

Az élelmiszerekben előforduló növényvédő-szermaradékok élelmiszerbiztonsági megítélése

1. rész: növényi eredetű nyers élelmiszerek vizsgálata

Dr.habil. Ambrus Árpád¹, dr. Györfi László², Vásárhelyi Adrienn²

1. Bevezetés

Az élelmiszer-biztonságot befolyásoló fő veszélyforrások közül a társadalmi tudatban elsők között szerepelnek a növényvédő-szer maradékok. Ugyanakkor, a világ egyre növekvő népességének táplálásához szükséges, de a stagnáló létszámú magyarországi fogyasztók ellátásában is alapvető, növényi eredetű élelmiszerek előállításához a következő 20-30 évben, esetleg még hosszabb ideig is, szükség lesz a növényvédő-szerek és termésfokozó anyagok alkalmazására.

A növényvédő szerek jelentős része a veszélyes anyagok kategóriájába tartozik és a legnagyobb mennyiségben célzottan a termőterületekre, s azáltal a környezetbe kijuttatott toxikus anyagok. A jó mezőgazdasági gyakorlat egyik alapvető követelménye az, hogy a termelés és a termények tárolása során csak a minimálisan szükséges mennyiség kerüljön a növényvédő szerekből felhasználásra, melyet az alkalmazható maximális dózis, a várakozási idő és az engedélyezett maximális szermaradék koncentráció meghatározásával biztosít az engedélyező hatóság.

A fogyasztók, illetve az élelmiszer-biztonság szempontjából a növényvédő szerek veszélyességét két paraméterrel jellemezhetjük: az érzékelhető káros egészségügyi hatás nélkül az életünk során a szervezetbe jutható átlagos napi felvétellel, (a szokásos rövidítéssel az ADI értékkel), illetve az egy étkezés alatt vagy rövid időn belül elfogyasztott élelmiszerrel a szervezetbe kerülhető maximális szermaradék értékkel (akut referencia dózis ARfD). Az élelmiszerekkel elfogyasztott növényvédőszer-maradék egészségügyi kockázatát az ADI illetve ARfD értékhez viszonyítva becsülhetjük meg.

Az élelmiszer-biztonsági követelmények maradéktalan teljesítése a fogyasztóink egészségének védelmén túlmenően alapvető gazdasági érdekünk is, tekintve, hogy az igényes piacokon csak a jó minőségű biztonságos élelmiszerek értékesíthetők. A nem engedélyezett szer maradékát illetve a határértéket meghaladó szermaradékot tartalmazó tételről a gyorsriasztási rendszeren keresztül (RASFF) az EU minden tagállama rövid időn belül értesül. A hibás tétel nemcsak a gyártó vagy forgalmazó hitelét rontja, hanem az egész országét.

A szermaradék vizsgálatoknak a célja az, hogy megfelelő információt adjon a növényvédő szerek előírás szerű felhasználásáról és a fogyasztókat érő növényvédőszer-maradék expozícióról, és ezzel segítse az engedélyező-, ellenőrző- hatóságok munkáját.

A Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal és a növényvédő szerek maradékainak vizsgálatával foglalkozó intézetek munkatársai közösen értékelték az elmúlt évek vizsgálati eredményeit annak érdekében, hogy egy átfogó képet kapjunk a növényvédő szerek felhasználásából adódó kockázatokról és megfogalmazzuk a következő időszak vizsgálati feladatait. Az elemzések tapasztalatait és a főbb következtetéseket három cikkből álló sorozatban adjuk közre. Az első részben a kockázatbecslésnél alkalmazott módszereket tárgyaljuk és a növényvédőszer-maradék vizsgálatok számát értékeljük a kockázatbecslés eredményének valószínűsége szempontjából.

1. Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal Arpad.Ambrus@mebih.gov.hu,

2. Növény és Talajvédelmi Központi Szolgálat, Gyrfi.Laszlo@ontsz.hu, Vasarhelyi.Adrienn@ontsz.hu

2. A növényvédő szerek felhasználásának szabályozása és ellenőrzése

A növényvédő szerek felhasználásának általános elterjedésével és a mennyiség fokozódásával egy időben az 1960 -70-es években Magyarország egy nemzetközi szinten is példaértékűnek tekintett szakszerű felhasználási, szaktanácsadási és ellenőrzési rendszert alakított ki, mely a szakmérnöki képesítéssel rendelkező üzemi és növényvédő állomási szakember gárdára és egy korszerűen felszerelt analitikai laboratóriumi hálózatra épült.

A laboratóriumok mérési eredményei megbízhatóságának és összehasonlíthatóságának biztosítására az analitikusok évente továbbképzéseken vettek részt. Európában elsők között már 1974-től évi 4 alkalommal sor került az országos ellenőrző körvizsgálatokra a „teszt-minták” kiadásával, és 1976-ban megjelent a 4 kötetes módszergyűjtemény. Az egységes, szigorú vizsgálati rend alapján nem jelentett problémát a laboratóriumok nemzetközi akkreditálása az OECD GLP irányelvek szerint 1992-ben. A laboratóriumok munkatársainak kiváló szakmai felkészültsége teszi lehetővé, hogy a fokozatosan elavult és nemzetközi szakértők megítélése szerint már többségében gyakorlatilag használhatatlan műszerekkel is a nemzetközi körvizsgálatokban (proficiency tesztekben) kimagasló eredményeket érjenek el, melyet a 2005 és 2006 években^I végrehajtott Európai Unió körvizsgálatok alapján az 1. táblázat illusztrál. A körvizsgálatban szereplő laboratóriumok teljesítményét a súlyozott átlagos Z-értékkel jellemezték. Az 'A' kategóriába: azok a laboratóriumok kerültek melyek a mintákban lévő 16 hatóanyag közül legalább 14-et (~ 90 %) azonosítottak; ezen kívül nem követtek el szermaradék azonosítási hibát. A kategórián belül a laboratóriumokat - az eredmények Z-értékétől függően - 'jó' ($Z \leq 2$), 'megfelelő' ($2 < Z \leq 3$) és 'nem megfelelő' ($Z > 3$) csoportokba sorolták.

1. táblázat: Az NTSZ laborok teljesítménye az EU körvizsgálatokban

	2005	2006
A mintában várható vegyületek száma	65	62
Mintában jelen lévő vegyületek száma	16	16
Koncentráció tartomány [mg/kg]	0.059-1.65	0.11-2.25
Résztvevő laboratóriumok száma	128	128
„A” kategóriába került, melyből	64 (51%)	90 (70%)
Jó	75 %	80 %
Megfelelő	4.7 %	6.7 %
Nem megfelelő	20.3 %	12.3 %
Résztvevő NTSZ Laboratóriumok	8	7
Az NTSZ laboratóriumok helyezése		
A kategória „jó”	8	7
1. hely (holtversenyben)	2 (4) ^I	0 (1)
2. hely	1 (6)	0 (3)
3. hely	2 (7)	3 (12)
Összes NTSZ labor átlagos Z	1 (8 labor)	0.5 (7 labor)

Megjegyzés: (1) Zárójelben az adott helyezést elért összes laboratórium száma szerepel

A kiváló szakmai felkészültséggel azonban az elavult műszerek gyenge teljesítménye nem pótolható, mely a vizsgálatoknál elérhető kimutatási határban és a vizsgálatba vonható vegyületek, európai viszonylatban, szűkebb számában nyilvánul meg.

A növényvédő szer felhasználás üzemi szintű felügyelete a 90-es években bekövetkezett mezőgazdasági szerkezetváltás következtében jelentősen gyengült, mivel a nagyüzemi termelés helyébe lépő tőke-szegény magán gazdaságok nem tudtak (és tudnak) megfelelő szakembereket

