

**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

## 1. BEVEZETÉS

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 a 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 hatóságok ne utasítsák 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 magába foglaló kombinált bizonytalanságát kell figyelembe venni. A vizsgálatok költségesek, ezért a rendelkezésre álló erőforrások optimális felhasználása alapvető fontosságú.

## 2. CÉLKITŰZÉSEK

- 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.

### 3. FELHASZNÁLT LEGFONTOSABB ADATOK ÉS MÓDSZEREK

#### 3.1 A mintavételi bizonytalanság becslése növényvédő szerrel kezelt területekről vett elemi minták alapján

A mintavétel bizonytalanságának modellezésére a korábbi vizsgálatokból rendelkezésre álló 100-300 elemi minta szermaradéértékét tartalmazó 182 termény-növényvédő szer kombinációt tartalmazó adatbázist használtam. Az adatbázis különböző eredetű mintákat tartalmazott:

- Általános mezőgazdasági gyakorlat szerint növényvédő szerekkel kezelt területekről véletlen mintavételi pozíciókból vett sárgarépa, valamint petrezselyem elemi minták. 1 db sárgarépagyökér és 1 marék petrezselyemlevél alkotott egy-egy elemi mintát. Egy kezelt területről vett 120 elemi mintában mért szermaradéértékek alkottak egy adatsort. Összesen 18 adatsor állt rendelkezésre.
- Normalizált adatsorok: minden egyes adatsor meghatározási határ (LOQ) feletti értékeit elosztottam az egyes adatsorok átlagával, majd az így kapott normalizált szermaradéértékeket összevontam (sárgarépa szermaradéértékek száma (A) = 1183,  $\mu = 1$ , CV = 0,60; petrezselyem A = 959,  $\mu = 1$ , CV = 0,79).
- Különböző ismert növényvédő szeres kezelésű gyümölcs- és zöldség termőterületről vett 120-300 elemi mintában mért szermaradéértékek. 13 országban végzett kísérletekből 95 adatsor állt rendelkezésre.
- Különböző országokból származó ismeretlen növényvédő szerrel kezelt gyümölcsökben sokkomponenses analitikai módszerrel összesen 69 termény-növényvédő szer kombinációban meghatározott szermaradéértékek. Az adatsorok 100-100 elemi minta szermaradéértékét tartalmazták.
- Szintetikus generált lognormális eloszlású adatsorok: korábbi tanulmányok alapján a növényvédőszer-maradékok eloszlását a lognormális eloszlás írja le legjobban, ezért bizonyos

modellezéseket generált  $n = 10$  elemű összetett mintákat tartalmazó lognormális eloszlású adatsorokon is elvégeztem.

Az (a), (c) és (d) pontban felsorolt vizsgálatok összesen 182 termény-szermaradék adatsort tartalmaztak. Az LOQ alatti szermaradékértékeket nem vettem figyelembe a modellezések során. Az összes, 182 adatsorral végzett modellezést a szerkísérletek duplikált mintáiból származó szermaradékértékek becsült mintavételi bizonytalanságának konfidenciaintervallumának meghatározása során használtam fel, melyet a 4.5.1 fejezetben részletezek.

### 3.1.1 A mintavétel bizonytalanságát befolyásoló tényezők modellezése

A mintavétel bizonytalanságának a becslésére az (a) és (b) adatsorokból validált MS Excel-makróval véletlen visszatevéses mintavételi módszerrel 5, 10 és 25 elemi mintából álló összetett mintákat ( $n$ ) képeztem 1000 - 10 000 alkalommal ( $N$ ).

A mintaméret ( $n$ ), ismételt minták ( $p$ ) és a vizsgált tételek ( $L$ ) száma hatásának vizsgálatára az elemzéseket az (a) (b) és (e) adatsorokból véletlen visszatevéses mintavételi eljárással vett minták számított szermaradék-tartalma alapján végeztem el.

### 3.1.2 Alkalmazott számítási módszerek

A  $CV_R$  (mért szermaradékérték ( $R_i$ ) kombinált relatív bizonytalansága) értékeket kétféle módszerrel számítottam.

1) 10 ismétlés ( $p > 10$ ) felett a hagyományos módszerrel:

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

$$CV_R = \frac{SD_R}{\bar{R}} \quad (2)$$

2) 10, illetve kevesebb ismétlés ( $p \leq 10$ ) esetén a terjedelem statisztikát használtam fel, mely kis mintaszámnál jó közelítést ad. Ebben az esetben a szermaradékértékek relatív különbségét osztjuk a megfelelő állandóval ( $d$ ):

$$SD_R = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{d}; \quad CV_R = \frac{SD_R}{\bar{R}} = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{\bar{R} \times d} \quad (3)$$

A  $d$  állandó értéke 2, 4, 6, 8 és 10 ismételt minta vizsgálata esetén, rendre: 1,128; 2,059; 2,534; 2,847 és 3,078.

