



Ambrus Árpád¹, Farkas Zsuzsa¹, Horváth Zsuzsanna¹, Kötelesné Suszter Gabriella²

Érkezett/Received: 2014. március/March – Elfogadva/Accepted: 2014. április/April

Az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalma ellenőrzésének elvi alapjai és gyakorlati megvalósítása

Összefoglalás

A közlemény összefoglalja a növényvédőszer-maradék eloszlásával kapcsolatos ismereteket az egyedi terményekben illetve a szabványokban rögzített mintavételi eljárással vett összetett mintákban. Az elemzéshez rendelkezésre álló több mint 19000 egyedi terményben, 144 üzemi kezelést követő mintában, 1900 növényvédőszer növény kombinációban végzett szerkísérletekből származó egyedi mintákban, valamint a kísérleti területekről vett >1200 duplikált mintapárban mért szermaradék értékeket nagyszámú számítógépes modellkísérlettel kiegészítve 19 termékcsoporthoz meghatároztuk a mintavétel tipikus hibáját. A potenciálisan több termőterületről származó árúk ellenőrzésénél a tipikus mintavételi bizonytalanságnál 1.4 szer magasabb értékkel célszerű számolni.

A forgalmazás előtti termék-megfelelőség ellenőrzésénél a mérési eredmény értékelésekor mintavétel és a laboratóriumi mérés reprodukálhatóságát magában foglaló kombinált bizonytalanságot kell figyelembe venni.

A növényi termények növényvédőszer-maradék tartalmának forgalmazás előtti ellenőrzésénél javasoljuk az engedélyezett növényvédőszer-maradék határértéknél alacsonyabb cselekvési szint megállapítását. Gyakorlati példákkal illusztráljuk a számítását megkönnyítő Excel makró alkalmazását és a kapott eredményeket.

1. Bevezetés

A növényvédőszer eloszlását, a kezelt terményen maradó szermaradék koncentrációját, számos tényező befolyásolja, melyeket a kezelést végző személyek ideális esetben is csak részben tudnak szabályozni. A szermaradék eloszlást befolyásoló tényezőket a rendelkezésre álló szakirodalmi eredmények alapján Horváth és munkatársai részletesen összefoglalták [1]. Közleményünkben csak a gyakorlati végrehajtás során jelentkező néhány példával illusztráljuk az egyes termékekben vagy mikro-körzetekben jelentősen eltérő szermaradék koncentrációt okozó tipikus tényezőket.

Az **1. ábra** egy három éves papaya ültetvény növényvédőszeres kezelését mutatja. A folyamatosan érő gyümölcsök 4-4,5 méter magasságban helyezkednek el (5-6 éves ültetvényben a fák 6-8 méter magasak). Egyenletes borítottság még korszerű háti-géppel, vagy traktor vontatta permetezőgéppel sem érhető el. A kezelés során a még elfogadható erősségű oldal-szél is a permetlé eloszlás torzulását eredményezheti



1. ábra. 3-éves papaya ültetvény növényvédőszeres kezelése. A bal oldali kép a gyümölcsök elhelyezkedését mutatja. A jobb oldali képen a permetezőmester az előtte lévő sort kezeli. A permetlé jelentős hányada az ültetvényben szóródik szét.

Figure 1. Pesticide treatment of a three-year-old papaya plantation. The picture on the left shows the location of the fruits. In the picture on the right, the spraying expert is treating the row in front of him. A significant fraction of the spray is dispersed over the plantation.

¹ Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal Élelmiszerbiztonsági Kockázatértékelési Igazgatóság

¹ National Food Chain Safety Office, Directorate for Food Safety Risk Assessment

² Wessling Hungary Kft.

(2. ábra). A szántóföldi növények kezelésénél a talaj egyenetlensége a szóró keret billegése következtében okoz eltérő permetlé borítottságot. A repülőgé-

pes permetezésnél a gép emelkedése vagy süllyedése okozhat számottevő koncentráció különbségeket.



2. ábra. Az oldalszél hatására a permetcseppek profilja torzul (Forrás: Ganzelmeir)

Figure 2. Crosswind causes spraying profile distortion (Source: Ganzelmeir)

(3. ábra). Az eltérő növényállomány magasság, a legkorszerűbb fotocellás vezérlésű gépek kivételével,

még ideális esetben is befolyásolhatja a növényzet szermaradék expozícióját.



3. ábra. A tábla végén a szermaradék-koncentráció a permetező repülőgép felemelkedése következtében megnő. Ha a gépet a pilóta korábban emeli fel, akkor a tábla végére nem jut permetlé. (Forrás: Ganzelmeir)

Figure 3. Pesticide residue concentration is higher at the end of the lot, due to the climbing of the spraying plane. If the plane starts to climb too early, the spray will not reach the end of the lot. (Source: Ganzelmeir)

Principles and practices of control of pesticide residues in food

Árpád Ambrus¹, Zsuzsa Farkas¹, Zsuzsanna Horváth¹, Gabriella Suszter²

Summary

This paper reviews the information available on the characteristics of the distribution of pesticide residues in primary and composite samples of sizes specified by relevant standards. Residue data measured in >19000 crop units, 144 composite samples taken from commercially treated crops, supervised trials samples taken from 1900 crop-pesticide combinations, >1200 duplicate samples taken from supervised trials were evaluated and complemented with numerous computer modelling for the determination of typical sampling uncertainties for 19 commodity groups. In case of potentially mixed lots, it is appropriate to multiply the typical sampling uncertainties with a factor of 1.4.