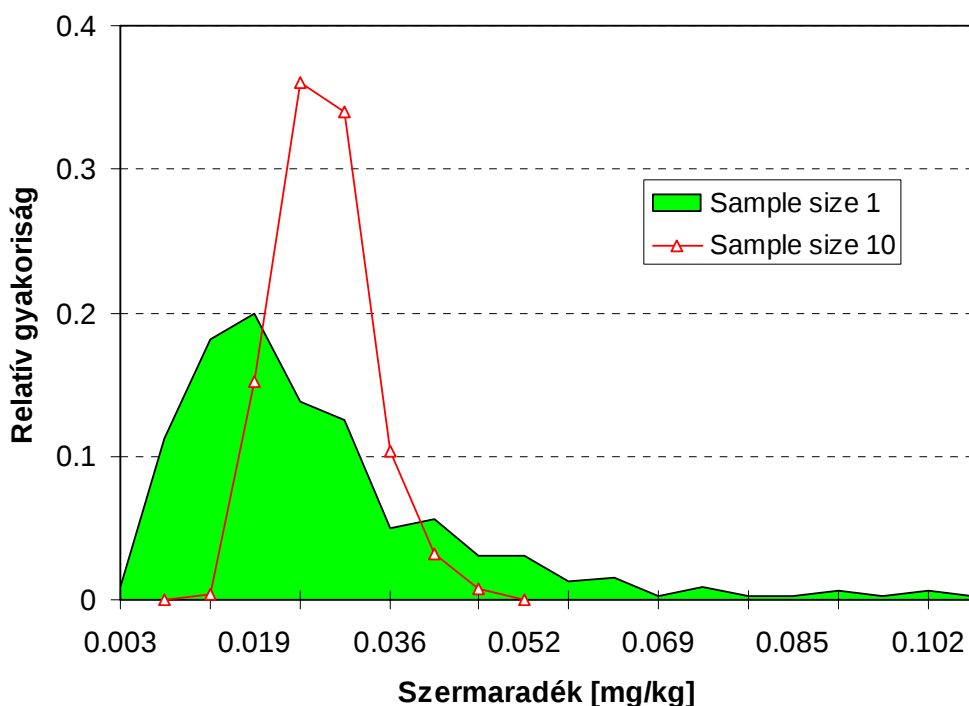
alkalmazni. A Növény és Talajvédelmi Szolgálat személyi állományának többszöri leépítése ugyanakkor az ellenőrzés hatékonyságának és körének csökkenését eredményezte. Az engedélyezett növényvédő szerek választéka sem igazodott a megváltozott termelési viszonyokhoz, mely komoly technológiai feszültséget okoz elsősorban a hajtított zöldség, bizonyos gyümölcsök és a kis területen termesztett (un. „kis-kultúrák”) termelésében, ami a nem engedélyezett szerek felhasználásához és az átlagosnál magasabb szermaradék határérték túllépéshez vezet.

3. A növényvédőszer-maradékok eloszlása a kezelt területeken belül és a különböző területek között

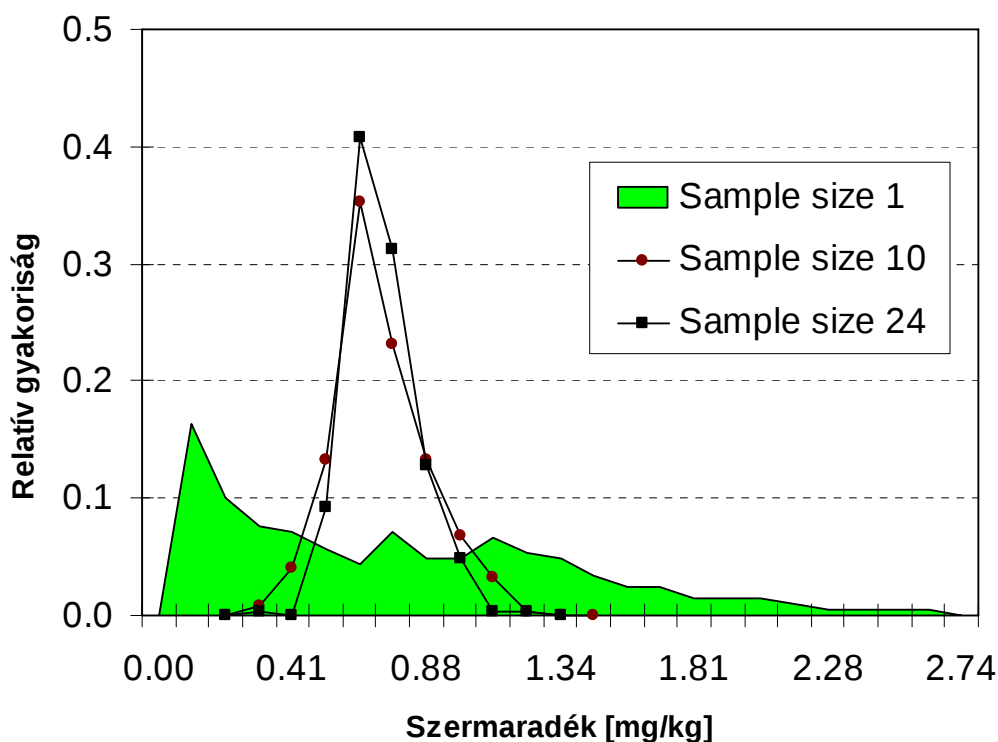
A szermaradék eloszlása egy-egy kezelt területen

A hatósági ellenőrzés során a szermaradékot a vizsgált tételből véletlenszerűen vett 5-10 elemi mintából (egy-egy termés, vagy egy helyről vett kis-méretű termények pl. gabonaszem) álló, de legalább egy kg súlyú összetett minta alapján vizsgálják a laboratóriumok^{II}. A rövid időszak alatt (pl. egy étkezés során) a fogyasztókat érő szermaradék terhelésnél viszont az egyedi terményekben jelen lévő szermaradékot kell figyelembe venni a szermaradék koncentráció eloszlás ismeretében.

A növényvédőszer-maradék koncentráció eloszlása a kezelt területen belül és a kezelt területek között tág határok között változik. A különböző növényvédő szerek maradékainak koncentrációját és eloszlását különféle gyümölcsökben és zöldségekben részletesen tanulmányozták^{III,IV,V,VI}. Az egyes gyümölcsökben mérhető szermaradék és az adott táblákról vett összetett minták szermaradék tartalmának tipikus eloszlását az 1. és 2. ábrák mutatják. Az ábrák jól szemléltetik, hogy egy-egy gyümölcsben lényegesen magasabb szermaradék fordulhat elő, mint a minta átlagos szermaradék tartalma.



1. ábra: Klórpírifos szermaradék almában (sample size 1) és a kezelt területről véletlenszerűen vett, 10 db gyümölcsöt tartalmazó összetett, mintákban (sample size 10).



2. ábra: Vinclozolin szermaradék kiwi gyümölcsben (sample size 1) és a kezelt területről véletlenszerűen vett, 10 db illetve 24 gyümölcsöt tartalmazó összetett, mintákban (sample size 10 és 24).

A szermaradék eloszlása a kezelt területek között

Az egyes kezelt területek termésének átlagos szermaradék koncentrációjának kezelt területek közti eloszlását a 2. táblázatban foglaltuk össze a FAO/WHO növényvédőszer-maradékokkal foglalkozó Szakértői Bizottsága (FAO/WHO JMPR) által értékelt több mint 3800 szerkísérlet eredményeiből.

2. Táblázat: A szerkísérletek során maximálisan mért szermaradék (R_i) és az adott kultúrában végzett szerkísérletekben mért szermaradékok mediánjának viszonya

Termény	Hatóanyag szám	Minta szám	Szermaradék R_i (mg/kg), %, a median (M) tartományban					
			$R_i \leq 3M$	$3 < R_i \leq 4$	$4 < R_i \leq 5$	$5 < R_i \leq 6$	$6 < R_i \leq 7$	$R_i > 7M$
Alma	29	805	73.0	10.0	9.0	2.2	1.2	4.6
Körte	18	279	72.0	14.7	4.9	1.4	0.7	6.3
Alma+körte	7	357	72.7	14.8	6.3	0.6	2.8	2.8
Citromfélék	27	389	79.4	6.3	7.0	1.5	2.5	4.0
Csonthéjasok	20	351	72.5	9.6	5.6	2.8	2.8	6.7
Cseresznye	10	129	72.1	16.2	1.5	4.4	4.4	1.5
Szőlő	22	583	72.2	11.5	3.4	4.8	1.4	6.8
Bogyós gy	14	288	86.9	6.9	2.8	2.8	0.0	0.7
Átlag			75.1	11.2	5.1	2.6	2.0	4.2
$\Sigma P\%$			75.1	86	91	94	96	100

A táblázatból megállapítható, hogy a vizsgált gyümölcsök esetén a kísérletek során a kezelt parcellákon mért szermaradék az esetek ($\Sigma P\%$) közel 90%-ban a medián 5-szörös, az esetek 96%-ban a medián 7 szeres értéknél várhatóan kisebb.

A 3. és 4. ábrák, példaként, két tipikus területek közötti szermaradék eloszlást ábrázolnak.

A 3. táblázat az 1.-4. ábrákon bemutatott szermaradék eloszlások jellemző paramétereit tartalmazza.