A vizsgálati eredmény bizonytalanságát – tekintve, hogy az a részműveletek hozzájárulásának a szorzatából származtatható –, a hibaterjedés általános törvénye alapján számítottam:

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_{SS}^2 + CV_{Sp}^2 + CV_A^2} \quad (4)$$

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

Ahol  $CV_S$  a mintavétel,  $CV_{SS}$  a mintaméret-csökkentés,  $CV_{Sp}$  a mintafeldolgozás (homogenizálás) és  $CV_A$  az analitikai lépések relatív szórása (bizonytalansága).

$CV_L$  (laboratóriumi fázis bizonytalansága) számítása: Különböző napokon elvégzett ismételt tesztadagvizsgálatok szermaradékértékéből, mely a mintaméret-csökkentés (nagy méretű minta esetén), a mintahomogenizálás, valamint az analízis bizonytalanságát is magába foglalja:

$$CV_L = \left( \frac{\sum \Delta}{n} \right) / 1,128 \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{|R_1 - R_2|}{\bar{R}} \quad (7)$$

A mintavétel bizonytalansága ( $CV_S$ ) közvetlenül nem határozható meg, hanem a mért szermaradékértékek ( $CV_R$ ) és a laboratóriumi fázis ( $CV_L$ ) bizonytalanságából számítjuk:

$$CV_S = \sqrt{CV_R^2 - CV_L^2} \quad (8)$$

Mivel az átlagos kísérleti  $CV_L$  értékek a  $CV_R$  értékek 30%-ánál alacsonyabbak voltak, ami azt jelenti, hogy a számított  $CV_S$  értéket gyakorlatilag nem befolyásolták, tehát a bizonytalanság fő forrása az elemi mintákban mért szermaradékok közötti variabilitás, ezért a 2. és 3. egyenlet alapján számított  $CV_R$  értékeket tekintetem a mintavétel bizonytalanságának.

A mintavételi bizonytalanságértékek 95%-os relatív konfidenciaintervallumát ( $CI_{r0,95}$ ) az alábbi képlet alapján számítottam:

$$CI_{r0,95} = \frac{CV_{P0,975} - CV_{P0,025}}{\bar{CV}} \quad (9)$$

ahol a  $CV_{P0,975}$  és  $CV_{P0,025}$  az 1000-10 000 alkalommal ( $N$ ) ismételt vett párhuzamos minták számított  $CV_R$  értékeiből képzett adatsor 97,5. és 2,5. percentilise,  $\bar{CV}$  az 1000 vagy 10 000  $CV_R$  érték átlaga.

### 3.2 Mintavételi bizonytalanság becslése összetett mintákból, szerkísérletek alapján

A mintavétel bizonytalanságát a FAO/WHO növényvédőszer-maradékokkal foglalkozó együttes ülése, a JMPR (Joint Meeting on Pesticide Residues) által a határérték-javaslat elkészítésére kiválasztott kísérleti eredmények felhasználásával becsültem. Az 1997-2010 között közzétett jelentésekből összesen 25 876 szermaradékértékből álló adatbázist használtam fel, mely 12 087 ismételt, az esetek döntő többségében (> 99,95%-ában) duplikált mintát tartalmazott egy-egy kísérleti területről.

A mintavétel bizonytalanságát 106 termény és a Codex terménycsoportosítás alapján 24 terménycsoport esetén vizsgáltam. A becsült mintavételi bizonytalanságértékek

konfidenciaintervallumát kísérleti adatokon alapuló módszerrel határoztam meg, melynek előnye, hogy nem él előfeltételezéssel a CV értékek eloszlására vonatkozóan.

### 3.2.1 Számítási módszerek a mintavételi bizonytalanság becslésére, valamint egyéb faktorok figyelembevételére

Az egy kísérleti területről adott időpontban vett ismételt minták (az esetek többségében duplikált mintákról beszélünk, ezért a későbbiekben mintapárnak nevezem)  $CV_R$  értékét ( $CV_{Ri}$ -gyel jelölve) a terjedelem statisztika alapján számítottam.

Ugyanolyan terménytípus esetén több mintapár is rendelkezésre állt, az egy terményre vonatkozó  $CV_R$  értéket ( $CV_{Ri}$ -vel jelölve) a mintapárok átlaga adta.

$$CV_{Ri} = \frac{\sum_i CV_{R1}}{N_i} \quad (10)$$

Mivel korábbi kutatások alapján a szermaradék-eloszlás független a szerforma típusától és a hatóanyagtól, ezért a különböző növényvédő szerekkel végzett kísérletekből számolt  $CV_{Ri}$  értékek átlaga adta a terményre jellemző tipikus relatív bizonytalanságra a legjobb becslést.

