

nébih

termőföldtől
az asztalig

Szermaradékértékek mintavételi
bizonytalanságának meghatározása növényi
terményekben adatelemzés segítségével

Dr. Farkas Zsuzsa
NÉBIH REFI
2018. 03. 01.

Bevezetés

- Növényvédőszer-maradékok határértéket meghaladó mennyiségben
 - Fogasztó egészségét veszélyeztethetik
 - Gazdasági károk a tétel visszautasítása miatt
- Termékmegfelelőség biztosítása a termelő felelőssége
 - Költséges vizsgálatok → erőforrások optimalizálása
- Növényvédőszer-maradékok eloszlását befolyásoló tényezők: környezeti feltételek, időjárás, növény térbeli elhelyezkedése, mikroklíma, betakarítást követő kezelések stb. → mintavétel bizonytalansága
- Mért szermaradék értékek bizonytalanságának ismerete feltétlenül szükséges



Szermaradékértékek kombinált bizonytalansága (CV_R)

Oka (összetevői):

1. A mintavétel bizonytalansága (CV_S)
2. Laboratóriumi fázis során fellépő bizonytalanságok (CV_L)
 - Minta méretének csökkentése (CV_{SS})
 - Mintafeldolgozás (CV_{Sp})- aprítás, homogenizálás
 - Analízis bizonytalansága (CV_A)

A hibaterjedés törvénye alapján:

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + \underbrace{CV_{SS}^2 + CV_{Sp}^2 + CV_A^2}_{CV_L}}$$

$CV_L \longrightarrow$

Ismételt tesztadagvizsgálatokkal meghatározható

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_L^2} \longrightarrow \textcircled{CV_S} = \sqrt{CV_R^2 - CV_L^2}$$

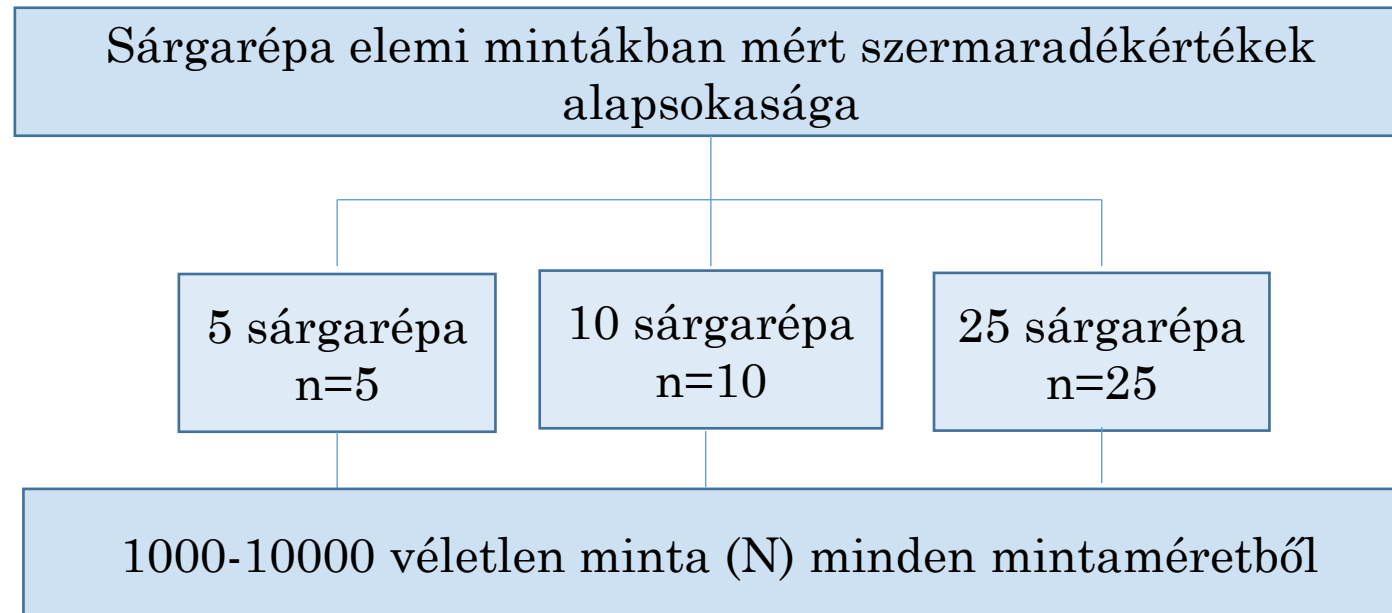
Mintavételi bizonytalanság becslése elemi mintákból, területi minták alapján

- Általános mezőgazdasági gyakorlat szerint kezelt területekről származó sárgarépagyökér és petrezselyemlevél elemi mintákban mért szermaradékértékek
- 3-3 kezelt területről 120-120 elemi mintában mért hatóanyagok
- QuEChERS módszer, LC-MS/MS, GC-MS/MS
- LOQ feletti értékek (0,001 mg/kg)
- Célkitűzés 1: mintavételi bizonytalanság becslése modellezéssel → Excel makró segítségével



Módszerek

- Statisztikai modellezések validált Excel-makróval
 - véletlen visszatevéses mintavétellel különböző mintaméretű összetett minták generálása



○ Mintavétel kétféle adatsorból:

1. **Minden egyes 120 elemi mintában mért szermaradékot tartalmazó adatsor**
2. **Normalizált adatsorok** (sárgarépa $A=1183$, $\mu = 1$, $CV = 0,602$; petrezselyem $A = 959$, $\mu = 1$, $CV = 0,792$)

Mintavétel bizonytalanságát befolyásoló tényezők hatásának vizsgálata

- p : ismételt minták száma (2-30) (adott tételből, alapsokaságból független véletlenszám-generálás alapján)
- L : vizsgált tételek száma (2-182)
- n : mintaméret (az összetett mintában lévő elemi minták száma)