3. táblázat: Az 1.-3. ábrák szermaradék [mg/kg] halmazait jellemző paraméterek

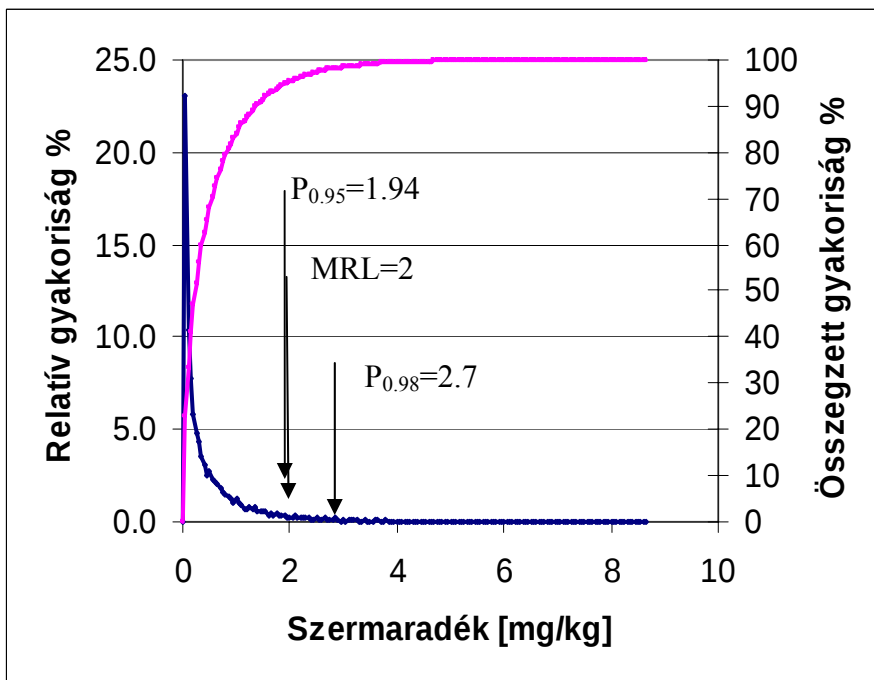
	Klórpirifosz alma	Vinklozolin kiwi	Gamma eloszlás	Log-normál eloszlás
Elem szám	320	209	9744	10000
Minimum	0.0016	0.005	0.001	0.00016
Átlag	0.027	0.170	0.507	0.055
Median	0.023	0.120	0.229	0.046
P _{0.95}	0.062	0.480	1.938	0.122
P _{0.975}	0.076	0.548	2.542	0.1472
P _{0.98}	0.084	0.567	2.719	0.157
P _{0.99}	0.098	0.588	3.399	0.184
Maximum	0.106	0.720	8.642	1.123
Variability faktor	2.754	3.215		

P_{x.xx} = percentilis értékek

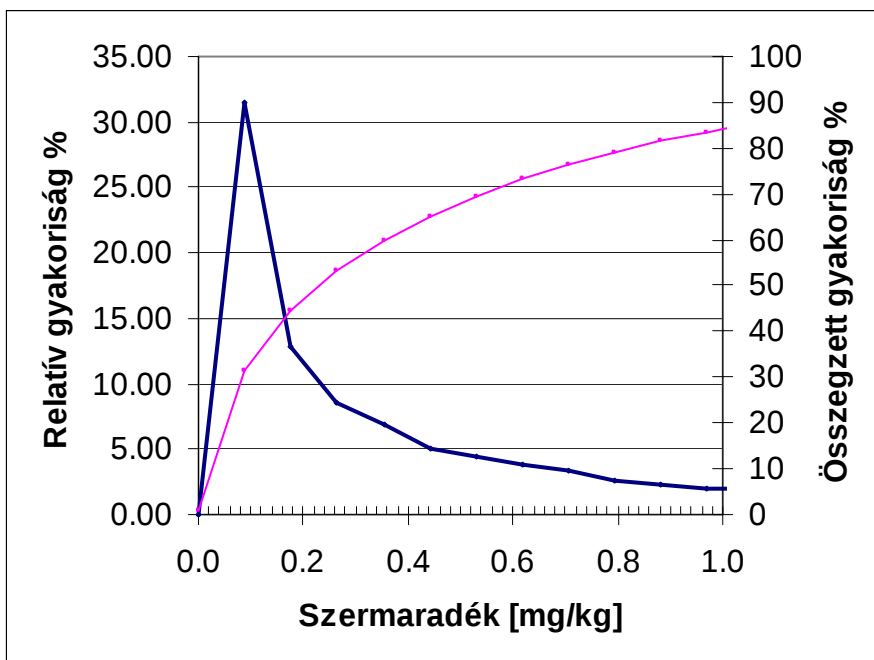
Az ábrákból és a 2.-3. táblázatokból látható, hogy a szermaradék eloszlás sem az egy területről (tételből) származó elemi mintákban (egy-egy gyümölcsben), sem pedig a különböző területekről vett összetett mintákban (tipikusan 10-20 és minimum 1 kg gyümölcs) nem közelíthető normál eloszlással. Korábbi elemzések azt mutatták^{III,IV,V}, hogy a log-normál vagy gamma eloszlás eseténként jó közelítést adhat, de általánosan nem használhatók^{V,VI}, és megbízható eredményt az eloszlástól független statisztikai módszerekkel kaphatunk^{IV,VI}. Például a klórpirifosz szermaradék eloszlás leírása log-normál eloszlással irreálisan magas szermaradék értékhez vezethet [$R_{\max}/R_{\text{med}} > 25 \times R_{\text{med}}$ (3. táblázat) szemben az esetek 95%-ban várható $R_{\max}/R_{\text{med}} < 7 \times R_{\text{med}}$ értékkel].

A 3. és 4. ábrákon az összegzett gyakorisági görbékről leolvasható, hogy egy adott kimutatási határnál a minták hány százaléka lenne a kimutatási határ (KH) alatt. Az alkalmazott analitikai módszer kimutatási határa jelentősen befolyásolhatja a kapott eloszlási görbe alakját (5. ábra), még akkor is, ha a WHO GEMS Food gyakorlatnak megfelelően, a KH alatti értékeket a KH felével vesszük figyelembe. A KH alatti szermaradék értékek valamint az igen kis gyakorisággal előforduló de magas szermaradék értékek befolyásolják a számított átlagos szermaradék értékét. A KH változás hatását a számított átlagos szermaradéokra a 4. táblázat mutatja.

A számított átlag érték torzítása az átlag és a KH arányától és az $R_i < KH$ értékek százalékos arányától függ. Összességében az $R_i < KH$ értékek helyettesítése a KH érték felével elfogadható közelítésnek tekinthető az átlagos szermaradék becslésére. A KH alatti és a magas koncentrációban igen kis gyakorisággal jelenlevő szermaradék értékek okozta bizonytalanságok kiküszöbölésére, a FAO/WHO Növényvédőszer-maradékokkal foglalkozó Szakértői Bizottsága a szermaradékok medián értékét, mint az átlag robusztus becslését, alkalmazza a fogyasztói expozíció számításánál.