A  $CV_L$  értéket a JMPR-jelentésekben általában nem tüntetik fel, ezért összegyűjtöttem az elérhető visszanyeréses vizsgálatokat, kb. 6500 vizsgálat alapján az átlagos  $CV_A$  érték 8,56%-nak adódott. A szerkísérletekben alkalmazott szigorú mintaelőkészítési körülményeket figyelembe véve a mintaméret-csökkentés és a mintafeldolgozás bizonytalanságát ( $CV_{SS}+CV_{Sp}$ ) közelítőleg 5%-nak feltételezve a számított  $CV_L$  érték kerekítve 10%. Az „i”-ik terményre a  $CV_{Si}$  a  $CV_{Ri}$  értékekből és a  $CV_L$  értékből a 8. egyenlettel számítható.

A szerkísérletek és a hivatalos termékellenőrzés során alkalmazott mintaméreték eltérhetnek. Feltételezve, hogy a szerkísérletek során az OECD (Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet) útmutatót követték, a mintavételi bizonytalanságértékeket egy faktor alkalmazásával korrigáltam. Feltételeztem, hogy kis- és közepes méretű terményeknél 24, nagyméretű terményeknél 12 elemi mintából álló összetett mintát vettek, míg hivatalos ellenőrzés során 10, illetve 5 elemi mintából áll az összetett minta, ezért a faktor értéke:  $f=1,55$  ( $\sqrt{24}/\sqrt{10} = \sqrt{12}/\sqrt{5} = 1,55$ ). A termények faktorral korrigált mintavételi bizonytalanságértéke ( $CV_{SiKorr}$ ):

$$CV_{SiKorr} = CV_{Si} \times f \quad (11)$$

A terménycsoportokban szereplő termények mintavételi bizonytalanságértékét ( $CV_{SiKorr}$ ) eltérő számú mintapárból becsültem, a terménycsoportok mintavételi bizonytalanságértékét ( $CV_{Scs}$ ) az egyes termények súlyozott átlagaként számítottam.

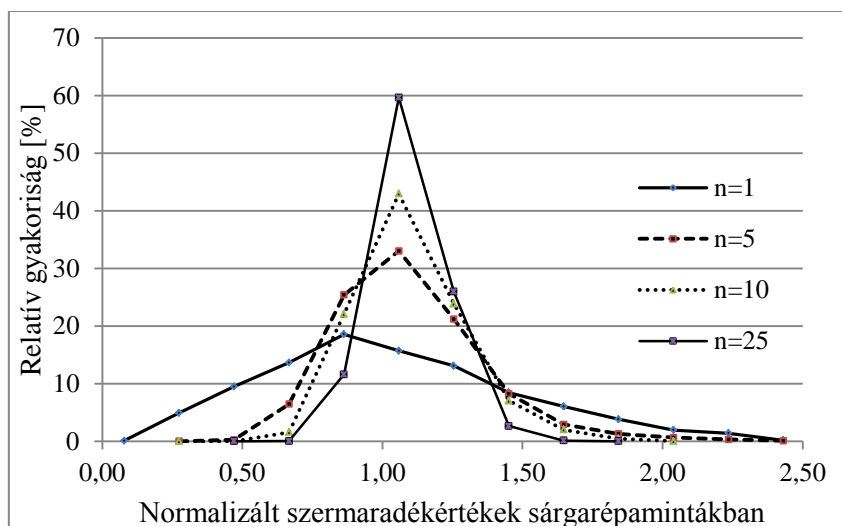
$$CV_{Scs} = \sqrt{\frac{\sum(df_i \times CV_{SiKorr}^2)}{\sum df_i}} \quad (12)$$

## 4. EREDMÉNYEK

### 4.1 Mintaméret hatása a variabilitásra

Mind a normalizált, mind az egy területről származó adatsorokból vett összetett minták azt mutatják, hogy az elemi és az összetett minták elméletileg várható átlagos szermaradékvértéke közel van egymáshoz, az ismételt visszahelyezéssel véletlen mintavétel eredményéből számolt  $CV_R$  értékek pedig megegyeznek az elméletileg várható  $CV_R$  értékekkel. Az eredmények alapján a véletlen mintavétellel végzett modellezések torzítatlan becslést adnak.

A szermaradékvértékek tartománya a mintaméret növekedésével csökken. 25, vagy annál nagyobb elemi mintából álló összetett minták szermaradék-eloszlása a normális eloszláshoz közelít (1. ábra). 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  $CV_{SS}$  és  $CV_{Sp}$  értékeket eredményezhet.



1. ábra. Normalizált sárgarépa szermaradékvértékek eloszlása különböző méretű összetett mintákban.