For the pre-marketing testing of compliance, the expanded combined uncertainty including the uncertainty of sampling and the reproducibility of analyses should be taken into account.

It is recommended to establish an action limit, which is lower than the authorised maximum residue limit, for pre-marketing testing of pesticide residue concentrations in plant commodities. The application of an Excel macro facilitating the calculation is illustrated with practical examples.

1. Introduction

Distribution of pesticides and residue concentrations remaining on the crops are influenced by several factors that can only be regulated partially by the persons performing the treatment, even under ideal conditions. Factors influencing residue distribution were summarized in detail by Horváth et al., based on available literature data [1]. In our publication, typical factors resulting in significantly different residue concentrations in certain crops or microregions during practical implementation are illustrated with a few examples.

Pesticide treatment of a three-year-old papaya plantation is shown in **Figure 1**. Continuously ripening fruits are located at a height of 4 to 4.5 meters (trees on a plantation that is 5 to 6 years old are generally 6 to 8 meters tall). It is impossible to achieve uniform coverage even using a modern backpack sprayer or a trailer sprayer. During treatment, even acceptable crosswind speed can result in the distortion of the spray distribution (**Figure 2**). When treating field crops, ground unevenness results in different spray coverage, due to the wagging of the spray manifold. In case of aerial spraying, climbing or descent of the plane can result in significant concentration differences (**Figure 3**). Different plant heights can influence pesticide residue exposition even under ideal conditions, with the exception of state-of-the-art, photocell-controlled planes (**Figure 4**). Even hundredfold differences in the pesticide residue content of individual fruits can be caused by these factors [2]. Pesticide residues of apples that are in different positions on the tree are shown in **Figure 5**. It is clearly visible, that pesticide residue coverage is lowest for fruits in an inner middle (IM) position, while highest for ones in an outer middle (OM) position. Pesticide residue distribution on Savoy cabbage, in the concentration range of 1 to 25 mg/kg, is shown in **Figure 6**.

Due to the wide range of pesticide residue concentrations in different crops, laboratory analysis of samples taken according to standard sampling procedures [4,5] and containing 5 to 10 sample specimens shows a significant variability which can be characterized by the standard

deviation of the average pesticide residue concentration of samples taken repeatedly from the same lot, indicating not the sampling errors, but the unavoidable uncertainty of sampling.

In our current publication, parameters characterizing the distribution of pesticide residues within the area treated are summarized. Taking into consideration the results of the research performed in order to determine the sampling uncertainty of different crops, recommendations are formulated for the practical realization of pesticide residue control of plant products to be distributed in such a way that the probability of the following statement can be given: the lot sampled satisfies legal pesticide residue limits.

2. Factors influencing the random error and the uncertainty of the analyses

2.1. Pesticide residue distribution in the treated area

Characteristic properties of the pesticide residue distribution in the treated area were analyzed in detail by Horváth et al. [1], based on literature data and their own, targeted experiments, in nearly 19 000 fruit and vegetable samples representing 20 different plants and 46 pesticides, or in primary samples of small fruits (e.g. cherries) taken from a limited area. Findings relevant for the present work were the following:

- For the characterization of pesticide residue distribution, the most suitable parameter is the relative standard deviation (coefficient of variation, CV), which makes it possible to compare the standard deviation of samples taken from lots having different average pesticide residue contents.
- Frequency distribution of the pesticide residue contents of 100 to 120 primary samples taken from treated lots can be best described using log-normal, Weibull or gamma functions, but for the 19 normalized data series analyzed, the best overall fit was obtained using the log-normal distribution. On average, distribution of the pesticide residue content of individual crops could be characterized by a CV value of 0.8, except for vegetables evenly distributed over the growing area (e.g. parsley leaves, carrots, cabbage), where the estimated CV value was 0.6.
- Pesticide residue content of primary samples shows a skewed distribution, strongly elongated towards high concentrations. If pesticide residue values equal to, or close to the limit of quantification (LOQ) are observed in 5 to 10% of the samples, then the CV value of the samples will be larger than that of lots containing the same residue in measurable amounts.
- Despite a pesticide residue distribution that is elongated in the higher concentration range and is not continuous, the equation for central distribution,

$$CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

is still applicable for the calculation of the expected CV_n value of composite samples of different element numbers (n) from the CV_1 value of the population.

- The results of the 100 to 120 primary samples taken from the same lot provides only one estimate for the actual distribution of pesticide residues. Expected effect of repeat sampling was modelled by taking 5 to 300 primary samples from a population of 500000 with $\mu=1$ and $CV=0.8$, using random sampling with replacement. Based on the model analyses it was determined that CV values of samples taken from a population of unchanged composition vary widely (for samples containing 120 values, in the range of 0.525 to 1.83), and only the average of more than 300 primary