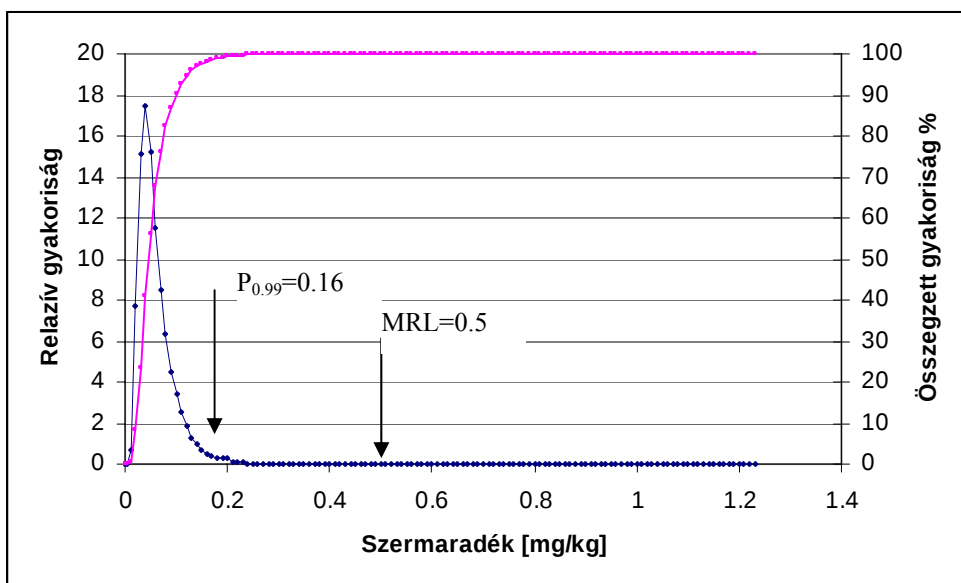


A

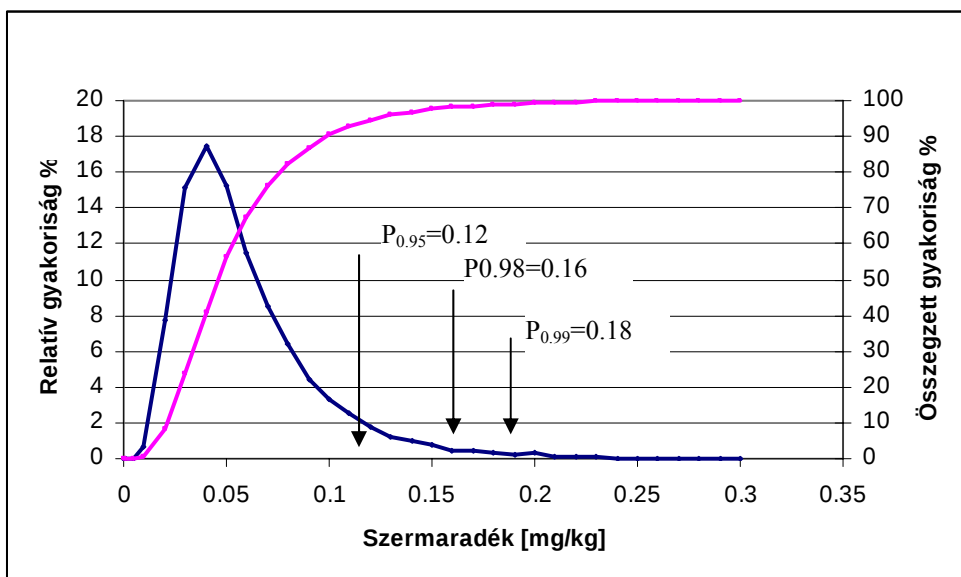


B

3. ábra Szermaradék eloszlás a kezelt területek között Gamma eloszlással ($\alpha=0.5$, $\beta=2$, átlag 0.507 mg/kg) modellezve. Az „A” ábra a teljes eloszlást, az alsó (B) ábra a 0-1 mg/kg tartományt kinagyítva mutatja. A jelenlegi határérték (2 mg/kg) a várható eloszlás 95.2%-át foglalja magában.

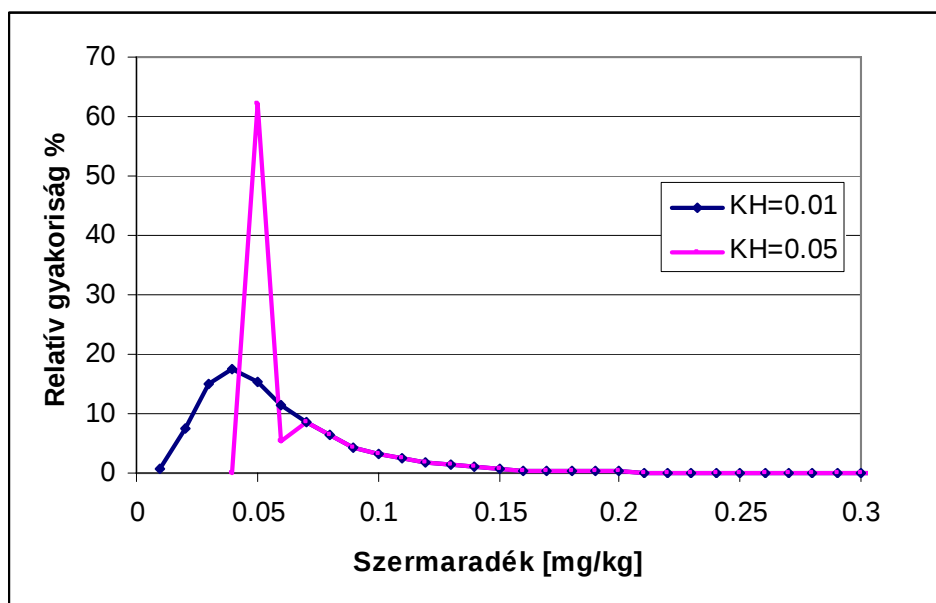


A



B

4. ábra Klórpirifosz szermaradék eloszlás alma mintákban a kezelt területek között log-normál eloszlással (átlag 0.055 mg/kg, szórás 0.037) modellezve. Az „A” ábra a teljes eloszlást, az alsó (B) ábra a 0-0.3 mg/kg tartományt kinagyítva mutatja. A jelenlegi határérték (0.5 mg/kg) a várható eloszlás 99.98%-át foglalja magában.



5. ábra: A szermaradék eloszlás változása a kimutatási határ növelésével

4. táblázat: A Kimutatási határ (KH) értékének és a KH alatti szermaradékok gyakoriságának hatása a számított átlagos szermaradékokra és a szermaradék értékek mediánjára

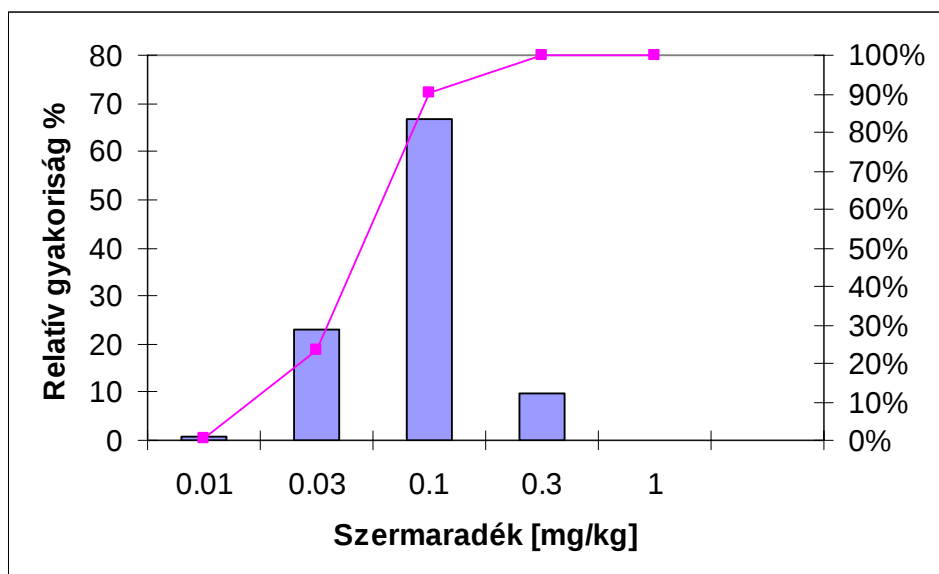
Gamma eloszlás (3. ábra) [mg/kg]				Log-normál eloszlás (4. ábra) [mg/kg]		
KH [mg/kg]	Összegzett gyakoriság %	Átlag	Medián	Összegzett gyakoriság %	Átlag	Medián
0.0001	1.70%	0.507	0.229	0	0.055	0.046
0.005	9.00%	0.507	0.229	0.04	0.055	0.046
0.01	13.92%	0.507	0.229	0.7	0.055	0.046
0.05	23.04%	0.508	0.229	62.1	0.049	0.025
0.1	33.39%	0.511	0.229	91.8	0.057	0.050
0.2	47.39%	0.522	0.229			
0.4	62.65%	0.555	0.200			

Az eloszlási görbék alakja jelentősen befolyásolható a gyakoriság meghatározásánál alkalmazott osztályok tartományaival. Helyes képet akkor kaphatunk, ha az osztásközök a teljes tartományban azonosak. Az osztályok számát pedig legegyszerűbb, ha a statisztikai programcsomagokra bízunk. Mesterségesen megválasztott osztásközök az eloszlás jellegét erősen megváltoztathatják, és nem teszik lehetővé az eredmények közvetlen értékelését. A 6. ábra például a 4. ábrán bemutatott eloszlást ábrázolja 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 mg/kg osztásközű skálán. A két ábra összehasonlításával nyilvánvaló az utóbbi torzítása.

4. Az élelmiszerrel elfogyasztott növényvédőszer-maradék becslési módszerei

A táplálkozás során az elfogyasztott élelmiszerrel folyamatosan a szervezetbe kerülnek különböző idegen anyagok. Az ADI (mg/testsúly tömeg/nap) illetve az ARfD (mg/testsúly tömeg/kg) értékeket a toxikológiai vizsgálatok alapján határozzák meg az engedélyező hatóságok az értékelés

időpontjában rendelkezésre álló összes kísérleti és tudományos eredmény alapján. A WHO szakértői bizottsága ugyancsak folyamatosan értékeli a növényvédő szerek toxikológiai hatásait és meghatározza az ADI értéket, mely alapul szolgál a nemzetközi szabványosításhoz, és számos ország átveszi azokat a nemzeti engedélyezési rendszerében.