Módszerek Folyt.

p	d
2	1,128
4	2,059
6	2,534
8	2,847
10	3,078

- **CV_R számítás**

- p > 10 felett (egy tételből vett párhuzamos minták)

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

- p ≤ 10 → terjedelem (range) statisztika

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

- **CV_L számítás:** Különböző napokon elvégzett ismételt tesztadag-vizsgálatokból terjedelem statisztikával

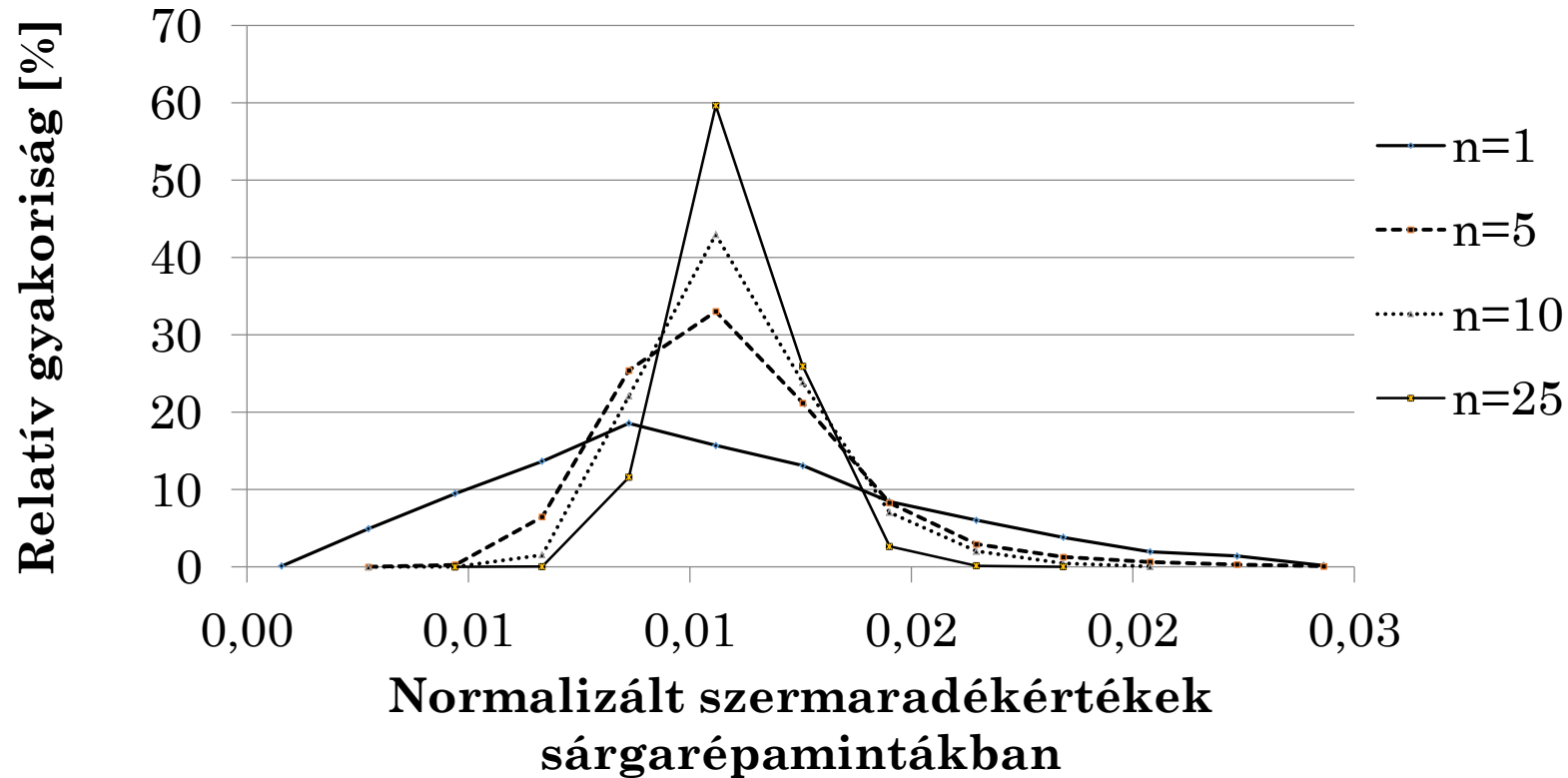
$$CV_L = \left(\frac{\sum \Delta}{n} \right) / 1,128$$

- **CI_{r0,95}** (95%-os relatív konfidencia intervallum) számítása 1000-10000 CV értékből