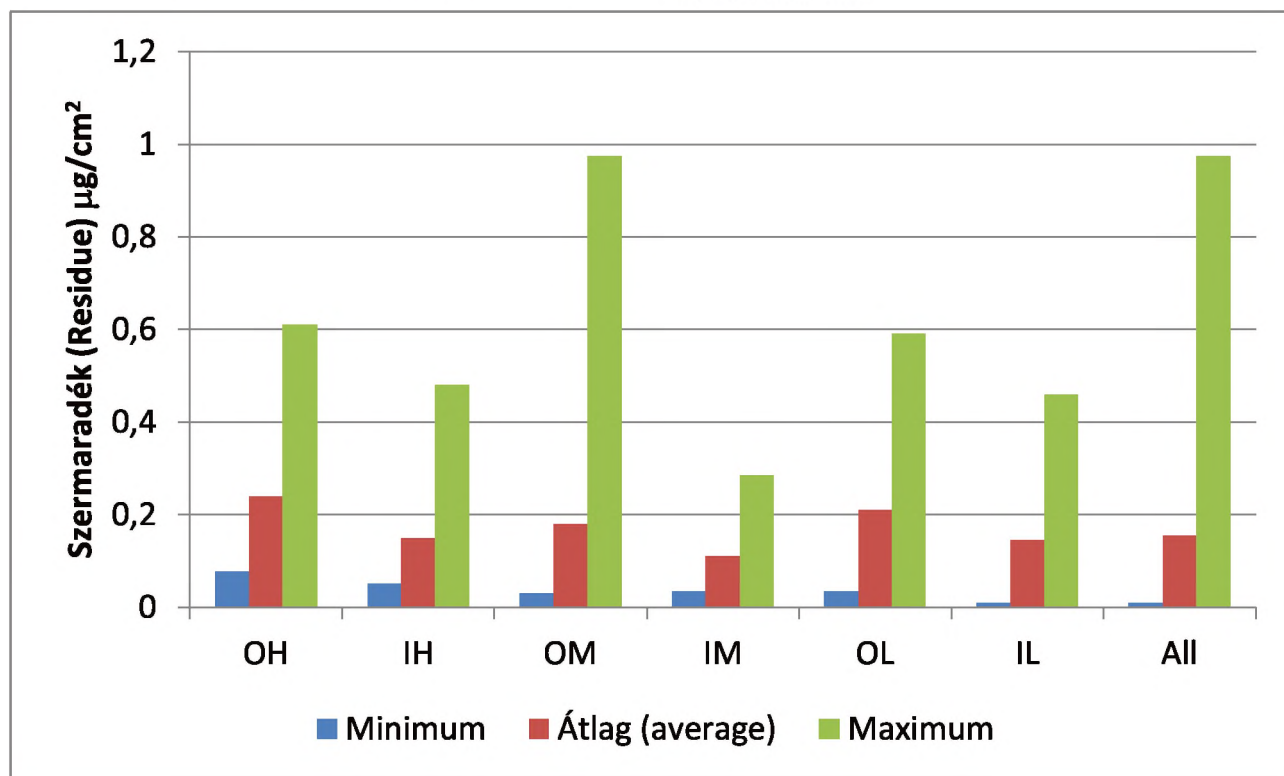
4. ábra. Gépi és kézi permetezés ideális körülmények között

Figure 4. Manual and tractor mounted spraying under ideal conditions

(4. ábra). Ezen tényezők esetenként közel százszoros különbséget okozhatnak az egyes termések szermaradék tartalmában [2].

Az 5. ábra az almafán különböző pozícióban levő

gyümölcsök szermaradék koncentrációját mutatja. Jól látható, hogy a legalacsonyabb a szermaradék borítottság a középső belső (IM) helyzetű és a legmagasabb a középső külső (OM) helyzetű gyümölcsökön található.



5. ábra. Klórpírifosz (chlorpyrifos) felületi szermaradék koncentráció eloszlás almafán különböző pozícióban lévő alma gyümölcsökön (OH: külső magas, outer high; IH: belső magas (inner high); OM: külső középső (outer middle); IM: belső középső (inner middle); OL: külső alsó (outer low); IL: belső alsó (inner low) All: összes).

Figure 5. Pesticide (chlorpyrifos) residue concentration surface distribution on apples in different position on an apple tree (OH: outer high; IH: inner high; OM: outer middle; IM: inner middle; OL: outer low; IL: inner low).

samples approaches the CV value of the population to within 1 to 2%. When taking too few samples, the CV value of the population is underestimated.

2.2. Determination of the standard deviation (uncertainty) of results obtained from random sampling

Standard deviation of the analytical results (R) from the expected value is influenced by several factors. The main components are the random errors of sampling (S), sample size reduction (SS), sample homogenization (Sp) and analysis (A). If one assumes that the concentration of the pesticide residue does not change during the process, then the relative standard deviation of the result, according to the general law of error propagation, can be described as follows:

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

Since sampling and laboratory analysis are usually separated from each other in both time and space, it is practical to break down the overall uncertainty of the result into sampling and laboratory analysis.

$$CV_R = \sqrt{(CV_S^2 + CV_L^2)} \quad (3)$$

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

Depending on the process, each major component can be divided into subcomponents. For example, a large sample is first reduced by diagonal division, then it is thoroughly mixed in a suitable mixer, and a test portion to be sent to the laboratory is taken from the mixed sample. Similarly, the analytical process can also be divided into components (extraction, clean-up, derivatization, quantitative/qualitative chromatographic analysis). Division of the analysis (CV_A) into subprocesses is generally only necessary if the combined relative uncertainty of the analytical measurement is higher than the acceptable level. In this case, it is useful to analyze subprocesses separately [5] in order to determine the main source of the standard deviation, and to reduce it, if possible [6].