6. ábra: A 4. ábrán bemutatott eloszlás 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 mg/kg osztásközü skálán

Az engedélyezett maximális szermaradék (MRL, mg/kg) valamint az ADI illetve ARfD értékek sok esetben nem hasonlíthatók közvetlenül össze, mert a mg-ban kifejezett szermaradék az ADI és ARfD értékekben minden, a *fogyasztásra kerülő ételtermékben* jelen lévő toxikológiailag szignifikáns szermaradékot (hatóanyag és a metabolitjai vagy bomlástermékei) magában foglal. Ugyanakkor az MRL általában csak a *nyertermékben* jelen lévő hatóanyag maradványát vagy egy jól definiált metabolitját (származékát) tartalmazza a nagyszámú hatósági ellenőrző vizsgálat megkönnyítésére.

Tekintve, hogy a megítéléshez felhasználható információ folyamatosan változik, ha szükséges az ADI és ARfD értékek újraértékelésre kerülnek.

A fogyasztók átlagos szermaradék expozíciójának számítása

A fogyasztókat érő szermaradék terhelés számításánál figyelembe kell venni az elfogyasztott ételtermék mennyiségét és a fogyasztásra kerülő ételtermékben jelen lévő releváns szermaradékok koncentrációját.

Az ételtermékkel a szervezetbe kerülő szermaradék mennyiségének becslésére két elvileg különböző módszer áll rendelkezésre.

Az úgynevezett probabilisztikus modellek alkalmazásakor figyelembe veszik a különböző fogyasztói rétegek, korosztályok egyes tagjainak eltérő ételtermékfogyasztási szokásait (mennyiség, ételtermék-féleség) és a különböző ételtermékekben előforduló szermaradékok eloszlását (l. 1-4 ábrák). Az elfogyasztott ételtermék és szermaradék véletlenszerű sok-ezres kombinálásával számított szermaradék-mennyiség eloszlásából határozható meg az átlagos expozíció és annak valószínűsége, hogy egyes fogyasztók szervezetébe az átlagnál lényegesen magasabb szermaradék mennyiség jut. A probabilisztikus modell megbízható alkalmazásához részletes, a különböző fogyasztói rétegekre bontott, fogyasztási tényezőkre van szükség (az amerikai Környezetvédelmi

Hivatal fogyasztói adatbázisa például 100000-es nagyságrendű). A modellezésre alkalmas adatbázis csak néhány országban áll rendelkezésre, így Magyarországon sem rendelkezünk megfelelő adatokkal.

A determinisztikus modell adatigénye lényegesen kisebb és ezért általánosan használható. A FAO/WHO Szakértői Bizottsága is az alábbiakban ismertetett modellt alkalmazza a nemzetközi áruforgalomban megengedhető maximális szermaradék (Codex MRL) élelmiszer-biztonsági megítélésére.

A fogyasztók napi átlagos növényvédőszer-maradék expozíciójának (estimated daily intake, EDI) a számítása az alábbi képlettel történik^{VII}:

$$EDI = \sum (STMR_i \times E_i \times P_i \times F_i)$$

ahol:

- STMR: az i-ik termény mintákban jelen levőben összes toxikológiailag jelentős szermaradék medián értéke, (a FAO/WHO Szakértői Bizottság a IUPAC javaslata alapján^{VIII} a szermaradék medián értékével számolja a szermaradék átlagos mennyiségét)
- E_i : a nyers termék fogyasztásra kerülő része (pl. banánnál a héj : hús, mangónál a héj + mag: hús, arány)
- P_i : feldolgozási faktor (az i-ik élelmiszer előállításakor a nyers termékből a feldolgozott élelmiszerbe kerülő szermaradék hányad; pl. almából almalé, tejből vaj, olívbogyóból olíva olaj)
- F_i : fogyasztási tényező (az i-ik élelmiszer naponta átlagosan elfogyasztott mennyisége)
- $i: 1 \leq i \leq n$ = az élelmiszer félések száma, melyben az adott növényvédőszer-maradék előfordulhat (engedélyezett felhasználás köre, környezeti szennyezés, jogtalan felhasználás)

A fogyasztási tényező megfelelő nemzeti adatok hiányában a WHO által közzétett regionális fogyasztási tényezőkkel^{IX} helyettesíthető. Magyarország a közép-európai csoportba került 17 ország, köztük lényegesen eltérő étkezési szokásokkal rendelkező Anglia, Belgium, Dánia, Franciaország, Lengyelország és Málta, társaságában. Nyilván való, hogy egy ilyen nagy csoport egyik ország tényleges fogyasztási szokásait sem reprezentálhatja, melyet néhány rendelkezésre álló magyar adattal történő összehasonlítás is jól mutat (5. táblázat).

Rövid távú (akut) expozíció számítása

Az egy alkalommal elfogyasztott élelmiszerrel a fogyasztó szervezetébe jutó szermaradék mennyiségének számításánál figyelembe kell venni, hogy egy étkezés során például csak egy vagy néhány almát fogyasztunk el a minimum 10-ből, melynek átlagos szermaradék tartalmára vannak mérési adataink. A FAO/WHO Szakértői konzultáció javaslatára 1997-ben bevezetésre került az úgynevezett „variability” faktor^X, v , mely az egyedi terményben várható szermaradék és az összetett minta által reprezentált tétel átlagos szermaradékának arányát fejezi ki^{XI}.

$$v = \frac{R_{p0.975}}{\bar{R}}$$

ahol az $R_{p0.975}$ az egyes terményekben előforduló szermaradékok 97.5%-nak (percentilisének) 95%-os valószínűséggel megfelelő szermaradék koncentráció, az $\bar{R}$ pedig a mintázott tétel (az összetett minta) átlagos szermaradék tartalma.

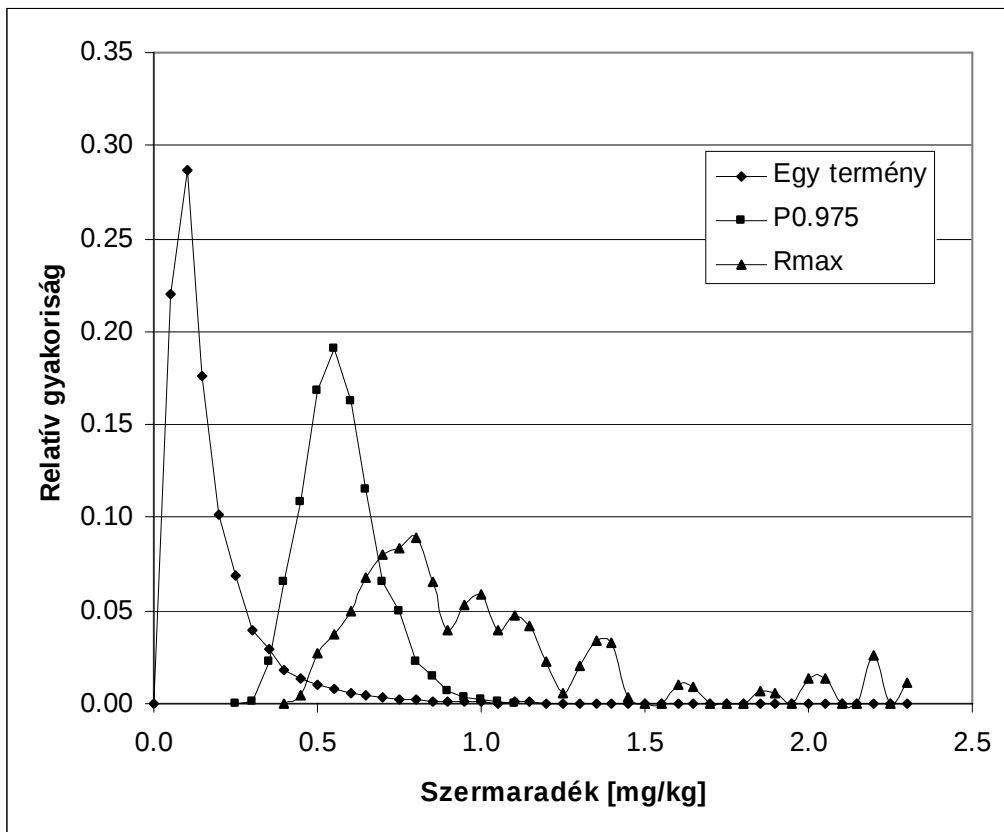
5. táblázat Átlagos magyar és közép-európai élelmiszer fogyasztási tényezők (g/nap/személy)

	Átlagos Magyar fogyasztás 2000-2004	FAO/WHO regionális fogyasztási tényezők
Gyümölcsök		
Alma	70,2	50.8
Csemegeszőlő	8,6	44.4
Cseresznye + meggy	9,8	3.6
Kajszi barack	5,4	2.0
Körte	6,9	10.7
Málna	2,1	0.9
Őszibarack	16,6	5.4
Szamóca	2,8	5.2
Szilva	15,5	5.5
Zöldségek		
Hagyma	30,0	23.2
Paradicsom	60,0	31.6
Saláta	2,9	11.9
Sárgarépa+ fehérrepa	34,7	27.1
Uborka	16,7	6.1
Zöldbab	11,4	9.7
Zöldpaprika	21,5	3.1
Zöldborsó	5,6	13.1