### 4.2 Az ismételt vett minták számának hatása a variabilitásra

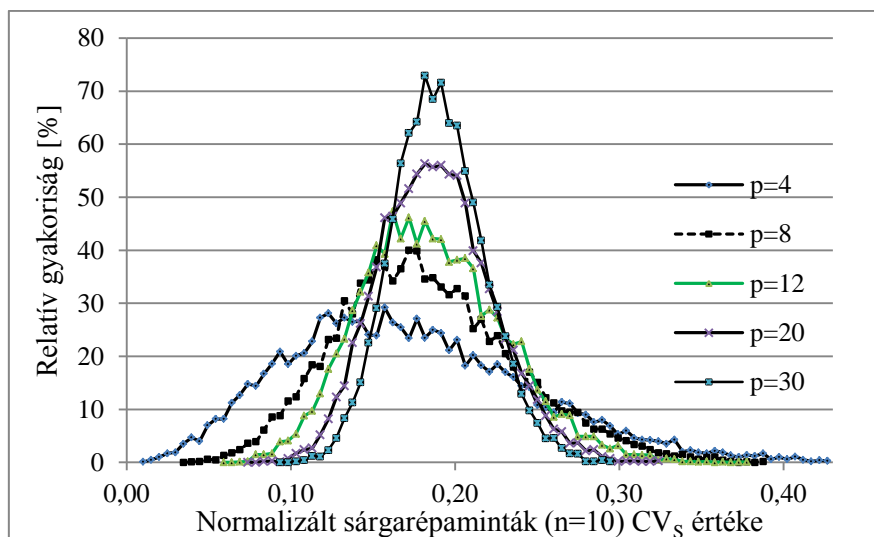
A becsült  $CV_S$  értékek relatív tartománya az ismételt minták számának növekedésével csökken, a legvalószínűbb érték (a relatív gyakorisági görbék maximuma) pedig közelít a valódi értékhez, ahogy azt a 2. ábra is mutatja.

Az egy alapsokaságból ismételt vett összetett minták átlagos  $CV_S$  értéke, valamint az alapsokaság  $CV_1$  értékéből és a mintaméretből ( $n$ ) a

$$CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}} \quad (13)$$



összefüggéssel számított  $CV_n$  érték közötti eltérés (szisztematikus hiba) az ismételt minták számának ( $p$ ) növekedésével csökken, és 12 ismételt minta felett kevesebb, mint 10%.

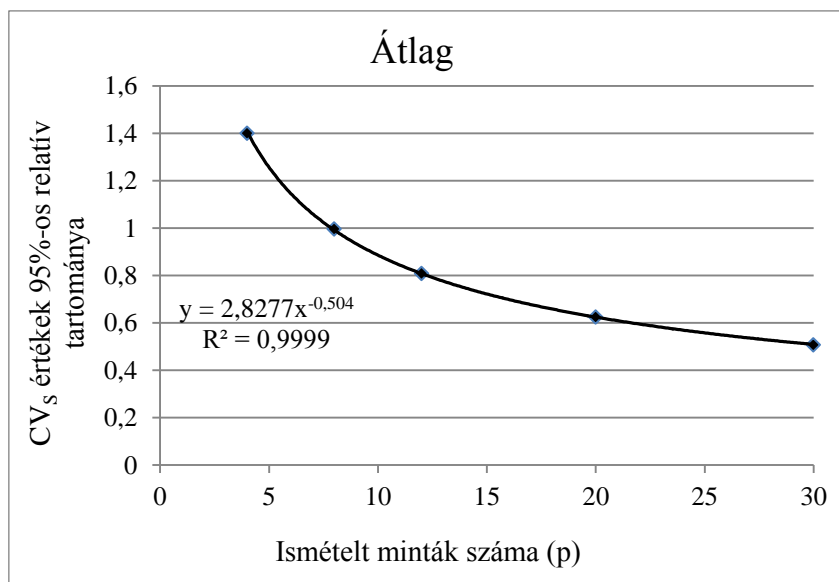
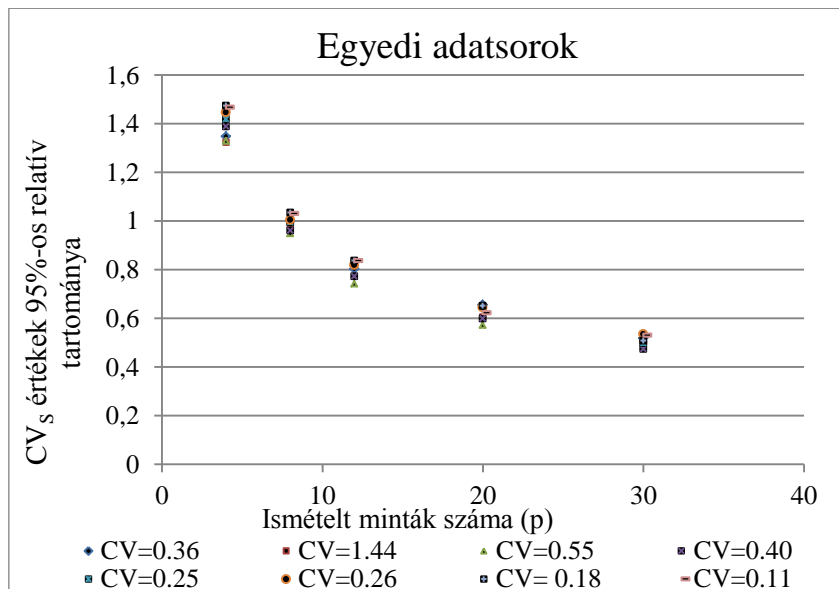


2. ábra.  $CV_s$  értékek eloszlása normalizált sárgarépa adatsorokból  $p$  ismétléssel vett 10 elemű összetett minták esetén. A várható  $CV_s$  érték: 0,19.