The CV_L value characteristic of the reproducibility of laboratory procedures can easily be determined and sometimes checked using repeat analysis as prescribed in Section 5.9.1 of standard ISO 17025 [7]. This repeat analysis can be performed 2 to 4 weeks after the first analysis, on a sample selected by the quality manager, as an unknown sample, from samples obtained after homogenization of subsamples prepared during size reduction and stored in a freezer. In this case, information about reproducibility calculated according to equation 4 is obtained. If analytical samples are taken from the homogenized laboratory sample, then the calculated relative uncertainty only provides information about the overall result of homogenization and the analytical measurement

$$CV'_L = \sqrt{(CV_{Sp}^2 + CV_A^2)} \quad (5)$$

Relative standard deviation of the reproducibility of the analytical measurement can be estimated by two methods. In the first period, in case of 3 to 10 repeat analyses, application of equation 5 is recommended.

$$CV_L = \left(\frac{\sum \Delta}{n}\right) / 1.128 \quad (6)$$

In case of a larger number of repeat analyses, the value of

CV_L can be calculated according to equation 6 [5]:

$$CV_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i}{2n}} \quad (7)$$

where $\Delta = \frac{R_1 - R_2}{\bar{R}}$, and n is the number of repeat analyses.

For repeat analyses performed at three different times, equation 5 should be applied using a divisor of 1.694 [8]. Both equations provide only an estimates for the relative uncertainty, so the calculated results can be slightly different. Equation 6 can only be applied if one can assume that analytical results are only influenced by random errors. Therefore, it is advisable to examine the correlation between the first analysis and subsequent ones. For example, if results obtained on the second or later occasions are significantly lower than the ones obtained on the first occasion, then it is very likely that the pesticide residue analyzed decomposes during storage. If results of the second or further analyses are higher than results of the first one, the error might be caused by the sample getting more concentrated or, in both cases, changes in the concentrations of the calibration standards.

2.2.1. Methods for the determination of the random error of sampling

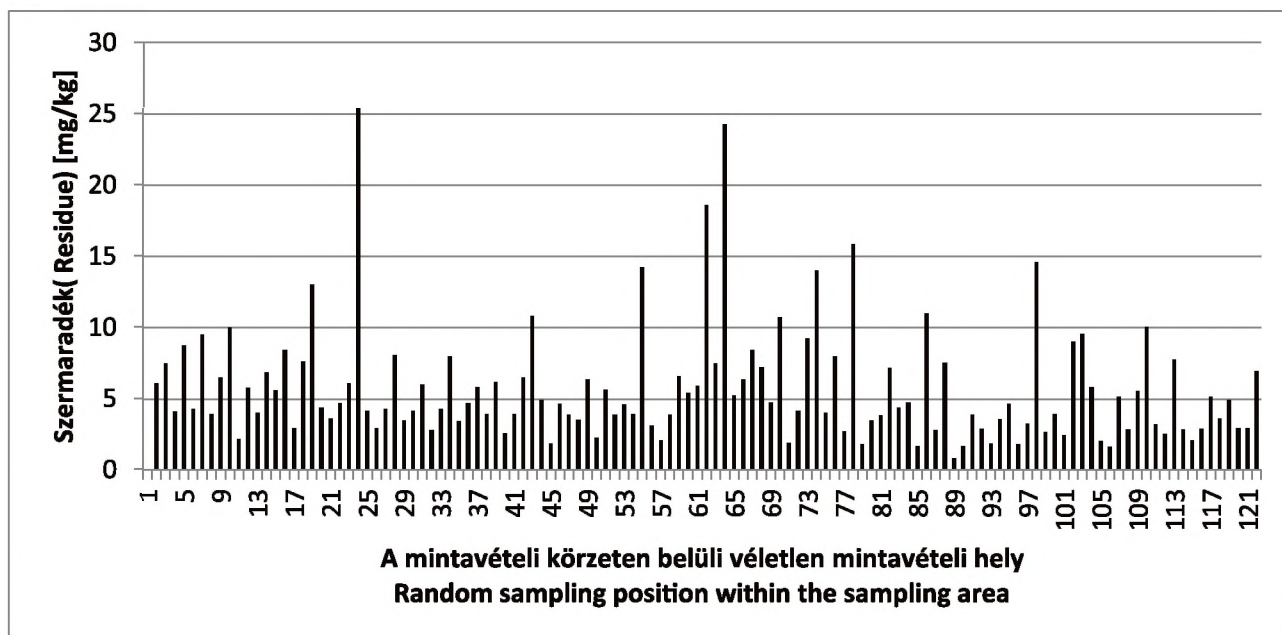
Values of CV_S and CV_{SS} are very significantly influenced by the sample mass. In most cases, the usual mass of the laboratory sample (1 to 5 kg) is orders of magnitude smaller than the mass of the lot sampled (M_L). If all other factors are the same then, according to the classic equation of Gy [9], the random error of sampling is inversely proportional to the mass of the bulk or laboratory sample:

$$CV_S = Cd^3 \left(\frac{1}{M_{Tp}} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (8)$$

where C is a constant depending on the shape of sample particles, d is the diameter of the particles at the 95th percentile of the particle size distribution, M_{Tp} is the mass of the sample fraction taken (depending on the section of the procedure examined, it can be a partial sample, a laboratory sample or an analytical sample, M_L is the mass of the material sampled (lot, bulk sample, laboratory sample). By substituting the proper mass values, the equation can also be used for the process of sample homogenization (chopping, grinding, blending) [10].

Determination of the random error of sampling were performed using two methods.