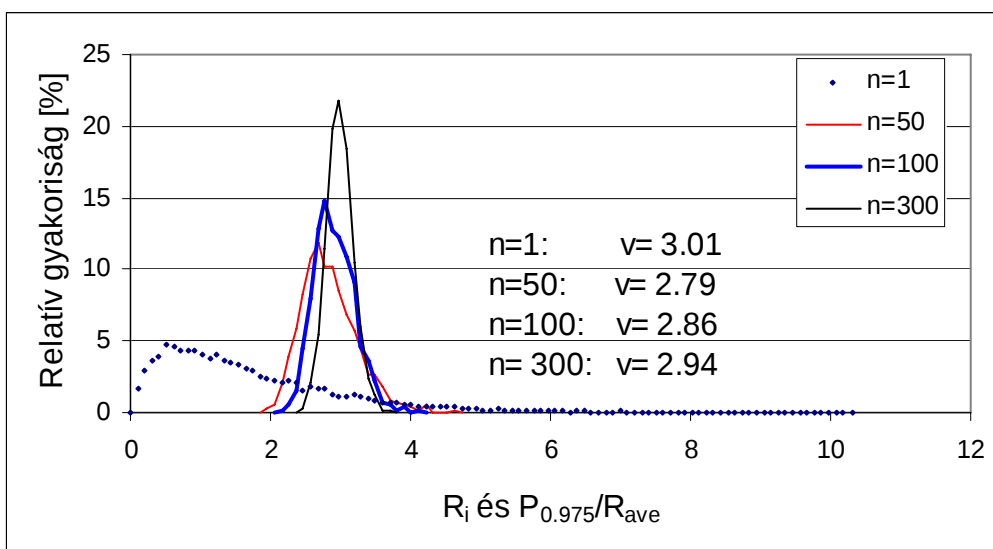
A v értékét kezdetben, megfelelő kísérleti adatok hiányában, azzal a feltételezéssel becsülték, hogy a mintában lévő átlagos szermaradék csupán egyetlen terményben fordul elő. Az összetett minták minimális elemszámának figyelembe vételével az értéke közepes méretű terményeknél (25-250 g egyedi súly) 10, nagy méretű terményeknél (egyes súly nagyobb mint 250 g) 5 lett. Az elmúlt időszakban végzett széleskörű vizsgálatok több mint 22000 mérési eredménye alapján a variability faktor értéke pontosításra került (Pest management), és átlagos értékét a különböző elemzések egybehangzóan 2.8 körülnek találták (Denis, EFSA, Pest management). A FAO/WHO Szakértő Bizottsága, figyelemmel a becsült érték bizonytalanságára, a kerekített 3-as értéket alkalmazza a számításainál (JMPR 2004).

Fontos hangsúlyozni, hogy a variability faktor meghatározását a mintavételi hiba igen jelentősen befolyásolhatja, és egy méréssorozatból nem lehet egy növényvédő szer - növényi kultúra párosra érvényes következtetést levonni. Ugyancsak hibás eredményre vezet, ha az elemi egységekből álló mintában mért maximális szermaradékkal helyettesítjük az $R_{p0.975}$ értéket, vagy a variability faktort kis elemszámú mintából (például az UE célzott monitoring programja) határozzuk meg. A 100 elemszámú (pl. 100 almát tartalmazó) minta elemeiből meghatározott variability faktor és a mintákban mért maximális szermaradék eloszlását a 7. ábra szemlélteti. A 100-as elemszámú minták kiválasztása egy 10000-es elemszámú alap sokaságból visszahelyezéssel véletlen mintavétellel 1000-es ismétléssel történt. Az alapsokaság ismert átlagos szermaradék tartalma 0.15 mg/kg, a variability faktora 3.87 volt.

A 8. ábra az előbbihez hasonló mintavételi eljárással vett különböző elemszámú mintákból számított variability faktorok eloszlását mutatja normalizált skálán, és jelzi hogy az átlagos variability faktor megfelelő pontosságú becsléséhez nem elég csupán nagyszámú minta, hanem a mintáknak legalább 100 vagy annál nagyobb elemszámmal kell rendelkeznie.



7. ábra: Azonos alapsokaságból visszahelyezéssel véletlen mintavétellel vett 100 elemszámú mintákban a $R_{P0.975}$ és a maximális szermaradék eloszlása



8. ábra: Azonos alapsokaságból visszahelyezéssel véletlen mintavétellel vett 50-300 elemszámú mintákban a v és az elemi minták szermaradék tartalmának ($n=1$) eloszlása.

A variability faktor ismeretében a rövid idő alatt elfogyasztott élelmiszerrel a szervezetbe jutó szermaradék (ESTI) a következő összefüggésekkel számítható:

- (a) A minta szermaradék tartalma reprezentálja az elfogyasztott élelmiszert (elemi egységek tömege < 25g)

$$ESTI = \frac{LP \times HR}{bw}$$

- (b) Az egyedi terménysúly (U) kisebb mint a fogyasztott mennyiség (LP): $U < LP$

$$ESTI = \frac{U \times HR \times v + (LP - U) \times HR}{bw}$$

ahol:

- LP: a nagy étvágyú személyek által az adott élelmiszerből rövid időn belül elfogyasztott mennyiség 97.5 percentilise.
- HR: az adott terményből vett átlagmintákban mért maximális szermaradék (nyersen fogyasztott élelmiszernél a fogyasztásra kerülő részben mért szermaradék; feldolgozott élelmiszernél a a feldolgozási faktorról a nyerstermék szermaradék tartalmából számított érték).
- bw: a fogyasztó átlagos testsúlya (Európa felnőtt lakosságánál 65 kg, a gyerekeknél 16 kg)
- U: az egyedi termények átlagos súlya

A nagy étvágyú személyek által elfogyasztott élelmiszer mennyiségére a WHO bocsátott rendelkezésre adatokat^{XII} melyek saját nemzeti adatbázis hiányában felhasználhatók az akut expozíció számítására.

Az élelmiszerekben egy időben jelen lévő szermaradékok figyelembe vétele

A különböző toxikus anyagok közül több ugyanazokat az élettani folyamatokat befolyásolja és a toxikus hatásuk összegződhet, esetleg szinergikus hatást fejthetnek ki. A fogyasztók expozíciójának becslésénél a kumulatív hatásokat figyelembe kell venni. A kumulatív hatás számítása azonban még igen kezdetleges állapotban van. Az Európai Élelmiszer-biztonsági Hivatal 2006 novemberében rendezett tudományos kollokviuma négy témakörben foglalmazott meg számos teendőt és további alapkutatót igénylő feladatot. Ezért jelenleg csak közelítő becsléseket tudunk végezni az 1, 3, 4 egyenletek bővítésével az egyes mintákban egyidejűleg előforduló szermaradékoknak az ADI értékkel és az ARfD értékkel súlyozott koncentrációja figyelembe vételével.

5. A növényvédőszer-maradékok szintjének megítéléséhez szükséges vizsgálatok száma

A gyakorlatban nem ismerjük a vizsgálandó termékekben a szermaradék eloszlás jellegét és paramétereit. A szermaradék eloszlásra az ellenőrzés során vett minták vizsgálati eredményei alapján tudunk következtetni, ha a mintavétel szabályszerűen és a véletlen (esetleg rétegzett) mintavétel elveinek megfelelően történt. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a minta (e tekintetben minta alatt egy adott fajta termés tételeiből vett összes mintát értjük) paramétereit nem szükségszerűen egyeznek meg a vizsgált halmaz tulajdonságaival hanem, megfelelő módszerek

alkalmazása esetén, a minta paraméterei meghatározható hibahatáron belül torzítatlan becslését adják a mintázott halmaz vizsgált tulajdonságainak.

Monitoring vizsgálatok mintaszámai

A monitoring vizsgálatoknak ideálisan egy adott terményben előforduló szermaradékoknak legalább a 98%-át kellene feltárniuk 95%-os valószínűséggel, hogy az engedélyezett felhasználási körülményeknek megfelelő mezőgazdasági gyakorlatot igazolhassuk, illetve feltárhassuk az esetleges problémás területeket. Ezen feltételeknek megfelelő adatbázis már alkalmas a fogyasztóink növényvédőszer-maradék expozíciójának megbecslésére is.