#### 4.3 Az alapsokaság (mintázandó egység) variabilitásának hatása

Tekintve, hogy az elemi mintákban mért szermaradékok  $CV_1$  értéke 0,11 és 1,44 között változott, az alapsokaság szermaradék-eloszlásának hatásának vizsgálatára 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 reprezentálták. A véletlen mintavételt 4, 8, 12, 20 és 30 alkalommal ( $p$ ) ismételt meg. A számított relatív konfidenciaintervallum-értékek ( $CI_{r,95}$ ) függését az ismétlésszámtól a 3. ábra mutatja.

Az ábrán egyértelműen látszik, hogy a becsült mintavételi bizonytalanságértékek relatív tartománya független az alapsokaság variabilitásától, a modellezés eredményei tehát általánosan alkalmazhatók. A számított átlagos értékekre illesztett görbe egyenlete szoros kapcsolatot jelez ( $R^2 = 0,9999$ ), ami a relatív varianciák konstans voltát bizonyítja.



3. 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  $CV_1$  értékű elemi mintákból álló alapsokaságból „p” ismétléssel vett 10 elemű összetett minták esetén. Alul: A relatív tartományok átlaga.

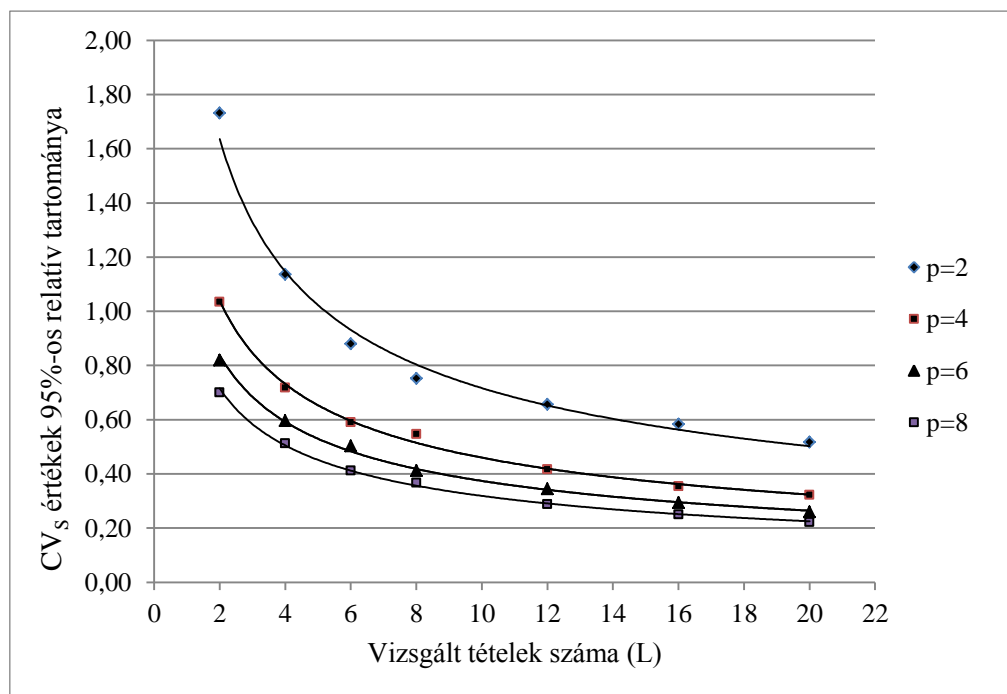
#### 4.4 A vizsgált tételek számának hatása az összetett minták szermaradék-tartalmának variabilitására

Tízelemű 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.

A  $CV_S$  értékek relatív tartománya a vizsgált tételek számának növekedésével csökken. Az eredmények alapján elmondható, hogy 20 mintázott tétel felett a nyereség gyakorlatilag elhanyagolható, 8-20 tétel között pedig megfelelő körültekintéssel kell kezelni a kapott eredményt.

Optimális mintaszám, illetve tételszám önmagában nincs, mindig figyelembe kell venni pl. a költségeket, kockázatot, egyéb körülményeket.

Ugyanezt a modellezést elvégeztem petrezselyem- és sárgarépa-, valamint piaci mintákból származó alapsokaságokkal, mely hasonló eredményt adott.