$$CI_{r0,95} = \frac{CV_{P0,975} - CV_{P0,025}}{\overline{CV_R}}$$

Szermaradékok eloszlása a modellezések alapján

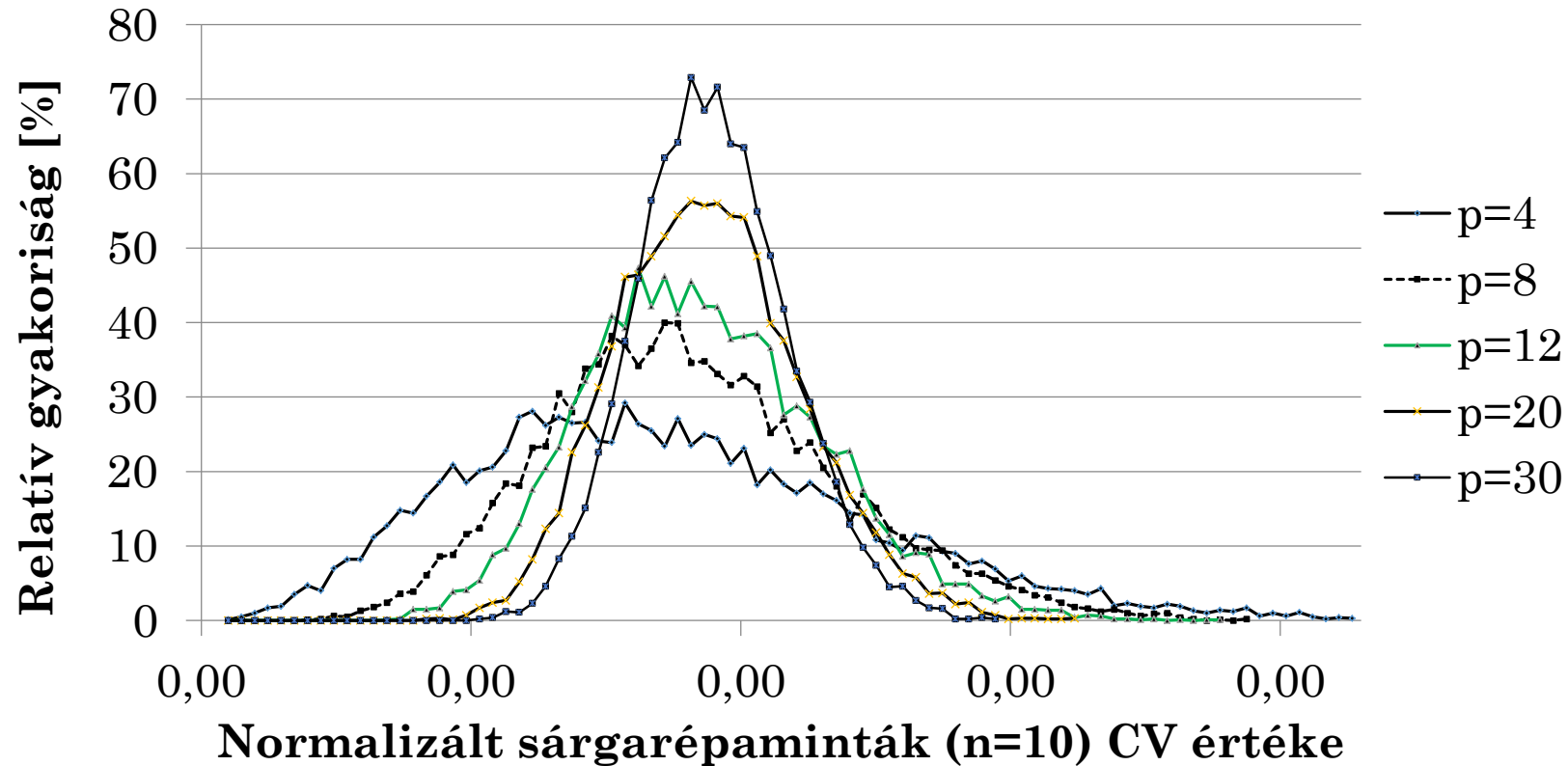
Az összetett mintát alkotó elemi minták számától (n) függően



- ≥ 25 elemi mintából álló összetett minták eloszlása a normális eloszláshoz közelít
- $n > 25$ közepes és nagyméretű termények esetén nem célszerű
 - CV_S kismértékben csökken, viszont CV_{SS} és CV_{Sp} nőhet, speciális eszközök

Szermaradékok eloszlása a modellezések alapján

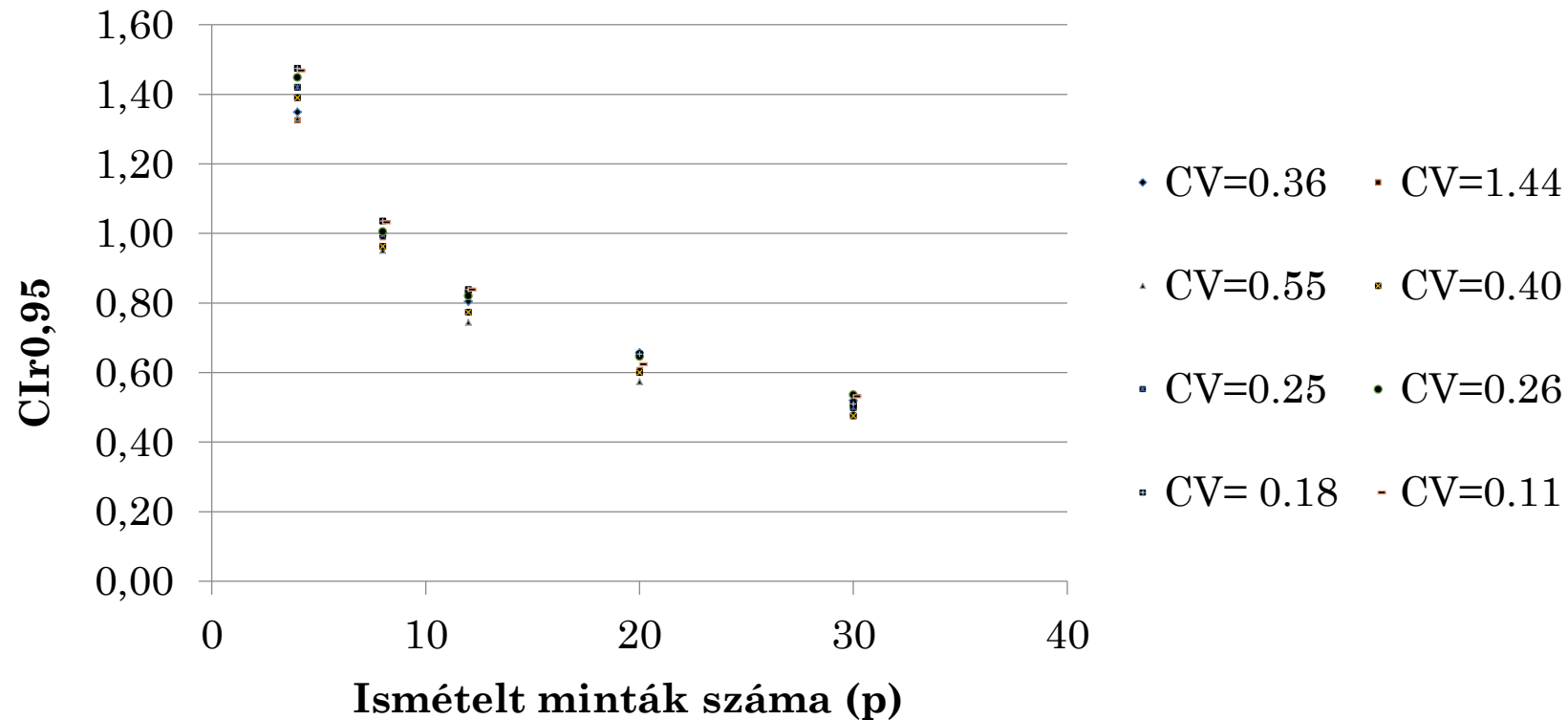
Az ismételten vett minták számától (p) függően



