelem statisztika alapján számítottam (7. egyenlet) (Anderson 1987). Két analitikai mintáról lévén szó, az osztó 1,128 volt minden esetben:

$$CV_L = \left(\frac{\sum \Delta}{n} \right) / 1,128 \quad (15)$$

ahol $\Delta = \frac{|R_1 - R_2|}{\bar{R}}$, R_1 és R_2 a kivett tesztadagok analízisének eredményei, n pedig a különböző napokon analizált tesztadagok száma. A CV_L érték ebben az esetben magában foglalja a laboratóriumi minta homogenizálásából és az analízisből származó bizonytalanságokat. Az ismételten analizált tesztadagok száma 8 és 24 között volt. A tipikus CV_L értékek 0,07-0,21 közé estek, az értékeket a 2. és 3. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. Elemi sárgarépmintákban mért szermaradékértékek alap statisztikai jellemzői.

Ültetvény	Növényvédő szer	Elemi minták száma ¹	Szermaradék (mg/kg)			CV_L	CV_R	CV_S
			Min	Átlag	Max			
1	Azoxistrobin	119	0,031	0,072	0,16	0,10	0,35	0,33
1	Linuron	119	0,013	0,082	0,21	0,14	0,48	0,46
3	Azoxistrobin	120	0,028	0,082	0,15	0,10	0,33	0,31
3	Ciprokonazol	120	0,055	0,17	0,37	0,07	0,36	0,35
3	Teflutrin	120	0,0035	0,034	0,14	0,20	0,91	0,89
3	Trifloxistrobin	119	0,0041	0,020	0,13	0,05	0,98	0,98
8	Azoxistrobin	120	0,0045	0,013	0,027	0,14	0,37	0,34
8	Ciprokonazol	120	0,0029	0,012	0,028	0,07	0,48	0,48
8	Linuron	106	0,0012	0,017	0,090	0,14	0,99	0,99
8	Teflutrin	120	0,012	0,15	0,74	0,2	0,74	0,71
Átlag						0,12	0,598	0,584

¹ $A \geq 0,001$ mg/kg (LOQ) szermaradékértéket tartalmazó minták száma. A szermaradékértékek kerekítve szerepelnek a táblázatban.

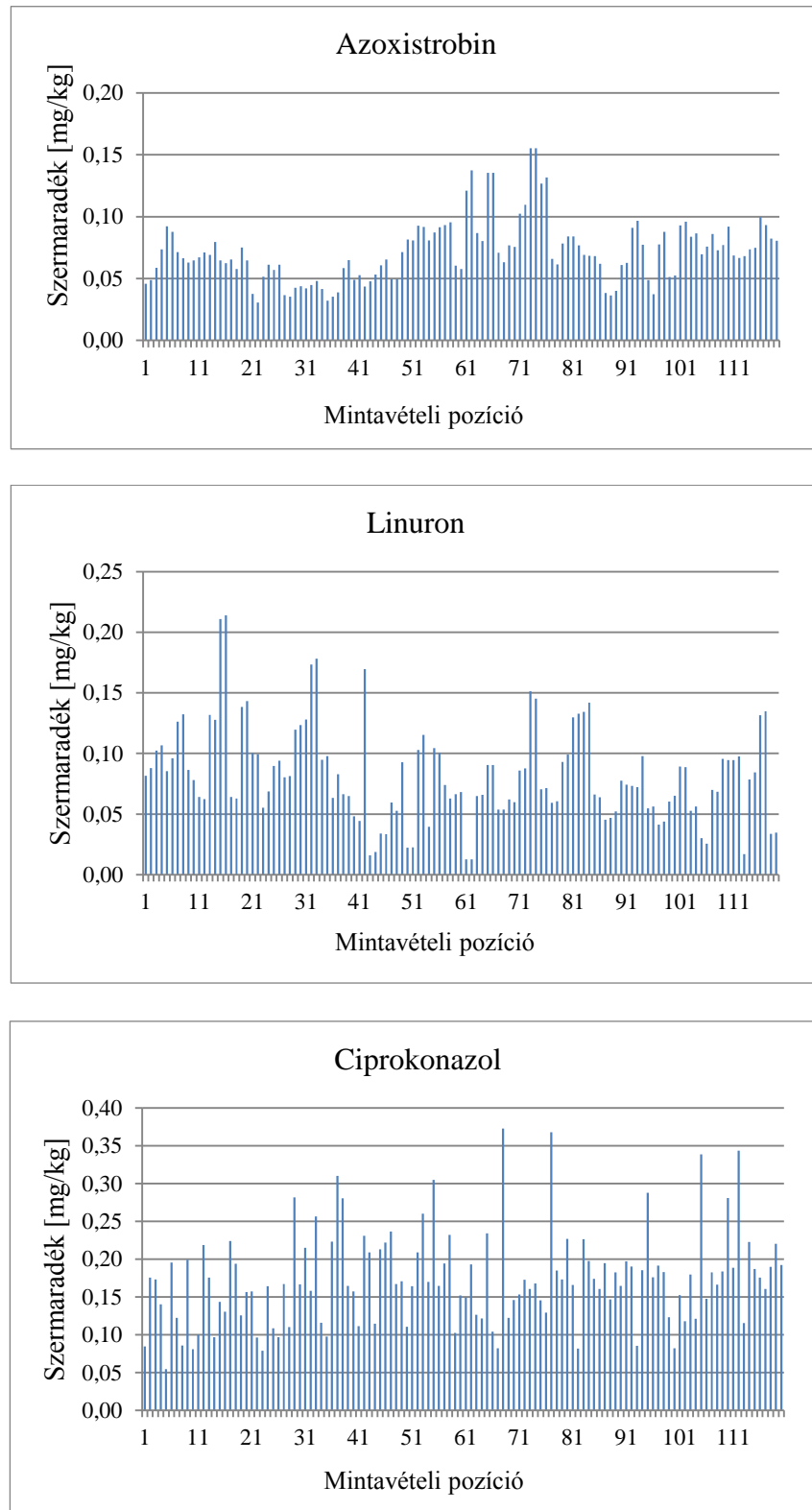
3. táblázat. Elemi petrezselyemmintákban mért szermaradékértékek alap statisztikai jellemzői.

Ültetvény	Növényvédő szer	Elemi minták száma ¹	Szermaradék (mg/kg)			CV_L	CV_R	CV_S
			Min	Átlag	Max			
1	Azoxistrobin	120	0,0047	0,015	0,051	0,17	0,47	0,43
1	Difenokonazol	120	0,033	0,113	0,24	0,21	0,36	0,3
2	Azoxistrobin	120	0,0096	0,024	0,078	0,17	0,47	0,44
2	Difenokonazol	120	0,054	0,13	0,38	0,21	0,39	0,33
2	Linuron	120	0,034	0,068	0,14	0,21	0,43	0,17
2	Metolaklór	120	0,0012	0,0048	0,0086	0,24	0,31	0,19
3	Azoxistrobin	119	0,0010	0,0027	0,029	0,17	1,35	1,33
3	Difenokonazol	120	0,0010	0,012	0,17	0,21	1,64	1,62
Átlag						0,199	0,678	0,601

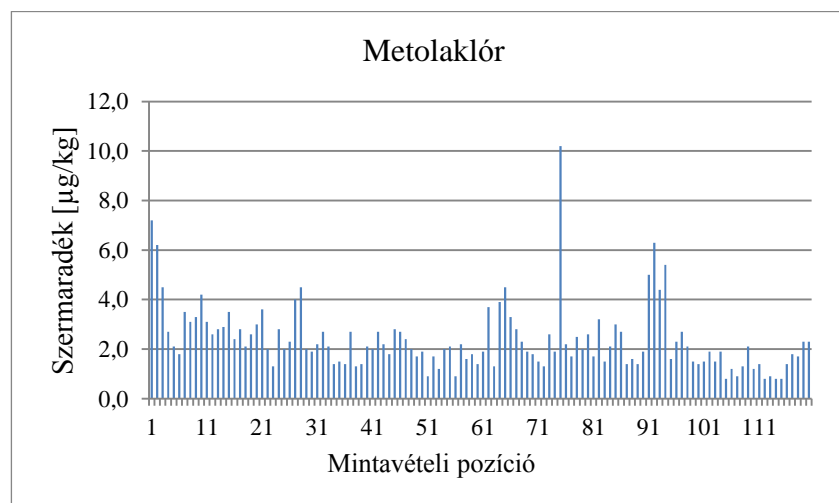
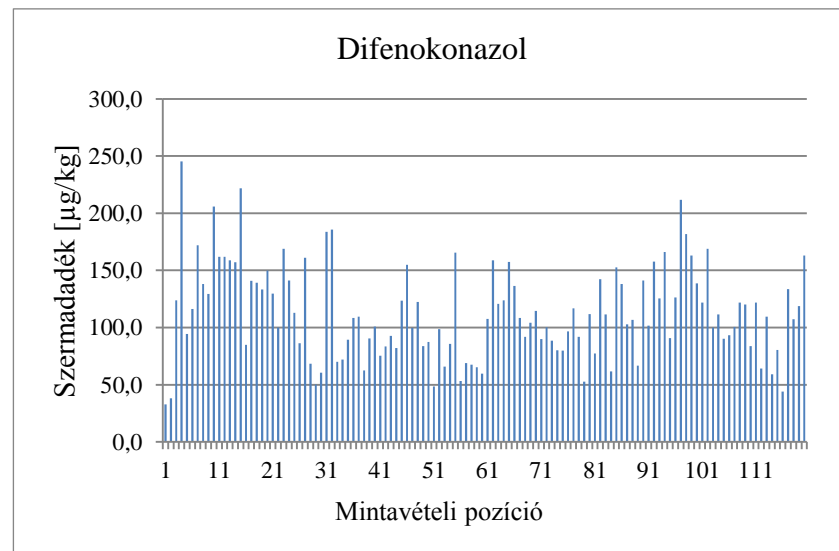
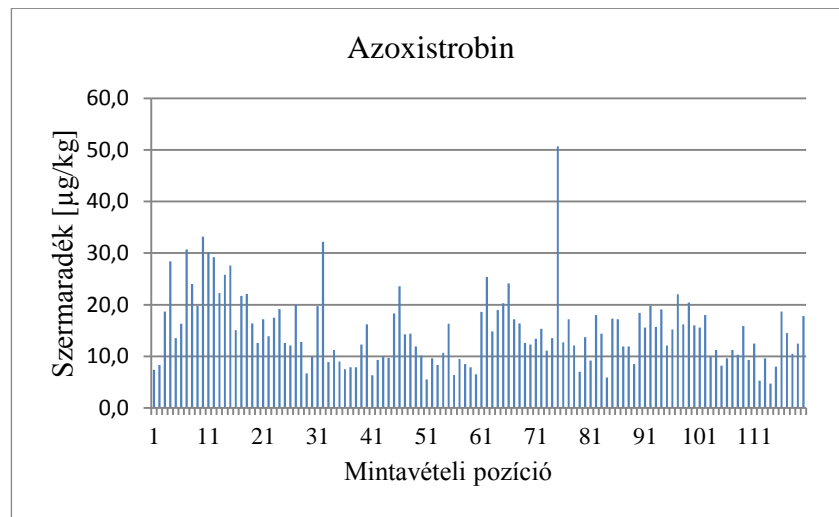
¹ $A \geq 0,001$ mg/kg (LOQ) szermaradékértéket tartalmazó minták száma. A szermaradékértékek kerekítve szerepelnek a táblázatban.

Jól definiálható és reprodukálható csúcsok voltak megfigyelhetők 0,0015 és 0,28 mg/kg közötti szermaradékot tartalmazó sárgarépa-, és 0,0011 és 0,20 mg/kg közötti szermaradékot tartalmazó petrezselyemminták tesztadagjainak analízise során. Ezért az LOQ-t 0,001 mg/kg értékben határozták meg.

A 10. és 11. ábra néhány példát mutat az egyedi terményekben mért szermaradékértékek nagymértékű variabilitására.



10. ábra. Példák az 1C sárgarépaültetvényről származó mintákban mért szermaradékértékek variabilitására.



11. ábra. Példák az 1P petrezselyemültetvényről származó mintákban mért szermaradékértékek variabilitására.

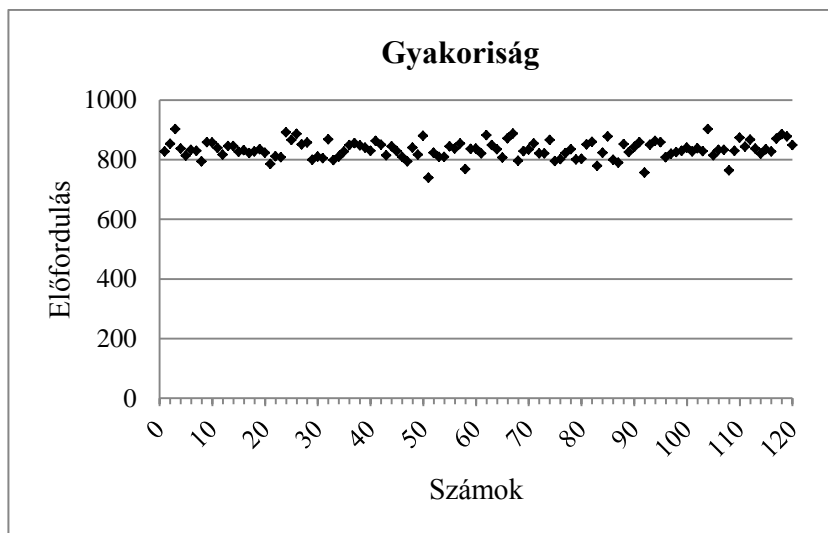
3.1.3 Módszerek a mintavételi bizonytalanság becslésére elemi minták alapján

A mintavétel bizonytalanságának becsléséhez az LOQ feletti szermaradékértékeket használtam fel. A mintavétel bizonytalanságát a 6. egyenlet alapján az alábbi képlettel számítottam:

$$CV_S = \sqrt{CV_R^2 - CV_L^2} \quad (16)$$

3.1.3.1 A modellezés során a mintavételhez használt MS Excel-makró validálása

Az elemi mintákból álló adatsorokból MS Excel-makró segítségével generáltam összetett mintákat, egyenletes valószínűségű eloszlást feltételezve véletlen visszatevéses mintavétellel. A makróval történő mintavétel validálásához 1 és 120 közötti természetes számokból álló alapsokaságból visszatevéses mintavétellel $N = 10\,000$ alkalommal vettem összetett mintákat (12. ábra). Minden egyes összetett mintát 10 random szám átlaga alkotta. A random kiválasztott számok átlagosan 833-szor fordultak elő ($CV = 0,035$), ami megfelelt az elméletileg várható értéknek ($120 \cdot 833 = 99\,960 = \sim 100\,000$; 10 összetett mintára vonatkoztatva 10 000, ami megegyezik a mintavétel számával, N -nel). A véletlen mintavétel okozta relatív kismértékű eltérések nincsenek hatással a becsült mintavételi bizonytalanságértékekre.



12. ábra. Az 1- 120 természetes számok előfordulási gyakorisága a véletlen visszatevással vett összetett mintákban ($n = 10$).

3.1.3.2 A mintavétel bizonytalanságának modellezése

Az MS Excel-makró segítségével 5, 10 és 25 elemű (n) random összetett mintát generáltam 1000-10 000-szer (N) az elemi mintákat tartalmazó adatsorokból. Az 5 és 10 elemi mintából álló összetett minták az MRL-eknek való megfelelés ellenőrzése céljából végzett sztenderd mintavételi eljárásokat (CAC 1999; EB 2002), míg a 25 elemű összetett minták a szerkísérletekben tipikusan alkalmazott mintaméretet reprezentálják (OECD 2009).

Megjegyzés: egyéb, mintavételre alkalmas módszereket (mint például a bootstrap, jackknife) nem próbáltunk, mert az 1000-10 000 véletlen visszatevéses mintavétellel kapott eredmények kellő információt adtak az összetett minták átlagos szermaradék-tartalmának variabilitására.

Mintaméret (n): a mintát alkotó anyag mennyisége, vagy az elemi minták száma (CAC 1999).

Mintas szám (A): az alapsokaságot alkotó minták száma.

Generált mintaszám (N): a modellezések során generált n méretű összetett minták száma

Az összetett minták átlagos szermaradék-tartalmát (R_n) az elemi minták tömegéből (g_i) és az elemi mintákban mért szermaradékok koncentrációjából (c_i) számítottam az alábbi képlettel:

$$R_n = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \times g_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad (17)$$

Kétféle adatsorból történt mintavétel, minden esetben véletlen visszatevéses módszerrel.

- (a) Minden egyes 120 elemi mintát tartalmazó adatsorból
- (b) Normalizált adatsorokból: Horváth és munkatársai tanulmánya alapján (2013) a növényvédőszer-maradékok eloszlása közötti valós különbségek 100-300 minta alapján nem állapíthatók meg, ezért a különböző területekről vett sárgarépa- és petrezselyemmintákból származó LOQ érték feletti szermaradéktételeket összevontam. Minden szermaradéktételeket elosztottam az adott ~120 elemi minta átlagos szermaradék-koncentráció értékével, amelyik adatsorhoz tartozott. Ilyen módon ún. „normalizált” adatsorokat kaptam, sárgarépa esetén $A=1183$, $\mu = 1$, és $CV_R = 0,602$, petrezselyem esetén $A = 959$, $\mu = 1$ és $CV_R = 0,792$ értékekkel. A két normalizált adatsor átlagos CV_R értéke együtt 0,703 volt.

A további modellezésekhez N számú n méretű random mintát vettem p számú független ismétléssel, mellyel azt a szituációt illusztrálom, amikor egy tételből ismételt mintavétel történik.

(a) 5, 10 és 25 elemű összetett mintákat vettem egymástól függetlenül 1, 2, 4, 8, 12, 20 és 30 alkalommal (ismétlés, p) visszatevéses véletlen mintavétellel a normalizált sárgarépa- és petrezselyem-adatsorokból.

(b) 10 elemű összetett mintát vettem ($N = 10\,000$) egymástól függetlenül 2, 4, 6 és 8 ismétléssel 18, illetve 20 különböző tételből (L). Ebben az esetben a vizsgált tételek számának hatását vizsgáltam a mintavétel bizonytalanságára.

A kísérletet három különböző alapsokasággal végeztem el.

1. Összesen 18 különböző tételből származó, ~120-120 elemi mintából álló sárgarépa- és petrezselyemminták adatsoraival
2. @-Risk szoftverrel ismételt generált 20 lognormális eloszlású adatsorból, $\mu = 1$ és $CV = 0,8$ értékekkel, mely a szermaradékok eloszlását legjobban jellemzi elemi minták esetén (Horváth et al. 2013).
3. Piaci mintákban (alma, banán, kivi) mért szermaradéértékekkel is megismételtem a modellezést. A 100-100 értékből álló 20 különböző adatsor feltételezhetően egy-egy különböző tételből származó minták szermaradéértékeit tartalmazta. A terményeket különböző országokból importálták az Egyesült Királyságba, vagy az Egyesült Királyság területén termesztették. 100-100 egyedi gyümölcsöt választottak ki véletlenszerűen minden egyes tételből. Egyidejűleg több hatóanyag kimutatására alkalmas, sokkomponenses módszerrel analizálták a mintákat, hogy a gyümölcsökben várhatóan jelen lévő hatóanyagokat detektálják. Összesen 24 különböző növényvédő szert azonosítottak a mintákban (Hill és Reynolds 2002). Ennél a modellezésnél nem használtam fel az összes rendelkezésre álló termény-növényvédő szer kombinációt. A felhasznált adatsorok jellemző tulajdonságait a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. Piaci (elemi) mintákban mért szermaradékértékek alap statisztikai jellemzői.

Termény	Ültetvény	Növényvédő szer	Elemi minták száma	Szermaradék (mg/kg) ¹			CV _R
				Min	Átlag	Max	
Alma	1	Karbaril	108	0,26	1,41	3,89	0,50
Alma	1	Difenilamin	108	0,089	0,47	1,82	0,63
Alma	1	Tiabendazol	108	0,35	1,02	2,97	0,50
Alma	1	Fozalon	100	0,028	0,61	2,70	0,83
Alma	1	Klórpirifosz	110	0,0050	0,15	1,35	1,19
Alma	1	Triazofosz	110	0,0050	0,56	2,16	0,97
Banán	1	Klórpirifosz	100	0,0028	0,0085	0,091	1,18
Kivi	1	Foszmet	100	0,0010	0,071	0,43	1,29
Alma	2	Karbaril	95	0,0050	0,36	1,90	0,91
Alma	2	Fozalon	100	0,079	0,48	1,75	0,55
Alma	2	Klórpirifosz	110	0,0050	0,056	0,26	0,78
Alma	2	Triazofos	110	0,025	0,33	1,75	1,27
Banán	2	Klórpirifosz	100	0,0015	0,0091	0,076	0,88
Alma	3	Karbaril	100	0,020	0,15	0,68	0,83
Alma	3	Klórpirifosz	100	0,0080	0,085	0,47	1,15
Alma	4	Karbaril	110	0,0050	0,084	0,55	1,53
Alma	4	Klórpirifosz	100	0,010	0,061	0,34	0,86
Alma	5	Karbaril	100	0,33	1,06	2,26	0,39
Alma	6	Karbaril	100	0,060	0,50	1,62	0,67
Alma	7	Karbaril	100	0,010	0,98	2,73	0,64

¹ Az értékek a mérések bizonytalanságát (CV_A) figyelembe véve, kerekítve szerepelnek a táblázatban. Csak az LOQ feletti értékeket vettem figyelembe.

Az ismételt mintavétel modellezése során az összetett minták szermaradékértékeiből a CV_R értékeket a terjedelem statisztika (Anderson 1987) módszerével számítottam $p \leq 10$ esetén. (7. egyenlet). Az 5. táblázat segíti a számítás menetének bemutatását.

5. táblázat. Példa az átlagos szermaradékértékek és CV_R értékek számítására 4 ismételt mintából.¹

Véletlen minta #	Szermaradékértékek összetett mintákban (mg/kg)				Átlag	Szermaradékok relatív különbsége	Számított CV _R
	1	2	3	4			
1	0,989	0,953	0,918	0,730	0,898	0,29	0,14
2	0,970	1,147	1,077	0,975	1,042	0,17	0,08

¹ A táblázat a jelentett értékeket kerekítés nélkül tartalmazza

A táblázat oszlopai tartalmazzák az ismételt vett összetett minták szermaradékértékeit (ebben az esetben $p = 4$; $d_2 = 2,059$), a sorok pedig az N alkalommal vett különböző összetett mintákat. Az egy sorban szereplő

szermaradékértékek alkotnak egy, a későbbiekben „mintapárnak” nevezett, egy tételnek tekintett adatsorból származó, különböző számú ismételt mintákat. A mintapárok CV_R értékét a terjedelem statisztika alapján számítottam az egy sorban szereplő szermaradékértékek számának megfelelő állandóval (d_2) (3.1.2 fejezetben részletezve):

$$CV_R = \frac{R_{max} - R_{min}}{\bar{R} \times d_2} \quad (18)$$

ahol R_{max} , R_{min} és \bar{R} a minimum, a maximum és az átlagos szermaradékértékek egy mintapárban.

10 fölötti ismételt minta esetén a CV_R értéket a klasszikus képlettel számítottam (3. és 4. egyenlet).

Az ismételt minták átlagos szermaradékértékét (\bar{R}) és N mintapár CV_R értékének átlagát ($\overline{CV_R}$) az egyedi értékek számtani átlaga adja.

Az összetett minták szermaradékértékeinek, valamint a CV_R értékeknek a 95%-os relatív tartományát az N számú mintapárból számított CV_R értékek 97,5. ($P_{0,975}$) és 2,5. ($P_{0,025}$) percentilisértékeinek különbsége adta. Az N számú mintapár CV_R értékeinek 95%-os relatív tartományát ($CI_{r0,95}$) a következő képlettel számítottam:

$$CI_{r0,95} = \frac{CV_{P_{0,975}} - CV_{P_{0,025}}}{\overline{CV_R}} \quad (19)$$

ahol $\overline{CV_R}$ az N számú CV_R érték számtani átlaga.

3.2 Mintavételi bizonytalanság becslése összetett mintákból, szerkísérletek alapján

3.2.1 Felhasznált adatbázis

A JMPR-jelentésekben 1997 óta külön feltüntetik a határérték meghatározására kiválasztott növényvédő szerekkel végzett kísérletek körülményeit és eredményeit. Az interneten bárki számára hozzáférhető értékelések (FAO 2011) könnyen felhasználható növényvédőszer-maradék-adatbázist biztosítanak különböző egyedi termények és a Codex Élelmiszerek és Takarmányok Osztályozása (CAC 1993) szerinti terménycsoportok tekintetében. Az USA-ban végzett szerkísérletek során ismételt mintákat vettek egy-egy kísérleti területről annak érdekében, hogy még pontosabb információt kapjanak a terményeken/terményekben előforduló átlagos növényvédőszer-maradék koncentrációról.

Az 1997 és 2010 közötti JMPR-jelentések közül az ismételt mintavételekből származó szermaradékadatokat gyűjtöttem ki és használtam fel a mintavétel

bizonytalanságának becsléséhez. Összesen 12 087 mintapárt, az esetek > 99,95%-ában duplikált mintákat (két ismételt vett minta alkotott egy mintapárt), 25 876 egyedi szermaradékértéket, 706 termény-növényvédő szer kombinációt (66 különböző növényvédő szer és 106 termény kombinációja) tartalmazott az adatbázis. A terményeket 24 csoportba soroltam. A csoportosítás alapjait a Codex Élelmiszerek és Takarmányok Osztályozása (CAC 1993) adta, ami figyelembe veszi a termény jellemzőiből fakadó várható szermaradék-koncentrációt, valamint a fogyasztás módját, így például elkülöníti a friss és szárított élelmiszerterményeket, feldolgozott és félkész élelmiszerterményeket és takarmányokat. Az eredeti klasszifikációhoz képest bizonyos módosításokat eszközöltem annak érdekében, hogy a csoportosítás még inkább megfeleljen a célnak. Mintavételi aspektusokat is figyelembe vettem, a mintavétel szempontjából hasonló tulajdonságokkal rendelkező termények is egy-egy külön csoportot alkottak (például kis-, közepes- és nagyméretű friss zöldségek). A mintavétel bizonytalanságát termények és terménycsoportok esetén is meghatároztam (Farkas et al. 2015a).