- (A) Composite samples containing the required number of primary units were taken from primary samples using random sampling with replacement, and the average pesticide residue content and its relative standard deviation were calculated [11]. This method was used to determine sampling uncertainty for pesticide residues analysis from 100 to 120 primary samples taken from 183 independent pesticide residue crop pairs.
- (B) Random error of sampling is determined from the pesticide residue contents of repeat samples taken from independently selected random positions of the treated area using the range statistics method [12]. This method was applied to determine sampling uncertainty using the following databases:
 - (i) parallel data series obtained from composite samples taken repeatedly from the different primary sample data sets according to method 'A';
 - (ii) 4 composite samples taken from random positions of each treated areas [13];



6. ábra. Klórtalonil szermaradék-koncentrációk a mintavételi körzetben véletlen mintavételi eljárással kiválasztott kelkáposzta növények levelein.

Figure 6. Chlorothalonil residue concentrations on savoy cabbage leaves taken from the sampling area using a random sampling procedure.

A 6. ábra a kelkáposzta növényeken mért, 1-25 mg/kg koncentráció tartományban változó, szermaradék eloszlást mutatja.

Az egyes növényi terményekben tág határok között változó szermaradék koncentráció következtében a szabvány mintavételi eljárások szerint [4,5] vett 5-10 elemi mintát tartalmazó laboratóriumi vizsgálatra kerülő minták szermaradék tartalma jelentős variabilitást mutat, melyet az ismételt azonos tételből vett minták átlagos szermaradék koncentrációjának szórásával jellemezhetünk, ami a mintavétel elkerülhetetlen bizonytalanságát, és nem a hibáját, jelzi.

Jelen közleményünkben összefoglaljuk a szermaradékok kezelt területen belüli eloszlását jellemző paramétereket. Az egyes termények mintavétel bizonytalanságának meghatározására végzett kutatási eredmények figyelembevételével javaslatot teszünk a forgalomba kerülő növényi termékek szermaradék ellenőrzésének gyakorlati megvalósítására úgy, hogy megadhatjuk a valószínűségét annak, hogy a mintázott tétel megfelel az engedélyezett növényvédőszer-maradék határértéknek.

2. A vizsgálatok véletlen hibáját, bizonytalanságát, befolyásoló tényezők

2.1 . Növényvédőszer-maradékok eloszlása a kezelt területen

Horváth és munkatársai [1] a szakirodalomban közölt és a saját célzott kísérletek eredményei alapján részletesen elemezték a növényvédőszer-maradékok kezelt területen belüli eloszlásának jellemző tulajdonságait 20 különböző növény és 46 növényvédőszer-hatóanyagot reprezentáló közel 19000 gyümölcs és zöldség terményben, vagy egy szűk körzetből vett kisméretű gyümölcs (pl. cseresznye) elemi mintáiban. A jelen munkánk szempontjából releváns következtetések röviden a következők:

- A növényvédőszer-maradékok eloszlásának jellemzésére a legalkalmasabb a relatív szórás, (variációs koefficiens, CV), mely lehetővé teszi a különböző átlagos szermaradék tartalmú tételekből vett minták szórásának összehasonlítását.
- A kezelt tételekből vett 100-120 elemi minta szermaradék tartalmának gyakorisági eloszlása esetenként a log-normál, Weibull vagy gamma függvényekkel írható le a legjobban, de a vizsgált 19 normalizált adatsor összességében a log-normál eloszlás eredményezte a legjobb illesztést. Átlagosan az egyedi termékek szermaradék tartalmának eloszlását 0.8-as CV értékkel lehetett jellemezni, kivéve a termőterületen egyenletesen elhelyezkedő zöldségféléket (pl. petrezselyem levél, sárgarépa, káposzta), melyek becsült átlagos CV értéke 0.6 volt.
- Az elemi minták szermaradék tartalma a magas koncentrációk felé erősen elnyújtott, ferde eloszlást mutat. Amennyiben a mintában a mennyiségi meghatározás (LOQ) határával egyenlő, vagy ahhoz közeli szermaradék értékek 5-10%-ban előfordulnak, akkor a minta CV értéke nagyobb lesz mint az azonos, de mérhető szermaradékot tartalmazó tételek.
- A felső koncentráció tartományban elnyújtott és nem folyamatos szermaradék eloszlás ellenére a központi eloszlás tétele

$$CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

jól alkalmazható a különböző elemszámú (n) összetett minták várható CV_n értékének a számítására az alapsokaság CV_1 értékéből.

- (e) Az egy tételből vett 100-120 elemi minta csak egy becslést ad a tételben előforduló szermaradékok valódi eloszlására. Az ismételt mintavétel várható hatását $\mu=1$ és $CV=0.8$ paraméterű 500000 elemű alapsokaságból véletlen visszatevéses módszerrel vett 5-300 elemi mintákkal modellezték. A modellvizsgálatok alapján megállapították, hogy a változatlan összetételű alapsokaságból vett minták CV értéke tág határok között (120 értéket tartalmazó mintáknál 0.525-1.83) változik és > 300 elemi minta átlaga közelíti csak meg 1-2%-on belül az alapsokaság CV értékét. Kis elemszámú mintával az alapsokaság CV értékét alábecsüljük.