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

#### 4.5 Szerkísérletek alapján számított mintavételi bizonytalanságértékek

A szerkísérleteket kis területeken, szigorúan szabályozott körülmények között végzik (a kezelés és a betakarítás közötti idő a lehető legrövidebb, az engedélyezett dózis és az alkalmazási gyakoriság a lehető legmagasabb, mivel a terményeken maximálisan előforduló szermaradékértékekről próbálnak információt gyűjteni), ezért az általános mezőgazdasági gyakorlatban a szermaradékértékekre nagyobb variabilitás lehet jellemző. Összegyűjtöttem az egymásnak megfeleltethető terményeket, ill. terménycsoportokat a szerkísérletekből származó, valamint a normál mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területeken végzett kísérletekből rendelkezésre álló adatokból. A szermaradékok variabilitásának összehasonlítása alapján a szerkísérletek alapján becsült mintavételi bizonytalanságértékek alkalmazásánál egy 1,2-es korrekciós faktor alkalmazását javaslom, mely lefedi a szerkísérletekre jellemző, valamint a kísérleti körülmények között fellépő szermaradék-variabilitás közti különbséget.

Az ismételt minták adatbázisából származó 12 087 független szerkísérleti vizsgálat alapján meghatároztam a mintavételi bizonytalanságértékeket 106 egyedi terményre és 24 terménycsoportra. A terménycsoportokra jellemző mintavételi bizonytalanságértékeket, valamint

azok kétféle módszerrel számított konfidenciaintervallumát az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő  $CV_{Sprim}$  értékeket a 13. egyenlettel számítottam az összetett minták 1,2-es faktorral korrigált átlagos mintavételi bizonytalanságából.

#### 4.5.1 Konfidenciaintervallum számítása

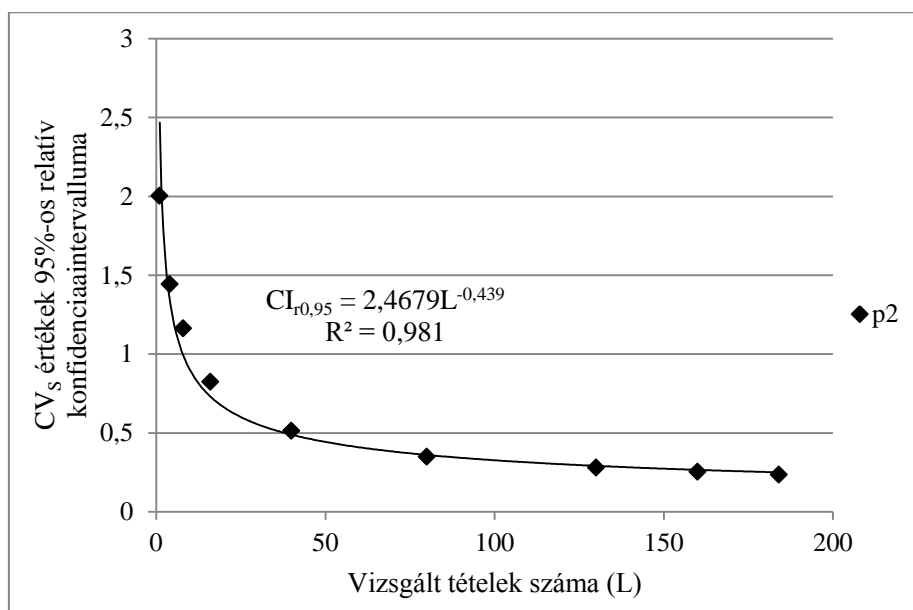
A számított mintavételi bizonytalanságértékek konfidenciaintervallumát  $Chi^2$  eloszlás, valamint kísérleti adatokkal végzett modellezések eredményei alapján is meghatároztam („empirikus módszer”). A mintavételi bizonytalanság relatív konfidenciaintervallumának tételszámtól függő alakulását alapul véve a modellezést kiterjesztettem 182 független tételre. Tízelemű összetett mintát vettem 1000 alkalommal, 2 ismétléssel, hogy a szerkísérletek duplikált mintavételére jellemző körülményeket reprezentáljam a modellezéssel.

A  $CV_S$  értékek 95%-os relatív konfidenciaintervallumát a 2, 4, 8, 16, 40, 80, 130, 160 és 182 tétel függvényében ábrázoltam (5. ábra). Az illesztett görbe egyenlete ( $R^2 = 0,981$ ):

$$CI_{r0,95} = 2,4679N^{-0,439} \quad (14)$$

Az illesztett görbe egyenletéből,  $N$  helyére behelyettesítve a megfelelő mintapár számot, megkaptam a relatív konfidenciaintervallumot, a termények és terménycsoportok mintavételi bizonytalanságértékével megszorozva pedig az abszolút konfidenciaintervallumot. Mivel a CV értékek eloszlása nem szimmetrikus, az alsó és felső konfidenciaszintet a  $Chi^2$  eloszlás alapján számított értékek arányai alapján számítottam.

A kísérleti adatokból számított értékek valamivel nagyobbak adódtak, mint a  $Chi^2$  eloszlással számított konfidenciaintervallum-értékek.