Ki kell emelni, hogy a szerkísérleteket gondosan tervezik és általában kisméretű kísérleti területen (pl. 4 almafa) hajtják végre (M3. számú melléklet), szigorúan ellenőrzött körülmények között, különös tekintettel az egyenletes növényvédőszerborítottságra a termények kezelése során. Az EU-irányelvben (EB 2002) és a Codex-szabványban (CAC 1999) az MRL-megfelelőség ellenőrzéséhez meghatározott mintaméreteknél rutinszerűen nagyobb méretű mintákat vesznek.

A szerkísérletekre jellemző szigorú kísérleti feltételek miatt a mért szermaradékértékek kisebb variabilitást mutathatnak a normál mezőgazdasági alkalmazás során mutatkozó variabilitáshoz képest. Ezeket a körülményeket figyelembe vettem a szerkísérletek alapján becsült, de az üzemi termesztési körülményeket jellemző mintavételi bizonytalanságértékek számítása során.

3.2.2 Módszerek a mintavételi bizonytalanság becslésére szerkísérletek alapján

Mivel a szerkísérletekből származó adatbázis ismételt mintákat tartalmazott, egy mintapár CV_R értékét (CV_{R1}) a terjedelem statisztika módszerével számítottam (18. egyenlet). Bár a mintapárok az esetek döntő többségében két mintában mért szermaradékértékből álltak, előfordultak több mintát tartalmazó mintapárok is, ezért minden esetben külön számítottam a CV_{R1} értéket a megfelelő d_2 érték felhasználásával. Az egyes termények (i) jellemző CV_R értékét (CV_{Ri}) a mintapárokból számított CV_{R1} értékek átlaga adta.

$$CV_{Ri} = \frac{\sum_i CV_{R1}}{N_i} \quad (20)$$

3.2.2.1 A laboratóriumi fázis bizonytalansága

A szerkísérletekről készült jelentésekben validálási adatok is szerepelnek, de az analízissel egyidejűleg végzett visszanyeréses vizsgálatok adatai általában nem szerepelnek a FAO-értékelésekben (FAO 2011). Ezért kigyűjtöttem az értékelésekből a szerkísérletek során a mintaanalízishez felhasznált módszer validálásakor a laboratóriumok által végzett visszanyeréses vizsgálatok adatait. A visszanyeréses vizsgálatokat általában 0,01 és 10 mg/kg közötti hozzáadási szinten végzik, 3-8 ismétléssel. A visszanyeréses vizsgálatokból származó CV_A értékek általában 2-12% közé estek, magasabb értékek (maximum 20%) nagyon ritkán fordultak elő. A különböző kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkező növényvédő szerek visszanyeréses vizsgálataiból származó CV_A értékek és a hozzáadási szintek között nem volt megfigyelhető összefüggés az egyes mintamatrixokban. Ezért a jelentésekben szereplő CV_A értékek súlyozott átlaga tekinthető a legjobb becslésnek az analitikai fázisból származó variabilitás megállapítására. Az eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

A CV_A értékek összesített súlyozott átlagát (CV_{Aw}) a különböző növényvédő szer-termény kombinációkból az alábbi képlettel számítottam:

$$CV_{Aw} = \sqrt{\frac{\sum(df_i \times CV_{Ai}^2)}{\sum df_i}} \quad (21)$$

Ahol df_i az i -edik termény-növényvédő szer kombináció CV_{Ai} értékére vonatkozó szabadsági fok. A tipikus CV_A meghatározásához a visszanyerési szintek nagy különbsége miatt a mérések varianciájának a súlyozott átlaga nem használható.

A mintaanyagok aprítása, darabolása és homogenizálása szerkísérletek esetén általános gyakorlat szerint, nagyon gondosan végzett művelet, szárazjég jelenlétében (OECD 2007; Lehotay et al. 2015), melynek relatív szórása tipikusan $\leq 5\%$ körüli érték. Figyelembe véve a 6467 visszanyeréses vizsgálat átlagos 8,56%-os reprodukálhatóságát, a CV_L értéket 10%-ra becsültem $[(8,56^2 + 5^2)^{0,5} = 9,91]$. Ahol a számított CV_L érték nem érte el a 10%-ot, azokban az esetekben is a 10%-os értékkel számoltam. Tekintve, hogy az elemi minták szermaradékértékének átlagos CV_R értéke 80% körüli érték volt (Horváth et al. 2013), a 10% körüli CV_L értékek gyakorlatilag nem befolyásolták az egyes (i^{th}) terményekre a 16. egyenlet alapján számított mintavételi bizonytalanságértéket (CV_{Si}).

6. táblázat. Visszanyeréses vizsgálatokból származó átlagos CV_A (%) értékek.

Terménycsoport ¹	Tipikus termék kategóriák	No. ²	Hozzáadási tartomány ³	No. ⁴	$CV_{Aw}\%$ ⁵
1.	Almatermésűek	2	0,01-2,0	115	7,75
	Csonthéjasok	3	0,02-4,0	149	9,62
	Hagymafélék	1	0,02-0,3	24	8,70
	Káposztafélék	3	0,01-5,0	223	11,86
	Tökfélék	5	0,01-11,4	723	8,77
	Leveles zöldségek és friss gyógynövények	4	0,01-5,0	227	10,30
	Száraz zöldségek	2	0,02-10,0	32	14,13
	Takarmánynövények	9	0,01-40,0	623	9,35
	Száraz takarmányok	6	0,01-20,0	632	9,01
	Hüvelyes zöldségek	4	0,01-5,0	474	8,18
	Gyökér és gumós zöldségek	4	0,01-2,0	225	8,70
	Citrusfélék	3	0,01-5,0	526	7,00
	Kisméretű és bogyós gyümölcsök	5	0,01-2,0	446	7,56
	Egyéb	1	0,02-0,5	28	10,94
2.	Diófélék	2	0,01-1,0	12	11,88
	Olajos magvak	6	0,01-3,0	672	8,08
3.	Olajos gyümölcsök	2	0,01-5,0	42	9,25
4.	Száraz hüvelyesek	2	0,01-1,0	362	7,04
	Gabonafélék magvai	5	0,01-20	691	7,45
	Mandula-, földimogyoró-, gyapothéj	3	0,01-7,5	81	10,68
5.	Szárított komló, tea, kávé, cukornád	4	0,01-20,0	160	7,38
	Összesen			6467	
	Súlyozott átlag				8,56

¹ 1. Magas víztartalom; 2. Magas olaj- és nagyon alacsony víztartalom; 3. Magas olaj- és közepes víztartalom; 4. Magas rost- és/vagy fehérjetartalom és alacsony víz- és zsírtartalom; 5. „Nehezen besorolható vagy egyedi termények”

² A csoportból vizsgált termények száma

³ A hozzáadási koncentráció tartománya (mg/kg)

⁴ Visszanyerési vizsgálatok száma

⁵ $CV_{Aw}\%$: CV_A értékek súlyozott átlaga

3.2.2.2 Mintaméret-korrekció

A JMPR-jelentésekben mintaméretre vonatkozó információ nem szerepel szisztematikusan (M3. számú melléklet). Gyakran a minta tömegét tüntetik fel az összetett mintát alkotó elemi minták száma helyett. Feltételeztem, hogy a növényvédőszer-gyártók általánosságban az OECD-útmutatóban (OECD 2009) közreadott protokollokat követték, ahol jellemzően nagy mintaméretet meghatározva (24 elemi minta kis- és közepes, 12 elemi minta nagyméretű termények esetén). Hatósági ellenőrzés során a releváns Codex-sztenderd (CAC 1999) szerint kis- és közepes méretű termények esetén minimum 10, nagyméretű termények esetén minimum 5 elemi mintából álló összetett mintát kell venni. Ezért a szerkísérletekből számított CV_{Si} értékeknél korrekciós faktort alkalmaztam a különbség korrigálása érdekében (CV_{SiKorr}). A faktor értéke 1,55 ($f = \sqrt{24}/\sqrt{10} = \sqrt{12}/\sqrt{5} = 1,55$) a 2. egyenlet alapján.

3.2.2.3 Terménycsoportok mintavételi bizonytalanságának számítása

Az i terményből álló terménycsoportok mintavételi bizonytalanságát (CV_{Scs}) a mintaméret szempontjából korrigált (CV_{SiKorr}) értékekből számítottam, azok súlyozott átlagát vettem az alábbi képlet szerint:

$$CV_{Scs} = \sqrt{\frac{\sum(df_i \times CV_{SiKorr}^2)}{\sum df_i}} \quad (22)$$

3.2.3 Konfidenciaintervallum számítása

A becsült mintavételi bizonytalanságértékek (CV_{SiKorr} és CV_{Scs}) konfidenciaintervallumait a Chi^2 eloszlás alapján számítottam (Miller és Miller 2010) (23. és 24. egyenlet). A számításnál figyelembe vettem, hogy a kísérleti eredmények alapján a mintavétel bizonytalansága független az alapsokaságra jellemző átlagos szermaradék-koncentrációtól, ezért a relatív mintavételi bizonytalanság 95%-os várható tartománya egységnyi szermaradék-koncentrációra vonatkoztatva a ($CV_S \times 1 = SD_S$) a CV_S értékekkel közvetlenül számítható.

$$LCL = \sqrt{(df * CV_S^2 / \chi_{0,975}^2)} \quad (23)$$

$$UCL = \sqrt{(df * CV_S^2 / \chi_{0,025}^2)} \quad (24)$$

ahol df , a szabadsági fok, mely egyenlő a mintapárok számával egy termény, illetve terménycsoport esetén, $\chi_{0,975}^2$ és $\chi_{0,025}^2$ a Chi^2 eloszlás 97,5. és 2,5. percentiliseihez tartozó statisztikai táblázatból vett (MedCalc), vagy az MS Excel

KHINÉGYZET.INVERZ(valószínűség;szabadságfok) függvény segítségével kapott értékek. A számítás 25 vagy nagyobb elemszámú mintáknál pontos eredményt ad, mivel a CV_{25} értékek gyakorlatilag normális eloszlásúak. Kisebb elemszám esetén a helyes értéket megközelítő eredményt kapunk.

A konfidenciaintervallumot a területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezések eredményeinek alapján egy empirikus módszerrel is meghatároztam, mely a Chi^2 eloszlás alapján számított értékekkel korreláló, de kismértékben szélesebb konfidenciaintervallumot adott. Tekintve, hogy az empirikus módszerben nincs előfeltételezés a CV értékek – nem feltétlenül normális eloszlást követő – eloszlására vonatkozóan, ezt használtam fel a továbbiakban a konfidenciaintervallumok meghatározására. A módszer részleteit az „Eredmények” fejezetben írom le.

4. EREDMÉNYEK

4.1 Területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezések eredményei

A mintavétel bizonytalanságát (CV_S) a 16. egyenlet alapján számítottam a sárgarépagyökerekben és petrezselyemlevelekben mért CV_R értékekből és az analízis laboratóriumi fázisának bizonytalanságából (CV_L) (2. és 3. táblázat). A szermaradékok eloszlásával és a mintavétel bizonytalanságával kapcsolatos korábbi tanulmányok alapján (Horváth et al. 2013; Ambrus 2009) az egyes termény-növényvédő szer kombinációkból származó szermaradék-adatsorok CV_R -ének átlagértéke a legjobb becslés a tipikus CV_R értékre. Az átlagos CV_L értékek (2. és 3. táblázat) a sárgarépa- és petrezselyemminták esetében a CV_R értékek 30%-ánál alacsonyabbak voltak, ami azt jelenti, hogy a számított CV_S értéket a CV_L érték gyakorlatilag nem befolyásolta, tehát a bizonytalanság fő forrása az elemi mintákban mért szermaradékok közötti variabilitás. Ezért a továbbiakban a területi mintákból származó szermaradékértékek 3. illetve 4. egyenlet alapján számított CV értékei közvetlenül a CV_S értékeknek felelnek meg.

4.1.1 Mintaméret és ismételten vett minták számának hatása a variabilitásra

A mintavétel bizonytalanságát 10 000 összetett ($n = 5, 10, 25$) minta generálásával tanulmányoztam a különböző területekről vett elemi mintákból származó szermaradékérték-adatsorokból. Az összetett minták szermaradék-tartalmát a 17. egyenlet alapján számítottam. A szermaradékok átlagértékét és a 95%-os tartományt, melyet a 97,5. percentilis és a 2,5. percentilis reprezentál, sárgarépaminták esetén a 7. táblázat, petrezselyemminták esetén a 8. táblázat tartalmazza.

Minden egyes területről származó, elemi mintákban mért szermaradékértéket tartalmazó adatsor egy becslést ad a szermaradékok variabilitására. Annak érdekében, hogy megkapjuk a lehető legjobb becslést (Horváth et al. 2013), az egy területről vett, egy termény-növényvédő szer kombinációból származó elemi minták szermaradékértékeit elosztottam az adott adatsor átlagértékével, majd kombináltam, így kaptam az ún. „normalizált” adatsorokat az összes sárgarépa- ($A = 1183, \mu = 1, CV_R = 0,60$), illetve az összes petrezselyemminta-értékből ($A = 959, \mu = 1, CV_R = 0,79$). Ezek az értékek valamivel magasabbak, mint a 2. és 3. táblázatban szereplő, az összesített átlag alapján számított CV_R értékek (sárgarépa esetén $CV_R = 0,60$, petrezselyem esetén $CV_R = 0,68$). A normalizált adatsorok CV_R értékei tekinthetők a

mintavétel bizonytalanságának (CV_s), ugyanis a szermaradékok variabilitása járul hozzá legjelentősebb mértékben a szermaradékok kombinált bizonytalanságához (2. és 3. táblázat).

7. táblázat. Elemi mintákból véletlen mintavétellel vett 10 000 összetett sárgarépminta szermaradékértéke.

Növényvédő szer (Ültetvény száma)	Mintaméret (n)	Szermaradékérték (mg/kg)			CV_s
		P0,025	Átlag	P0,975	
Azoxistrobin	1		0,0718 ^a		0,35
(1)	5	0,052	0,0718	0,096	0,16
	10	0,057	0,0719	0,088	0,11
	25	0,063	0,0719	0,082	0,07
Azoxistrobin	1		0,0824 ^a		0,33
(3)	5	0,060	0,0823	0,11	0,15
	10	0,066	0,0823	0,10	0,10
	25	0,072	0,0825	0,093	0,07
Azoxistrobin	1		0,0128 ^a		0,37
(8)	5	0,0090	0,0128	0,017	0,16
	10	0,010	0,0128	0,016	0,12
	25	0,011	0,0128	0,015	0,07
Ciprokonazol	1		0,174 ^a		0,35
(3)	5	0,13	0,173	0,23	0,16
	10	0,14	0,173	0,21	0,11
	25	0,15	0,173	0,20	0,07
Ciprokonazol	1		0,0121 ^a		0,48
(8)	5	0,0075	0,0121	0,018	0,21
	10	0,0087	0,0121	0,016	0,15
	25	0,0099	0,0121	0,015	0,10
Linuron	1		0,0824 ^a		0,48
(1)	5	0,051	0,0824	0,12	0,21
	10	0,060	0,0826	0,11	0,15
	25	0,068	0,0825	0,098	0,10
Linuron	1		0,0167 ^a		1,00
(8)	5	0,0062	0,0167	0,035	0,44
	10	0,0086	0,0168	0,029	0,31
	25	0,011	0,0167	0,024	0,20
Teflutrin	1		0,0338 ^a		0,91
(3)	5	0,011	0,0336	0,063	0,41
	10	0,017	0,0338	0,054	0,29
	25	0,023	0,0339	0,047	0,18
Teflutrin	1		0,1524 ^a		0,74
(8)	5	0,077	0,1521	0,27	0,32
	10	0,096	0,1526	0,23	0,23
	25	0,11	0,1522	0,20	0,15
Trifloxistrobin	1		0,0202 ^a		0,98
(3)	5	0,0095	0,0203	0,043	0,44
	10	0,012	0,0204	0,036	0,31
	25	0,014	0,0202	0,029	0,20

^a Elemi minták átlagos szermaradékértéke.

8. táblázat. Elemi mintákból véletlen mintavétellel vett 10 000 összetett petrezselyem minta szermaradékértéke.

Növényvédő szer (Ültetvény száma)	Mintaméret (n)	Szermaradékérték (mg/kg)			CV _s
		P0,025	Átlag	P0,975	
Azoxistrobin	1		0,015 ^a		0,47
(1)	5	0,0098	0,0150	0,022	0,21
	10	0,011	0,0150	0,020	0,15
	25	0,013	0,0150	0,018	0,09
Azoxistrobin	1		0,024 ^a		0,47
(2)	5	0,016	0,0240	0,035	0,21
	10	0,018	0,0241	0,032	0,15
	25	0,020	0,0241	0,029	0,09
Azoxistrobin	1		0,0027 ^a		1,35
(3)	5	0,00080	0,0027	0,0076	0,60
	10	0,0011	0,0027	0,0056	0,42
	25	0,0016	0,0027	0,0045	0,27
Difenokonazol	1		0,113 ^a		0,36
(1)	5	0,080	0,1127	0,15	0,16
	10	0,089	0,1128	0,14	0,11
	25	0,098	0,1131	0,13	0,07
Difenokonazol	1		0,134 ^a		0,39
(2)	5	0,095	0,134	0,19	0,17
	10	0,11	0,134	0,17	0,12
	25	0,12	0,134	0,16	0,08
Difenokonazol	1		0,0124 ^a		1,64
(3)	5	0,0033	0,0124	0,041	0,74
	10	0,0045	0,0124	0,029	0,52
	25	0,0065	0,0124	0,022	0,33
Linuron	1		0,0683 ^a		0,27
(2)	5	0,053	0,0681	0,086	0,12
	10	0,058	0,0684	0,080	0,08
	25	0,061	0,0683	0,076	0,05
Metolaklór	1		0,0048 ^a		0,57
(2)	5	0,0035	0,0047	0,0061	0,14
	10	0,0039	0,0048	0,0057	0,10
	25	0,0042	0,0048	0,0053	0,06

^a Elemi minták átlagos szermaradékértéke.

Megjegyzés: A 7. és 8. táblázatban szereplő szermaradékértékek a kis különbségek érzékeltesére szolgálnak, nem tükrözik azok bizonytalanságát.

A normalizált adatsorokból vett $N=10\ 000$, $n = 5, 10$ és 25 elemű összetett minták jellemző paramétereit a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat. Normalizált elemi mintákból vett $10\ 000$ összetett minta szermaradékértékei.

	Mintaméret (n)	Szermaradékérték			CV_s	CV_s (elméleti) ¹
		P0,025	Átlag	P0,975		
Sárgarépa	1		1,000		0,602	
	5	0,59	0,998	1,64	0,265	0,269
	10	0,69	1,002	1,45	0,190	0,190
	25	0,79	0,999	1,26	0,120	0,120
Petrezselyem	1		1,000		0,792	
	5	0,55	1,02	2,01	0,375	0,354
	10	0,66	1,01	1,69	0,259	0,251
	25	0,77	0,98	1,41	0,155	0,158

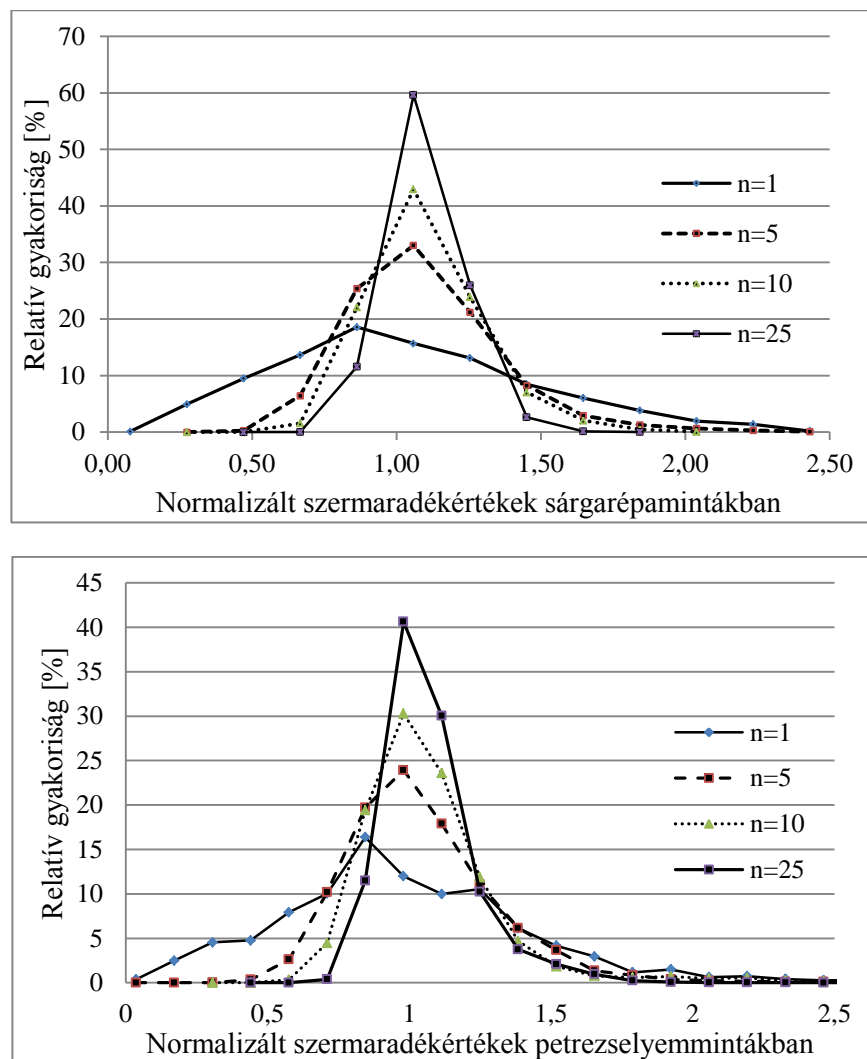
¹ Az elméleti CV_s értéket a 2. egyenlet alapján számítottam ($CV = \frac{CV_1}{\sqrt{n}}$).

A normalizált sárgarépa- és petrezselyem-adatsorokból vett összetett minták szermaradékértékeinek relatív gyakorisági eloszlása a 13. ábrán látható. Mind a normalizált, mind az egy területről származó adatsorokból vett minták azt mutatják, hogy az elemi és az összetett minták átlagos szermaradékértéke közel van egymáshoz, a CV_s értékek pedig megegyeztek az elméletben várható CV_s értékekkel (2. egyenlet) (Snedecor és Cochran 1980). Az eredmények alapján a véletlen mintavétellel végzett modellezések torzítatlan becslést adnak, igazolva a korábbi kutatások eredményeit (Ambrus és Soboleva 2004; Horváth et al. 2013).

4.1.2 Az ismételten vett minták számának hatása a variabilitásra

A sárgarépa és petrezselyem normalizált adatsoraiból p ismétléssel végzett mintavétel

($N = 10\ 000$, $n = 5, 10, 25$) eredményét a 10. táblázat tartalmazza. Az eredmények alapján a becsült CV_s értékek tartománya az ismételt minták számának növekedésével csökken, a legvalószínűbb érték (a relatív gyakorisági görbék maximuma) pedig közelít a valódi értékhez, ahogy azt a 14. ábra is mutatja.



13. ábra. Normalizált sárgarépa (felső ábra) és petrezelem (alsó ábra) szermaradékértékek eloszlása különböző méretű összetett mintákban.

10. táblázat. Normalizált sárgarépa- és petrezelem-adatsorokból „p” alkalommal vett 10 000, „n” elemű összetett minta CV_S értékeinek tartománya.