- A CV_S értékek tartománya az ismételt minták számának növekedésével csökken, a legvalószínűbb érték közelít az alapsokaság valódi CV értékéhez

A CV értékek 95%-os relatív tartományának alakulása a modellezések alapján

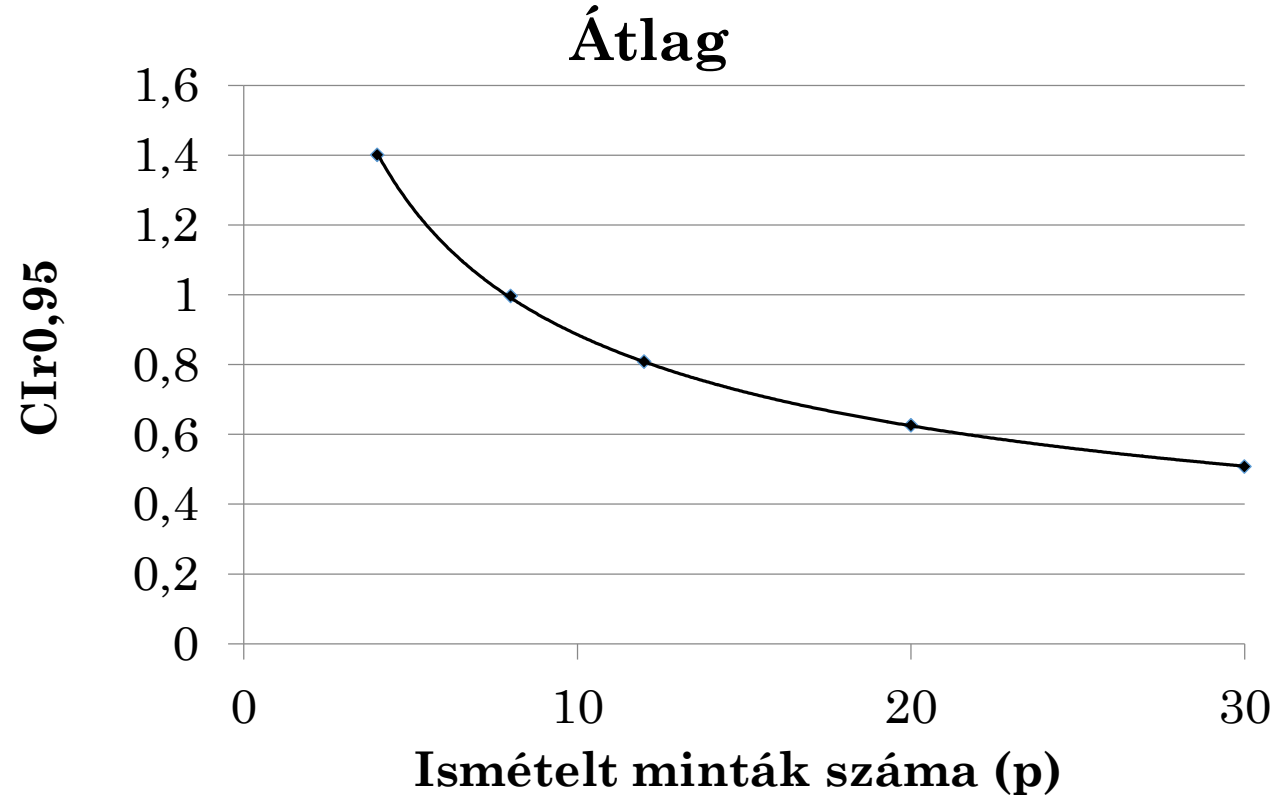
Az alapsokaság (mintázandó egység) variabilitásának hatása



- A becsült mintavételi bizonytalanságok relatív tartománya független az alapsokaság variabilitástól → a modellezés eredményei általánosan alkalmazhatók