2.2. A véletlen mintavétellel kapott eredmények szóródásának (bizonytalanságának) meghatározása

Az analitikai vizsgálati eredmények (R) szóródását a várható érték körül számos tényező befolyásolja. Ezek közül a fő összetevők a mintavétel (S), mintaméret csökkentés (SS), minta homogenizálás (Sp) és az analízis (A) véletlen hibája. Ha feltételezzük, hogy a folyamat során a szermaradék koncentrációja nem változik, akkor a kapott eredmény relatív szórását, a hibaterjedés általános törvényének megfelelően, az alábbi összefüggéssel írhatjuk le:

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

Tekintve, hogy a mintavétel és a laboratóriumi vizsgálat térben és időben általában elkülönül egymástól, célszerű az eredmény összetett bizonytalanságát a mintavételre és a laboratóriumi vizsgálatra bontani.

$$CV_R = \sqrt{(CV_S^2 + CV_L^2)} \quad (3)$$

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

A folyamat végrehajtásától függően mindegyik fő komponens több részkomponensre bontható. Például: a nagyméretű tömeges mintát először átlós osztással csökkentjük, majd megfelelő keverőben alaposan összekeverjük és a kevert mintából vesszük ki a laboratóriumba küldött részmintát. Hasonlóan az analízis folyamatát bonthatjuk komponensekre (extrakció, tisztítás, származékképzés, kromatográfias mennyiségi/minőségi meghatározás). Az analízis (CV_A) részfolyamatokra bontására általában csak akkor van szükség, ha az analitikai mérés kombinált relatív bizonytalansága magasabb, mint az elfogadható szint. Ez esetben hasznos a részfolyamatok külön elemzése [5] annak érdekében, hogy feltárjuk a szóródás fő forrását és amennyiben lehetséges csökkentjük azt [6].

A laboratóriumi műveletek reprodukálhatóságát jellemző CV_1 érték kényelmesen meghatározható és esetenként ellenőrizhető az ISO 17025 szabvány 5.9.1 szakaszában [7] előírt megismételt vizsgálatokkal. Az ismételt

- (iii) 12100 sample pairs of the pesticide experiments evaluated between 2007 and 2010 by the FAO/WHO Pesticide Residue Experts Committee [14].

The effect of sample size reduction on the uncertainty of pesticide residue values was not investigated in our current study, but there are suitable procedures available in the scientific literature that can be applied, if necessary [15, 16].

2.2.2 Random error of sample homogenization and analysis

The value of CV_A is determined by laboratories using an extensive range of validation test, and the accuracy and reliability of their analyses are verified by the results of proficiency tests. We would like to bring to your attention the fact that the results of both the recovery and proficiency tests provide information only about the value of CV_A , because they are either based on the quantitative determination of a known amount of standard added to the sample fraction to be analyzed, or the analytical sample is taken from a test material of controlled homogeneity.

Generally, very little attention is paid by laboratories to random and systematic errors caused by sample size reduction and homogenization. Sample size reduction and homogenization can be a problem especially in the case of large fruits [15] (e.g. melons, pomelos) and vegetables (e.g. cabbages) [17]. Even in the case of samples mixed well statistically, the uncertainty of test results increases roughly inversely proportionally to the mass of the analytical sample, when processing very small analytical samples ($As = 2-5$ g) compared to the mass of the laboratory sample ($Ls =$ minimum 1-2 kg), according to equation 7 [10]. If other factors are the same, in case of a laboratory sample of 1 to 5 kg, the effect of the mass of the analytical sample on the value of CV_{Sp} is shown in **Table 1**. It is obvious from the table that if only 1 g of the analytical sample is extracted instead of 15 g, the uncertainty of homogenization increases almost 15-fold! At the same time, when using the same sample ratios, the uncertainty of the analytical results is practically not influenced by the mass of the homogenized laboratory sample. Furthermore, one has to consider that particle size distribution of the sample and, thus, random error of the homogenization step can be strongly influenced by the efficiency of the equipment used for sample chopping, the method of sample homogenization and the physical consistency of the processed sample [6, 18, 19]. A very significant systematic error, varying according to the conditions, can be caused by pesticide residue decomposition occurring in the first few minutes of homogenization [20]. Therefore, it is advisable to include repeat sample portion analyses, as one of the strongest internal quality management procedures, in each analytical series of the test program.

3. Optimization of pesticide residue analytical methods taking into account the combined analytical uncertainty

Depending on the goal of the analysis, methods applied by the laboratories for the individual steps of the analytical process should ensure that random and systematic errors of the pesticide residue values measured are as small as possible, and satisfy the requirements of the analytical purpose. The effects of the main components of Equation 2, such as sampling, homogenization and analysis, on the combined uncertainty of the results are illustrated with a few examples in **Table 2**. The table clearly shows that parallel laboratory analyses only make sense if the uncertainty of the operation to be repeated is significantly higher than that of other components.

vizsgálat, mint ismeretlen minta, végezhető a mintaméret csökkentés során kapott részminták homogenizátumából kivett és mélyhűtőben tárolt analitikai minták közül a minőségirányítási vezető által, az első vizsgálatot követően 2-4 héttel, kiválasztott mintával. Ez esetben a 4. egyenlettel meghatározott reprodukálhatóságra kapunk információt. Ha csak a laboratóriumi mintából nyert homogenizátumból vesszük ki az analitikai mintákat, akkor a számított relatív bizonytalanság csak a homogenizálás és az analitikai mérés együttes eredményére

$$CV'_L = \sqrt{(CV_{SP}^2 + CV_A^2)} \quad (5)$$

ad információt. A laboratóriumi vizsgálat reprodukálhatóságának relatív szórását két módszerrel becsülhetjük. Az első időszakban, 3-10 ismételt vizsgálat esetén célszerűen az 5. egyenletet alkalmazzuk.