5. ábra.  $L$  tételből 2 ismétléssel ( $p$ ) vett, 10 elemű összetett minták szermaradékértékeiből számított  $CV_S$  értékek 95%-os relatív tartománya.

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

M <sup>1</sup>	Terménycsoportok	N	CV <sub>s</sub>	Chi <sup>2</sup> eloszlás alapján			Empirikus módszer			CV <sub>Sprim</sub>	UCL* <sub>prim</sub>
				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	Szárított 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

<sup>1</sup>A terménycsoportokba tartozó terménytípusok száma

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 az 1. táblázatban a becsült átlagos mintavételi bizonytalanságértékek mellett a felső konfidenciaintervallum-értékeket ( $UCL_{prim}$ ) is feltüntettem. A döntéshozásért 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 a 13. egyenlettel egyszerűen számítható az aktuális szituációra vonatkozó mintaméretnek ( $n$ ) megfelelő mintavételi bizonytalanságérték önellenőrzésre készülő mintavételi terv készítésekor.

#### 4.6 Mintavételi tervek optimalizálása

Határérték-megfelelőség ellenőrzésekor két különböző szituációról beszélhetünk.

1. A termények piacra kerülés utáni ellenőrzésekor a hatóság csak a mérés bizonytalanságát veszi figyelembe, mivel a határérték a szabvány szerint vett minta átlagos szermaradék-tartalmára vonatkozik. Az európai uniós szabályozás alapján a termék csak akkor nem megfelelő, ha a mért érték mínusz az 50%-os kiterjesztett mérési bizonytalanság meghaladja az MRL-t.
2. Piacra kerülés előtti ellenőrzéskor a termelőnek biztosítania kell, hogy a tételből a szabványnak megfelelően vett minden összetett minta átlagos szermaradékértéke megfelel a jogi előírásoknak. Piacra kerülés előtti ellenőrzés során ezért egy ún. „cselekvési küszöbérték”, angolul Action Limit (AL) alkalmazása ajánlott, ami figyelembe veszi a mért szermaradékértékeknek a mintavétel bizonytalanságát is magában foglaló kombinált bizonytalanságát.

##### 4.6.1 Cselekvési küszöbérték közelítő számítása

A cselekvési küszöbérték (AL) az alábbi képlet alapján kiszámítható:

$$MRL = AL + k \times CV_R \times AL; \quad AL = \frac{MRL}{1+kCV_R} \quad (15)$$

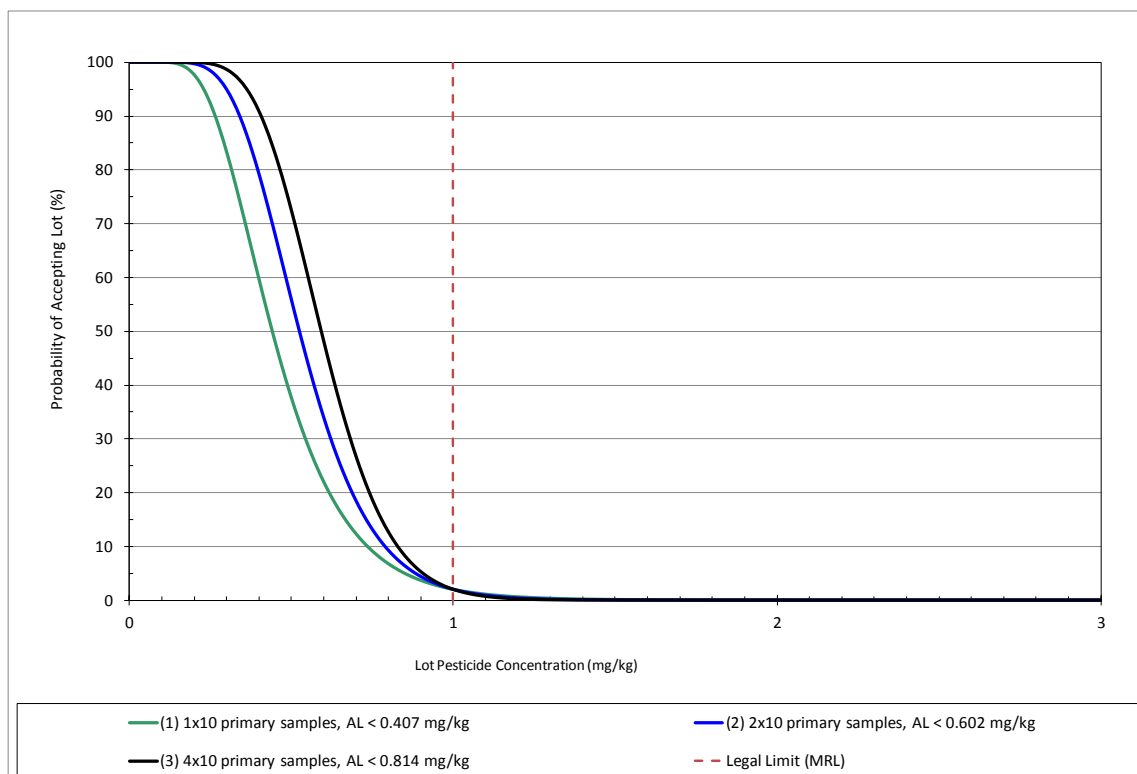
ahol a  $k$  értéke a célzott megfeleléségi szinttől függ. A közelítő számítás a mért szermaradékérték kombinált bizonytalanságát tekinti az egyedüli ingadozásforrásnak és feltételezi, hogy az eredmények szórása ismert. A  $CV_R$  a mintavétel és a vizsgálati lépések bizonytalanságából számítható, a mért szermaradékértékből és a  $CV_R$  értékből a szórás meghatározható. 25-nél nagyobb elemi mintából álló összetett minták átlagos szermaradékértéke gyakorlatilag normális eloszlású, ebben az esetben a  $k$  a sztenderd normál változóval,  $Z$ -vel helyettesíthető. Lognormális eloszlás esetén transzformáció szükséges.