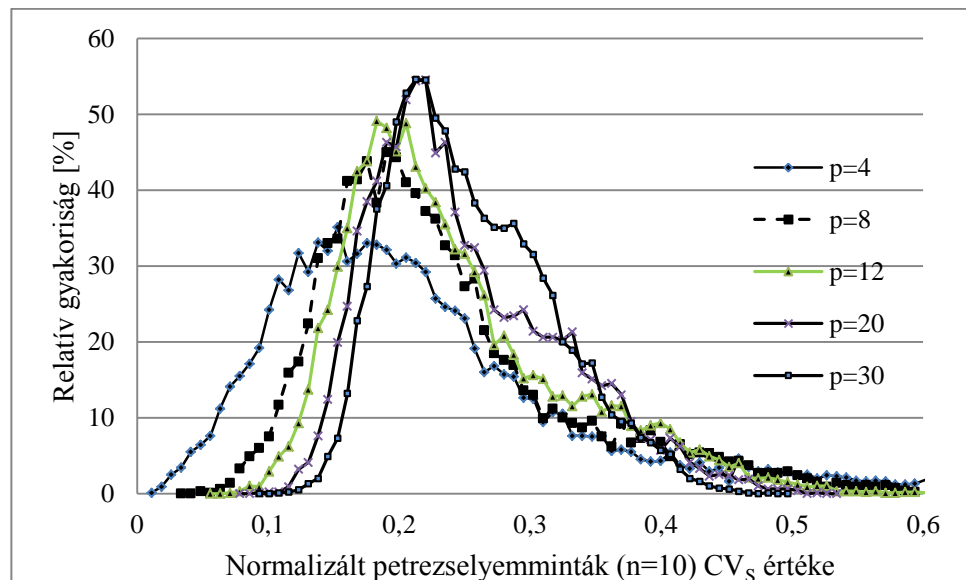
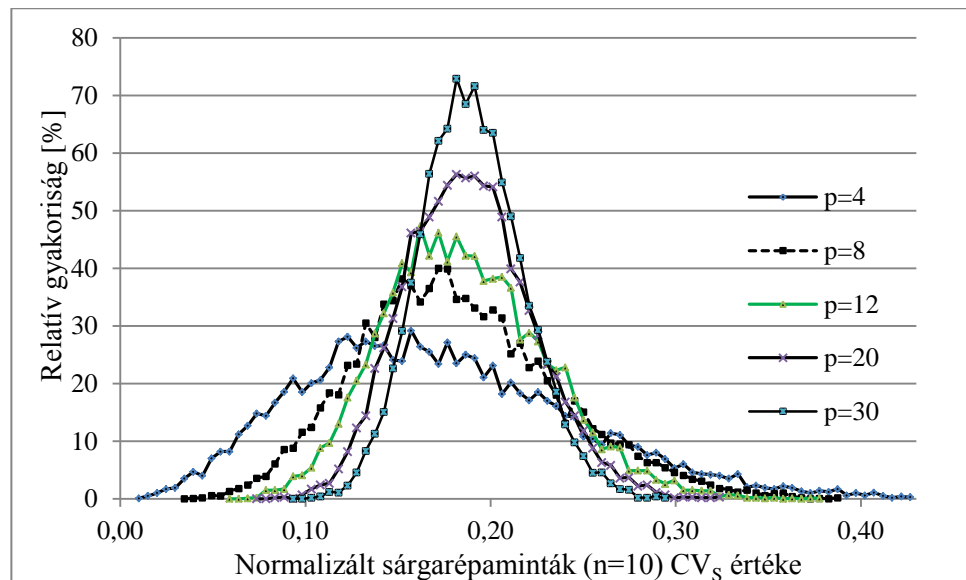
	Mintaméret (n)	Ismételt minták száma (p)	Számított CV_S értékek ¹				
			Min	P0,025 ²	Átlag ³	P0,975	Max
Sárgarépa	5	1			0,269		
		2	0	0	0,193	0,545	0,877
		4	0	0,064	0,23	0,489	0,831
		8	0,04	0,118	0,246	0,445	0,703
		12	0,085	0,141	0,251	0,414	0,615
		20	0,102	0,165	0,257	0,386	0,537
		30	0,134	0,180	0,259	0,365	0,513
	10	1			0,19		
		2	0	0	0,146	0,408	0,727
		4	0,01	0,05	0,17	0,334	0,5
		8	0,039	0,086	0,18	0,298	0,428

	Mintaméret (n)	Ismételt minták száma (p)	Számított CV _S értékek ¹					
			Min	P0,025 ²	Átlag ³	P0,975	Max	
		12	0,064	0,107	0,184	0,278	0,399	
		20	0,082	0,124	0,186	0,257	0,323	
		30	0,099	0,136	0,187	0,245	0,307	
	25	1			0,120			
		2	0	0	0,094	0,264	0,428	
		4	0	0,033	0,109	0,212	0,352	
		8	0,027	0,057	0,114	0,184	0,272	
		12	0,040	0,070	0,117	0,175	0,235	
		20	0,057	0,081	0,118	0,161	0,211	
		30	0,065	0,088	0,119	0,154	0,189	
	Petrezselyem	5	1			0,354		
			2	0	0,008	0,215	0,672	1,096
			4	0,011	0,066	0,262	0,721	1,082
8			0,058	0,123	0,294	0,712	1,046	
12			0,085	0,147	0,307	0,682	1,008	
20			0,103	0,175	0,325	0,626	0,848	
30			0,14	0,193	0,333	0,583	0,764	
10		1			0,251			
		2	0	0,007	0,175	0,535	0,910	
		4	0,011	0,054	0,212	0,528	0,758	
		8	0,045	0,102	0,23	0,473	0,689	
		12	0,067	0,123	0,239	0,441	0,599	
		20	0,093	0,143	0,246	0,411	0,573	
		30	0,105	0,158	0,251	0,387	0,476	
25		1			0,158			
		2	0	0,004	0,114	0,349	0,611	
		4	0,007	0,036	0,135	0,301	0,511	
		8	0,031	0,065	0,147	0,266	0,393	
		12	0,043	0,078	0,15	0,249	0,343	
		20	0,061	0,093	0,154	0,23	0,309	
		30	0,072	0,104	0,156	0,217	0,282	

¹ A CV_S értéket az ismételt vett összetett mintákból számítottam

² P0,025 és P0,975 a 10 000 ismételt minta CV_S értékének 2,5. és 97,5. percentilisértékei

³ Az átlagos CV_S érték 1 minta esetén a 2. egyenlet alapján számolt elméleti érték, több ismétlés esetén a 10 000 egyedi CV_S érték átlaga

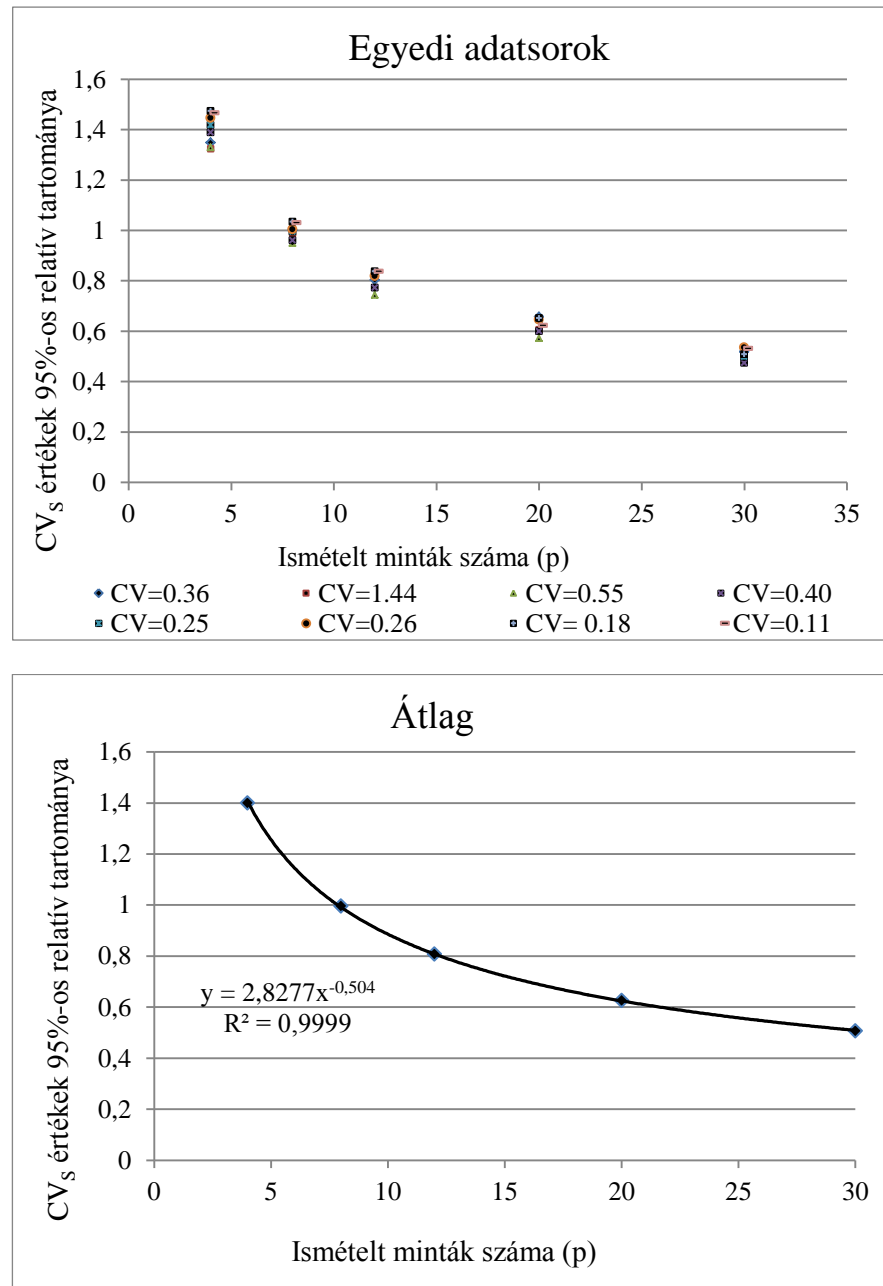


14. ábra. CV_s értékek eloszlása normalizált sárgarépa- (felső ábra) és petrezselyem-adatsorokból (alsó ábra) „p” ismétléssel vett 10 elemű összetett minták esetén. A várható CV_s érték sárgarépa esetén 0,19, petrezselyem esetén 0,25.

4.1.3 Az alapsokaság (mintázandó egység) variabilitásának hatása

Az elemi mintákból származó szermaradékok CV_s értéke termény-növényvédő szer kombinációként nagymértékben változott (0,11-1,44 között, átlagosan 0,8). A következő modellezéssel az elemi mintákból származó szermaradékértékek (alapsokaság) variabilitásának hatását vizsgáltam. Különböző CV_1 értékű (0,11, 0,18, 0,25, 0,26, 0,36, 0,40, 0,55, 1,06 és 1,44), $\mu = 1$ paraméterekkel generált lognormális eloszlású adatsorokból 10 elemi mintából álló összetett mintákat vettem véletlen visszatevéses mintavétellel 10 000 alkalommal. A generált adatsorok paraméterei a területi kísérletekből származó adatsorok tényleges szermaradék-variabilitását

reprezentálják. A véletlen mintavételt 4, 8, 12, 20 és 30 alkalommal (p) ismételt meg. A $CI_{r,0,95}$ értékeket a 19. egyenlet alapján számoltam. Az eredményeket a 15. ábra mutatja.



15. ábra. Felül: A CV_S értékek 95%-os relatív tartománya 0,11; 0,18; 0,25; 0,26; 0,36; 0,40; 0,55; 1,06 és 1,44 CV₁ értékű elemi mintákból álló alapsokaságból „p” ismétléssel vett 10 elemű összetett minták esetén. Alul: A relatív tartományok átlaga.

A különböző CV₁ értékű lognormális adatsorokból vett minták $CI_{r,0,95}$ értéke 4, 8, 12, 20 és 30 ismétlés esetén hasonló értéket vett fel, az illesztett görbék tendenciája hasonló a CV₁ érték nagyságától függetlenül. A kismértékű eltérések a görbéken a random mintavétel okozta variabilitásnak tulajdoníthatók. Ezért kiszámítottam az

azonos ismétlésszámú, különböző alapsokaságból származó $CI_{r,0,95}$ értékek átlagát, majd a kapott pontokat és a rájuk illesztett görbét az ismételt minták számának függvényében ábrázoltam (15. ábra alsó diagram). Az eredmények alapján az illeszkedés majdnem tökéletes, az illesztett görbe egyenlete $y = 2,8277x^{-0,504}$, $R^2 = 0,9999$. Az eltérő CV_1 értékű alapsokaságokból vett mintákból származó $CI_{r,0,95}$ értékekre illesztett görbék regressziós egyenleteit (15. ábra felső diagram) a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat. Regressziós egyenletek: $Y = ax^b$, melyek az ismételt mintavételből számított CV_S értékek 95%-os relatív különbségeinek kapcsolatát írják le.

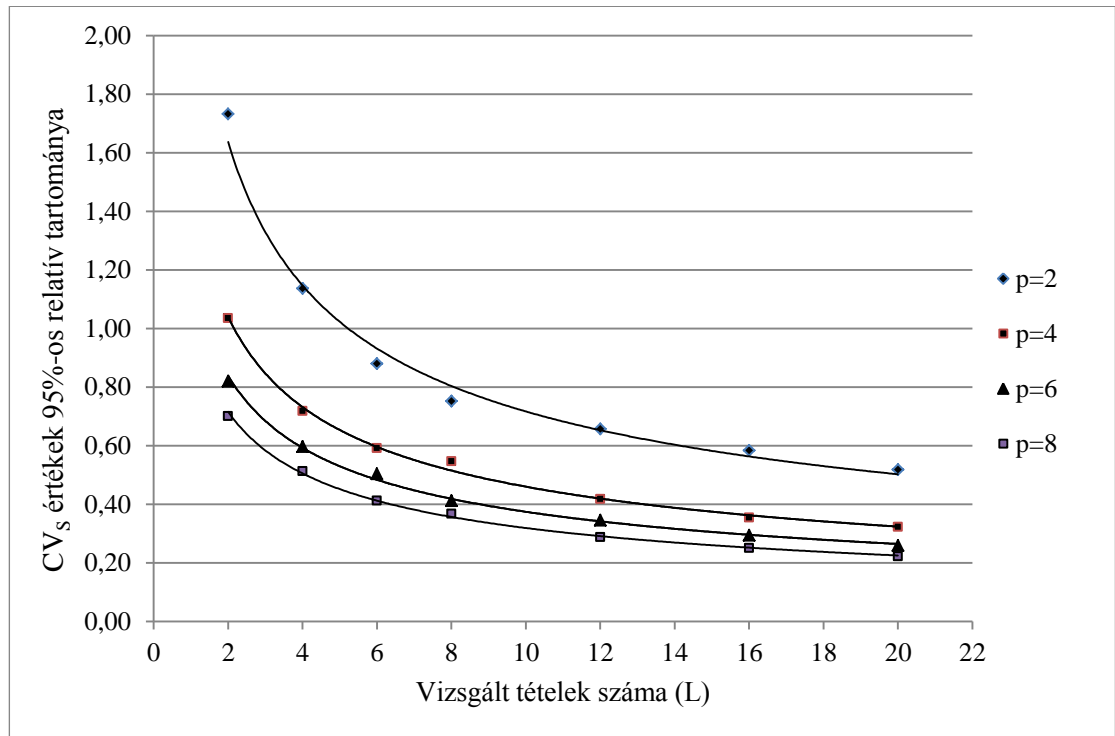
CV_1	a	b	R^2
0,11	2,9870	-0,513	0,9981
0,18	3,0631	-0,523	0,9989
0,25	2,8955	-0,509	0,9972
0,26	2,8275	-0,493	0,999
0,36	2,6110	-0,469	0,9971
0,55	2,6952	-0,510	0,9976
1,06	2,9570	-0,509	0,9999
1,44	2,6678	-0,487	0,9954

Megjegyzendő, hogy az egyenletben szereplő kitevő közelít a -0,5-höz, ami azt jelenti, hogy a 95%-os relatív konfidenciaintervallum fordítottan arányos az ismételt minták számának négyzetgyökével, ami a relatív varianciák konstans voltát bizonyítja.

Az eredmények alapján a CV_S értékek relatív 95%-os tartománya gyakorlatilag független az alapsokaság variabilitásától. Ezek alapján a modellezésből levont következtetések általánosan alkalmazhatók.

4.1.4 A vizsgált tételek számának hatása az összetett minták szermaradék-tartalmának variabilitására

10 elemű összetett mintákat vettem 10 000 (N) alkalommal a 0,8-as CV-jű, 1-es átlagú szintetikus generált alapsokaságból, mely az elemi mintákra jellemző szermaradék-eloszlást reprezentálja. A véletlen mintavételt 20 alkalommal ismételt meg, így a modellezés 20 különböző független mintázandó egységet (tételt) (L) reprezentált. Minden egyes alapsokaságból 2, 4, 6 és 8 ismételt mintát (p) vettem. A mintapárok CV_S értékét a 3.1.3. fejezetben az 5. táblázatban bemutatott módon számítottam. Az L tétel és p ismétlés alapján becsült CV_S értékek 95%-os relatív konfidenciaintervallum-értékeit a 16. ábra tartalmazza.



16. ábra. A CV_S értékek 95%-os tartományának relatív tartománya 10 elemű, 'p' ismétléssel, 'L' számú független tételből vett minták esetén. Az alapsokaság paraméterei: $\mu = 1$ $SD = 0,8$.

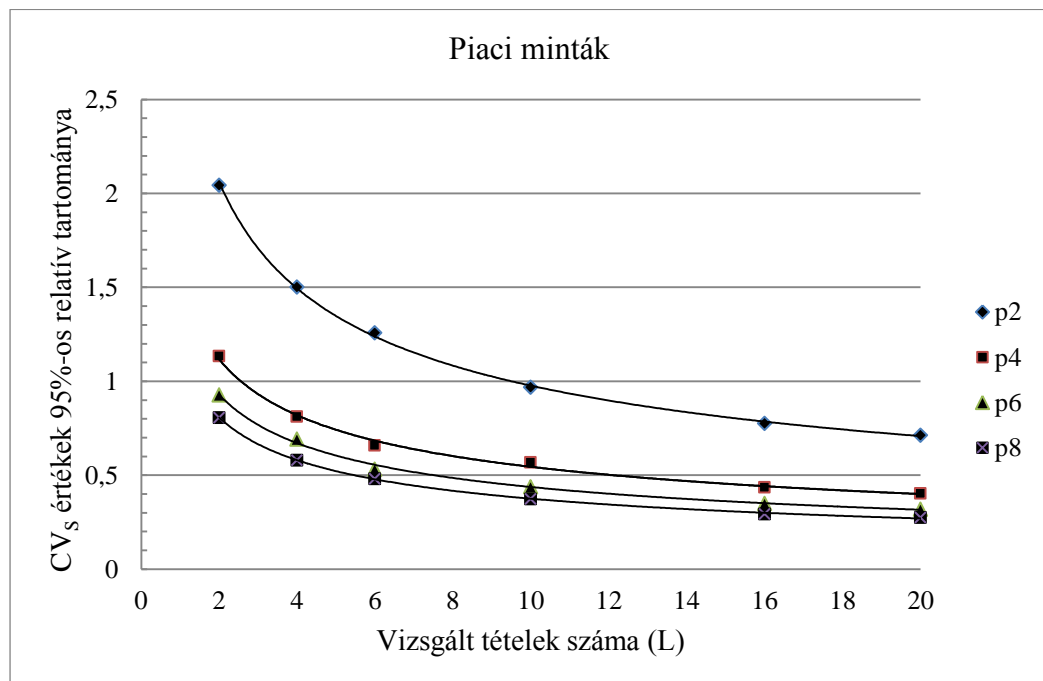
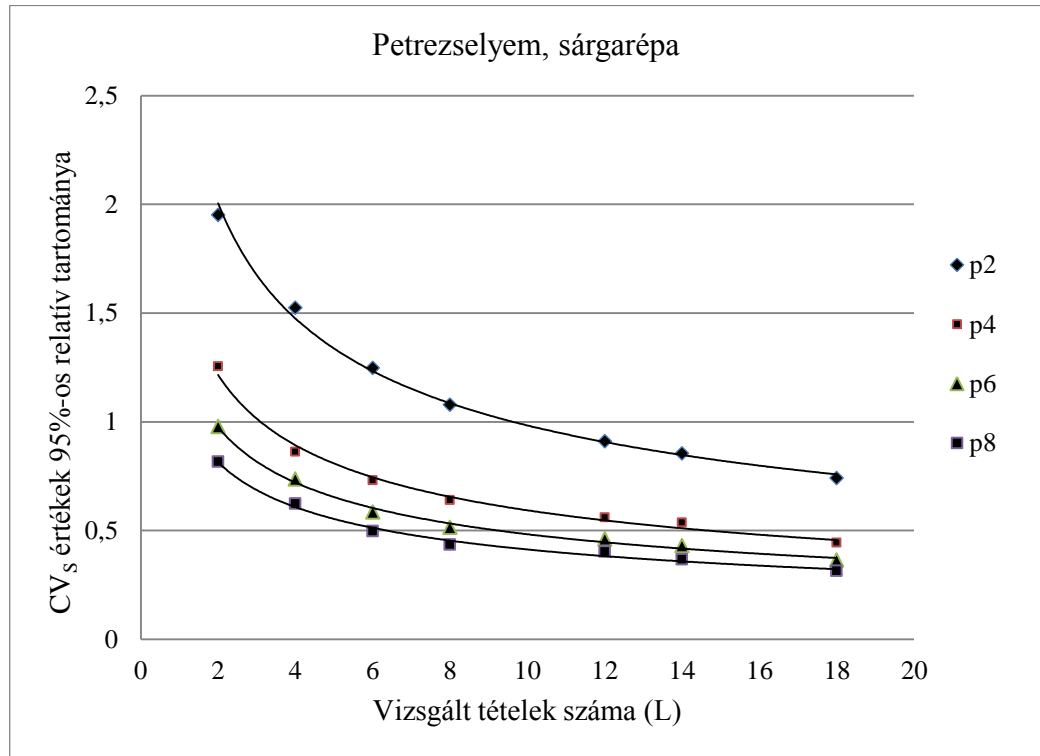
Az illesztett görbék lefutása szabályos. Az apró eltérések a véletlen mintavétel okozta variabilitásnak tudhatók be. A görbék jó illeszkedést mutatnak (R^2), az egyenletek a 12. táblázatban láthatók.

12. táblázat. A 0,8-as CV-jű generált alapsokaságból „p” ismétléssel, „L” számú tételből vett minták CV értékeinek 95%-os relatív különbségének viszonyát leíró regressziós egyenletek értékei ($Y = ax^b$).

p	a	b	R^2
2	2,3349	-0,513	0,9874
4	1,4771	-0,507	0,9955
6	1,1870	-0,501	0,997
8	1,0135	-0,502	0,9981

A magasabb kitevő 2 és 4 ismétlés esetén a kevés számú ismételt mintából becsült CV érték nagyobb bizonytalanságának tulajdonítható.

Ugyanezzel a módszerrel végzett modellezést a 4. táblázatban bemutatott piaci mintákból (20 független tétel, ~100-100 elemi minta), illetve független sárgarépa- és petrezselyemtételekből (2. és 3. táblázat, 18 tétel, ~120-120 elemi minta) származó eredményei a 17. ábrán láthatók.



17. ábra. A CV_S értékek 95%-os tartományának relatív különbsége 10 elemű, 'p' ismétléssel, 'L' számú független tételből vett minták esetén.

Az illesztett görbék paramétereit a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat. Piaci mintákból, illetve petrezselyem- és sárgarépa-alapsokaságból „p” ismétléssel, „L” számú tételből vett minták CV_S értékeinek 95%-os relatív különbségének viszonyát leíró regressziós egyenletek értékei ($Y = ax^b$).

	p	a	b	R ²
Piaci minták	2	2,8422	-0,464	0,9993
	4	1,5201	-0,446	0,9948
	6	1,2830	-0,468	0,9966
	8	1,1216	-0,476	0,9991
Petrezselyem, sárgarépa	2	2,7248	-0,443	0,9964
	4	1,6557	-0,446	0,9905
	6	1,3197	-0,436	0,9916
	8	1,0905	-0,422	0,9883

A CV_S értékek 95%-os relatív konfidenciaintervallumának csökkenő tendenciája azonos volt a növényvédő szerrel kezelt területekről vett mintákkal és a szintetikus lognormális eloszlású alapsokasággal végzett modellezések esetén, ami azt jelenti, hogy a levont következtetések általánosan alkalmazhatók.

A 16. és 17. ábra alapján a mintavételi bizonytalanság 95%-os relatív konfidenciaintervalluma 8, különösen 6 vizsgált tételig nagymértékben csökken, 20 vizsgált tétel felett azonban a nyereség elhanyagolható. A csökkenés a vizsgált tételek számának négyzetgyökével arányos (12. táblázat).

4.2 Szerkísérletekből származó szermaradékértékekkel végzett becslések eredményei

4.2.1 Konfidenciaintervallum számítása a kísérleti adatok modellezésének eredménye alapján

A területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezések eredményei alapján a mintavétel bizonytalanságának 95%-os relatív konfidenciaintervalluma független a mintázandó egységre jellemző szermaradékvariabilitástól, továbbá a vizsgált tételek számának növekedésével csökken. Ezeket az összefüggéseket használtam fel a szerkísérletekből származó szermaradékértékekből becsült mintavételi bizonytalanság konfidenciaintervallumának meghatározásához. Szerkísérletek esetén a kísérleti területek száma – ahonnan az ismételt minták származtak –, akár a több százat is elérhette. Ezért a korábbi, vizsgált tételek számának mintavételi bizonytalanságra gyakorolt hatását reprezentáló modellezést a lehető legnagyobb számú rendelkezésre

álló területi elemi mintákból származó szermaradékértékeket tartalmazó termény-növényvédő szer kombináció adatsorral végeztem el. Az összesen 182 adatsor a következőkből adódott:

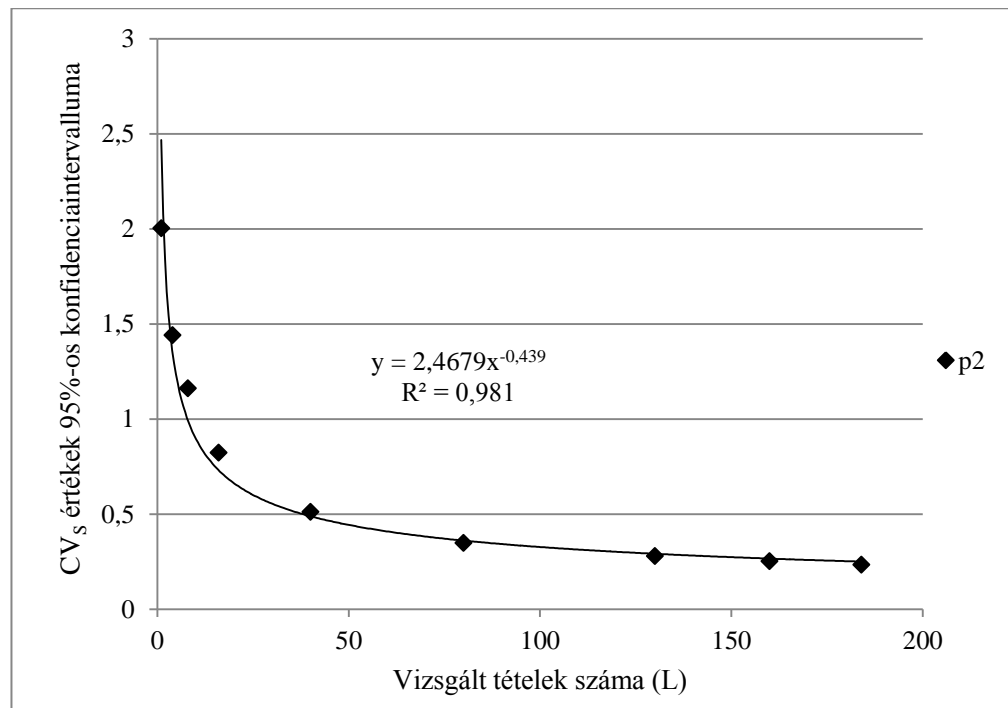
1. A fentebb részletesen leírt 18 sárgarépa- és petrezselyem-adatsor (104-120 elemi mintában mért szermaradékérték, 7 különböző termény-növényvédő szer kombinációjában)

2. Az anyag és módszer fejezet 3.1.3 alfejezetében leírt, Egyesült Királyságban végzett vizsgálatok során az alma-, banán-, burgonya-, kivi-, narancs-, őszibarack-, paradicsom- és szilvaminták szermaradékértékeit vizsgálták. A minták logisztikai központokban kerültek kiválasztásra: összesen 69, feltételezhetően azonos helyről származó terményeket tartalmazó tételből (Hill és Reynolds 2002).

3. 95 adatsor származott egy koordinált kutatási programból, mely során területi vizsgálatokat végeztek 13 országban leveles zöldségek, kis- és nagyméretű gyümölcsök egyedi termései (elemi minták) szermaradék-tartalmának meghatározása érdekében, mely az aktuális mezőgazdasági gyakorlatot reprezentálja világszerte. A kezelések körülményeit (hatóanyag, dózis, permetlé-koncentráció) rögzítették és jelentették. A kezelést a vizsgálatvezetők ellenőrizték (Ambrus 2009). A mintavétel a vizsgálatvezetők irányításával előre meghatározott random mintavételi helyekről történt. Huszonöt növényvédőszer-hatóanyagot vizsgáltak cikória-, cukkini-, cseresznye-, fejes káposzta-, fejes saláta-, feketeribizli-, földieper-, kelkáposzta-, mangó-, papaja-, szőlő-, és uborkamintákban.