A CV értékek 95%-os relatív tartományának alakulása a modellezések alapján

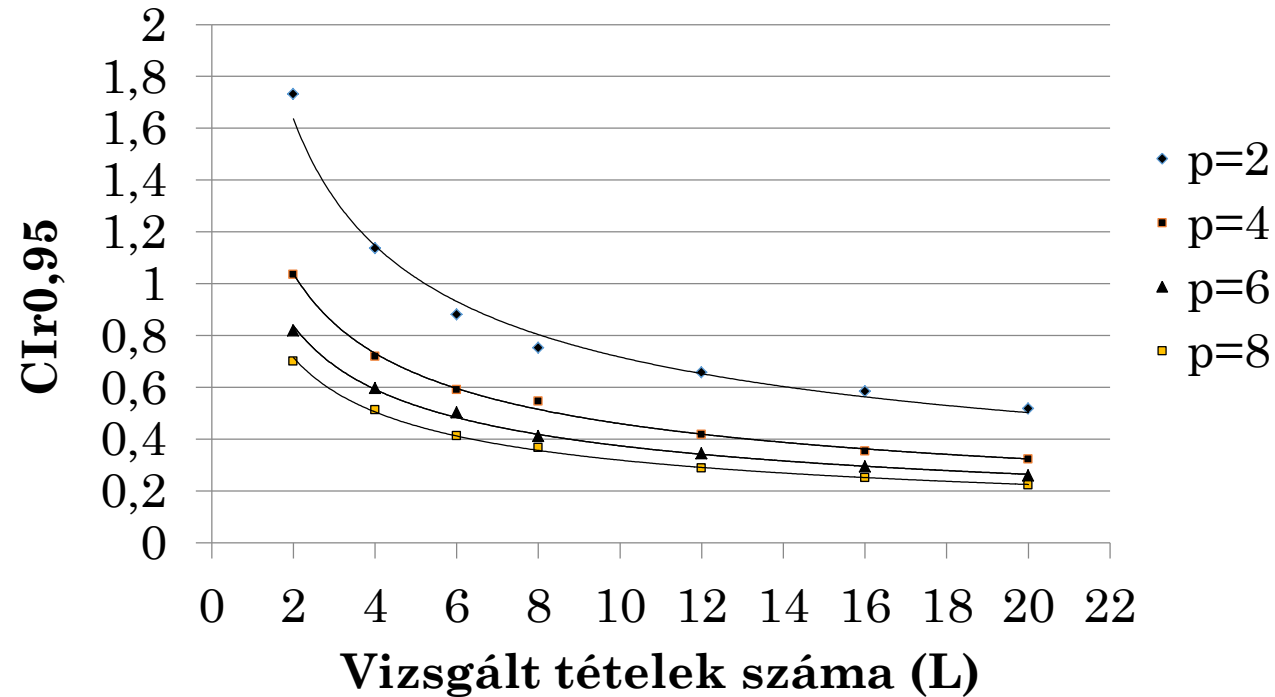
Az alapsokaság (mintázandó egység) variabilitásának hatása



- $CI_{r0,95} = 2,8277p^{-0,504}$, $R^2 = 0,9999$

A CV értékek 95%-os relatív tartományának alakulása a modellezések alapján Folyt.

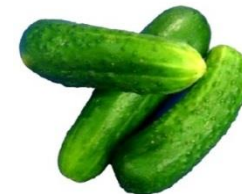
A vizsgált tételek és ismételt minták számának hatása



- Nincs optimális mintaszám, vagy tételszám
- 20 mintázott tétel felett a nyereség elhanyagolható
- 8-20 tétel esetén az eredményt megfelelő körültekintéssel kell kezelni

Mintavételi bizonytalanság becslése összetett mintákból, szerkísérletek alapján

- A kísérleti területen belüli mintavételi bizonytalanság meghatározására a FAO/WHO JMPR 1997-2010 között közzétett jelentésekből származó eredményeket használtam fel
 - 12 087 ismételt (>99,95%-ban duplikált) minta
 - Összesen 25 876 egyedi szermaradékérték
- Termények csoportosítása a Codex terménycsoportok alapján (+ alcsoportok indokolt esetben)
 - 106 termény
 - 24 terménycsoport
- Célkitűzés 2: Mintavételi bizonytalanság meghatározása a fenti terményekre, terménycsoportokra



Módszerek a CV értékek számítására

- **Mintapárok CV_R értéke** → Terjedelem statisztika

(Egy kísérleti területről adott időpontban vett minták)