$$CV_L = \left(\frac{\sum \Delta}{n}\right) / 1.128 \quad (6)$$

Nagyobb számú ismétlés esetén a CV_L értéke a 6. egyenlettel számítható [5]:

$$CV_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i}{2n}} \quad (7)$$

ahol $\Delta = \frac{R_1 - R_2}{F}$ és n az ismételt vizsgálatok száma. Az 5. egyenlet három különböző időben végzett ismételt vizsgálat esetén 1,694 osztóval alkalmazható [8]. Mindkét egyenlet csak becslést ad a relatív bizonytalanságra, ezért a számított eredmények kis mértékben különbözőek lehetnek. Az 6. egyenlet csak akkor alkalmazható, hogy ha feltételezhető, hogy a vizsgálati eredményt csak a véletlen hibák befolyásolják. Célszerű ezért először az első és a további vizsgálatok korrelációját megvizsgálni. Ha például a második vagy további alkalommal kapott eredmények szignifikánsan alacsonyabbak, mint az első alkalommal kaptak, akkor nagyon valószínű, hogy vizsgált szermaradék bomlik a tárolás során. Ha a második vagy további mérések eredménye magasabb mint az első, akkor a hibát például a minta koncentrációja vagy mindkét esetben a kalibráló standard sorozat koncentrációváltozása okozhatja.

2.2.1. A mintavétel véletlen hibájának meghatározási módszerei

A CV_s és CV_{ss} értékét a kivett minta tömege igen jelentősen befolyásolja. A mintázott tétel tömegéhez (M_L) képest a laboratóriumi minta szokásos 1-5 kg tömege az esetek nagy részében nagyságrendekkel kisebb. Egyéb tényezők változatlanul maradása esetén Gy klasszikus egyenlete szerint [9] a mintavétel véletlen hibája az ömlesztett vagy laboratóriumi minta tömegével fordítottan arányos:

$$CV_s = Cd^3 \left(\frac{1}{M_{Tp}} - \frac{1}{M_{Ls}} \right) \quad (8)$$

ahol C a mintarészecskék alakjától függő állandó, d a részecskék átmérője a részecskéeloszlás felső 95%-os percentilisének, M_{Tp} a kivett mintahányad (a folyamat vizsgált szakaszától függően lehet részmin-

ta, laboratóriumi minta, analitikai minta) tömege, M_L a mintázott anyag (tétel, ömlesztett minta, laboratóriumi minta) tömege. Az egyenlet a megfelelő tömegek behelyettesítésével alkalmazható a minta homogenizálás (aprítás, darálás, turmixolás) folyamatára is [10].

A mintavétel véletlen hibájának meghatározását két módszerrel végeztük.

- (A) Az elemi mintákból véletlen visszahelyezéssel mintavétellel vesszük a kívánt elemszámú összetett mintát, számítjuk a minta átlagos szermaradék tartalmát illetve az átlagos szermaradék relatív szórását [11]. Ezt a módszert alkalmazzuk a mintavétel bizonytalanságának meghatározására a 183 független szermaradék-termény párból vett 100-120 elemi mintában mért szermaradékokból.
- (B) A kezelt területekről függetlenül kiválasztott véletlen pozíciókból ismételtlen vett minták szermaradék tartalmából a terjedelem (range) statisztika módszerével [12] határozzuk meg a mintavétel véletlen hibáját. A módszert alkalmazzuk a mintavétel bizonytalanságának meghatározására az alábbi adatbázisok felhasználásával:
 - (i) az egyes elemi minta adathalmazokból az „A” módszer szerint ismételtlen vett összetett mintákból nyert párhuzamos adatsorok;
 - (ii) a kezelt területekről véletlen pozíciókból vett 4-4 összetett minták [13];
 - (iii) a FAO/WHO Növényvédőszer-maradékok Szakértői Bizottsága által 2007-2010 között értékelt szerkísérletekből [14] származó 12100 mintapár.

A mintaméret csökkentésének hatását a mért növényvédőszer-maradék értékek bizonytalanságára jelen tanulmányunkban nem vizsgáltuk, de a szakirodalomban megfelelő eljárások találhatóak, melyek szükség esetén alkalmazhatók [15, 16].

2.2.2 A mintahomogenizálás és analízis véletlen hibája

A CV_A értékét a laboratóriumok széleskörű validálási vizsgálatokkal határozzák meg és a körvizsgálatok (proficiency tests) eredményével igazolják méréseik pontosságát és megbízhatóságát. Fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy mind a visszanyerési, mind a körvizsgálatok eredményei csak a CVA értékére adnak információt, mert vagy a vizsgálandó mintahányadhoz adott ismert mennyiségű sztenderd mennyiségi meghatározásán, vagy pedig ellenőrzött homogenitású vizsgálati anyagból veszik ki az analitikai mintát.