A 182 adathalmaz mindegyikéből, mely 100-130 elemi minta szermaradék-tartalmából állt, 10 elemű összetett mintát vettem véletlen visszatevéses mintavétellel, 1000 alkalommal. A 10 szermaradékérték átlaga adta az összetett minta szermaradékértékét. A mintavételi eljárást két alkalommal ismételt meg, így két adatbázist kaptam, mellyel a szerkísérletek során ismételten (az esetek döntő többségében duplikáltan) vett mintákra jellemző szituációt tudtam reprezentálni. A CV_R értékeket a terjedelem statisztika alapján számítottam, 1,128-as faktoriall.

A CV_R értékek 95%-os relatív konfidenciaintervallumát az 1000 duplikált minta CV_R értékének 2,5. és 97,5. percentiliséből, és a megfelelő adatsorhoz tartozó átlagos CV_R értékből a 19. egyenlet alapján számítottam. A CV_R értékek 95%-os relatív konfidenciaintervallumát a 2, 4, 8, 16, 40, 80, 130, 160 és 182 tétel függvényében ábrázoltam. Az eredményeket a 18. ábra mutatja.



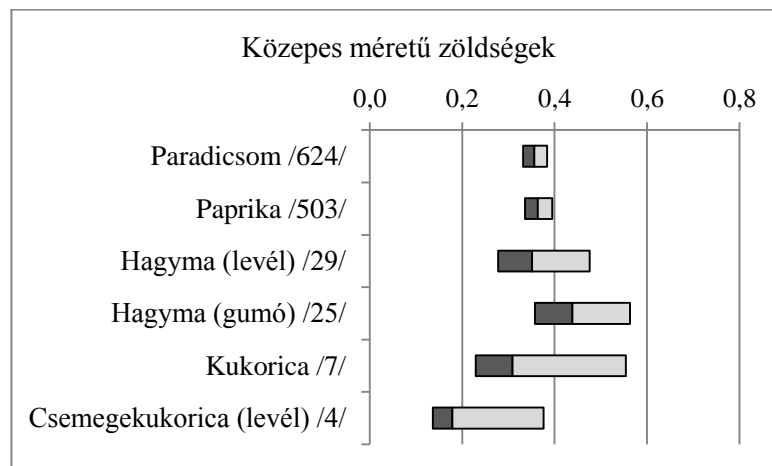
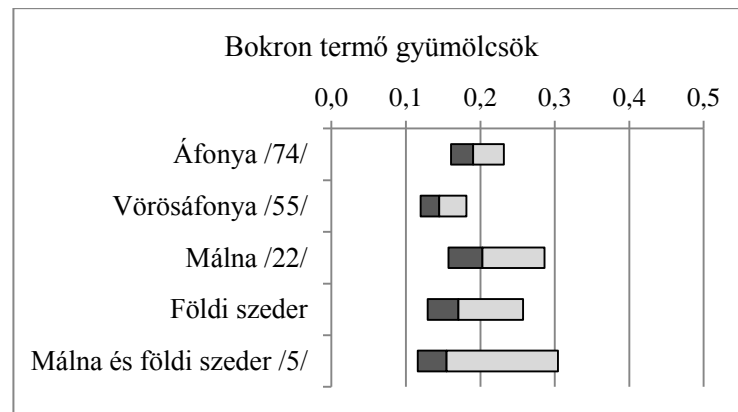
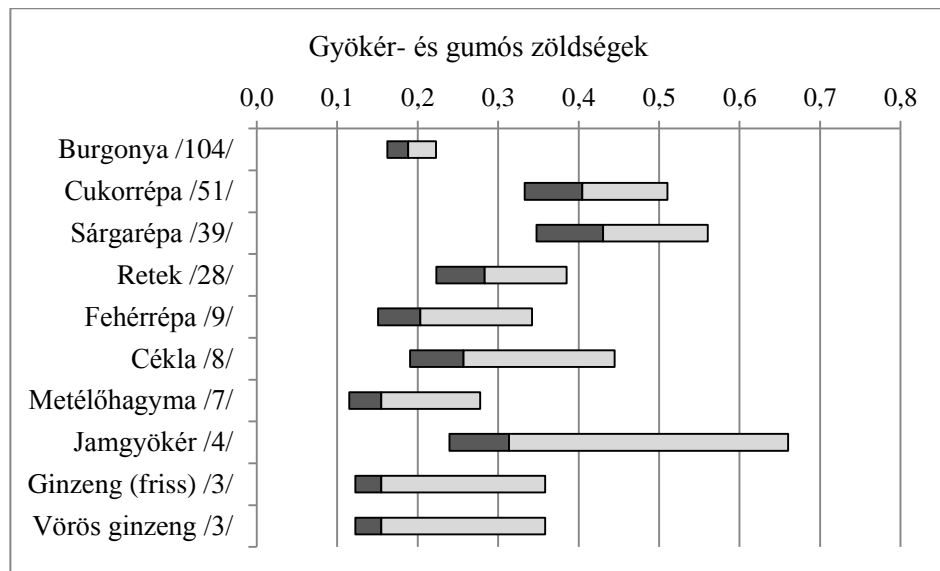
18. ábra. L tételből 2 ismétléssel vett, 10 elemű összetett minták szemaradékértékeiből számított CV_S értékek 95%-os relatív tartománya ($CI_{r0,95}$).

Az illesztett görbe egyenlete ($R^2 = 0,981$):

$$CI_{r0,95} = 2,4679N^{-0,439} \quad (25)$$

A terménycsoportok és a termények mintavételi bizonytalanság értékeinek (CV_{Scs} illetve CV_{SiKorr}) relatív konfidenciaintervallum-értékeit a kísérleti területek száma (N) alapján a 25. egyenlettel számítottam ki. A relatív konfidenciaintervallum-értékeket megszorozva a becsült CV_{Scs} és CV_{SiKorr} értékekkel megkaptam a terményekre és terménycsoportokra vonatkozó abszolút (tényleges) konfidenciaintervallum-értékeket (CI).

A kísérleti adatok modellezésének eredményei (a továbbiakban „empirikus módszer”) alapján számított konfidenciaintervallum-értékek valamivel nagyobbak voltak a Chi^2 eloszlás alapján számított értékeknél (23. és 24. egyenlet), ahogy azt a 17. táblázat mutatja. A CV_{Scs} és CV_{SiKorr} értékek felső konfidenciaszintjét az empirikus módszer alapján számítottam, de mivel a jellemző eloszlás aszimmetrikus ($CV_S - LCL < UCL - CV_S$), a Chi^2 eloszlás arányait vettem figyelembe a számításnál. A 19. ábra példakkal illusztrálja a különböző terménycsoportokhoz tartozó termények CV_{SiKorr} és az empirikus módszerrel számított CI értékeit.



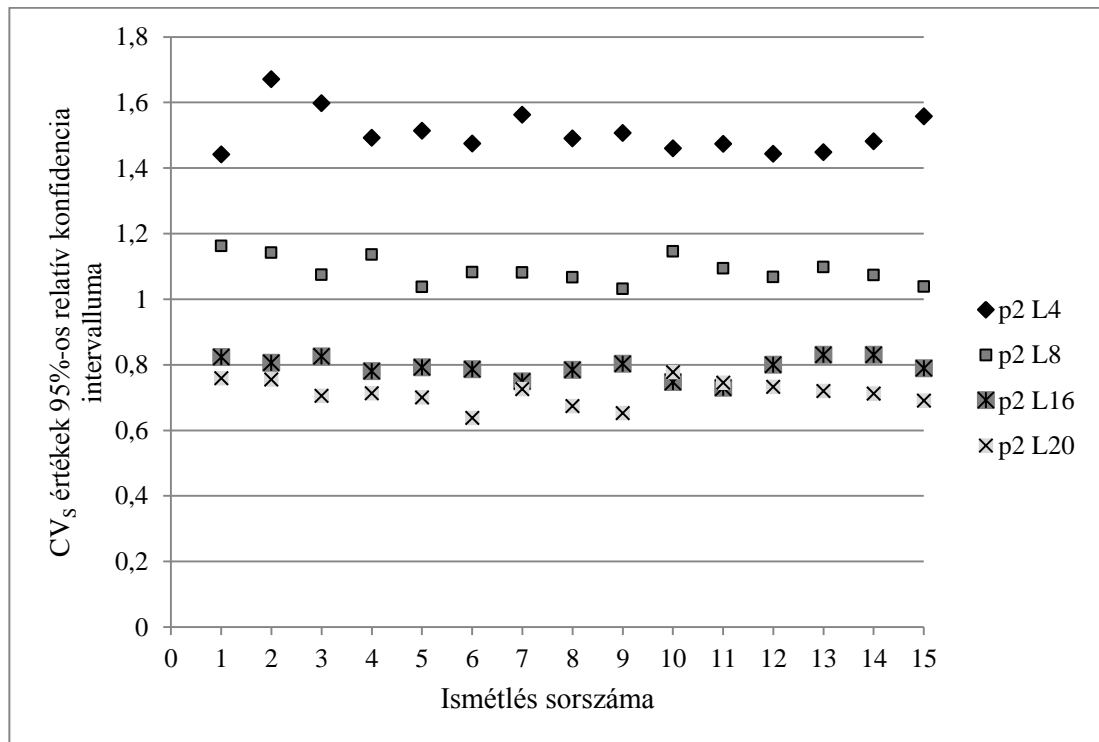
19. ábra. A CV_{SiKorr} értékek empirikus módszerrel számított konfidenciaintervallumai különböző terménycsoportba tartozó termények esetén /mintapárok száma/.

A konfidenciaintervallum-értékek tartománya a mintapárok számától függ, annál nagyobb, minél kevesebb számú mintapár állt rendelkezésre a számításhoz.

További modellezést végeztem annak tanulmányozására, hogy a mintavétel bizonytalanságának és konfidenciaintervallumának becsléséhez véletlenszerűen

kiválasztott tételek száma milyen hatással van a becsült értékekre, illetve hogy felmérjem a becsült konfidenciaintervallum-értékek megbízhatóságát. A 182 elemi minta szermaradékértékeit tartalmazó adatsorból 4, 8, 16 és 20 adatsort véletlenszerűen, visszatevés nélkül kiválasztottam 15 alkalommal. (A 16 és 20 kiválasztott adatsor esetén a 15 ismétléshez nem volt elég a 182 adatsor, ezekben az esetekben véletlenszerűen kerültek újra kiválasztásra bizonyos adatsorok). Az ilyen módon 15-ször kiválasztott 4, 8, 16 és 20 adatsorból 10 elemű duplikált mintákat vettem véletlen visszatevéses módszerrel. A duplikált minták CV_R értékét a terjedelem statisztika alapján számítottam. A 4, 8, 16 és 20 vizsgált tételből 15 alkalommal vett duplikált minták CV_R értékének szórása 4,3%, 3,8%, 3,9% és 5,5%, az átlagos szórás 4,4% volt. A modellezés eredménye jelzi, hogy a becslés megbízható, a becsült mintavételi bizonytalanságra és annak konfidenciaintervallumára az adott tételből származó mintában mért szermaradékok eloszlása, és koncentrációjának szintje minimális hatással van (20. ábra).

Ez a megállapítás összhangban van a területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezésekből levont következtetéssel, miszerint a relatív konfidenciaintervallum gyakorlatilag független az alapsokaság variabilitásától.



20. ábra. A 4, 8, 16 és 20 tételből 2 párhuzamosan vett 10 elemű összetett minták 15 ismétlésből számított CV_S értékek átlagos 95%-os relatív konfidenciaintervalluma.

4.3 Területi és szerkísérletek alapján végzett modellezések összehasonlítása

A szerkísérleteket általában kis területen, gyakran csak négy gyümölcsfán végzik, szigorúan szabályozott növényvédő szeres kezelést alkalmazva. Céljuk, hogy a kezelt terményeken maximálisan előforduló szermaradékértékekről szolgáljanak információval, kritikus felhasználási körülmények mellett (az utolsó kezelés és a betakarítás közötti lehető legrövidebb idő, legmagasabb engedélyezett dózis és alkalmazási gyakoriság) (Ambrus 2016). Ennek következtében a szerkísérletek nem tükrözik kellőképpen az általános mezőgazdasági gyakorlatot jellemző növényvédőszer-eloszlást az egyes területeken belül. A 14. táblázatban láthatók a szerkísérletekből számított, valamint a rendelkezésünkre álló adatokból származó, normál gyakorlat szerint kezelt területekről vett elemi mintákra vonatkozó mintavételi bizonytalanságértékek ugyanazon termények esetén (Ambrus és Soboleva 2004). A sárgarépa- és petrezselyemmintákban mért szermaradékértékekből számított CV_S értékek saját becslések a 3.1.3 fejezetben leírt módszer alapján. Az összetett minták CV_S értékét ($CV_{Sössz}$ és CV_{SiKorr}) a Codex Mintavételi Sztenderd szerint meghatározott minimális mintaméretre határozta meg (CAC 1999) a 2. egyenlet alapján.

A 15. táblázatban általános mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területekről vett összetett minták szermaradékértékeiből számított mintavételi bizonytalanságot hasonlítottam össze a szerkísérletekből származó azonos termények mintavételi bizonytalanság értékeivel. Előbbi összetett minták a Baseline projekt során vett, a 3.1.1 fejezetben részletezett gyakorlat szerint kezelt területekről származnak, az analízis a 3.1.2 fejezetben leírt módon történt. Tíz elemi mintából álló összetett mintát vettek 4 ismétléssel alma, egres, fejes saláta, sárgarépa és petrezselyem terményekből. A $CV_{Sössz}$ értékeket terjedelem statisztikával számítottam.

Mindkét esetben hasonló tendencia mutatkozott. Kivételt képez a papaja, a földieper, a fejes káposzta, a sárgarépa és a petrezselyem (14. táblázat), ahol a $CV_{Sössz}/CV_{SiKorr}$ arány 0,44 és 0,70 közé esett. Mivel nagyon valószínűtlen, hogy a szerkísérletek során nagyobb variabilitás mutatkozna, mint területi minták esetén, ezeket az értékeket nem vettem figyelembe.

Mivel jelentős eltérés volt a mintapárok számában (N), melyekből a CV_S értékeket meghatározta, illetve a szerkísérletekben a mintaméretnek általában nem pontosan meghatározottak; a területi minták és a szerkísérleti minták szermaradékértékeiből számított CV_S értékek pontos összehasonlítása nem lehetséges. A becslések bizonytalanságát figyelembe véve egy kerekített, 1,2 értékű korrekciós faktor

alkalmazását ajánlom a területi minták potenciálisan magasabb szermaradék-variabilitásának figyelembevételére a szerkísérleti adatokból becsült CV_S értékek korrigálására gyakorlati felhasználás esetén.

14. táblázat. Általános gyakorlat szerint kezelt területekről származó elemi minták, valamint szerkísérletekből származó összetett minták szermaradékértékeiből számított mintavételi bizonytalanságértékek összehasonlítása.

Termény	Területi elemi minták			Szerkísérletekből származó minták		$CV_{Sössz}/CV_{SiKorr}$
	N	CV_{Sprim}	$CV_{Sössz}$	N	CV_{SiKorr}	
Alma	19	0,82	0,26	636	0,22	1,17
Körte	4	0,88	0,28	316	0,22	1,25
Narancs	15	0,90	0,28	328	0,23	1,21
Barack	7	1,08	0,34	409	0,34	1,01
Szilva	8	0,91	0,29	344	0,35	0,82
Burgonya	8	1,06	0,33	104	0,19	1,78
Paradicsom	4	1,45	0,46	624	0,36	1,29
<i>Közepes méretű termények</i>		1,01	0,32		0,27	1,19
Mangó	14	0,73	0,33	494	0,30	1,10
Papaja	4	0,60	0,27	13	0,46	0,58
Sárgadinnye	4	0,87	0,39	77	0,42	0,92
Szőlő	14	0,75	0,33	494	0,30	1,13
Uborka	14	0,80	0,36	111	0,33	1,07
Banán	2	1,03	0,46	47	0,28	1,66
<i>Nagyméretű termények</i>		0,76	0,34		0,30	1,13
Földieper	9	0,66	0,21	215	0,33	0,62
Bogyós gyümölcsök	2	0,80	0,25	171	0,18	1,40
Cseresznye	7	0,94	0,30	189	0,23	1,28
<i>Kisméretű gyümölcsök</i>		0,80	0,25		0,33	0,76
Saláta	10	0,75	0,34	769	0,31	1,07
Fejes káposzta	7	0,41	0,18	398	0,35	0,52
Sárgarépa	10	0,60	0,19	39	0,43	0,44
Petrezselyem	9	0,65	0,20	2	0,29	0,70
Átlag						1,15

Megjegyzés: A táblázatban minták méretét a Codex Mintavételi Sztemderd meghatározott követelmények alapján újrakalkuláltam (CAC 1999).

15. táblázat. Általános gyakorlat szerint kezelt területekről származó összetett minták, valamint szerkísérletekből származó összetett minták szermaradékértékeiből számított mintavételi bizonytalanságértékek összehasonlítása.

Termény	Területi összetett minták				Szerkísérletekből származó minták				$\frac{CV_{Sössz}}{CV_{SiKorr}}$
	N	$CV_{Sössz}$	LCL	UCL	N	CV_{SiKorr}	LCL	UCL	
Alma	137	0,34	0,17	0,77	636	0,22	0,20	0,24	1,52
Bogyós gyümölcsök	104	0,32	0,11	0,73	171	0,18			1,78
Fejes saláta	42	0,28	0,00	1,21	769	0,31	0,29	0,34	0,90
Sárgarépa	29	0,44	0,20	0,67	36	0,43	0,35	0,55	1,03
Petrezselyem	24	0,21	0,02	0,40	2	0,29	0,15	1,83	0,70
Átlag									1,19

4.4 Javasolt mintavételi bizonytalanságértékek cselekvési küszöbérték meghatározásához

Az ismételt minták adatbázisából származó 12 087 független szerkísérleti vizsgálat alapján meghatároztam a mintavételi bizonytalanságértékeket 106 egyedi terményre (16. táblázat) és 24 terménycsoportra (17. táblázat). A táblázatokban szereplő CV_{Sprim} értékeket a 2. egyenlet alapján számítottam az összetett minták 1,2-es faktorrall korrigált átlagos mintavételi bizonytalanságából. Nyers termények (pl. friss zöldségek, gyümölcsök) esetén a nagymértékű szermaradék-variabilitás miatt a mintavétel bizonytalansága néhány mérés alapján nem határozható meg. A mintavétel bizonytalanságának alábecslése komoly következménnyel járhat a termékek piacra kerülése előtti határértékeknek való megfelelés ellenőrzésekor. Ezért a 16. és 17. táblázatban a becsült átlagos mintavételi bizonytalanságértékek mellett a felső konfidenciaintervallum-értékeket (UCL_{prim}) is feltüntettem. A döntéshozatalért felelős személy feladata eldönteni, hogy a táblázatban elemi mintákra feltüntetett átlagos mintavételi bizonytalanságértékeket (CV_{Sprim}), vagy azok felső konfidenciaintervallum-értékét (UCL_{prim}) alkalmazza a termékek piacra kerülése előtti ellenőrzésekor a cselekvési küszöbérték kiszámításához. Az elemi minták CV_S értékeiből egyszerűen számítható ($CV_{Sn} = CV_{Sprim} / \sqrt{n}$) az aktuális szituációra vonatkozó mintaméretnek (n) megfelelő mintavételi bizonytalanságérték önellenőrzésre készülő mintavételi terv készítésekor.

16.a táblázat. Terménycsoportok és a csoportokba tartozó termények mintavételi bizonytalansága.

Terménycsoport	Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
Élelmiszerek							
Kisméretű gyümölcsök	Szilva	344	0,349	0,318	0,384	1,323	1,458
	Földieper	215	0,334	0,298	0,376	1,266	1,427
	Cseresznye	189	0,233	0,207	0,265	0,886	1,006
Bokron termő gyümölcsök	Áfonya	74	0,190	0,161	0,232	0,723	0,879
	Vörösáfonya	55	0,145	0,120	0,181	0,550	0,688
	Málna	22	0,203	0,157	0,286	0,770	1,086
	Szeder	15	0,170	0,129	0,257	0,647	0,976
Közepes méretű gyümölcsök	Alma	636	0,221	0,206	0,238	0,838	0,902
	Őszibarack	409	0,338	0,310	0,370	1,282	1,403
	Narancs	328	0,234	0,213	0,259	0,889	0,982
	Körte	316	0,224	0,204	0,248	0,850	0,941
	Citrom	195	0,254	0,227	0,289	0,965	1,095
	Grapefruit	99	0,313	0,269	0,372	1,188	1,411
	Banán	47	0,278	0,228	0,354	1,055	1,344
	Mandarin	36	0,388	0,312	0,511	1,474	1,938
	Avokádó	10	0,520	0,387	0,854	1,973	3,239
	Nektarin	9	0,170	0,126	0,286	0,646	1,087
	Japán őszibarack	8	0,127	0,094	0,220	0,482	0,835
Nagyméretű gyümölcsök	Szőlő	494	0,295	0,273	0,320	0,792	0,860
	Mangó	32	0,202	0,161	0,270	0,542	0,723
	Ananász	21	0,347	0,268	0,494	0,932	1,325
	Papaja	13	0,464	0,349	0,721	1,246	1,934
Hüvelyes zöldségek	Bab	72	0,275	0,231	0,335	1,042	1,271
	Babnövény	40	0,422	0,341	0,548	1,601	2,078
	Borsó (szukkulens magvak)	36	0,315	0,253	0,414	1,195	1,572
	Borsó (ehető, fejtett)	18	0,406	0,310	0,592	1,539	2,246
	Komló (friss)	17	0,290	0,221	0,427	1,100	1,621
	Limabab	15	0,384	0,291	0,580	1,458	2,200
Közepes méretű zöldségek	Szójabab	13	0,269	0,202	0,417	1,021	1,584
	Paradicsom	624	0,356	0,332	0,384	1,352	1,457
	Paprika	503	0,364	0,336	0,395	1,381	1,498
	Zöldhagyma	29	0,351	0,278	0,476	1,334	1,805
Káposztafélék	Hagyma (gumó)	44	0,439	0,358	0,563	1,665	2,137
	Fejes káposzta	398	0,353	0,323	0,386	0,947	1,037
	Brokkoli	205	0,267	0,239	0,302	0,717	0,811
	Karfiol	73	0,306	0,258	0,372	0,820	0,999
Tökfélék	Kelbimbó	22	0,336	0,261	0,474	0,902	1,273
	Uborka	111	0,333	0,288	0,391	0,893	1,050
	Tök	77	0,422	0,357	0,512	1,134	1,374
	Görögdinnye	74	0,349	0,294	0,424	0,936	1,138
	Sárgadinnye	64	0,386	0,323	0,476	1,035	1,277
Leveles zöldségek	Padlizsán	11	0,155	0,116	0,249	0,416	0,668
	Fejes saláta	769	0,314	0,294	0,336	1,193	1,276
	Mustár zöld	345	0,159	0,145	0,175	0,602	0,663
	Spenót	304	0,272	0,247	0,301	1,031	1,143

Terménycsoport	Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
	Cukorrépa (levél)	261	0,290	0,262	0,324	1,099	1,228
	Retek (levél)	61	0,251	0,209	0,311	0,952	1,179
	Tea, friss	52	0,727	0,599	0,915	2,758	3,474
	Mentalevél (feldolgozásra szánt)	18	0,192	0,147	0,281	0,730	1,066
	Endívia	16	0,090	0,068	0,134	0,342	0,510
	Repce	16	0,212	0,161	0,316	0,806	1,201
	Bazsalikom	12	0,073	0,055	0,115	0,277	0,438
	Cékla (levél)	8	0,116	0,086	0,200	0,438	0,759
Gyökér- és gumós zöldségek	Burgonya	104	0,188	0,162	0,223	0,715	0,845
	Cukorrépa	51	0,404	0,333	0,510	1,535	1,937
	Sárgarépa	39	0,430	0,348	0,560	1,633	2,126
	Retek	28	0,283	0,223	0,385	1,074	1,461
	Karalábé	9	0,203	0,151	0,342	0,771	1,298
	Cékla (gyökér)	8	0,257	0,190	0,445	0,975	1,688
Száras zöldségek	Zeller	267	0,203	0,184	0,227	0,772	0,861
	Articsóka	8	0,070	0,051	0,120	0,264	0,457
Száras hüvelyesek	Bab (száras)	137	0,483	0,423	0,560	1,834	2,127
	Szójabab (száras)	128	0,366	0,319	0,426	1,388	1,617
	Borsó (száras)	68	0,283	0,238	0,347	1,075	1,318
	Limabab (száras)	13	0,368	0,276	0,571	1,396	2,166
Gabonafélék magja	Búzaszem	86	0,295	0,251	0,354	1,118	1,342
	Rizsszem	64	0,136	0,114	0,168	0,517	0,637
	Árpszem	63	0,201	0,168	0,248	0,763	0,942
	Hántolatlan rizs	62	0,183	0,152	0,226	0,693	0,857
	Ciromag	27	0,169	0,133	0,231	0,641	0,876
Fűfélék cukor- vagy szirupgyártáshoz	Cukornád	15	0,688	0,521	1,038	2,610	3,939
Diófélék	Mandula	60	0,166	0,138	0,206	0,629	0,781
	Pekán	39	0,219	0,177	0,286	0,832	1,083
Olajos magvak	Gyapotmag	130	0,347	0,302	0,403	1,316	1,531
	Földimogyoró	52	0,175	0,144	0,220	0,663	0,836
	Repce (mag)	23	0,224	0,175	0,314	0,851	1,192
	Gyapot (hántolatlan magok)	21	0,560	0,433	0,797	2,127	3,024
	Napraforgómag	21	0,348	0,269	0,495	1,322	1,879
Magvak italokhoz, édességhez	Kávébab (száras)	18	0,574	0,439	0,838	2,178	3,178
Takarmányok							
Hüvelyes takarmányok	Szója	184	0,207	0,184	0,236	0,787	0,896
	Lucerna	48	0,487	0,399	0,619	1,847	2,347
	Bab	31	0,125	0,100	0,168	0,476	0,639
	Földimogyoró	13	0,261	0,197	0,406	0,992	1,540
Hüvelyes takarmányok szalmája, szénája	Szója (széna)	199	0,237	0,211	0,268	0,898	1,017
	Földimogyoró (széna)	133	0,385	0,336	0,447	1,462	1,698
	Árpa (szalma)	85	0,230	0,196	0,277	0,874	1,051
	Lucerna (széna)	64	0,363	0,304	0,448	1,378	1,700
	Borsó (széna)	28	0,229	0,180	0,311	0,868	1,180

Terménycsoport	Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
	Bab (széna)	14	0,369	0,279	0,565	1,402	2,144
Takarmánygabona	Búza (szalma)	353	0,239	0,218	0,263	0,907	0,998
	Kukorica (takarmány)	247	0,347	0,312	0,388	1,316	1,473
	Búza (széna)	191	0,231	0,206	0,263	0,878	0,997
	Kukorica (szalma)	110	0,360	0,311	0,424	1,367	1,610
	Árpa (takarmány)	93	0,291	0,249	0,347	1,102	1,315
	Cirok (takarmány)	72	0,334	0,281	0,407	1,267	1,546
	Rizs (szalma)	66	0,369	0,309	0,453	1,399	1,720
	Rizs (hajtás)	16	0,101	0,076	0,150	0,382	0,569
	Rozs (szalma)	12	0,351	0,263	0,554	1,333	2,103
	Zab (levél)	9	0,155	0,115	0,261	0,588	0,989
Füves takarmány (széna)	Csillagpázsit	8	0,155	0,115	0,268	0,588	1,018
Füves takarmány (szalma)	Csillagpázsit	8	0,155	0,115	0,268	0,588	1,018
Szárított fűszernövények	Komló (szárított)	87	0,234	0,199	0,281	0,887	1,065
	Bazsalikom (szárított)	9	0,155	0,115	0,261	0,588	0,989
Feldolgozási melléktermékek	Mandulaburok	238	0,247	0,222	0,277	0,936	1,050
	Földimogyoróhéj	89	0,147	0,125	0,176	0,557	0,667
	Gyapot melléktermék	58	0,239	0,199	0,298	0,908	1,131

¹ Összetett mintákra számított LCL és UCL értékek

16.b táblázat. Termények mintavételi bizonytalansága ABC sorrendben.

Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
Élelmiszerek						
Áfonya	74	0,190	0,161	0,232	0,723	0,879
Alma	636	0,221	0,206	0,238	0,838	0,902
Ananász	21	0,347	0,268	0,494	0,932	1,325
Árpszem	63	0,201	0,168	0,248	0,763	0,942
Articsóka	8	0,070	0,051	0,120	0,264	0,457
Avokádó	10	0,520	0,387	0,854	1,973	3,239
Bab	72	0,275	0,231	0,335	1,042	1,271
Bab (száraz)	137	0,483	0,423	0,560	1,834	2,127
Babnövény	40	0,422	0,341	0,548	1,601	2,078
Banán	47	0,278	0,228	0,354	1,055	1,344
Bazsalikom	12	0,073	0,055	0,115	0,277	0,438
Borsó (ehető, fejtett)	18	0,406	0,310	0,592	1,539	2,246
Borsó (száraz)	68	0,283	0,238	0,347	1,075	1,318
Borsó (szukkulens magvak)	36	0,315	0,253	0,414	1,195	1,572
Brokkoli	205	0,267	0,239	0,302	0,717	0,811
Burgonya	104	0,188	0,162	0,223	0,715	0,845
Búzaszem	86	0,295	0,251	0,354	1,118	1,342
Cékla (gyökér)	8	0,257	0,190	0,445	0,975	1,688
Cékla (levél)	8	0,116	0,086	0,200	0,438	0,759
Ciromag	27	0,169	0,133	0,231	0,641	0,876
Citrom	195	0,254	0,227	0,289	0,965	1,095

Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
Cukornád	15	0,688	0,521	1,038	2,610	3,939
Cukorrépa	51	0,404	0,333	0,510	1,535	1,937
Cukorrépa (levél)	261	0,290	0,262	0,324	1,099	1,228
Cseresznye	189	0,233	0,207	0,265	0,886	1,006
Görögdinnye	74	0,349	0,294	0,424	0,936	1,138
Endívia	16	0,090	0,068	0,134	0,342	0,510
Fejes saláta	769	0,314	0,294	0,336	1,193	1,276
Földieper	215	0,334	0,298	0,376	1,266	1,427
Földimogyoró	52	0,175	0,144	0,220	0,663	0,836
Grapefruit	99	0,313	0,269	0,372	1,188	1,411
Gyapot (hántolatlan magok)	21	0,560	0,433	0,797	2,127	3,024
Gyapotmag	130	0,347	0,302	0,403	1,316	1,531
Hagyma (gumó)	44	0,439	0,358	0,563	1,665	2,137
Hántolatlan rizs	62	0,183	0,152	0,226	0,693	0,857
Japán őszibarack	8	0,127	0,094	0,220	0,482	0,835
Káposzta (fejes)	398	0,353	0,323	0,386	0,947	1,037
Karalábé	9	0,203	0,151	0,342	0,771	1,298
Karfiol	73	0,306	0,258	0,372	0,820	0,999
Kávébab (száraz)	18	0,574	0,439	0,838	2,178	3,178
Kelbimbó	22	0,336	0,261	0,474	0,902	1,273
Komló (friss)	17	0,290	0,221	0,427	1,100	1,621
Körte	316	0,224	0,204	0,248	0,850	0,941
Limabab	15	0,384	0,291	0,580	1,458	2,200
Limabab (száraz)	13	0,368	0,276	0,571	1,396	2,166
Málna	22	0,203	0,157	0,286	0,770	1,086
Mandarin	36	0,388	0,312	0,511	1,474	1,938
Mandula	60	0,166	0,138	0,206	0,629	0,781
Mangó	32	0,202	0,161	0,270	0,542	0,723
Mentalevél (feldolgozásra szánt)	18	0,192	0,147	0,281	0,730	1,066
Mustár zöld	345	0,159	0,145	0,175	0,602	0,663
Napraforgómag	21	0,348	0,269	0,495	1,322	1,879
Narancs	328	0,234	0,213	0,259	0,889	0,982
Nektarin	9	0,170	0,126	0,286	0,646	1,087
Őszibarack	409	0,338	0,310	0,370	1,282	1,403
Padlizsán	11	0,155	0,116	0,249	0,416	0,668
Papaja	13	0,464	0,349	0,721	1,246	1,934
Paprika	503	0,364	0,336	0,395	1,381	1,498
Paradicsom	624	0,356	0,332	0,384	1,352	1,457
Pekán	39	0,219	0,177	0,286	0,832	1,083
Repce	16	0,212	0,161	0,316	0,806	1,201
Repce (mag)	23	0,224	0,175	0,314	0,851	1,192
Retek	28	0,283	0,223	0,385	1,074	1,461
Retek (levél)	61	0,251	0,209	0,311	0,952	1,179
Rizsszem	64	0,136	0,114	0,168	0,517	0,637

Termény	N	CV _{SiKorr}	LCL _{össz} ¹	UCL _{össz} ¹	CV _{Sprim}	UCL _{prim}
Sárgadinnye	64	0,386	0,323	0,476	1,035	1,277
Sárgarépa	39	0,430	0,348	0,560	1,633	2,126
Spenót	304	0,272	0,247	0,301	1,031	1,143
Szeder	15	0,170	0,129	0,257	0,647	0,976
Szilva	344	0,349	0,318	0,384	1,323	1,458
Szójabab	13	0,269	0,202	0,417	1,021	1,584
Szójabab (száraz)	128	0,366	0,319	0,426	1,388	1,617
Szőlő	494	0,295	0,273	0,320	0,792	0,860
Tea, friss	52	0,727	0,599	0,915	2,758	3,474
Tök	77	0,422	0,357	0,512	1,134	1,374
Uborka	111	0,333	0,288	0,391	0,893	1,050
Vörösfonya	55	0,145	0,120	0,181	0,550	0,688
Zeller	267	0,203	0,184	0,227	0,772	0,861
Zöldhagyma	29	0,351	0,278	0,476	1,334	1,805
Takarmányok						
Árpa (szalma)	85	0,230	0,196	0,277	0,874	1,051
Árpa (takarmány)	93	0,291	0,249	0,347	1,102	1,315
Bab	31	0,125	0,100	0,168	0,476	0,639
Bab (széna)	14	0,369	0,279	0,565	1,402	2,144
Bazsalikom (szárított)	9	0,155	0,115	0,261	0,588	0,989
Borsó (széna)	28	0,229	0,180	0,311	0,868	1,180
Búza (szalma)	353	0,239	0,218	0,263	0,907	0,998
Búza (széna)	191	0,231	0,206	0,263	0,878	0,997
Cirok (takarmány)	72	0,334	0,281	0,407	1,267	1,546
Csillagpázsit	8	0,155	0,115	0,268	0,588	1,018
Csillagpázsit	8	0,155	0,115	0,268	0,588	1,018
Földimogyoró	13	0,261	0,197	0,406	0,992	1,540
Földimogyoró (széna)	133	0,385	0,336	0,447	1,462	1,698
Földimogyoróhéj	89	0,147	0,125	0,176	0,557	0,667
Gyapot melléktermék	58	0,239	0,199	0,298	0,908	1,131
Komló (szárított)	87	0,234	0,199	0,281	0,887	1,065
Kukorica (szalma)	110	0,360	0,311	0,424	1,367	1,610
Kukorica (takarmány)	247	0,347	0,312	0,388	1,316	1,473
Lucerna	48	0,487	0,399	0,619	1,847	2,347
Lucerna (széna)	64	0,363	0,304	0,448	1,378	1,700
Mandulaburok	238	0,247	0,222	0,277	0,936	1,050
Rizs (hajtás)	16	0,101	0,076	0,150	0,382	0,569
Rizs (szalma)	66	0,369	0,309	0,453	1,399	1,720
Rozs (szalma)	12	0,351	0,263	0,554	1,333	2,103
Szója	184	0,207	0,184	0,236	0,787	0,896
Szója (széna)	199	0,237	0,211	0,268	0,898	1,017
Zab (levél)	9	0,155	0,115	0,261	0,588	0,989

¹ Összetett mintákra számított LCL és UCL értékek.

A saját kutatási eredmények, valamint az irodalmi adatok alapján (Lyn et al. 2007b) a kevesebb, mint 8 mintapárból (N) számított mintavételi bizonytalanságértékek nem megbízhatóak, ezért a 16. és 17. táblázatban nem tüntettem fel azokat a terményeket, ahol $N < 8$ mintapár állt rendelkezésre. A terménycsoportokra számított súlyozott átlagok számításakor azonban az összes értéket figyelembe vettem. Azon termények, illetve terménycsoportok esetén, ahol $8 \leq N < 20$, az értékek körültekintéssel kezelendők, további rendelkezésre álló információ esetén finomítás szükséges. A kockázatkezelő vagy egyéb felelős személy feladata eldönteni, hogy ezekben az esetekben a terményre, vagy a megbízhatóbbnak tekinthető adott terménycsoportra vonatkozó CV_{Sprim} , vagy UCL_{prim} értékeket választja. Azon termények vagy terménycsoportok esetén, amelyeket nem fednek le a megadott becsült mintavételi bizonytalanságértékek, célszerű minimum 8 tételéből függetlenül 6-6 párhuzamos mintát venni és azok alapján számítani a mintavétel bizonytalanságát, melynek a relatív 95%-os konfidenciaintervalluma 50%-on belül várható (4.1.4 fejezet).

17. táblázat. Terménycsoportok mintavételi bizonytalansága, valamint a konfidenciaintervallumok a két különböző számítási módszerrel.

M ¹	Terménycsoportok	N	CV _s	Chi ² eloszlás alapján			Empirikus módszer			CV _{Sprim}	UCL* _{prim}
				LCL	UCL	CI	LCL	UCL*	CI		
4	Kisméretű gyümölcsök	768	0,33	0,31	0,34	0,03	0,30	0,35	0,04	1,24	1,32
12	Közepes méretű gyümölcsök	2139	0,27	0,26	0,28	0,02	0,25	0,28	0,02	1,01	1,05
4	Nagyméretű gyümölcsök	560	0,30	0,28	0,32	0,03	0,28	0,32	0,05	0,80	0,86
4	Közepes méretű zöldségek	1211	0,36	0,35	0,38	0,03	0,34	0,38	0,04	1,37	1,45
4	Bokron termő gyümölcsök	171	0,18	0,16	0,20	0,04	0,16	0,20	0,05	0,67	0,76
7	Hüvelyes zöldségek	211	0,33	0,31	0,37	0,06	0,30	0,38	0,08	1,27	1,43
4	Káposztafélék	698	0,32	0,31	0,34	0,03	0,30	0,35	0,05	0,87	0,93
5	Tökfélék	337	0,37	0,34	0,40	0,06	0,33	0,40	0,07	0,98	1,08
11	Leveles zöldségek	1872	0,29	0,28	0,31	0,02	0,28	0,31	0,03	1,12	1,17
6	Gyökér- és gumós zöldségek	256	0,30	0,28	0,33	0,06	0,27	0,34	0,07	1,14	1,28
2	Száraz zöldségek	276	0,20	0,18	0,22	0,04	0,18	0,22	0,04	0,76	0,85
4	Száraz hüvelyesek	346	0,40	0,38	0,44	0,06	0,37	0,45	0,08	1,53	1,69
6	Gabonafélék magja	340	0,21	0,20	0,23	0,03	0,19	0,23	0,04	0,81	0,89
1	Fűfélék cukor- vagy szirupgyártáshoz	15	0,71	0,52	1,09	0,57	0,53	1,06	0,53	2,68	4,04
2	Diófélék	101	0,19	0,17	0,23	0,05	0,17	0,23	0,06	0,74	0,87
5	Olajos magvak	247	0,33	0,30	0,36	0,06	0,30	0,37	0,07	1,26	1,41
1	Magvak italokhoz, édességhez	22	0,55	0,42	0,78	0,35	0,43	0,77	0,35	2,08	2,93
4	Hüvelyes takarmányok	288	0,28	0,26	0,31	0,05	0,26	0,31	0,06	1,07	1,19
6	Hüvelyes takarmányok szalmája, szénája	523	0,30	0,27	0,30	0,03	0,26	0,31	0,05	1,14	1,16
10	Takarmánygabona	1176	0,29	0,28	0,30	0,02	0,27	0,32	0,05	1,10	1,20
2	Füves takarmány (széna)	19	0,22	0,17	0,32	0,15	0,17	0,32	0,15	0,84	1,21
1	Füves takarmány (szalma)	18	0,15	0,12	0,23	0,11	0,12	0,23	0,11	0,59	0,86
2	Száritott fűszernövények	99	0,23	0,20	0,26	0,06	0,20	0,27	0,07	0,86	1,02
3	Feldolgozási melléktermékek	391	0,23	0,21	0,24	0,03	0,21	0,25	0,04	0,86	0,94

¹A terménycsoportokba tartozó terménytípusok száma

4.5 Szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának felhasználása határértéknek való megfelelés ellenőrzéséhez

Az MRL-definíció nem foglalkozik a kereskedelmi forgalomba került árukból vett minták ellenőrzése során a mért szermaradékértékek – mintavételi bizonytalanságot is magában foglaló – kombinált bizonytalanságával. A helyes döntést a mérési eredmények bizonytalanságának (CV_L) figyelembevételével kell meghozni. A piacra kerülés előtti ellenőrzések előtt azonban a mintavétel bizonytalanságát is tartalmazó CV_R -t kell figyelembe venni.

Éppen ezért az élelmiszerekben előforduló növényvédőszer-maradékok határértéknek való megfelelés ellenőrzése során két teljesen különböző szituációról beszélhetünk. Különbözőképpen kell értékelnünk a piacra kerülést követő hatósági ellenőrzést és a piacra kerülés előtti önellenőrzést, amit a termelő végez.

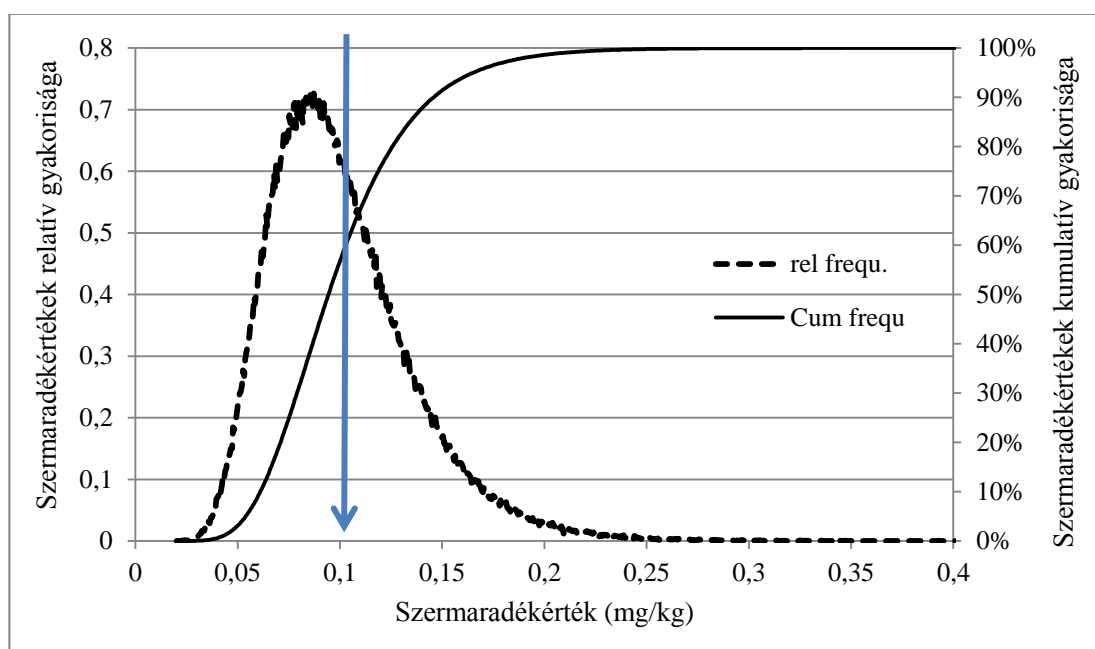
4.5.1 Hatósági ellenőrzés piacra kerülés után

A 178/2002 EK-rendelet (EPT 2002) a forgalmazót teszi felelőssé azért, hogy a forgalomba hozott termékek megfeleljenek a vonatkozó minőségi és egyéb élelmiszerbiztonsági előírásoknak. A vonatkozó szermaradékhatárérték-előírások a szabvány szerint (CAC 1999; EB 2002) vett összetett minta átlagos szermaradék-tartalmára vonatkoznak, ami azt jelenti, hogy például egy tételből véletlen mintavétellel vett minden 10 db alma vagy 1 kg paradicsom átlagos szermaradék-tartalma nem haladhatja meg a határértéket. A hatósági ellenőrzés során a mintában mért szermaradékértéket nem közvetlenül a határértékhez hasonlítják. A szabályozó hatóságok általában a JCGM-útmutatót követik és abban az esetben utasítanak vissza egy tételt, ha a tételből vett laboratóriumi minta szermaradék-tartalma minden kétséget kizáróan meghaladja a maximálisan megengedett szintet a kiterjesztett mérési bizonytalanságot is figyelembe véve.

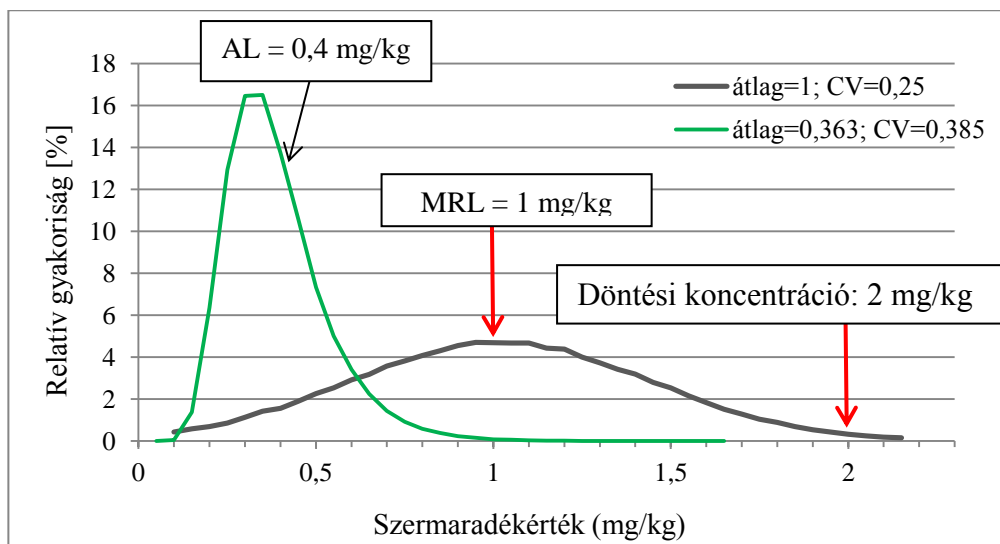
Az Európai Unióban a növényvédőszer-maradékok átlagos mérési bizonytalanságát 25%-ban határozták meg. Ennek kétszeresét, az ún. „kiterjesztett mérési bizonytalanságot” vonják le a mért szermaradékértékből és az így kapott értéket hasonlítják az MRL-hez a mintázott tételre vonatkozó döntés meghozatalakor (SANTE 2015), ami azt jelenti, hogy a mért szermaradékértéknek az MRL kétszeresét kell meghaladnia ahhoz, hogy visszautasításra kerüljön az adott tétel. Ezt a döntési szabályt alkalmazva az esetek legfeljebb 2,5%-ában kerül a tétel hibásan visszautasításra.

4.5.2 Piacra kerülés előtti önellenőrzés

Piacra kerülés előtti ellenőrzés során azt kell igazolni, hogy a tételből a hivatalos mintavételi előírásnak megfelelően vett bármely összetett minta szermaradék-tartalma megfelel a vonatkozó MRL-előírásnak. Ezért a tétel megfelelőségének ellenőrzésekor a mért értékek kombinált bizonytalanságát (CV_R) kell figyelembe venni, beleértve a mintavétel bizonytalanságát is. Ennek megfelelően nem szabad a mért értéket közvetlenül az MRL-hez hasonlítani. Amennyiben a tétel átlagos szermaradék-koncentrációja 0,1 mg/kg, és a határérték is éppen 0,1 mg/kg, de a tételből vett minta szermaradék-tartalma $< 0,1$ mg/kg, a tétel „megfelelt”. Azonban, ahogy azt a 21. ábra szemlélteti, az esetek közel 45%-ában rossz döntést hozunk a tétel elfogadásával. Következésképpen egy határértéknél alacsonyabb értékhez, az ún. cselekvési küszöbértékhez (action limit, AL) kell hasonlítanunk a minta szermaradékértékét. Ezt a szintet nem haladhatja meg a mért szermaradék-koncentráció a kombinált bizonytalanságot is figyelembe véve termelői önellenőrzés során. A cselekvési küszöbérték, az MRL és a döntési koncentráció egymáshoz való viszonyát a 22. ábra szemlélteti (Farkas et al. 2015b).



21. ábra. Szermaradékok eloszlása 10 gyümölcsöt tartalmazó, összetett almamintákban. A tétel átlagos szermaradék-tartalma 0,1 mg/kg; $CV_R=0,35$; MRL=0,1 mg/kg.



22. ábra. A szermaradékok eloszlása 10 elemű összetett mintában a termék forgalmazása előtti és a piaci hatósági ellenőrzés során.

4.5.3 Cselekvési küszöbérték kiszámítása piacra kerülés előtti önellenőrzés céljából

A cselekvési küszöbérték a mért szermaradékérték kombinált bizonytalanságát (CV_R) (5. egyenlet) és a célzott megfelelési szintet figyelembe véve számítható ki.

A cselekvési küszöbérték és az MRL viszonya a következő egyenletekkel fejezhető ki:

$$AL + k \times CV_R \times AL = MRL \quad (26)$$

$$AL = \frac{MRL}{1 + kCV_R} \quad (27)$$

A közelítő számítás a mért szermaradék kombinált bizonytalanságát tekinti az egyedüli ingadozásforrásnak. A CV_R a mintavétel és a vizsgálati lépések bizonytalanságából számítható, a mért szermaradékértékből és a CV_R értékből a szórás meghatározható.

A k értéke a megállapodás szerinti elfogadható nemmegfelelési aránytól (β_v), vagy a tétel megfelelési arányától (β_t) függ a vonatkozó szabályozásban meghatározott minimális mintamérethez viszonyítva. A CV_R érték normális eloszlása esetén – mely ≥ 25 elemszámú gyümölcs- és zöldségmintáknál feltételezhető –, k egyenlő a vonatkozó sztenderd normál változó, a Z értékével. Normális eloszlás feltételezhető továbbá folyadékok, valamint feldolgozott termékek (pl. paradicsompüré) esetén. Megjegyzendő azonban, hogy egyéb esetekben a növényvédőszer-maradékok relatív gyakorisági eloszlása legjobban lognormális eloszlással jellemezhető.

4.5.3.1 Cselekvési küszöbérték kiszámítása adott megfelelési valószínűséghez

Amennyiben x_i eloszlása leírható a lognormális funkcióval, a transzformált változó $y_i = \ln(x_i)$ normális eloszlású. Ha x_i eloszlás átlagértéke m , szórása s , akkor a transzformált változóhoz, y_i -hez M átlag és S szórás tartozik. M és S a következő egyenletekkel számítható ki m -ből és s -ből:

$$M = \ln\left(\frac{m^2}{\sqrt{(s^2 + m^2)}}\right) \quad (28)$$

$$S^2 = \ln\left(\frac{s^2}{m^2} + 1\right) \quad (29)$$

Mivel y_i normális eloszlású, P_i valószínűség (0 és 1 között) M átlagú és S szórású eloszlásban előforduló bármely y_i érték esetén kiszámítható a normális eloszlás táblázatokból a sztenderd egyenlet segítségével:

$$Z = \frac{(y_i - M)}{S} \quad (30)$$

$$y_i = M + Z \times S \quad (31)$$

A mintavételi tartományban m értéke az MRL, x_i pedig a cselekvési küszöbérték (AL). Jellemzően $x_i \leq m$ ($AL \leq MRL$), ezért Z nulla és egy negatív érték közé fog esni, általában 0,0 és -3,5 közé, a meghatározott elfogadási valószínűség (β_i) alapján. Amint m -et és s -t átalakítottuk M -mé és S -sé, és megadtuk az elfogadási valószínűséget (ami Z -t meghatározza), y_i kiszámítható a 31. egyenlet alapján. Ezután x_i kiszámítható y_i visszaalakításával (back transformation):

$$x_i = \exp(y_i) \quad (32)$$

ahol x_i a cselekvési küszöbérték a lineáris skálán.