- **Egyedi termények (i) CV_R értéke (CV_{Ri})**

→ Mintapárok CV_{R1} -ének átlaga

$$CV_{Ri} = \frac{\sum_i CV_{R1}}{N_i}$$

- **Egyedi termények mintavételi bizonytalansága CV_{Si}**

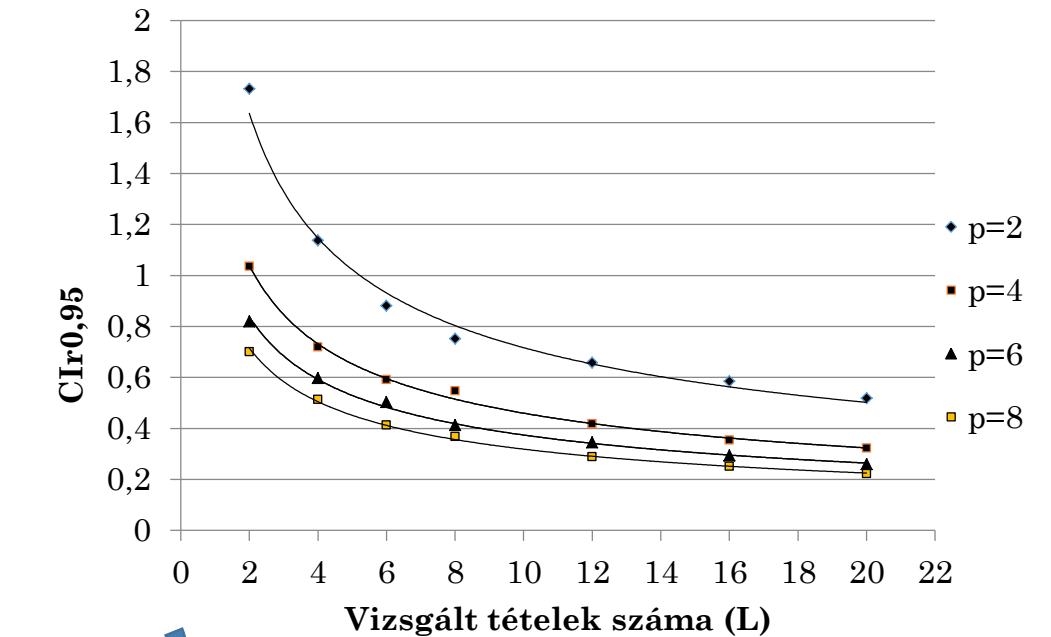
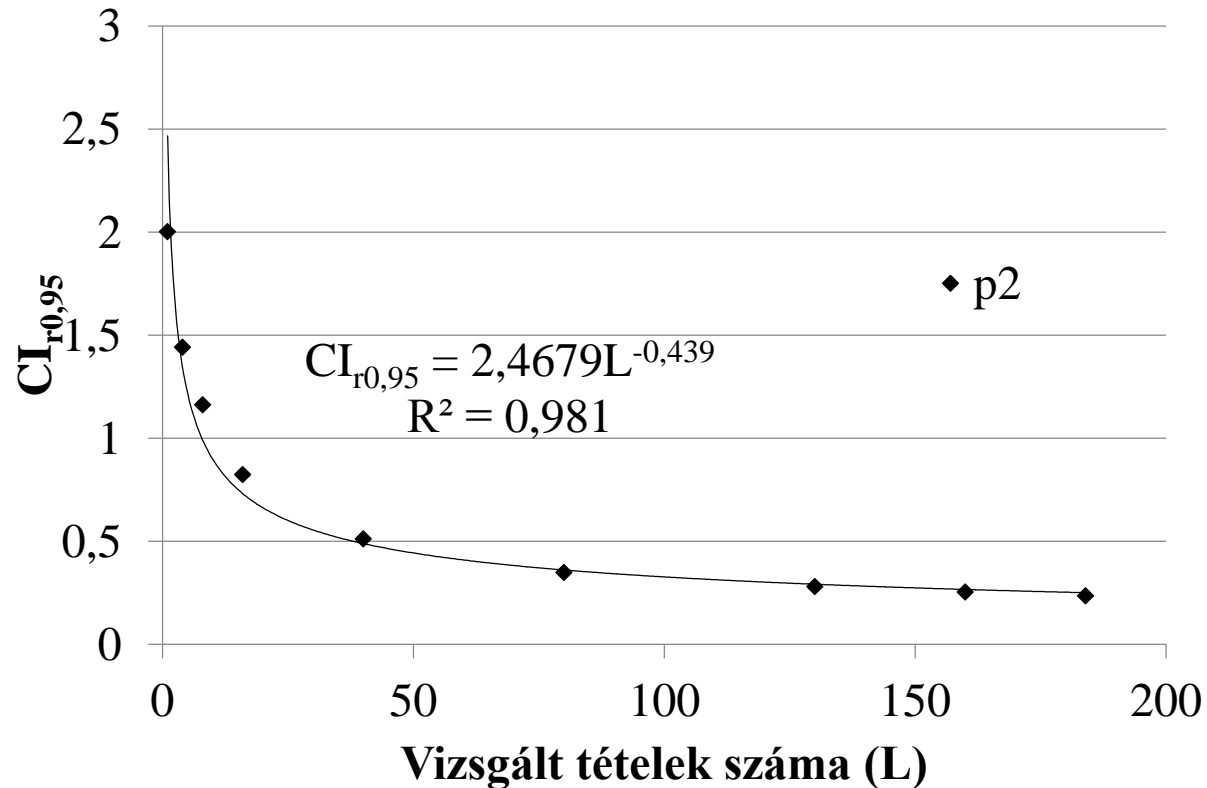
$$CV_{Si} = \sqrt{CV_{Ri}^2 - CV_L^2} \longrightarrow CV_L \sim 10\% \rightarrow 6467 \text{ visszanyeréses vizsgálat alapján}$$