Figyelembe véve, hogy a növényvédőszer-maradékok kezelt területek közti eloszlása egyetlen jól definiált eloszlásfüggvénnyel sem írható le, az eloszlástól független statisztikai módszereket kell alkalmaznunk a kockázatok becslésénél. Szigorúan véletlen mintavétel esetén ahhoz, hogy egy tetszőlegesen megválasztott valószínűséggel (β_t) legalább egy mintában találjunk a szermaradék eloszlás meghatározott percentilis értékét (β_p) meghaladó szermaradékot n számú mintát kell venni és megvizsgálni. A paraméterek között a következő összefüggés áll fenn:

$$1 - \beta_t = \beta_p^n \quad (5)$$

A kritérium, hogy legalább egy minta tartalmazzon a választott percentilis feletti értéket nem zárja ki, hogy azok több mintában is előforduljanak. A gyakorlati szempontból legfontosabb paramétereket a 6. táblázat tartalmazza.

6.táblázat: A β_p percentilis értéket meghaladó szermaradékot (R_i) tartalmazó legalább egy tétel β_t valószínűségű megtalálásához szükséges minták száma

β_p	A detektálás valószínűsége, β_t %											
	20	30	40	50	60	70	80	85	90	95	97.50	99
Vizsgálandó tételek száma												
99.9	223	356	511	693	916	1203	1609	1896	2302	2995	3688	4603
99.5	45	71	102	138	183	240	321	378	460	598	736	919
99	22	35	51	69	91	120	160	189	230	299	368	459
98.5	15	24	34	46	61	80	106	126	153	199	245	305
98	11	18	25	34	45	60	80	94	114	148	183	228
97.5	9	14	20	27	36	48	64	75	91	119	146	182
95	4	7	10	14	18	23	31	37	45	59	72	90
90	2	3	5	7	9	11	15	18	22	29	36	44

A táblázatban foglalt értékek különféle képpen hasznosíthatók:

- (a) Ha véletlenszerűen megmintázunk 148 tételt, melyről feltételezhető hogy azonos technológiával állították elő (pl. Magyarországon termelt alma, melyet a forgalomba került növényvédő szerekkel kezelhettek), és:
 - (i) nem találtunk MRL feletti szermaradékot, 95%-os valószínűséggel állíthatjuk hogy a hasonló körülmények között termelt alma tételek kevesebb, mint 2%-a tartalmazhat határérték feletti szermaradékot.
 - (ii) egy mintában találtunk határérték feletti szermaradékot, akkor 95%-os valószínűséggel állíthatjuk, hogy legfeljebb a tételek 2 %-a tartalmaz határértéket meghaladó szermaradékot.
- (b) Ha a rendszeres monitoring program keretében egy adott kultúra-szermaradék páros vizsgálatára 45 mintát tervezünk, csupán 60% valószínűséggel fogunk olyan mintát

- találni, amely a határérték felett tartalmaz szermaradékot akkor, ha az összes tétel 98%-a megfelel a határérték előírásoknak.
- (c) Ha viszont a termékeink megfelelőségét akarjuk egy fontos export piacon történő értékesítés elősegítésére ellenőrizni 99%-os valószínűséggel és 99%-os megfelelési szinten akkor 459 tételt kell szigorúan véletlen mintavételi program keretében ellenőrizni.
- (d) A táblázatban feltüntetett mintaszámok alkalmasak az állati eredetű élelmiszerek (pl. baromfi, vagy tökehús) egy tételből veendő elemi minták számának meghatározására is, mely esetben a megcélzott nem-megfelelőségi szint (a szokásos angol kifejezéssel „violation rate”) az $1-\beta_p$ értékkel egyenlő.

Kis tételszámok ellenőrzésekor (pl. azonos relációból érkező import tételek vizsgálata) ha a 6. táblázatban megadott mintaszám nagyobb mint a várható tételek számának 10% a mintázandó tételek számát az alábbi egyenletből számíthatjuk:

$$n = \frac{n_0}{1 + (n_0 - 1) / N} \quad (6)$$

ahol:

n: a minimálisan mintázandó tételek száma

n_0 : a 6. táblázatban szereplő mintaszám

N: a forgalomba kerülő tételek száma

A módosított mintaszámokat a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A mintázandó tételek száma kis számú ellenőrzendő tétel esetén

$\beta_p=0.98$ $\beta_t\%$	N	120	150	200	1000	5000
	n_0	n				
60	45	33	35	37	43	45
70	60	40	43	46	57	59
80	80	48	52	57	74	79
85	94	53	58	64	86	92
90	114	59	65	73	102	111
95	148	67	75	85	129	144

A medián és a $P_{0.975}$ percentilis becsléséhez szükséges minták száma

A median a sorba rendezett szermaradékok középső értéke. A számított medián konfidencia határai a vizsgálati eredmények számától függenek. A konfidencia határokat a sorozat megfelelő elemének sorszámaival, és az azokhoz tartozó szermaradék értékekkel fejezzük ki. A különböző elemszámú mintákból számított közelítő konfidencia intervallumokat a 8. táblázat tartalmazza és a 9. ábra illusztrálja.

8. táblázat: A median 95%-os konfidencia alsó (LCL) és felső (UCL) határait megadó elemek sorszáma különböző számú adat esetén.

Adatok száma	UCL	LCL	CL Range%
3334	1610	1723	3
299	132	165	11
119	49	69	17
100	40	59	19
66	25	40	23
44	16	27	25
27	8	18	37
22	6	15	41

A 8. táblázat és a 9. ábra mutatja, hogy a medián becslésének pontossága az elemszám csökkenésével jelentősen romlik. A medián becsléséhez minimálisan szükséges elemszám nem adható meg. Azt a konkrét feladat végrehajtásához szükséges pontosság (még elfogadható bizonytalanság) határozza meg.

A P0.975 percentilis 95%-os konfidencia határainak binominális eloszlás felhasználásával történő számításához minimálisan 119 vizsgálati eredményre van szükség (Hamilton). A számítás elvi alapjainak és végrehajtásának ismertetése meghaladja a jelen közlemény kereteit. Mint azt a 8. ábra mutatja kisebb elemszámú mintákból becsült percentilis jelentősen alábecsüli a valódi értéket. Ezért azokban az esetekben, ahol a szermaradék értéke akut toxicitási tüneteket idézhet elő minimálisan 119, véletlenszerűen kiválasztott ismert kezelésű területről származó, minta vizsgálatára van szükség.

6. A növényvédőszer-maradék vizsgálati eredmények általános értékelése

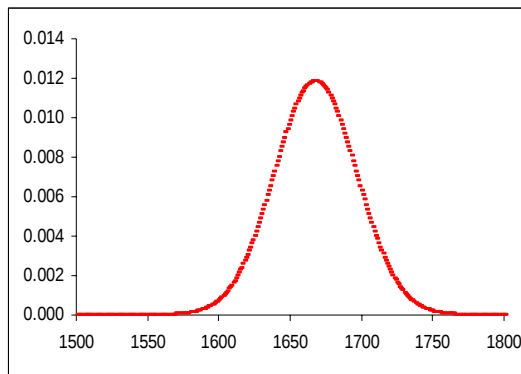
Az elmúlt időszakban végzett növényvédő-szer maradék vizsgálatok eredményei azt mutatják (9. táblázat), hogy a vizsgált komponensek vonatkozásában – néhány problematikus termék (pl. saláta, zöldpaprika) kivételével – a Magyarországon forgalomba hozott élelmiszerek szermaradék tartalma általában megfelel az előírásoknak.

9. táblázat: A Magyarországon forgalomba hozott növényi eredetű élelmiszerek növényvédő szer-maradék vizsgálati számai

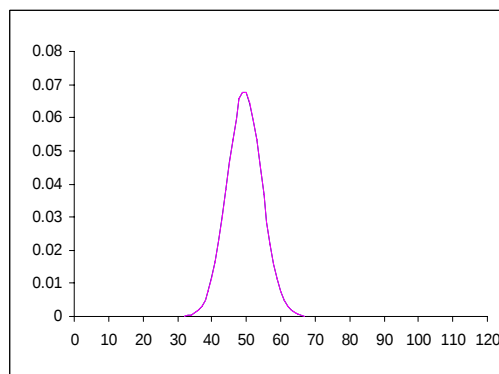
Év	Származás	Minta szám	R>MRL %	Eredmények %-os megoszlása		
				Nem eng.	R<MRL	R<KH
2003	Hazai	1933	0,78	9,3	28	62
2004		2045	2,20	2,2	38	58
2005		2069	1,21	0,3	36	62
2003	Import	1671	0,54	0,0	55	45
2004		781	0,51	0,3	52	47
2005		1624	4,56	0,0	57	38

MRL: engedélyezett szermaradék határérték; R: mért szermaradék; KH: A szermaradékok kimutatási határa; Nem eng.: nem engedélyezett hatóanyag maradék jelenléte

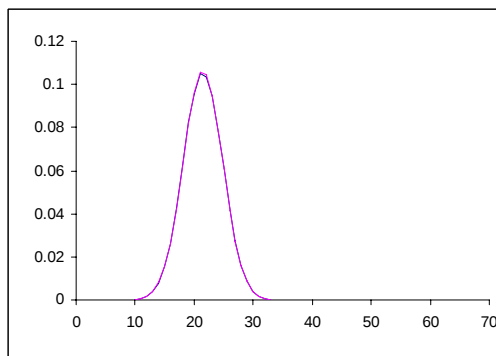
A vizsgálat komponensek azonban csak az Európai Unióban MRL-el rendelkező szermaradék minta párosoknak csak egy bizonyos hányadára terjed ki, mely a korlátozott erőforrásoknak és a 2. részben említett technikai korlátoknak az eredménye.