4.6 Mintavételi tervek optimalizálása

4.6.1 A laboratóriumi fázis bizonytalanságának optimalizálása növényvédőszer-maradékok meghatározása során

A laboratóriumoknak a vizsgálati folyamat egyes lépéseinél olyan módszereket érdemes alkalmazni, amellyel biztosítják, hogy a mért szermaradékértékek véletlen és szisztematikus hibája a lehető legkisebb legyen, illetve a vizsgálat céljának megfeleljen. A mintavétel, a homogenizálás és az analízis bizonytalanságának hatását a mért szermaradékérték kombinált bizonytalanságára a 18. táblázat szemlélteti.

Ahogy az a táblázatból látható, laboratóriumi párhuzamos vizsgálatoknak csak akkor van értelme, ha az ismételt művelet bizonytalansága lényegesen magasabb, mint a többi komponensé (1-8. sor). A homogenizált mintából kivett tesztadagok párhuzamos extrakciója általában nem csökkenti számottevően az eredmény bizonytalanságát, kivéve, amikor a tesztadag tömege 2-5 g, szemben a szokásos 15-20 grammal (Lehotay et al. 2005). Az is látható továbbá, hogy az eredmény általában sokkal megbízhatóbb, ha a laboratóriumi párhuzamos vizsgálat helyett nem egy, hanem legalább két egymástól függetlenül vett véletlen mintát egy-egy ismétlésben analizálunk. Ez az eljárás akkor javasolható, ha a második minta vétele nem növeli jelentősen a vizsgálat teljes költségét (8-13. sor és 17-21. sor). Jól homogenizálható vizsgálandó anyagok – pl. folyadékok (gyümölcsle, tej) – esetén, ahol a mintavétel bizonytalanságával nem kell számolni, a párhuzamosan vizsgált tesztadagok számának növelésével érhetünk el csökkenést a kombinált bizonytalanság értékében (14-16. sor).

18. táblázat. A kombinált mérési bizonytalanság alakulása az egyes műveletek bizonytalanságának és az ismétlések számának függvényében.

	CV _s	p	CV _{sp}	Repl ¹	CV _A	Repl ²	CV _L	CV _R ³
1	0,31	1	0,18	1	0,1	1	0,206	0,372
2	0,31	1	0,18	2	0,1	1	0,162	0,350
3	0,31	1	0,18	2	0,1	2	0,146	0,342
4	0,31	1	0,7	1	0,1	1	0,707	0,772
5	0,31	1	0,7	2	0,1	1	0,505	0,593
6	0,31	1	0,7	4	0,1	1	0,364	0,478
7	0,31	1	0,08	1	0,1	1	0,128	0,335
8	0,31	1	0,08	2	0,1	1	0,115	0,331
9	0,31	2	0,08	1	0,1	1	0,128	0,254
10	0,75	1	0,18	1	0,1	1	0,206	0,778
11	0,75	2	0,18	1	0,1	1	0,206	0,569
12	0,75	2	0,18	2	0,1	1	0,162	0,554
13	0,75	2	0,18	2	0,1	2	0,146	0,550
14	0	1	0,18	5	0,1	1	0,128	0,128
15	0	2	0,18	1	0,1	1	0,206	0,206
16	0	1	0,18	1	0,1	1	0,206	0,206
17	0,31	2	0,15	1	0,1	1	0,180	0,284
18	0,36	1	0,15	1	0,1	1	0,180	0,403
19	0,36	2	0,15	1	0,1	1	0,180	0,312
20	0,36	2	0,15	1	0,1	2	0,166	0,304
21	0,36	2	0,15	2	0,1	1	0,146	0,293

¹ egy mintából kivett "a" tesztadag extrakciója

² egy tesztadag extraktjában lévő szermaradék ismételt analízise

³ "p" minta "a" hányada extraktjának b-szer ismételt vizsgálatából kapott p×a×b eredmény átlagának bizonytalansága

4.6.2 A mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának minimalizálása

A mért szermaradékérték kombinált bizonytalansága az 5. és 6. egyenlet segítségével könnyen kiszámítható a mintavételi bizonytalanságértékekre meghatározott legjobb becslések (16. és 17. táblázat), valamint a módszervalidálásból származó, szermaradék-meghatározás egyes lépéseire vonatkozó reprodukálhatósági CV értékek felhasználásával. Az elemzést végző személy a különböző típusú CV értékek alapján előzetesen tesztelheti a különböző kombinációkat, melyekkel csökkenthető a kombinált bizonytalanság, és kiválaszthatja azokat, amelyek leginkább megfelelnek az analízis céljának. Első lépésként a mért érték variabilitásához legnagyobb mértékben hozzájáruló tényező bizonytalanságát kell csökkenteni, amennyiben lehetséges. Másrésztől javulás gyakorlatilag nem érhető el, amennyiben olyan tényezőt próbálunk módosítani, ami a variabilitáshoz legnagyobb mértékben hozzájáruló tényezőnél 30%-kal kisebb mértékben járul hozzá a teljes variabilitáshoz. A 19. táblázat példákkal illusztrálja az alapelvet.

19. táblázat. Példák az analitikai művelet egyes lépéseinek hozzájárulásához a mért szermaradékérték kombinált bizonytalanságához.

CV _{Sprim}	n	No ¹	CV _{Sp}	m _{TP} ²	No ³	CV _A	CV _L	CV _R	Százalékos hozzájárulás a teljes varianciához			
									V _s	V _{Sp}	V _A	V _L
1,43	10	1	0,1	15	1	0,12	0,16	0,48	89%	4%	6%	11%
1,43	10	1	1,5	1	1	0,12	1,50	1,57	8%	91%	1%	92%
1,43	10	2	1,5	1	1	0,12	1,06	0,88	15%	84%	1%	85%
1,43	10	3	1,5	1	1	0,12	0,87	0,68	21%	77%	1%	79%
1,43	10	3	1,5	1	2	0,12	0,87	0,67	21%	78%	1%	79%
1,43	25	3	1,5	1	1	0,06	0,87	0,58	10%	90%	0%	90%
1,43	25	3	0,3	5	1	0,06	0,18	0,30	71%	26%	3%	29%
0,81	10	1	0,1	15	1	0,12	0,16	0,30	73%	11%	16%	27%
0,81	10	1	0,3	5	1	0,12	0,32	0,41	39%	53%	8%	61%
0,81	10	2	0,3	5	1	0,12	0,23	0,30	52%	36%	12%	48%
0,81	10	2	0,3	5	2	0,12	0,22	0,30	56%	38%	6%	44%

¹ A homogenizált laboratóriumi mintákból extrakció céljából kivett tesztadagok száma

² Tesztadagok tömege (g)

³ Egy extraktból végzett ismételt vizsgálatok száma

Ha a laboratóriumnak az a feladata, hogy a forgalmazott terméket megvizsgálja MRL-megfelelőség szempontjából, akkor csupán a CV_L értéket kell figyelembe venni. Megjegyzendő, hogy az Európai Bizottság által meghatározott 25%-os CV_L érték (EB 2002) könnyen elérhető visszanyeréses vizsgálatok során meghatározott < 20%-os CV_A értékkel, amennyiben < 10% CV_{Sp} érték fenntartása biztosított. Hangsúlyozandó, hogy amennyiben ugyanolyan mintafeldolgozást (homogenizálást)

alkalmazva a 15 g tesztadag helyett 1 g kerül extrahálásra – mely a gyakorlatban egyre inkább jellemző –, a CV_L érték akár 40% is lehet (13. egyenlet). Megjegyzendő továbbá, hogy a releváns minimális mintaméretre és tömegre vonatkozó követelményeket a piaci ellenőrzés során be kell tartani, igazolt jogi lépések kisebb minták ellenőrzésével nem tehetők.

Piacra kerülés előtti ellenőrzéskor a mintavétel bizonytalanságát minden esetben figyelembe kell venni. A mintavétel bizonytalansága csökkenthető a mintaméret növelésével, ha biztosított, hogy a mintafeldolgozásához használt felszerelés kellőképpen alkalmas nagy mennyiségű mintaanyag hatékony darabolására, homogenizálására. Alternatív lehetőség egy mintaméret-csökkentési lépés, amellyel olyan tömegű mintát kapunk, ami később feldolgozható a meghatározási folyamat során, a bizonytalansága pedig a CV_L részeként meghatározható. Utóbbi lehetőségre nem látható példa a 19. táblázatban.

4.6.3 Cselekvési küszöbérték és valószínűségi görbék alkalmazása

A 16. és 17. táblázatban ajánlott mintavételi bizonytalanságértékekből (CV_{Sprim} vagy UCL_{prim}), valamint a szermaradék-analízis laboratóriumi fázisának tényleges bizonytalanságából (CV_L) számított mért szermaradékértékekre jellemző kombinált bizonytalanságértékekből (CV_R) a cselekvési küszöbérték (AL) és a valószínűségi görbék (operational characteristic curve, OC-görbe) a 26. és 27. egyenlet alapján kiszámíthatók.

A növényvédőszer-maradékok piacra kerülés előtti ellenőrzését megkönnyítendő, a Whitaker és munkatársai által kifejlesztett eljárást (Whitaker et al. 2008; FAO 2013) továbbfejlesztve, a növényvédőszer-maradékok eloszlását lognormális eloszlásnak feltételezve kidolgoztam egy MS Excel-alapú sablont, melynek input paramétereit a 20. táblázat, a feltüntetett paramétereknek megfelelő outputot a 23. ábra mutatja. Az input paraméterek és a rajzolt diagram angol nyelven szerepelnek, hogy a sablont a nemzetközi továbbképzéseken is használhassuk (20. és 21. táblázat, 23. és 24. ábra). A 20. táblázat az MS Excel-sablon munkalapján látható felületet ábrázolja. A kékeszöld cellákba írhatja be a felhasználó a kívánt paramétereket:

- a párhuzamosan vizsgált laboratóriumi minták számát (Number of Laboratory Samples),
- az összetett mintát alkotó elemi minták számát (Number of primary samples),
- a laboratóriumon belüli reprodukálhatósági körülményekre jellemző bizonytalanság értékét (CV_L),

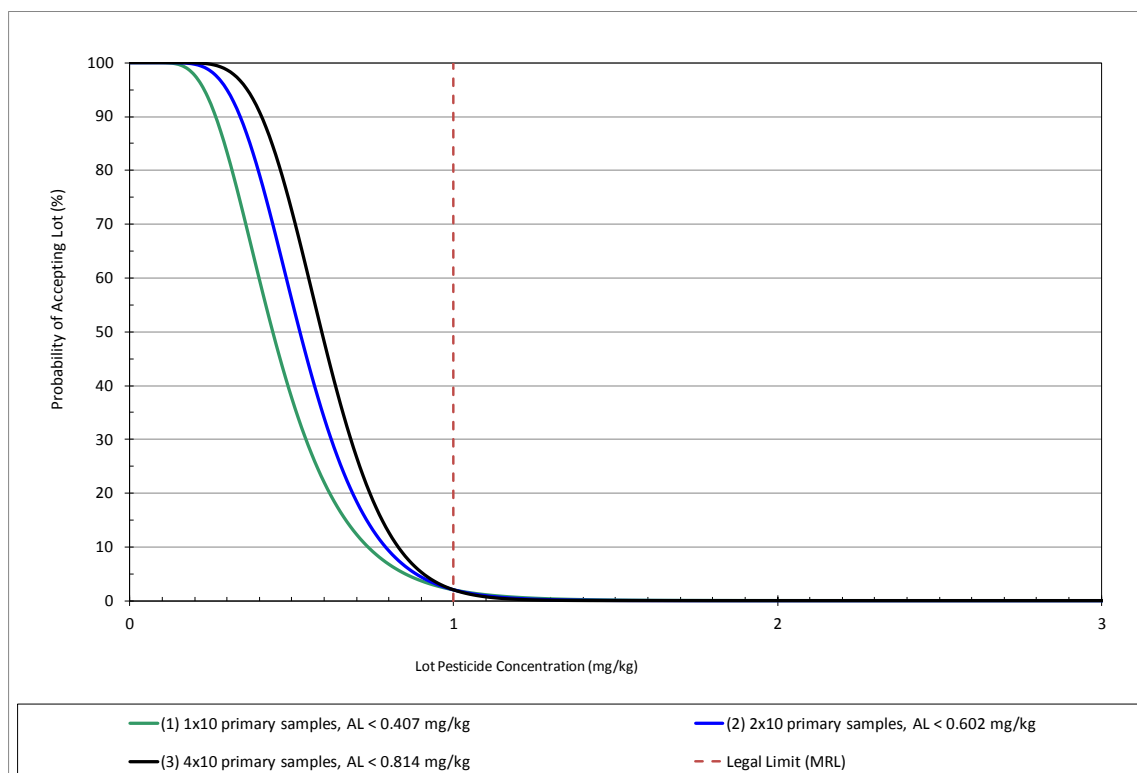
- a párhuzamosan vizsgált analitikai minták számát (Number of test portion analysed),
- a forgalmazó által megcélzott elfogadható nemmegfeleléségi szintet ($\beta_v = 0,02 = 1 - \beta_p$).

A sablon beépített egyenletek segítségével kiszámítja a cselekvési küszöbértéket, melyet a mért szermaradékértéknek nem szabad túllépnie a kívánt megfeleléségi szint eléréséhez. Ismételt minták esetén minden egyes minta szermaradékértéke a cselekvési küszöbérték alatt kell, hogy maradjon. A 20. táblázatban láthatjuk, hogy az input paramétereknek megfelelő vizsgálati körülmények között a 98%-os megfeleléségi eléréséhez egy, kettő és négy párhuzamos véletlen minta vizsgálatkor a mért értékek egyike sem haladhatja meg a 0,41; 0,6 és 0,81 mg/kg értéket.

20. táblázat. Az MS Excel-sablon input paraméterei. Az adott körülmények között 1, 2 és 4 párhuzamos minta egyike sem tartalmazhat rendre 0,41, 0,60, vagy 0,81 mg/kg feletti szermaradékértéket.

	Curve #1	Curve #2	Curve #3
Number of Laboratory Samples	1	2	4
Number of primary samples	10	10	10
CV _L	0.16	0.16	0.16
CV _{SAM}	0.383	0.383	0.383
Number of test portion analysed	1	1	1
Accept Limit<= (mg/kg) Forced			
Accept Limit<= (mg/kg) Calc.	0.4073	0.6019	0.8143
Accept Limit<= (mg/kg) Implemented	0.4073	0.6019	0.8143
β_v at MRL Calc.	0.020	0.020	0.020
Targeted β_v at MRL	0.020	0.020	0.020

MRL =	1	Medium sized vegetable	CV ₁ = 1.211
X max =	3		



23. ábra. A 20. táblázat input paramétereirehez az MS Excel-sablon által rajzolt valószínűségi görbék.

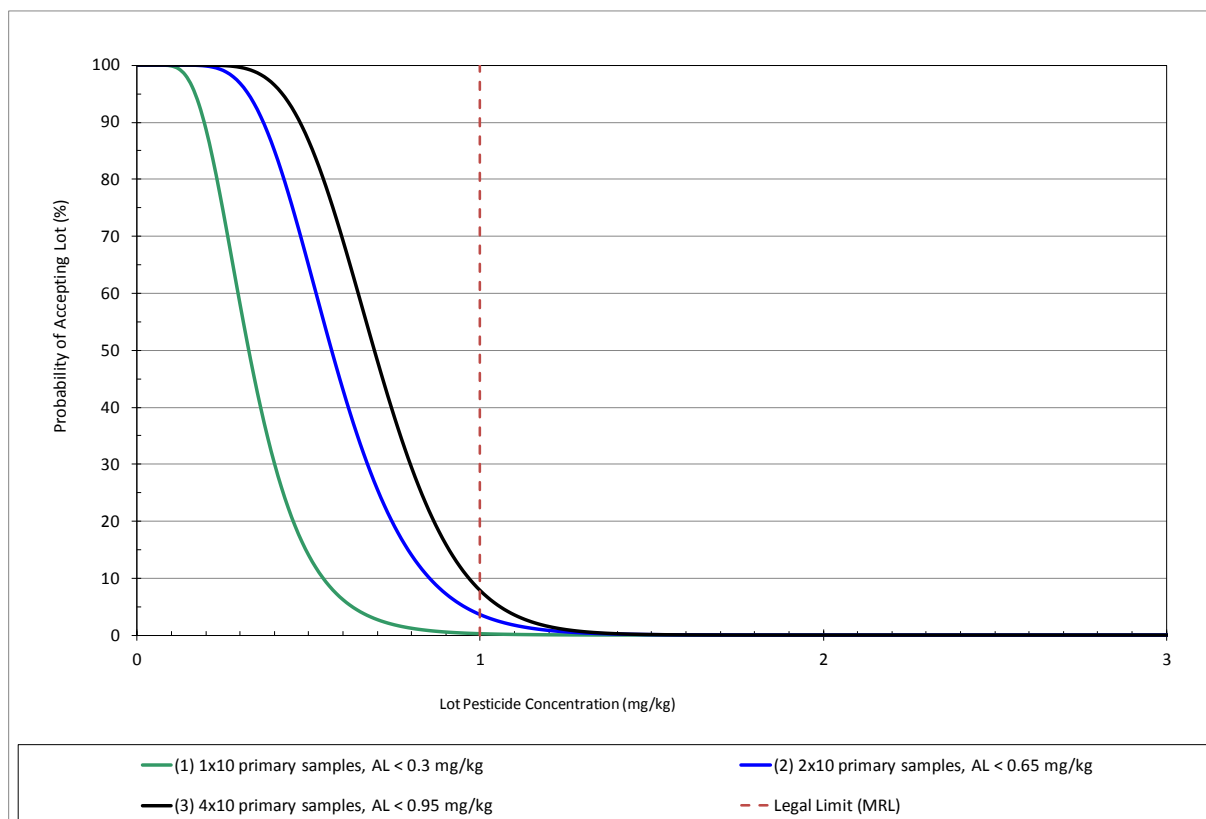
Az MS Excel-sablon segítségével kiszámíthatjuk azt is, mennyi a valószínűsége a mintázott tétel megfelelőségének adott szermaradéértékek esetén. Tétélezzük fel, hogy a határérték 1 mg/kg és három különböző tételből vett mintákban a következő szermaradéértékeket mérjük:

Téte 1	Párhuzamos minták száma	Mért szermaradéértékek			
1	1	0,3			
2	2	0,65	0,3		
3	4	0,95	0,65	0,45	0,3

A „Forced” (előre meghatározott) Accept limit sorba a párhuzamos mintákban maximálisan mért szermaradéértékeket írjuk be. Ahogy a 21. táblázatban látható, a számított valószínűség (Accept Probability at MRL Calc.) sorban, az 1. tétel 99,8%-os valószínűséggel meg fog felelni a határérték-előírásnak ($\beta_v = 0,002 = 1 - 0,998$), a 2. és 3. tételek megfelelőségi valószínűsége pedig 96,4% és 92,2%. A termelő felelőssége (kockázata), hogy az előbbi megfelelőségi szintnek megfelelő tételeket forgalomba hozza, vagy sem. A 21. táblázat input paramétereire is tartozó valószínűségi görbék a 24. ábrán láthatók.

21. táblázat. Adott input paraméterek alapján a mért szermaradék-koncentrációkat (Accept Limit \leq (mg/kg) Forced sorban) tartalmazó tételek várható megfeleléségi valószínűsége (Accept Probability at MRL Calc. sorban).

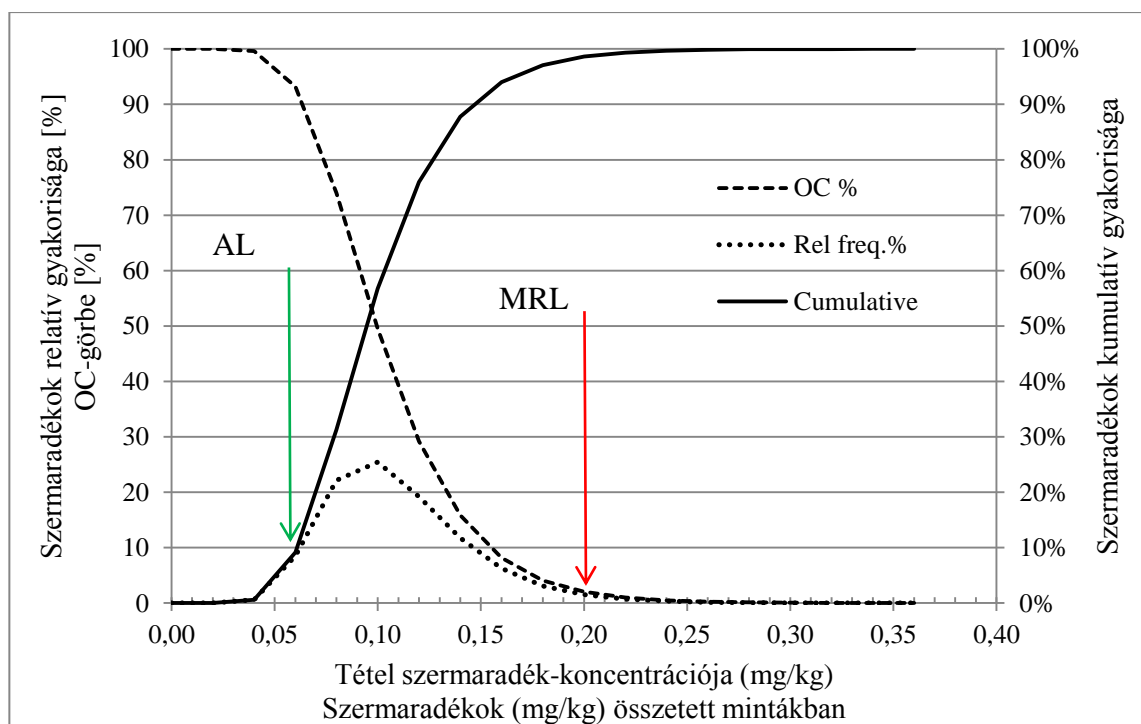
	Curve #1	Curve #2	Curve #3
Number of Laboratory Samples	1	2	4
Number of primary samples	10	10	10
CV _{SPA}	0.16	0.16	0.16
CV _{SAM}	0.383	0.383	0.383
Number of test portion analysed	1	1	1
Accept Limit \leq (mg/kg) Forced	0.300	0.650	0.950
Accept Limit \leq (mg/kg) Calc.			
Accept Limit \leq (mg/kg) Implemented	0.3000	0.6500	0.9500
Accept Probability at MRL Calc.	0.002	0.036	0.078
Accept Probability at MRL Desired	0.020	0.020	0.020



24. ábra. A 21. táblázat input paramétereireihez az MS Excel-sablon által rajzolt valószínűségi görbék.

A 25. ábra a relatív és a kumulatív frekvencia viszonyát mutatja az egy tételből vett mintákban mért szermaradékok esetén, valamint a számított OC-görbét. Látható, hogy az adott példában a minták 98%-a MRL alatti, 2%-a MRL-t meghaladó szermaradéértéket tartalmaz.

Hangsúlyozandó, hogy növényvédő szeres kezelés esetén a termény 100%-os megfelelése nem garantálható. Jelenleg nincs elérhető információ egyetlen ország hivatalosan elfogadható szabálysértési rátájáról sem. A minták számát és méretét, valamint a cselekvési küszöbértéket meghatározó mintavételi tervek készítéséhez szükség lenne a nemzeti szinten felelős hatóságok által meghatározott szabálysértési szintekre. Az EU 7. kutatási keretprogramján belül végrehajtott Baseline projekt 98%-os MRL-megfelelési szintet ajánl 95%-os valószínűség mellett (Farkas et al. 2013) teljesítménybeli kritériumként kémiai szennyezőkre, amennyiben azok nem veszélyeztetik a fogyasztók egészségét. Ez a kritérium kiindulási pontként szolgálhat hivatalos szabálysértési szintek megállapításához.



25. ábra. Egy tételből származó minták szermaradéértékeinek relatív és kumulatív gyakorisága, valamint az OC-görbe, a tétel 98%-os megfeleléséget feltételezve.

4.7 Új tudományos eredmények

1. A rendelkezésemre álló közel 20 ezer véletlen mintavételi eljárással vett elemi, valamint 12 087 független szerkísérletből származó ismételt összetett minták szermaradék-vizsgálati eredményét felhasználva meghatároztam 106 terményre és 24 terménycsoportra jellemző relatív mintavételi bizonytalanságértéket.
2. Elemi mintákban mért szermaradék-koncentrációkkal, véletlen visszatevéses mintavétellel végzett számítógépes modellvizsgálatok alapján meghatároztam a mintavételi bizonytalanság 95%-os relatív konfidenciaintervallumát ($CI_{r0,95}$). Megállapítottam, hogy a számított $CI_{r0,95}$ értékek függenek a vizsgált tételek és a tételekből vett párhuzamos minták számától, ugyanakkor függetlenek az alapsokaságot alkotó elemi minták CV_{R1} (0,11-1,44) értékétől.
3. A különböző alapsokaságból számított jellemző $CI_{r0,95}$ értékek és a párhuzamos minták száma a $2,8277p^{-0,504}$ függvénnyel írható le, mely jelzi, hogy a relatív varianciák gyakorlatilag állandók.
4. Kidolgoztam az önellenőrzés során alkalmazandó cselekvési szint számításának közelítő módszerét, mely egy ingadozásforrást (a szermaradékértékek kombinált bizonytalanságát) és ismert szórást tételez fel. A cselekvési szintet az önellenőrző által megcélzott MRL-megfelelőségi szint figyelembevételével számítja.
5. A cselekvési szint meghatározásának elősegítésére egy MS Excel-alapú számítási módszert dolgoztam ki, mely a vizsgált termény mintavételi bizonytalanságát, az ellenőrzésre vett párhuzamos minták számát és a laboratóriumi minták vizsgálatát befolyásoló tényezőket figyelembe véve automatikusan megadja a cselekvési szintet és megrajzolja a mintavétel valószínűségi görbét.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

5.1 Területi mintákból származó szermaradékértékekkel végzett modellezésekből levonható következtetések

A területi mintákból származó szermaradékértékek meghatározására használt analitikai módszer kellőképpen érzékenynek, valamint reprodukálhatónak bizonyult a kezelt területekről származó elemi mintákban mért szermaradékértékek meghatározására.

Az elemi minták szermaradékértékeinek alapsokaságából számítógépes modellezéssel véletlenszerűen vett összetett minták mintavételi bizonytalansága összehasonlítható értékeket eredményezett, mint a kezelt területekről vett összetett minták alapján számított.

A mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságához legnagyobb mértékben hozzájáruló tényező a gyakorlati körülmények között jellemző területen belüli szermaradék-variabilitás. Az elemi mintákban mért szermaradékok átlagos kombinált bizonytalansága sárgarépminták esetén 0,60, petrezselyemminták esetén 0,68 volt (2. és 3. táblázat). Ezen értékek alátámasztják a talajfelszínnel egy síkban termesztett leveles zöldségekben mért szermaradékértékekre jellemző, korábban végzett becslést (Ambrus 2009).

A mintavétel bizonytalansága egyértelműen függ a minta méretétől (n), és kiszámítható különböző mintaméretekre az elemi minták szermaradék-tartalmának ismeretében a 2. egyenlet segítségével (7. és 8. táblázat). A szermaradékok ellenőrzésére 25-nél több elemi minta vétele közepes és nagyméretű termények esetén nem célszerű, ugyanis $n > 25$ feletti mintaméret esetén a mintavételi bizonytalanság csak kismértékben csökken. Másrészről nagy mennyiségű minta feldolgozása és megfelelő aprítása a laboratóriumban nehézkes, ami megnöveli a mintafeldolgozás és a mért szermaradékérték bizonytalanságát és a szermaradék-meghatározás költségeit.

Az egy alapsokaságból ismételten vett összetett minták átlagos CV_S értéke és az elméleti (2. egyenlet) CV_S érték közötti eltérés (szisztematikus hiba) az ismételt minták számának növekedésével csökken, és 12 ismételt minta felett kevesebb, mint 10% (10. táblázat).

Horváth és munkatársai tanulmánya (2013) alapján a lognormális eloszlás jellemzi legjobban a szermaradékok eloszlását, amely ugyanakkor alábecsülheti a kísérleti körülmények között jellemző szermaradék-variabilitást. A vizsgált tételek számának

hatását tanulmányozva hasonló eredményeket kaptam, a CV_S értékek relatív 95%-os konfidenciaintervalluma szintetikus generált, valamint kísérleti eredményekből származó adatsorokon végzett modellezések során ugyanazt a tendenciát mutatták – a vizsgált tételek számának növekedésével a 95%-os CV_S tartomány csökkent – de a generált lognormális eloszlású adatsorok esetén kisebb értékeket vett fel, mint kísérleti minták esetén. Hangsúlyozandó, hogy a mintavételi bizonytalansáértékek 95%-os relatív konfidenciaintervalluma gyakorlatilag függetlennek bizonyult az alapsokaság variabilitásától (15. ábra), tehát a vizsgált tételek számával és az ismételten vett minták számával kapcsolatban levont következtetések általánosan alkalmazhatók. A CV_S értékek 95%-os relatív konfidenciaintervalluma 8 vizsgált tételig gyors ütemben csökken, 20 tétel fölött azonban a nyereség elhanyagolható. Ez a megállapítás összhangban van az ISO szabvánnyal (ISO 1986), miszerint minimum 20 tétel vizsgálata ajánlott ömlesztett árukra jellemző mintavételi bizonytalanság meghatározására a lehető legtöbb ismételten vett mintával. Az ismételten vett minták számának növekedésével, valamint a vizsgált tételek számának növekedésével egyaránt fordított arányosságban csökken a CV_S értékek 95%-os relatív konfidenciaintervalluma. A relatív konfidenciaintervallum az ismételten vett minták számának, valamint a vizsgált tételszámnak a négyzetgyökével fordítottan arányos (11. 12. és 13. táblázat), utóbbi a relatív varianciák konstans voltát bizonyítja.

Az elemi mintákból álló adatbázisokkal végzett modellvizsgálatok lehetővé tették a szermaradék-vizsgálatok, általánosságban a hasonló eloszlást mutató környezeti szennyezők mintavételi bizonytalanságának jellemzését. Ugyanakkor, eddig nem vizsgált termény-növényvédőszer kombinációk mintavételi bizonytalanságának meghatározására ≥ 8 eltérő körülmények között kezelt területről véletlen mintavételi eljárással függetlenül vett 4 - 6 ismételt összetett minta vizsgálata eredményez a legkisebb ráfordítással kellő információt.

Nincs optimális mintaméret, ismételt mintaszám, illetve vizsgálandó tételszám. Ezek a paraméterek csak a költségek figyelembevételével együttesen határozhatók meg. Ugyanígy nem létezik egységes optimális megoldás mintavételi tervek készítésére sem. Az élelmiszer- és takarmánygyártók, a kereskedők, valamint a kormányhivatalok alkalmazásában lévő kockázatkezelésért felelős személyek feladata megtalálni az egyensúlyt a minőségi, valamint a határértéknek való megfelelés ellenőrzéséhez szükséges mintavételi tervben szereplő mintaszám, a mintavétel és az analízis költsége, valamint az esetlegesen visszautasított vagy nem megfelelő tételek okozta gazdasági károk között.

5.2 Szerkísérletek alapján meghatározott mintavételi bizonytalansáértékek gyakorlati felhasználása

A szerkísérletekből származó szermaradékértékek alapján 106 terményre és 24 terménycsoportra meghatározott mintavételi bizonytalanság- (CV_{Sprim} és UCL_{prim}), valamint a hozzájuk tartozó konfidenciaintervallum-értékeket a 16. és 17. táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő értékek elemi mintákra vonatkoznak. A piacra kerülés előtti önellenőrzéshez a mintavételi bizonytalansáértékek az aktuális mintaméretre (CV_n) vonatkoztatva a $CV_n=CV_1/\sqrt{n}$ egyenlettel kiszámíthatóak. Azon termények mintavételi bizonytalanság értékei nincsenek feltüntetve a táblázatokban, melyek esetén 8-nál kevesebb mintapár (N) állt rendelkezésre, mivel 8-nál kevesebb kísérletből végzett becslések pontatlanok, használatuk nem ajánlott. A 8 és 20 közötti mintapárból becsült mintavételi bizonytalansáértékeket körültekintően kell kezelni. Ezen esetekben további rendelkezésre álló információ esetén pontosítás szükséges. A kockázatkezelő, illetve egyéb felelős személy feladata eldönteni, hogy ilyen esetekben a termény, vagy a megbízhatóbb, neki megfelelő terménycsoport CV_{Sprim} és UCL_{prim} értékét használja az önellenőrzéshez meghatározásra kerülő cselekvési küszöbérték kiszámításához. Azon termények vagy terménycsoportok esetén, amelyeket nem fednek le a megadott becsült mintavételi bizonytalansáértékek, célszerű minimum 8 tételéből függetlenül 6-6 párhuzamos mintát venni és azok alapján számítani a mintavétel bizonytalanságát, melynek a relatív 95%-os konfidenciaintervalluma 50%-on belül várható.

5.3 Javaslatok

A terményeken előforduló növényvédőszer-maradékok értékei a kezelt területekről származó növényekben a szermaradékokra jellemző variabilitás miatt tág határok között változnak. A tételre jellemző várható szermaradék-tartalomra egy minta vizsgálati eredménye csak egy becslést ad. Mivel a növényvédőszermaradék-határértékek a terményekből szabályosan vett összetett minták átlagos szermaradék-tartalmára vonatkoznak, a piacra kerülő termékekből vett minta minden egyes összetett mintának megfelelő tömegű és darabszámú egységének meg kell felelnie a határérték-előírásoknak. A forgalmazó felelőssége, hogy csak az előírásoknak megfelelő terméket hozzon forgalomba.

Az élelmiszerek és takarmányok forgalmazása előtti termékmegfelelőség ellenőrzésekor végzett mérés eredményének értékelésénél a kombinált bizonytalanságot (CV_R) kell figyelembe venni, mely magában foglalja a

laboratóriumi mérés reprodukálhatóságát és a mintavétel bizonytalanságát. A laboratóriumoknak célszerű a vizsgálati folyamat egyes lépéseinél olyan módszert alkalmazni, mely megfelel a vizsgálat céljának és a mért szermaradékértékek véletlen és szisztematikus hibája a lehető legkisebb. Előzetesen tesztelhető a CV értékek különböző kombinációja és ki lehet választani azt a vizsgálati körülményt, amellyel leginkább csökkenthető a kombinált bizonytalanság.

Tekintve, hogy a mintavétel bizonytalansága a mintában lévő elemi minták számától, és a minta tömegétől függ, a termékek ellenőrzése során fokozott figyelmet kell fordítani a hivatalos előírás szerinti mintavételre, azaz a minta minimális elemszáma, illetve tömege megfeleljen a vonatkozó hivatalos eljárásnak. Ennek híján az eredményből nem lehet reális következtetést levonni. A mintavételt jól képzett személynek kell végeznie, aki rendelkezik a szükséges eszközökkel és információval a minta alapján végzett szermaradék-analízis céljaival kapcsolatban.

A forgalmazó felelőssége eldönteni, hogy a terméke minimálisan hány százalékban feleljen meg a jogi, illetve specifikus megrendelői előírásoknak, csökkentve ez által azt a kockázatot, amit a nem megfelelőnek való minősítéssel vállal ellenőrzés esetén. Optimális mintavételi tervet a célzott megfeleléségi százalék, valamint a mintavételi és vizsgálati költségek ismeretében lehet kialakítani. A növényi termények növényvédőszermaradék-tartalmának piacra kerülés előtti ellenőrzésekor javasolom az engedélyezett határértéknél alacsonyabb cselekvési küszöbérték meghatározását, mely figyelembe veszi a mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságát. A kidolgozott MS Excel-sablon segítségével könnyen meghatározható a cselekvési küszöbérték adott megfeleléségi szinten, illetve adott cselekvési küszöbérték és egy mért szermaradék-koncentráció esetén a megfeleléségi szint. A kutatásaim során becsült mintavételi bizonytalanságértékek felhasználásával, a kombinált bizonytalansághoz hozzájáruló egyéb tényezők, valamint a költségek ismeretében a sablon segítségével a mintavételi tervek optimalizálhatók az adott körülménynek, szituációnak megfelelően.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A növényvédő szerek széleskörű felhasználása és a hatóanyagok potenciális toxicitása miatt a forgalomba kerülő termények ellenőrzése különösen indokolt élelmiszerbiztonsági és környezetvédelmi szempontból. A növényvédő szerek eloszlását, valamint a kezelt terményen maradó szermaradékok koncentrációját számos tényező befolyásolhatja, melyek hozzájárulnak a mintázott tételre jellemző elkerülhetetlen szermaradék-variabilitáshoz, a mintavétel bizonytalanságához. Ahhoz, hogy a minták laboratóriumi analízise során kapott szermaradékértékeket kellő körültekintéssel tudjuk kezelni, a mért szermaradékértékekre jellemző kombinált bizonytalanság ismerete feltétlenül szükséges. A szermaradékok kombinált bizonytalanságértékéhez gyakran legjelentősebb mértékben a mintavétel bizonytalansága járul hozzá, ennek ellenére sokáig elhanyagolták ennek a területnek a kutatását.

A termékekben megengedhető maximális szermaradék-koncentráció jogszabályban rögzített határértékekkel szabályozott. A nemzetközi szervezetek különböző típusú vizsgálatokra a mintavételi eljárást szabványban írják elő, de nem foglalkoznak a mintavételből származó bizonytalansággal, tekintve, hogy a határértékek a szabvány szerint vett minta átlagos szermaradék-tartalmára vonatkoznak. A termék-megfelelés biztosítása a termelő felelőssége. Ahhoz, hogy az illetékes hatóság ne utasítsa vissza a terméket, a termelőnek még a kereskedelmi forgalmazás előtt célszerű ellenőriznie, hogy a termék megfelel a vonatkozó határértékeknek. Az önellenőrzés során a mért szermaradékértékeknek a mintavételt is magában foglaló kombinált bizonytalanságát kell figyelembe venni. A vizsgálatok költségesek, ezért a rendelkezésre álló erőforrások optimális felhasználása alapvető fontosságú.

Disszertációmban a mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságához hozzájáruló tényezők elemzésén túl külön hangsúlyt kap a mintavétel bizonytalanságának becslése. Elemi mintákkal végzett modellvizsgálatok segítségével meghatároztam a vizsgált mintaszámtól és tételszámtól függő mintavételi bizonytalanságértékeket és általános érvényű következtetéseket vontam le a mért szermaradékértékeknek az esetek 95%-ában várható relatív bizonytalanságára vonatkozóan, figyelembe véve a szermaradékok eloszlására vonatkozó információkat. A felhasznált adatbázis általános mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területekről származó, összesen 100-300 elemi minta szermaradékértékét tartalmazó 182 termény/növényvédőszer-maradék kombinációt,

továbbá szintetikus generált lognormális eloszlású adatsorokat tartalmazott – korábbi tanulmányok alapján ugyanis a lognormális eloszlás írja le legjobban az elemi minták szermaradékértékeinek eloszlását. A modellezés torzítatlan becslést adott a mintavételi bizonytalanság, és annak konfidenciaintervalluma tekintetében. A szermaradékértékek tartománya a mintaméret növekedésével csökken. 25-nél nagyobb mintaméretet nem célszerű alkalmazni közepes és nagyméretű termények esetén, ugyanis a mintavételi bizonytalanság nem csökken tovább számottevően, a mintafeldolgozás azonban ilyen mintaméreteknél már speciális eszközöket igényel, és nagyobb bizonytalanságértékeket eredményezhet mintaméret-csökkentés és mintafeldolgozás tekintetében. A becsült mintavételi bizonytalanságértékek relatív tartománya az ismételt minták számának növekedésével csökken, 10 elemű összetett mintákkal végzett modellezés alapján 12 ismételt minta felett a nyereség elhanyagolható. A vizsgált tételek számának hatását 2, 4, 6, 8 ismétlésszámmal 20 különböző tételből vett 10 elemű összetett mintákkal modelleztem különböző alapsokaságokból. Az eredmények alapján a mintavételi bizonytalanságértékek relatív tartománya a vizsgált tételek számának növekedésével csökken. Az eredmények alapján elmondható, hogy 20 mintázott tétel felett a nyereség gyakorlatilag elhanyagolható, 8 és 20 tétel között pedig megfelelő körültekintéssel kell kezelni a kapott eredményt. A becsült mintavételi bizonytalanságértékek relatív 95%-os tartománya független az alapsokaság variabilitásától, a modellezés eredményei tehát általánosan alkalmazhatók. Az ismétlésszám (p) függvényében ábrázolva a számított átlagos 95%-os relatív konfidenciaintervallum-értékeket, az illesztett görbe egyenlete szoros kapcsolatot jelez ($R^2 = 0,9999$). Optimális mintaszám, vizsgálandó tételszám általánosságban nem létezik, a mintavételi tervet minden esetben a cél, erőforrások és egyéb tényezők a figyelembevételével kell elkészíteni.

A növényvédőszer-kísérletek során kezelt területekről ismételten vett minták alapján vizsgáltam a különböző terményekre jellemző mintavételi bizonytalanságot. A szerkísérletek adatbázisa összesen 25 876 szermaradékértékből állt, mely 12 087 ismételt, az esetek döntő többségében (> 99,95%-ában) duplikált mintát tartalmazott egy-egy kísérleti területről. A becsült mintavételi bizonytalanságértékek konfidenciaintervallumát a 2,5. és 97,5. percentilisből, kísérleti adatokon alapuló módszerrel határoztam meg. A kidolgozott módszer előnye, hogy nem él előfeltételezéssel a mintavételi bizonytalanságértékek eloszlására vonatkozóan. Az adatbázisból meghatároztam az eredményeknek a mintavételből származó

bizonytalanságát és annak 95%-os konfidenciaintervallumát 106 különböző terményre és 24 terménycsoportra. Az egyes terményekre és terménycsoportokra számított mintavételi bizonytalanságértékeket korrigáltam a szerkísérletekre jellemző szigorú kezelési körülmények, valamint az általános mezőgazdasági gyakorlatra jellemző nagyobb szermaradék-variabilitásból számított faktorial. Tekintve, hogy a 8 és 20 tétel alapján becsült mintavételi bizonytalanságértékek körültekintéssel kezelendők, amennyiben egy terményre meghatározott mintavételi bizonytalanságérték esetén ez a helyzet áll fenn, megfontolandó, hogy a megfelelő terménycsoportra meghatározott mintavételi bizonytalanságérték kerüljön felhasználásra. A kockázatkezelésért felelős személy döntése alapján a terményekre és terménycsoportokra meghatározott mintavételi bizonytalanságértékek felső konfidenciaintervalluma is használható önellenőrzésre szolgáló mintavételi terv készítésekor.

Az egyes terményekre és terménycsoportokra meghatározott mintavételi bizonytalanságértékek, valamint a laboratóriumi mérési eredmények kombinált bizonytalanságának figyelembevételével kidolgoztam egy gyakorlatban alkalmazható modellt. A modell alkalmazását, melyet a munkám során kidolgozott MS Excel-sablon tesz egyszerűvé, javaslom a forgalomba kerülés előtt álló növényi termények szermaradék-tartalmának ellenőrzésére, illetve a gyakorlatban optimális mintavételi eljárás kiválasztására a termelők/felhasználók számára. Segítségével a termelő az általa meghatározott megfeleléségi szinten tudja ellenőrizni, hogy a terméke megfelel-e az adott szennyezőanyagra vonatkozó határértéknek. A modell a növényvédőszer-maradékok eloszlási jellemzői alapján került kidolgozásra, de a gyakorlatban más szennyezőanyagok, ill. egyéb határérték-megfeleléség ellenőrzésére is alkalmas lehet, ha a vizsgált szennyezőanyag eloszlásáról kellő mennyiségű és minőségű adat rendelkezésre áll.

A forgalmazó felelőssége eldönteni, hogy a terméke minimálisan hány százalékban feleljen meg a jogi, illetve egyéb előírásoknak, ezáltal azt a kockázatot, amit a nemmegfelelést eredményező minősítéssel vállal ellenőrzés esetén. A kutatásaim során becsült mintavételi bizonytalanságértékek felhasználásával, a kombinált bizonytalansághoz hozzájáruló egyéb tényezők, valamint a költségek ismeretében a sablon segítségével a mintavételi tervek optimalizálhatók az adott körülményekhez.

7. SUMMARY

Control of pesticides is particularly important because of the large-scale use and potential toxicity of active ingredients both from food safety and environmental points of view. There are many factors that may influence the distribution and the concentration of pesticide residues present on treated crops. These factors contribute to the inevitable variability of residues in the sampled lot, and the uncertainty of sampling. In order to be able to correctly assess the residue values obtained from laboratory analysis, information on the combined uncertainty of measured residues should be available. Most commonly, the uncertainty of sampling is the main contributor to the combined uncertainty of the measured residues, nonetheless it is often ignored in practice when the results are evaluated.

The maximum permitted level of pesticide residues in products is regulated by statutory limits. International organizations require the use of standard sampling procedures for different measurements, but ignore the uncertainty of sampling, as the maximum residue limits refer to the average residue content of a sample that is taken according to the requirements. Verifying the compliance of a product is the responsibility of the producer. For the product not to be rejected by the competent authorities, the product should be tested by the owner before placing it on the market. During the self-control of commodities, the combined uncertainty, including also sampling, of the measured residues has to be considered. Analyses are expensive, therefore optimal use of available resources is essential.

In my thesis, beyond analyzing the contributing factors of combined uncertainty of the measured results, there is a special emphasis on the estimation of uncertainty of sampling. Uncertainty was determined depending on sample size and the number of tested lots, and generally applicable conclusions were drawn regarding the 95% confidence limits from computer modeling experiments conducted with primary samples, taking into account the information on pesticide residue distribution. The database consisted of 182 datasets of pesticide-crop combinations, each containing 100-300 residue values from primary samples taken from fields treated according to normal agricultural practice. Furthermore, datasets following lognormal distribution were generated, as it was proved to be the best to describe the distribution of pesticide residues in primary samples. The modelling resulted in unbiased estimate regarding sampling uncertainty and its confidence interval.

The confidence interval of residue values decrease with increasing number of samples, however, above sample size of 25, the gain is getting marginal in case of medium and large sized crops. Sample processing might require special equipment and it may result in higher uncertainty of sample size reduction and sample processing. The relative range of the estimated values of sampling uncertainty decreased with the increasing number of replicate samples. Modelling conducted with samples of size 10, revealed that the gain is marginal above 12 replicates. Effect of the number of tested lots was investigated with 2, 4, 6 and 8 replicate samples of size 10 from 20 different lots. According to the results, above 20 tested lots, the gain is getting marginal, and between eight and 20 tested lots, the results should be handled with care. The 95% relative range of estimated sampling uncertainty values is independent from the variability of the parent population; therefore the results of the modelling are generally applicable. There is close correlation between the number of replicate samples (p) and the average values of 95% confidence intervals ($R^2 = 0.9999$). However, no general optimum can be defined regarding sample size or number of lots to be tested. The sampling plan always has to be prepared by taking into account the purpose, resources and other relevant factors.

Sampling uncertainty was investigated from residue values in replicate samples derived from supervised residue trials. The database consisted of 25 876 residue values that comprised of 12 087 replicate, most of the cases (> 99.95%) duplicate samples from individual trial plots. The confidence intervals of the estimated sampling uncertainty values were determined from the 2.5th and 97.5th percentiles of experimental results. The advantage of the elaborated method is that it does not have any assumptions regarding the distribution of sampling uncertainty values. The sampling uncertainty values and their 95% confidence intervals were determined for 106 crops and 24 crop groups from the database. The sampling uncertainty values determined from supervised trials for crops and crop groups were corrected with a factor of 1.2 representing the larger variability occurring under practical application of pesticides than under the strict circumstances of supervised residue trials. As sampling uncertainty values estimated based on eight to 20 lots should be handled with care. If this is the case for a given crop, the use of the corresponding sampling uncertainty value of a crop group could be considered. It is the duty of the risk manager whether to use the sampling uncertainty value or its upper confidence level in case of designing a sampling plan.

A practically applicable model was developed that considers the sampling uncertainty values determined for crops and crop groups, and the combined uncertainty of the laboratory measurement. The model can be easily used by the MS Excel template developed for this purpose. It is recommended that this template is used by the producers and other parties for the control of pesticide residues of commodities before placing them on the market and for the selection of the optimal sampling procedure under given practical conditions. With the help of the template, the user can verify the compliance of the product on a pre-chosen compliance level. The model is developed based on the characteristic parameters of the distribution of pesticide residues, but in practice it can be used for the control of other pollutants as well, if there is enough information available on the distribution of the given pollutant.

Making the decision about the minimum compliance level of a product, and thus the risk that is taken with the potential violation, is the responsibility of the distributor. Taking into account the sampling uncertainty values determined in my studies, the other factors contributing to the combined uncertainty of the measured residue values and the knowledge on associated costs, sampling plans can be optimized for given circumstances with the help of the elaborated program.

8. MELLÉKLETEK

M1. Irodalomjegyzék

- Alder, L., Ambrus, Á., Hill, A., Holland, P., Lantos, J., Lee, SM., MacNeil, JD., O'Rangers, J., van Zoonen, P. (2000): Guidelines for Single Laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-level concentrations of organic chemicals. In *Principles of Method Validation* 179-217. Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
- Ambrus, Á. (1979): The Influence of Sampling Methods and other Field Techniques on the Results of Residue Analysis. Frehse, H. & Geissbühler, H., (szerk.). *Pesticide Residues*, Pergamon Press, 6 -18.
- Ambrus, Á. (1996): Estimation of Uncertainty of Sampling for Analysis of Pesticides Residues. *J. Environ. Sci. Health B* 31, No. 3, 435-442.
- Ambrus, Á. (2000): Within and between field variability of residue data and sampling implications. *Food Addit. Contam. Part A* 17, 519-537.
- Ambrus, Á. (2004): Reliability of measurement of pesticide residues in food. *Accred. Qual. Assur.* 9, 288-304.
- Ambrus, Á. (2006): Variability of pesticide residues in crop units. *Pest Manag Sci.* 62, 693-714. DOI: 10.1002/ps.1235.
- Ambrus, Á. (2009): Estimation of Sampling Uncertainty for Determination of Pesticide Residues In Plant Commodities. *J. Environ. Sci and Health* 44, 1-13.
- Ambrus, Á. (szerk.). (2016): FAO manual on the submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. *FAO Plant Production and Protection Paper 225*, Rome. 3rd edition, 131-142.
- Ambrus, Á., Buczkó, J., Hamow, KÁ., Juhász, V., Solymosné Majzik, E., Szemánné Dobrik, E., Szitás, R. (2016): Contribution of sample processing to variability and accuracy of the results of pesticide residue analysis in plant commodities. *J. Agric. Food Chem.* 64, 6071-6081.
- Ambrus, Á., Farkas, Zs., Horváth, Zs., Kötelesné Suszter, G. (2014b): Principles and practices of control of pesticide residues in food. *Journal of Food Investigation* 60, 8-32.
- Ambrus, Á., Horváth, Zs., Farkas, Zs., Szabó, IJ., Dorogházi, E., Szeitzné-Szabó, M. (2014a): Nature of the field-to-field distribution of pesticide residues. *J. Environ. Sci and Health* 49, 4, 229-244.

- Ambrus, Á., Soboleva, E. (2004): Contribution of sampling to the variability of pesticide residue data. *JAOAC International* 87, 1368-1379.
- Ambrus, Á., Valero, A., Farkas, Zs., Horváth, Zs., Szabó, IJ., Braun, S. (2013): Recommended sampling schemes to test for chemical contaminants and microorganisms. *BASELINE Reports* D6.7 and D6.9.
- Ambrus, Á., Zentai, A., Sali, J., Ficzer, I. (2011): Hidden contributors to uncertainty and accuracy of results of residue analysis. *Accred Qual Assur.* 16, 3-11.
- Anderson, LR. (1987): Practical statistics for analytical chemists. Appendix D12. Van Nostrand Reinhold Company: New York.
- Az Európai Parlament és a Tanács (EPT) 1107/2009/EK rendelete (2009) a növényvédő szerek forgalomba hozataláról, valamint a 79/117/EGK és a 91/414/EGK tanácsi irányelvek hatályon kívül helyezéséről. *Az Európai Unió Hivatalos Lapja* L 309/1.
- Az Európai Parlament és a Tanács (EPT) 178/2002/EK rendelete (2002): az élelmiszerjog általános elveiről és követelményeiről, az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság létrehozásáról és az élelmiszerbiztonságra vonatkozó eljárások megállapításáról (*Az Európai Unió Hivatalos Lapja* L 31).
- Az Európai Parlament és a Tanács (EPT) 396/2005/EK rendelete (2005) a növényi és állati eredetű élelmiszerekben és takarmányokban, illetve azok felületén található megengedett növényvédőszer-maradékok határértékéről, valamint a 91/414/EGK tanácsi irányelv módosításáról (EGT vonatkozású szöveg). *Az Európai Unió Hivatalos Lapja* L 70, 1-49.
- Barwick, VJ., Ellison, SLR. (2000): VAM Project 3.2.1. Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles Part (d) Protocol for uncertainty evaluation from validation data. No: LGC/VAM/1998/088. http://blpd.dss.go.th/knowledge_el/VAM_uncertainty-0452.pdf
- CCPR Reports 2010-2017. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/meetings-reports/en/>
- Codex Alimentarius Commission (CAC). (1993): Codex Alimentarius Volume 2. Pesticide Residues in Food, Codex Classification of Foods and Animal Feeds; FAO, Rome, Italy. <http://www.codexalimentarius.org/search-results/?cx=0181706201437011049333%3Aizresgmxec&cof=FORID%3A11&q=>
- Codex Alimentarius Commission (CAC). (1999): CAC GL 33/1999 Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs.