- **Terménycsoportok mintavételi bizonytalansága (CV_{Scs})**

→ Egyedi termények CV_{Si} értékeinek súlyozott átlaga

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

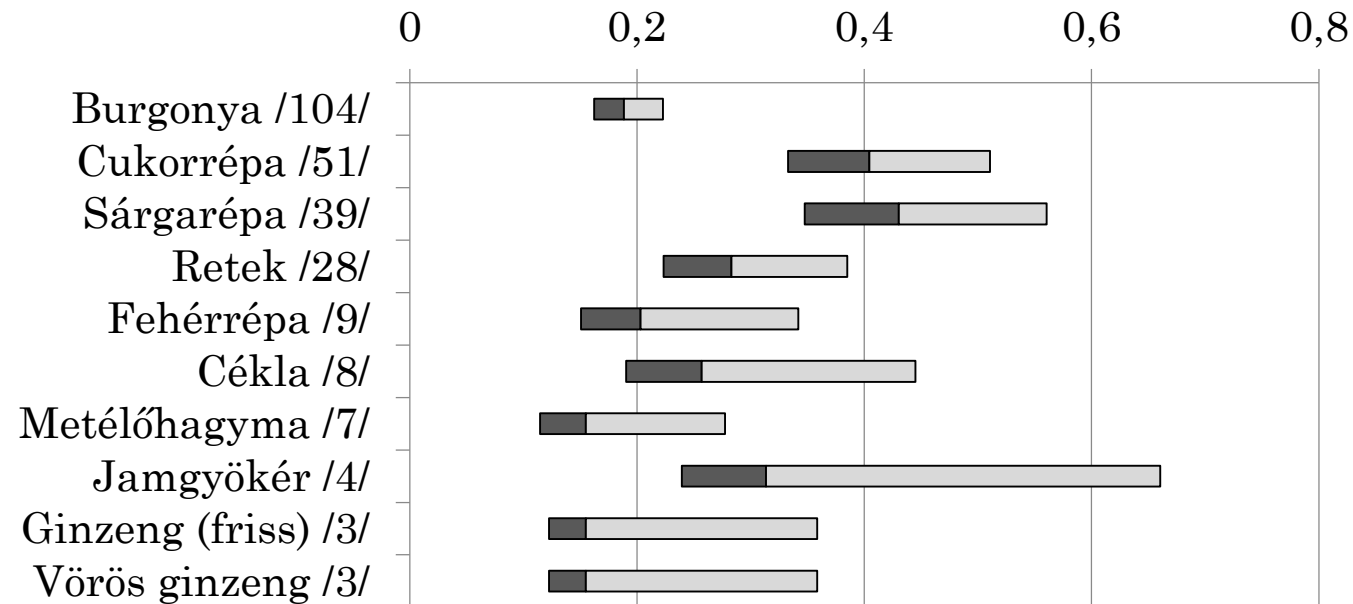
Konfidenciaintervallum számítása a modellvizsgálatok eredményeinek felhasználásával



- 182 tételből származó kísérleti eredmények alapján
- 10 elemű összetett minta 1000 alkalommal, 2 ismétléssel
- Nem él előfeltételezéssel a CV értékek eloszlására vonatkozóan

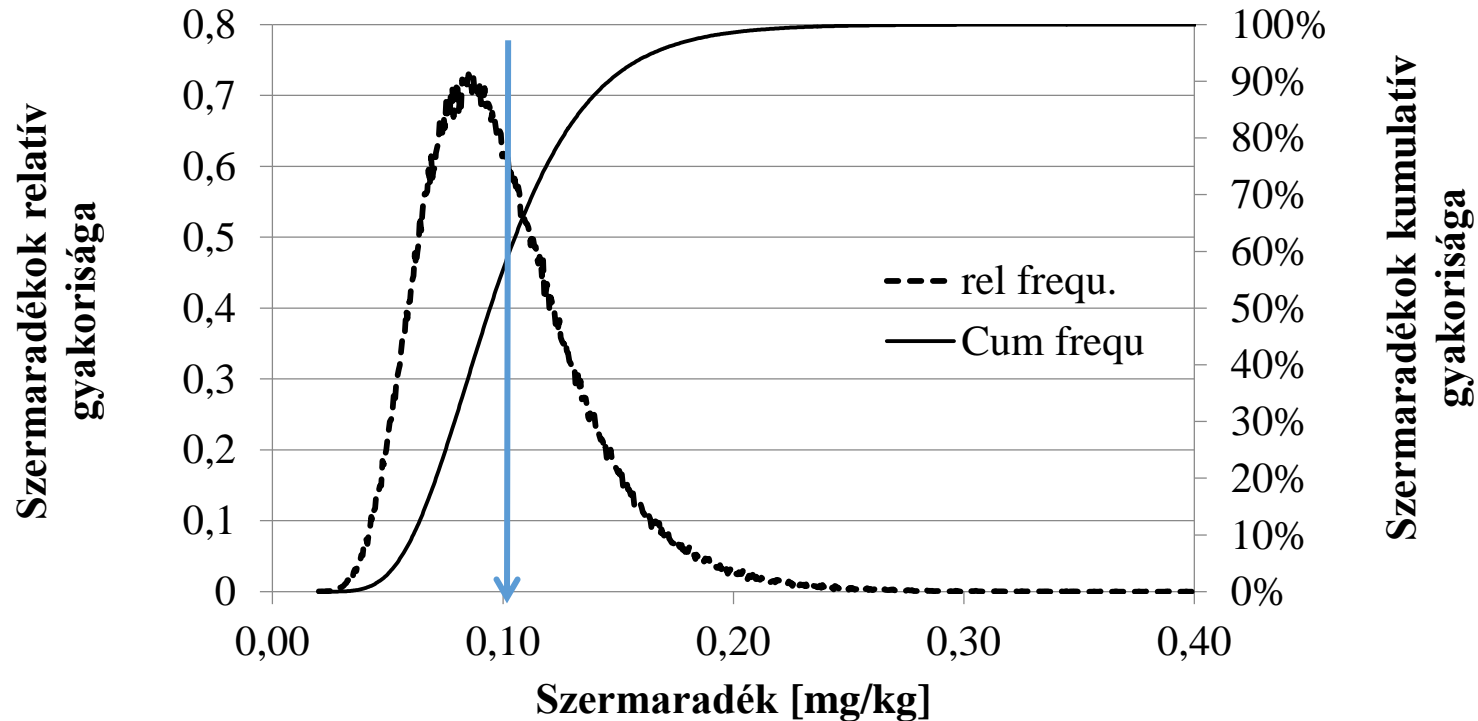
- Illesztett görbe egyenletéből relatív CI (L behelyettesítve a megfelelő mintapár számra)
- $CI_{r0,95} = 2,4679L^{-0,439}$
- abszolút CI a CV_{Si} értékekkel való szorzásból

Gyökér- és gumós zöldségek



- **Mintavételi bizonytalanságértékek meghatározása 106 terményre és 24 terménycsoportra**