##### 4.6.2 MS Excel-alapú sablon a cselekvési küszöbérték számításra, valamint a mintavételi tervek optimalizálására

Az egyes terményekre és terménycsoportokra meghatározott mintavételi bizonytalanságértékek, valamint a mért szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának figyelembevételével kidolgoztam egy, a gyakorlatban alkalmazható modellt. A modell alkalmazását – melyet az 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 megfelelőségi szinten tudja ellenőrizni, hogy a terméke megfelel az adott szennyezőanyagra vonatkozó határértéknek. A modell a növényvédőszer-maradékok eloszlási jellemzői alapján került kidolgozásra, de a gyakorlatban más szennyezőanyagok, ill. egyéb határérték-megfelelőség ellenőrzésére is alkalmas lehet, ha a vizsgált szennyezőanyag eloszlására kellő mennyiségű és minőségű adat áll rendelkezésre.

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



6. ábra. Adott vizsgálati paraméterekhez az MS Excel-sablon által rajzolt valószínűségi görbék.

## 5. 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 bizonytalansáértékeket.
2. Elemi mintákban mért szermaradék-koncentrációkkal, véletlen visszatevéses mintavétellel végzett számítógépes modellvizsgálatok alapján meghatároztam a mintavételi bizonytalanság 95%-os relatív konfidenciaintervallumát ( $CI_{r,95}$ ). Megállapítottam, hogy a számított  $CI_{r,95}$  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  $CI_{r,95}$  értékek és a párhuzamos minták száma a  $2,8277p^{-0,504}$  ( $R^2=0,9999$ ) 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.



## 6. KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

A forgalmazó felelőssége eldönteni, hogy a terméke minimálisan hány százalékban feleljen meg a jogi, illetve specifikus megrendelői előírásoknak, csökkentve ezáltal azt a kockázatot, amit a nem megfelelőnek való minősítéssel vállal ellenőrzés esetén. Optimális mintavételi tervet a célzott megfelelési százalék, valamint a mintavételi és vizsgálati költségek ismeretében lehet kialakítani. A növényi termények növényvédőszermaradék-tartalmának piacra kerülés előtti ellenőrzésekor javaslom az engedélyezett határértéknél alacsonyabb cselekvési küszöbérték meghatározását, mely figyelembe veszi a mért szermaradéktételek kombinált bizonytalanságát. A kidolgozott MS Excel-sablon segítségével könnyen meghatározható a cselekvési küszöbérték adott megfelelési szinten, illetve adott cselekvési küszöbérték és egy mért szermaradék-koncentráció esetén a megfelelési szint. A kutatásaim során 106 terményre és 24 terménycsoportra becsült mintavételi bizonytalanságtételek felhasználásával, a kombinált bizonytalansághoz hozzájáruló egyéb tényezők, valamint a költségek ismeretében a sablon segítségével a mintavételi tervek optimalizálhatók az adott körülménynek, szituációnak megfelelően.

A területi mintákból származó szermaradéktételekkel végzett modellezésekből levonható következtetések alapján elmondható, hogy 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. Azon termények vagy terménycsoportok esetén, amelyeket nem fednek le a megadott becsült mintavételi bizonytalanságtételek, célszerű minimum 8 tételből függetlenül 6-6 párhuzamos mintát venni és azok alapján számítani a mintavétel bizonytalanságát, melynek a relatív 95%-os konfidenciaintervalluma 50%-on belül várható.

## 7. PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

### 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, II., 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., Sekuła, 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](http://www.efsa.europa.eu/publications).
2. **Farkas, Zs.**, Kerekes, K., Szabó, II., Ambrus, Á. (2014): MS Excel-based method for the preparation of target-oriented sampling plans, *Élelmiszervizsgálati Közlemények / Journal of Food Investigation* LXI, 2, 588-609. (megjelent magyarul és angolul).