- Codex Alimentarius Commission (CAC). (2004): CAC GL 50/2004 General guidelines on sampling. FAO website.
- Codex Alimentarius Commission (CAC). (2006): CAC/GL 59-2006. Guidelines on estimation of uncertainty of results. FAO website.
- Codex Alimentarius Commission (CAC). (2010): CAC/GL 41-1993. Portion of Commodities to which Codex MRLs Apply and which is Analyzed. FAO website.
- Cross, J., Walklate, P., Murray, R. (2001a): Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate. *Crop Protect.* 20, 13-30.
- Cross, J., Walklate, P., Murray, R. (2001b): Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 2. Effects of spray quality. *Crop Protect.* 20, 333-343.
- Cuadros-Rodríguez, L., Hernández Torres, M. E., Almansa, López., E., Egea González, FJ., Arrebola Liébanas, FJ., Martínez, Vidal., JL. (2002): Assessment of uncertainty in pesticide multiresidue analytical methods: main sources and estimation. *Analytica Chimica Acta* 454, 297-314.
- da Silva, RJ., Lino, MJ., Santos, JR., Camões, MF. (2000): Estimation of precision and efficiency mass transfer steps for the determination of pesticides in vegetables aiming at the expression of results with reliable uncertainty, *Analyst* 125, 1459-1464.
- Dubus, IG., Brown, CD., Beulke, S. (2003): Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Sci Total Environ* 317, 53-72.
- EB Irányelv 2002/63/EK (2002): Establishing community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing Directive 79/700/EEC. *Official Journal of the European Communities* 187:30-43.
- El-Bidaoui, M., Jarju, OP., Maestroni, M., Phakaeiw, Y., Ambrus, A. (2000): Testing the effect of sample processing and storage on stability of residues. *Principles of Method Validation* 75-88. Royal Society of Chemistry: Cambridge UK.
- Ellison, SRL., Williams, A. (Szerk). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. www.eurachem.org.

- European Commission Directorate-General For Health And Food Safety, Safety of the Food Chain Pesticides and biocides (SANTE). (2015): Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11945/2015. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf
- European Committee for Standardization (CEN). (2008): Foods of plant origin—Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE–QUEChERS—method EN15662. Brussels, Belgium.
- FAO és WHO. (2014): International Code of Conduct on Pesticide Management. Rome, p. 4. Document E-ISBN 978-92-5-108549-3 (PDF).
- FAO. (2011): Pesticide residues in food 1997-2011 Evaluations Part I – Residues, FAO Plant Production and Protection Paper series, Nos: 146, 152/1, 152/2, 157, 165, 171, 175/1, 175/2, 177, 82/1, 182/2, 184/1, 184/2, 189/1, 189/2, 192, 193, 198, 206, 2012. <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/jmpr/jmpr-rep/en/>
- FAO. (2013): Mycotoxin Sampling Tool, User Guide. <http://www.fstools.org/mycotoxins/Documents/UserGuide.pdf>
- FAO. Pesticide residues in food (2002): Report of the 2002 JMPR, FAO Plant Production and Protection Paper 172. Annex 7. Author: Rome. <http://www.fao.org/agriculture/crops/corethemes/theme/pests/jmpr/jmpr-rep/en/>
- Farkas, Zs., Ambrus, Á., Szabó, I. J. (2013): Validation of Targeted Sampling with the new data and development of quantitative indices on reliability and precision, accounting for on food risk factor information. Deliverable 7.2 of BASELINE Project 2013 https://secure.baselineeurope.eu/gest/documentspublic/docup/D7.2_Validation%20of%20targeted%20sampling.pdf
- Farkas, Zs., Cook, JM., Ambrus, Á. (2017): Estimation of Uncertainty of Measured Residues and Testing Compliance with MRLs, Ambrus, Á., Hamilton, D. (szerk.) *Food Safety Assessment of Pesticide Residues*, World Scientific, New Jersey 404-466. ISBN 978-1786341686.

- Farkas, Zs., Horváth, Zs., Kerekes, K., Ambrus, Á., Hámos A., Szeitzné Szabó, M. (2014): Estimation of sampling uncertainty for pesticide residues in root vegetable crops. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49:01, 1-14.
- Farkas, Zs., Horváth, Zs., Szabó, IJ., Ambrus, Á. (2015a): Estimation of sampling uncertainty of pesticide residues based on supervised residue trial data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63:18, 4409-4417.
- Farkas, Zs., Slate, A., Whitaker, TB., Suszter, G., Ambrus Á. (2015b): Use of Combined Uncertainty of Pesticide Residue Results for Testing Compliance with Maximum Residue Limits (MRLs). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63:18, 4418-4428.
- Frank, R., Braun, HE., Ritcey, G. (1987): Disappearance of captan from field-grown and greenhouse-grown tomato fruit in relationship to time of harvest and amount of rainfall. *Canadian J. Plant Sci.* 67, 355-357.
- Frank, R., Northover, J., Braun, HE. (1985): Persistence of captan on apples, grapes, and pears in Ontario, Canada 1981–1983. *J Agriculture, Food and Chem.* 33, 514-518.
- Furness, GO., Margery, PA., Miller, PH., Drew, HJ. (1998): Fruit tree and vine sprayer calibration based on canopy size and length of row: unit canopy row method. *Crop Protect.* 17, 639-644.
- Fussell, RJ., Addie, KJ., Reynolds, SL., Wilson, M. (2002): Assessment of the stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1. Apples. *J. Agric. Food Chem.* 50, 441-448.
- Fussell, RJ., Hetmanski, MT., Colyer, A., Caldow, M., Smith, F., Findlay, D. (2007a): Assessment of the stability of pesticides during the cryogenic processing of fruits and vegetables. *Food Addit. Contam.* 24, 1247–1256.
- Fussell, RJ., Hetmanski, MT., Macarthur, R., Findlay, D., Smith, F., Ambrus, Á., Brodesser, JP. (2007b): Measurement uncertainty associated with sample processing of oranges and tomatoes for pesticide residue analysis. *J. Agric. Food Chem.* 55, 1062-1070.
- Grøn, C., Hansen, JB., Magnusson, B., Nordbotten, A., Krysell, M., Andersen, KJ., Lund, U. (2007): Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation: Uncertainty from sampling. Nordic Innovation Centre. ISSN 0283-7234.

- Gy, P. (1998): Sampling for analytical purposes. New York NY: *John Wiley* ISBN: 978-0-471-97956-2.
- Hamilton, D., Yoshida, M., Wolterink, G., Solecki, R. (2017): Evaluation of Pesticide Residues by FAO/WHO JMPR. Ambrus, Á., Hamilton, D. (szerk.) *Food Safety Assessment of Pesticide Residues*, World Scientific, New Jersey 467-506. IBSN 978-1786341686.
- Hamilton, DJ., Holland, PT., Ohlin, B., Murray, WJ., Ambrus, A., de Baptista, GC., Kovacicová, J. (1997): Optimum use of available residue data in the estimation of dietary intake of pesticides. IUPAC Report on Pesticides (39). *Pure and Applied Chemistry* 69, 1373-1410.
- Harris, CA. (2000): How the variability issue was uncovered: The history of the UK residue variability findings. *Food Additives Contam.* 17, 491-495.
- Harris, CA., Marshall, JR., Warren, SFP., Crossley, SJ. (2000): Summary report of the international conference on pesticide residues variability and acute dietary risk assessment. *Food Addit. Contam.* 17, 481-485.
- Hill, ARC. (2000): Residue variability and sampling- Practical problems and consequences for residues monitoring. *Food Additives Contam.* 17, 539-546.
- Hill, ARC., Harris, CA., Warburton, AG. (2000): Effects of sample processing on pesticide residues in fruits and vegetables. In *Principles of Method Validation* 41-48. Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
- Hill, ARC., Reynolds, SL. (2002): Unit-to-unit variability of pesticides residues in fruit and vegetables. *Food Additives and Contaminants* 19, 733-747.
- Horváth, Zs., Ambrus, Á. (2017): Principles of control of small-scale production of fruits and vegetables and planning risk-based monitoring programmes. Ambrus, Á., Hamilton, D. (szerk.) *Food Safety Assessment of Pesticide Residues*, World Scientific, New Jersey 467-506. IBSN 978-1786341686.
- Horváth, Zs., Ambrus, Á., Mészáros, L., Braun, S. (2013): Characterization of distribution of pesticide residues in crop units. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48, 615-625.
- Horváth, Zs., Sali, J., Zentai, A., Dorogházi E., Farkas, Zs., Kerekes K., Ambrus. Á. (2014): Limitations in the determination of maximum residue limits and highest residues of pesticides: Part I, *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 49, 3, 143-152.

- ISO. (1986): Agricultural Products. Layout for standard method of sampling from a lot. ISO 7002-1.
- ISO. (1991): Shewhart Control Charts 8258:1991.
- ISO. (2003): Statistical aspects of sampling from bulk materials –Part 1: General principles. ISO 11648–1. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11648:-1:ed-1:v1:en>
- Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). (2012): Evaluation of measurement data - The role of measurement uncertainty in conformity assessment. JGCM 106:2012.
- Kratochvil, B. (1985): Sampling for chemical analysis of the environment: statistical considerations. *ACS Symposium Series* 284, 5-23.
- Kuselman, I. (2008): Design of experiment for evaluation of uncertainty from sampling in the framework of the fitness for purpose concept: a case study. *Accred Qual Assur.* 13, 63-68.
- Lehotay, SJ., Maštovská, K., Lightfield, AR. (2005): Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables, *J. AOAC International* 88, 615-629.
- Lehotay, SJ., Riter, LS., Saha, M. (2015): Residues in Food and Feed Topic Area at the 13th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 4393-4394.
- Lentza-Rizos, C., Balokas, A. (2001): Residue Levels of Chlorpropham in Individual Tubers and Composite Samples of Postharvest-Treated Potatoes. *J. Agric. Food Chem.* 49, 710-714.
- Lyn, JA., Palestra, IM., Ramsey, MH., Damant, AP., Wood, R. (2007a): Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accred Qual Assur.* 12, 67-74.
- Lyn, JA., Ramsey, MH., Coad, DS., Damant, AP., Wood, R., Boon, KA. (2007b): The duplicate method of uncertainty estimation: are eight targets enough? *Analyst* 132, 1147-1152.
- Lyn, JA., Ramsey, MH., Damant, AP., Wood R. (2007c): Empirical versus modelling approaches to the estimation of measurement uncertainty caused by primary sampling. *Analyst* 132, 1231-1237.
- Lyn, JA., Ramsey, MH., Wood, R. (2002): Optimised uncertainty in food analysis: application and comparison between four contrasting ‘analyte-commodity’ combinations. *Analyst* 127, 1252-1260.

- Lyn, JA., Ramsey, MH., Wood, R. (2003): Multi-analyte optimisation of uncertainty in infant food analysis. *Analyst* 128, 379-388.
- Maestroni, B., Ghods, A., El-Bidaoui, M., Rathor, N., Jarju, OP., Ton, T., Ambrus, A. (2000a): Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ^{14}C labelled chlorpyrifos Part II. Fajgelj A.; Ambrus A. (szerk.) *Principles of Method Validation* Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK. 59-74.
- Maestroni, B., Ghods, A., El-Bidaoui, M., Rathor, N., Jarju, OP., Ton, T., Ambrus, Á. (2000b): Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ^{14}C labelled chlorpyrifos. Part I. Fajgelj A.; Ambrus A. (szerk.) *Principles of Method Validation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 49-58.
- MedCalc. Statistical tables: values of the Chi-squared distribution.
- Miller, JN., Miller, JC. (2010): Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. *Pearson Education Limited*. ISBN: 978-0-273-73042-2.
- Minkkinen, P. (2004): Practical application of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 74, 85-94.
- MSZ EN ISO/IEC 17025:2005, (2006): Vizsgáló- és kalibrálólaboratóriumok felkészültségének általános követelményei.
- OECD. (2007): Guidance Document on Pesticide Residue Analytical Methods, Series on Pesticides No. 39, ENV/JM/MONO(2007)17.
- OECD. (2009): Guideline for the testing of chemicals, crop field trial. #509
- Omeroglu, YP., Ambrus, Á., Boyacioglu, D., Solymosne Majzik, E. (2013): Uncertainty of the sample size reduction step in pesticide residue analysis of large-sized crops. *Food Additives & Contaminants: Part A* 30, 116–126.
- Ramsey, MH., Ellison, SLR. (szerk.) (2007): Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem. ISBN: 978 0 948926 26 6.
- Ramsey, MH., Thompson, M. (2007): Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose. *Accred Qual Assur.* 12, 503-513.
- Rawn, DFK., Quade, SC., Shields, JB., Conca, G., Sun, W., Lacroix, GMA., Smith, M., Fouquet, A., Bélanger, A. (2007): Variability in captan residues in apples from a Canadian orchard. *Food Addit. Contam. Part A* 24, 149-155.

- Reiter, EV., Dutton, MF., Agus, A., Nordkvist, E., Mwanza, MF., Njobeh, PB., Prawano, D., Haggblom, P., Razzazi-Fazeli, E., Zentek, J., Andersson, MG. (2011): Uncertainty from sampling in measurements of aflatoxins in animal feedingstuffs: application of the Eurachem/CITAC guidelines. *Analyst* 136, 4059-4069.
- Smith, FD., MacHardy, WE. (1984): The retention and redistribution of captan on apple foliage. *Phytopathology* 74, 884-899.
- Snedecor, GW., Cochran, WG. (1980): *Statistical Methods*, 7th Ed.; The Iowa State University Press: Ames, IA, 45–50.
- Song, Y., Lu, X., Ren, F. (2011): Variability of Pesticide Residues in Vegetables from the Marketplaces in Jinan City. *Agricultural Sciences in China* 10, 1646-1652.
- Suszter, G., Ambrus, A., Schweikert-Turcu, M., Klaus, PM. (2006): Estimation of efficiency of processing soil samples. *J. Environ. Sci and Health Part B* 41, 1-22.
- Taylor, AW., Caro, JH., Freeman, HP., Turner, BC. (1985): Sampling and variance in measurements of trifluralin disappearance from a field soil. *ACS symposium series* 25–35.
- Thompson, M., Ellison, SLR., Fajgelj, A., Willets, P., Wood R. (1999): Harmonised guidelines for use of recovery information in analytical measurement. *Pure & Appl. Chem.* 71, 337-348.
- Tiryaki, O., Baysoyu, D. (2006): Estimation of sample processing uncertainty for chlorpyrifos residue in cucumber. *Accred. Qual. Assur.* 10, 550-553.
- Travis, JW. (1987a): Effects of canopy density on pesticide deposition and distribution in apple trees. *Plant Disease* 71, 613-615.
- Travis, JW. (1987b): Effects of travel speed, application volume, and nozzle arrangement on deposition and distribution of pesticides in apple trees. *Plant Disease* 71, 606-612.
- Wallace, D., Kratochwill, B. (1987): Visman equation in the design of sampling plans for chemical analysis of segregated bulk materials. *Anal. Chem.* 59, 226-232.
- Whitaker, TB., Slate, AB., Giesbrecht, FG. (2008): Designing Sampling Plans to Detect Foreign Material in Bulk Lots of Shelled Peanuts. *Peanut Science* 35, 159-164.
- www.codexalimentarius.org/input/download/standards/361/CXG_033e.pdf

- Xu, XM., Wu, PH., Thorbek, P., Hyder K. (2006): Variability of initial spray deposit in apple trees in space and time. *Pesticide Manag Sci.* 62, 947-956.
- Yamada, Y. (2017): Importance of Codex Maximum Residue Limits for Pesticides for the Health of Consumers and International Trade. Ambrus, Á., Hamilton, D. (szerk.) *Food Safety Assessment of Pesticide Residues*, World Scientific, New Jersey 467-506. IBSN 978-1786341686

M2. Modellezésekhez használt adatbázisok jellemzői

Input adatbázis	Mintavételi paraméterek	Művelet célja	Fejezet száma
Természetes számok 1-120 között	10 elemű minta (N=10 000)	Mintavételi makró validálása	3.1.3
120-120 sárgarépa-, petrezselyem- termőhelyről vett minta	5, 10, 25 elemű minta (N=10 000)	Mintaméret hatásának vizsgálata	4.1.1
	10 elemű minta (N=10 000) 18 tételből	Vizsgált tételek és ismételten vett minták számának hatásának vizsgálata	4.1.4
Generált lognormális eloszlású alapsokaságok ($\mu=1$ és $CV=0,8$)	10 elemű minta (N=10 000) 20 tételből	Vizsgált tételek és ismételten vett minták számának hatásának vizsgálata	4.1.4
Piaci gyümölcsminták az Egyesült Királyságból	10 elemű minta (N=10 000) 20 tételből	Vizsgált tételek és ismételten vett minták számának hatásának vizsgálata	4.1.4
Normalizált sárgarépa- és petrezselyem-adatsorok	5, 10, 25 elemű minta (N=10 000)	Mintaméret hatásának vizsgálata	4.1.1
	5, 10, 25 elemű minta (N=10 000) 2, 4, 8, 12, 20 és 30 ismétléssel	Mintaméret és ismételten vett minták számának hatásának vizsgálata,	4.1.2
Generált lognormális eloszlású adatsorok különböző CV_1 értékkel, $\mu=1$	10 elemű minta (N=10 000) 4, 8, 12, 20 és 30 ismétléssel	Ismételten vett minták száma hatásának vizsgálata	4.1.3
182 tételből származó szermaradékérték területi vizsgálatokból (18 sárgarépa- és petrezselyemtétel + 69 UK-ből származó tétel + 95 tétel különböző országokból)	10 elemű összetett minta (N=1000) 2 ismétléssel 2, 4, 8, 16, 40, 80, 130, 160 és 182 tételből	Vizsgált tételek számának hatásának vizsgálata konfidenciaintervallum-számításhoz	4.2.1
	10 elemű minta (N=1000) 2 ismétléssel 4, 8, 16 és 20 alkalommal kiválasztva	Becsült konfidenciaintervallum-értékek megbízhatóságának vizsgálata	4.2.1

M3. Példák a kezelt területek méretére szerkísérletek során különböző termények esetén

Termény	Helyszín	Év	Telekméret	Mintaméret
Lucerna	Ausztrália	1988-89	60-240 m ²	
Alma	Ausztrália	1991	2 fa	
Alma	Új-Zéland	1986	9 m ²	2 kg, 15 gyümölcs
Alma	USA	1987	1 fa, 37-46 m ²	
Banán	Ausztrália	1991		25 gyümölcs
Bab	Costa Rica	1998	32 m ²	2 kg
Bab	Európa	2000	45-90 m ²	1-2 kg
Kávé	Kolumbia	1984	3 fa	
Gyapot	Brazília	1997	24 m ²	1-2 kg
Gyapot	Brazília	2001	60-500 m ²	2 kg
Grapefruit	Új-Zéland	1985	10 m ²	2 kg, > 8 gyümölcs
Szőlő	Ausztrália	1990	1 fűrt	
Szőlő	Olaszország	1989	10-40 m ²	1 kg
Citrom	Ausztrália	1990	1 fa	
Hagyma	Európa	1999-2000	42-93 m ²	1-2,3 kg
Hagyma	Új-Zéland	1987	12 m ²	2 kg, 12 hagyma
Narancs	Olaszország	1991	3 fa	24 gyümölcs
Őszibarack	Ausztrália	1991	2 fa	
Földimogyoró	Argentína	1992	11 m ²	
Földimogyoró	Ausztrália	1997	120 m ²	
Borsó	Európa	1999-2000	44-90 m ²	1-6 kg
Borsó	Európa	2004	39-60 m ²	0,3-1 kg
Rizs	USA	1987-88	37-3300 m ²	
Szója	Brazília	2000	64-184 m ²	2 kg
Szója	Európa	2000	30-60 m ²	1-3 kg
Cukornád	Európa	1988	22-144 m ²	5 növény
Cukornád	Európa	2000	42-45 m ²	1-6 kg
Napraforgó	Európa	2000	42-60 m ²	1-1,3 kg

A DISSZERTÁCIÓ TÉMÁJÁBAN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Impakt faktoros

1. **Farkas, Zs.**, Horváth, Zs., Kerekes, K., Ambrus, Á., Hámos A., Szeitzné Szabó, M. (2014): Estimation of sampling uncertainty for pesticide residues in root vegetable crops. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49:01, 1-14.

IF (2016): 1,362

2. **Farkas, Zs.**, Horváth, Zs., Szabó, IJ., Ambrus, Á. (2015a): Estimation of sampling uncertainty of pesticide residues based on supervised residue trial data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 63:18, 4409-4417.

IF (2016): 3,154

3. **Farkas, Zs.**, Slate, A., Whitaker, TB., Suszter, G., Ambrus Á. (2015b): Use of Combined Uncertainty of Pesticide Residue Results for Testing Compliance with Maximum Residue Limits (MRLs); *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63:18, 4418-4428.

IF (2016): 3,154

Könyvfejezet:

1. Zsuzsa Farkas, Jo Marie Cook, Árpád Ambrus: Estimation of Uncertainty of Measured Residues and Testing Compliance with MRLs, in Ambrus, Á., Hamilton, D. (szerk.) *Food Safety Assessment of Pesticide Residues*, World Scientific, New Jersey, 2017. 404-466. ISBN 978-1786341686.

Nem impakt faktoros

1. Ambrus, Á., **Farkas, Zs.**, Horváth Zs., Kötelesné Suszter G. (2014): Principles and practices of control of pesticide residues in food, *Journal of Food Investigation* LX, 2, 8-32.

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

Impakt faktoros

1. Horváth, Zs., Sali, J., Zentai, A., Dorogházi, E., **Farkas, Zs.**, Kerekes, K., Ambrus, A. (2014): Limitations in the determination of maximum residue limits and highest residues of pesticides: Part I. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49:03, 143-152.

IF (2016): 1,362

2. Ambrus, Á., Horváth, Zs., **Farkas, Zs.**, Szabó, IJ., Dorogházi E., Szeitzné-Szabó, M. (2014): Nature of the field-to-field distribution of pesticide residues. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49:4, 229-244.

IF (2016): 1,362

3. Trevisani, M., **Farkas, Zs.**, Serraino, A., Zambrini, AV., Pizzamiglio, V., Giacometti F., Ambrus Á. (2014): Analysis of industry generated data Part I. A baseline for the development of a tool to assist milk industry in designing sampling plans for controlling aflatoxin M1 in milk. *Food Additives & Contaminants: Part A* 31:7, 1246-1256.

IF (2016): 2,047

4. **Farkas, Zs.**, Trevisani, M., Horváth, Zs., Serraino, A., Szabó, IJ., Kerekes, K., Szeitzné-Szabó, M., Ambrus, Á. (2014): Analysis of industry generated data Part II. Risk based sampling plan for efficient self-control of aflatoxin M1 contamination in raw milk. *Food Additives & Contaminants: Part A* 31:7, 1257-1273.

IF (2016): 2,047

5. Kerekes, K., Bonilauri, P., Serraino, A., Giacometti, F., Piva, S., Zambrini, V., Canever, A., **Farkas, Zs.**, Ambrus, Á. (2016): An effective self-control strategy for the reduction of aflatoxin M1 content in milk and to decrease the exposure of consumers. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 12, 1840-1849.

IF (2016): 2,047

Nem impakt faktoros

1. Ambrus, Á., Horváth, Zs., **Farkas, Zs.**, Cseh, J., Petrova, S., Dimitrov, P., Duleva, V., Rangelova, L., Chikova-Iscener, E., Ovaskainen, ML., Pakkala, H., Heinemeyer, G., Lindtner, O., Schweter, A., Naska, A., Sekula, W., Guiomar, S., Lopes, C., Torres, D. (2013): Pilot study in the view of a Pan-European dietary survey - adolescents, adults and elderly. *EFSA Journal*. Available online: www.efsa.europa.eu/publications.
2. **Farkas, Zs.**, Kerekes, K., Szabó, IJ., Ambrus, Á. (2014): MS Excel-based method for the preparation of target-oriented sampling plans, *Élelmiszervizsgálóati Közlemények / Journal of Food Investigation* LXI, 2, 588-609. (megjelent magyarul és angolul).

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Legnagyobb köszönettel a témavezetőmnek, Dr. Ambrus Árpádnak tartozom, aki végtelen odaadással és türelemmel segítette a munkámat, azt gyakran saját feladatai elé helyezve, időt és energiát nem sajnálva.

Köszönet illeti munkáltatóimat és közvetlen feletteseimet, akik támogatták és lehetővé tették számomra a doktori iskola elvégzését. Köszönöm a lehetőséget a NÉBIH Élelmiszerbiztonsági Kockázatértékelési Igazgatóságán Dr. Barna Saroltának, Dr. Szeitzné Dr. Szabó Máriának és Mészáros Lászlónak, a Rendszerszervezési és Fejlesztési Igazgatóságon Dr. Volford Zsoltnak és Dr. Józwiak Ákosnak.

Köszönettel tartozom kollégáimnak a segítségért, Szabó J. Istvánnak a modellezések kivitelezésében, Tóth Marcell Mártonnak és Kerekes Katának a stiláris és helyesírásbeli segítségért, Dr. Zentai Andreának és Dr. Engelhardt Teklának a műhelyvitán nyújtott értékes segítségéért, tanácsaikért.

Köszönöm a disszertáció műhelyvitára készült változatának gondos átnézését Dr. Solymosné Dr. Majzik Etelkának, Marczika Andrásné Dr. Sörös Csillának, Dr. Kemény Sándornak és Dr. Somlyai Istvánnak. Értékes észrevételeikkel nagyban hozzájárultak a disszertáció véglegesítéséhez.

Köszönöm a publikációk társszerzőinek a közös munkát, valamint hogy hozzájárultak az anyagok felhasználásához a disszertációban.

Hálás vagyok a családomnak, szüleimnek, anyósomnak és apósomnak, de leginkább a férjemnek és a lányomnak, akik átlendítettek a nehézségeken és minden lehetséges módon segítettek ebben az időszakban.