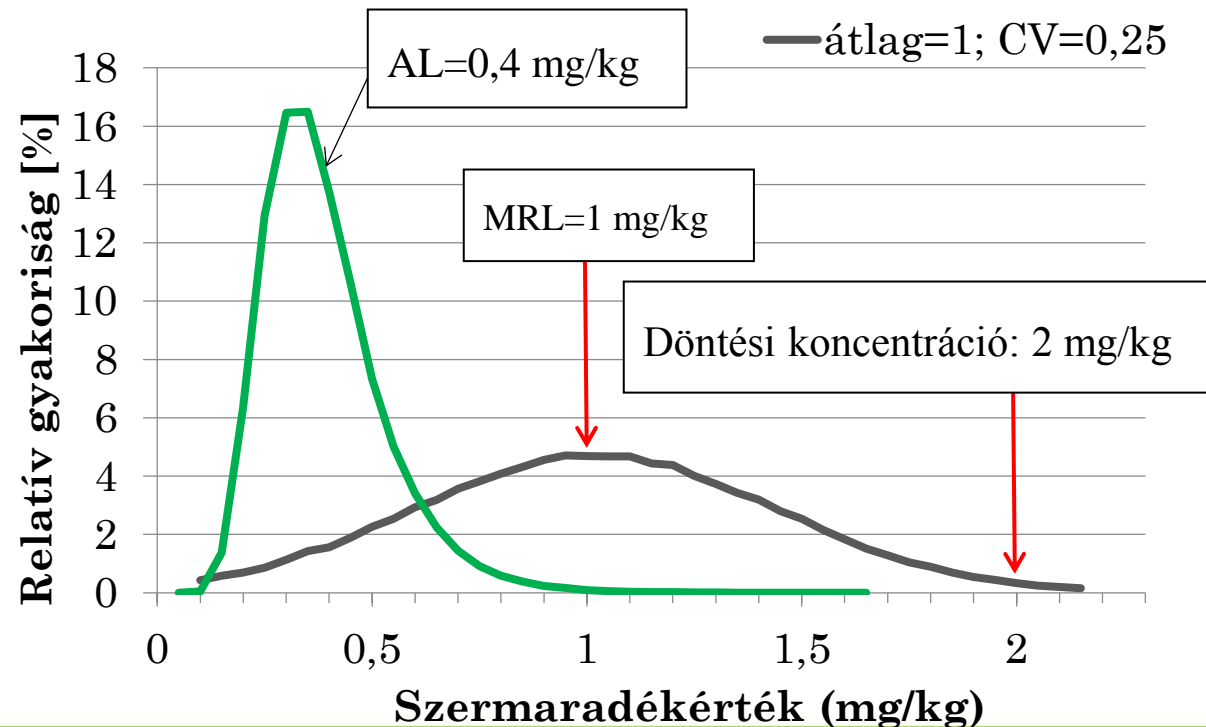
Szermaradékértékek kombinált bizonytalanságának felhasználása határértéknek való megfelelés ellenőrzéséhez



- Mit jelent a 0,1 mg/kg mért szermaradékérték, ha a határérték 0,1 mg/kg? A bizonytalanságot figyelembe véve az esetek nagy részében rossz döntés lenne a tétel elfogadása

CV_R értékek felhasználása határértéknek való megfelelés ellenőrzéséhez

- Termények piacra kerülés utáni ellenőrzésekor a hatóság csak a mérés bizonytalanságát veszi figyelembe, nem megfelelés az EU szabályozása alapján csak akkor, ha a mért érték meghaladja az MRL-t és az 50%-os kiterjesztett mérési bizonytalanságot ($R \geq 2MRL$)
- A termékek piacra kerülés előtti ellenőrzésekor célszerű az ún. „cselekvési küszöbérték” (Action Limit, AL) alkalmazása, mely figyelembe veszi a szermaradékértékek kombinált bizonytalanságát



Összegzés

- Mintavétel bizonytalanságának becslése:
 1. Területi minták alapján általánosan levonható következtetések
 2. Szerkísérletek alapján 106 termény és 24 terménycsoport meghatározása
- Optimális mintavételi terv kialakítása
 - A célzott megfeleléségi %,
 - Mintavételi és vizsgálati költségek ismeretében lehetséges
 - Amennyiben a termény(csoport) mintavételi bizonytalansága nem ismert, a mintavételi bizonytalanság meghatározásához általánosságban ≥ 8 tételből vett minimum 4-6 ismételt minta vizsgálata ajánlott,
- A termék-megfeleléség piacra kerülés előtti önellenőrzésekor a **mért érték kombinált bizonytalanságát** ($CV_L + CV_S$) is figyelembe vevő AL-t kell alkalmazni

Releváns publikációk

- *Zsuzsa Farkas, Zsuzsanna Horváth, Kata Kerekes, Árpád Ambrus, András Hámos & Mária Szeitzné Szabó (2014). Estimation Of Sampling Uncertainty For Pesticide Residues In Root Vegetable Crops, Journal Of Environmental Science And Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, And Agricultural Wastes, 49:1, 1-14*
- *Zsuzsa Farkas, Zsuzsanna Horváth, István J. Szabó, and Árpád Ambrus; Estimation of sampling uncertainty of pesticide residues based on supervised residue trial data; Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015, 63 (18), pp 4409–4417*
- *Zsuzsa Farkas, Andrew Slate, Thomas B. Whitaker, Gabriella Suszter, and Árpád Ambrus; Use of Combined Uncertainty of Pesticide Residue Results for Testing Compliance with Maximum Residue Limits (MRLs); Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015. 63 (18), pp 4418–4428 DOI: 10.1021/jf505512h*
- *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. IBSN 978-1786341686*
- *Ambrus Árpád, Farkas Zsuzsa, Horváth Zsuzsanna, Kötelesné Suszter Gabriella; Az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalma ellenőrzésének elvi alapjai és gyakorlati megvalósítása, Élelmiszervizsgálati Közlemények LX, 2, 8-32.*

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!