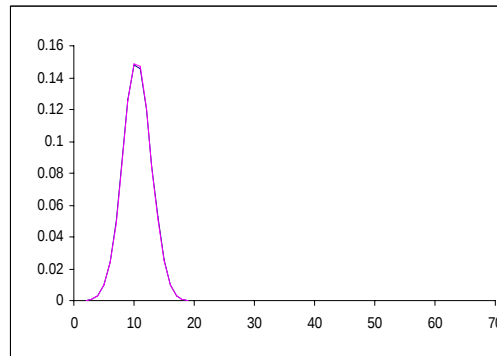
3334 elem



100 elem



44 elem



22 elem

9. ábra: A számított medián valószínű értékének eloszlása különböző elemszámú minták esetén

A 2006 szeptemberében az EU-ban 7733 szermaradék - növényi termék párosra volt MRL érvényben. A 2004-2005 időszakban ugyanakkor 5683 kombinációra történt szermaradék vizsgálat. A határérték megfelelés (a tételek legalább 98%) adott százalékos valószínűséggel történő megállapításához elegendő vizsgálati szám szerint a vizsgált kombinációk megoszlását a 10. táblázat tartalmazza.

A táblázatban azok a mintaféleségek szerepelnek melyekben legalább egy szermaradék több mint 10 alkalommal került meghatározásra (4209 minta-hatóanyag páros). A vizsgált kombinációk közül összesen 549 (13%) azoknak a száma, ahol elegendő adat áll rendelkezésre ahhoz, hogy legalább 80%-os biztonsággal meg tudjuk ítélni azt hogy a növényvédő szer felhasználás megfelel az előírásoknak, illetve reális képet tudunk alkotni a fogyasztók növényvédő szer expozíciójáról.

Figyelembe véve a felhasznált növényvédő szerek széles körét, nagy mennyiségét és toxicitását nyilvánvaló, hogy lényegesen átfogóbb képet kell kapunk az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalmáról mind a hazai termesztésű mind az import termékek esetében, melyhez a laboratóriumok vizsgálati kapacitásának és vizsgálati körének bővítésére van szükség.

10. táblázat: A határérték előírásoknak megfelelő növényvédő szer felhasználás megítélhetőségének valószínűsége a 2004. és 2005. évi növényvédő szerek maradék vizsgálatok alapján.

A becslés valószínűsége (%)	Az MRL-nek megfelelés becslésének valószínűsége											Összes vizsg. szerm.
	20	30	40	50	60	70	80	85	90	95	>95	
	A fenti valószínűséggel megítélhető hatóanyagok száma											
Almástermésűek	28	5	4	1	1	9	5	8	7	1	26	95
Árpa	13											13
Avokádó	44											44
Bab, száraz	27	1										28
Banán	30	3	3	5	7	15	9	3	18	6		99
Borsó, száraz	11											11
Szőlő (bor)	51											51
Brokkoli	48											48
Burgonya	25	7	4	1	9	7	1	1				55
Buzakorpa	11											11
Buzaliszt	11											11
Búza szem	23	1	7	1								32
Citrom	72	4	8	5	4	10	4	8	10	7	24	156
Cukkini	48	2	13	9								72
Csemegekukorica	80	2	4	1	2	6	4					99
CsemeGESZŐLŐ	75	10	8	1	2	10	1	8	11	11	24	161
Cseresznye	40	6	4	7	11	1						69
FejESKÁŐPOSZTA	62	3	5	1	7	5						83
Fejessaláta	46	3	4	5	11	1	5	4	5	1	19	104
Fejessaláta hajtatott	36	8	14	2	10	7	1	2	7	16	1	104
Görögdinnye	25	19										44
Grapefruit	91	7	10	18	6	7	14					153
Jégsaláta	72											72
Kajszbarack	59	8	4	3	7	8	7					96
Karalábé	45	24	11	8	11	4						103
Karfiol	41	7	10	13	3	3	1					78
Kelkáposzta	65	13	8	3	9							98
Kínai kel	9	3	7									19
Kivi	26	12	24	10	7	21	1					101
Körte	74	10	12	9	8	12	12	6	1			144
Köszméte	10	6	7	19								42
Málna	53	3	1	7	23							87
Meggy	57	5	4	4	2	3	6	11				92
Napraforgó mag	38	2	3	12	3							58
Narancs	68	7	10	4	7	7	8	9	5	9	14	148
Olajtők	20											20
Őszibarack	40	9	10	8	5	10	10	16				108
Padlizsán	63	3	13	23								102
Paprika	74	10	11	6	6	9	1	1	5	5	33	161
Paprika, fűszer	31	1	7									39
Paprika, hajtatott	43	2	6	3	8	26	2					90
Paradicsom	60	1	1	8	10	12	5	3	4	9	31	144
Paradicsom hajtatott	42	5	7	6	7	15	16					98
Retek	60	6	1	5	12	4	4	4	4	6		106
Ribiszke	93											93
Rizs, hántolt	7		18	10								35
Sárgadinnye	60											60
Sárgarépa	46	13	17	14	6	12						108
Sóska	32											32
Spenót	43	16										59
Szamóca	41	6	5	11	8	9	15	13				108
Szeder	61											61
Szilva	41	3	28	6	19	7						104

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Szabó Anita és Szabó István munkatársaknak a kézirat anyagának összeállításához nyújtott segítségükért.

Hivatkozások

- ^I CRL- Proficiency test 8 (2006) Pesticide Residues in Augbergine Homogenate: Final Report, <http://www.ual.es/GruposInv/EUPT/>
- ^{II} Codex Secretariat, Recommended method of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs, ftp://ftp.fao.org/codex/standard/en/cxg_033e.pdf.
- ^{III} Ambrus Á., Within and between field variability of residue data and sampling implications. *Food Additives and Contaminants* **17**: 519-537. (2000).
- ^{IV} Hamilton DJ, Ambrus Á, Dieterle RM, Felsot A, Harris C, Petersen B, Racke K, Wong S-S, Gonzalez R, Tanaka K, Earl M, Roberts G and Bhula R. Pesticide residues in food – Acute dietary Intake. *Pest Manag Sci* **60**:311-339 (2004)
- ^V EFSA, Opinion of the Scientific Panel on Plant health, Plant protection products and their Residues on a request from the Commission related to the appropriate variability factor(s) to be used for acute dietary exposure assessment of pesticide residues in fruit and vegetables. *EFSA Journal* **177**: 1-61 (2005).
- ^{VI} Ambrus Á., Variability of pesticide residues in crop units, *Pest Manag Sci.* **62**: 693-714, 2006.
- ^{VII} FAO, Pesticide residues in food. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues. FAO Plant Production and Protection Paper 176, Chapter 3, Food and Agriculture Organization. Rome. (2004).
- ^{VII} Hamilton D., Murray B., Ambrus Á., Baptista G., Ohlin B., Kovacicova J., Optimum use of available residue data in the estimation of dietary intake of pesticides, *Pure & Applied Chemistry*, 1997, vol 69, 1373-1410.
- ^{IX} The GEMS/Food Consumption Cluster Diets 2006 August: <http://www.who.int/foodsafety/chem/gems/en/index1.html>
- ^X WHO, Food consumption and exposure assessment of chemicals, *Report of a FAO/WHO Consultation, Geneva, Switzerland*, 10–14 Feb, 1997, Document WHO/FSF/FOS/97.5 (1997).
- ^{XI} Harris CA, Mascall JM, Warren SFP, Crossley SJ Summary report of the International Conference on pesticide residues variability and acute dietary risk assessment. *Food Additives and Contaminants* **17**:481-485 (2000).
- ^{XII} WHO (2003). GEMS/FOOD Regional Diets: regional *per capita* consumption of raw and semi-processed agricultural commodities, Geneva. Available at: http://www.who.int/foodsafety/chem/en/gems_regional_diet.pdf