A laboratóriumok általában igen kevés figyelmet fordítanak a mintaméret csökkentés és a homogenizálás okozta véletlen és rendszeres hibákra. A mintaméret csökkentés és homogenizálás különösen a nagyméretű gyümölcsök [15] (pl. dinnye, pomeló) és zöldségek (pl. káposzta) [17] esetében jelenthet problémát. A laboratóriumi minta (L_s = minimum 1-2 kg) tömegéhez képest nagyon kis analitikai minta (A_s = 2-5 g) feldolgozása pedig még statisztikailag jól kevert minták eseté-

ben is a 7. egyenlet szerint az analitikai minta tömegével közelítőleg fordítottan arányosan növeli az analízis eredményének bizonytalanságát [10]. Ha az egyéb tényezők változatlanul maradnak 1 - 5 kg-os laboratóriumi minta esetén az analitikai minta tömegének hatását a CV_{sp} értékére az **1. táblázat** szemlélteti. A táblázatból jól látható, hogy ha 15 g analitikai minta extrakciója helyett csak 1 g mintát extrahálunk a homogenizálás bizonytalansága közel 15 szöröseére nő! Ugyanakkor ilyen mintaarányok mellett a homogenizált laboratóriumi minta tömege gyakorlatilag nem befolyásolja az analitikai mérési eredmény bizonytalanságát. Továbbá, nem hagyható figyelmen kívül, hogy a minta aprítására alkalmazott berendezések hatékonysága a minta homogenizálás módszere és a feldolgozott minta fizikai állaga igen jelentősen befolyásolja az aprított minta részecskeeloszlását és annak következtében a homogenizálási lépés véletlen hibáját [6, 18, 19]. A homogenizálás első néhány percében bekövetkező szermaradék bomlás pedig igen jelentős, a körülményektől függően változó, rendszeres hibát okozhat [20]. Ezért az ismételt mintahányad vizsgálatokat, mint az egyik leg-erősebb belső minőségbiztosítási eljárást, célszerű analitikai sorozatonként a vizsgálati programba iktatni.

1. táblázat. Az analitikai minta tömegének hatása a mintahomogenizálás (CV_{sp}) bizonytalanságára

Table 1. Influence of the mass of the analytical sample on the uncertainty of sample homogenization (CV_{sp})

| Analitikai minta (Analytical sample) [g] | Laboratóriumi minta (laboratory sample) | | |
|---|--|------|------|
| | 1 kg | 2 kg | 5kg |
| | Szorzó faktor / Multiplier | | |
| 1 | 15,2 | 15,1 | 15,0 |
| 2 | 7,6 | 7,5 | 7,5 |
| 5 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| 10 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 15 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 25 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| 50 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

Megjegyzés: A CV_{sp} a 15 g analitikai mintához viszonyítva a feltüntetett szorzófaktorral változik

Note: Changes in CV_{sp} are calculated relative to 15 g of analytical sample.

3. A növényvédőszer-maradék vizsgálati módszerek optimalizálása a kombinált mérési bizonytalanság figyelembevételével

A vizsgálat céljától függően a laboratóriumoknak a vizsgálati folyamat egyes lépéseinél olyan módszereket célszerű alkalmazni, melyek biztosítják, hogy a mért szermaradék érték véletlen és rendszeres hibája a lehető legkisebb legyen, illetve megfeleljen a vizsgálati cél követelményeinek. A második egyenletben szereplő fő összetevők közül a mintavétel, homogenizálás és analízis bizonytalanságának a hatását az eredmény kombinált bizonytalanságára a **2. táblázat** néhány példán keresztül illusztrálja. A táblázatból jól látható, hogy a laboratóriumi párhuzamos vizsgálatoknak csak akkor van értelme, ha az ismételt művelet bizonytalansága lényegesen magasabb, mint a többi komponensé.

Uncertainty of the results is generally not reduced by parallel extraction of analytical samples taken from the homogenized sample fraction, except when the mass of the analytical sample is 2 to 5 g, compared to the usual 15 to 20 grams [21]. The table also shows that, usually, results will be much more reliable if, instead of parallel laboratory analyses, not one, but at least two independently taken random samples are analyzed once each. This latter procedure is advisable if taking the second sample does not increase the total cost of the analysis significantly.

Frequency distribution of the pesticide residue content of random samples taken repeatedly from the given lot is strongly influenced by the combined uncertainty of the pesticide residue concentration of the sample. Relative and combined frequency distributions of the pesticide residue content of random samples taken repeatedly from a lot having an average pesticide residue content of 0.4 mg/kg, using a procedure with combined uncertainties of CV 0.38 and 0.48, are shown in **Figure 7**. The figure clearly shows that frequency maximum of pesticide residue occurrences is under the average pesticide residue value of the lot; in addition, with increasing CV values the skewness of the distribution increases, as shown by the concentrations corresponding to the percentile values selected (**Table 3**).

4. Characteristic properties of pesticide residue distribution

A few characteristic parameters of the pesticide residue data populations measured in the primary units of independent lots, and of two thousand composite samples containing 10 primary units each, generated from each population by repeated random sampling with replacement according to procedure 2.2.1.A, are listed in **Table 4**. The following conclusions, helpful for understanding the characteristic properties of pesticide residue distributions, can be drawn:

- The average CV value of crops evenly distributed over the growing area (e.g. parsley leaves, carrots, cabbages) is approximately 0.6. For other crops, the CV value is within the minimum - maximum range of 0.53-1.95 found in samples of 100 elements generated from log-normal distribution with 0.8 CV value.
- In model experiments, higher than expected CV values were found in the plum-phosalone and orange-malathion data populations. Relative and cumulated frequency distribution of pesticide residues are shown in **Figures 8** and **9**. The upper diagram in **Figure 8** shows a multimodal distribution, indicating that the sampled lot comes from several growing areas. The lower diagram shows the pesticide residue distribution of a lot coming from a single growing area. **Figure 9** shows the pesticide residue distribution of a lot of oranges having a CV value somewhat higher than the expected maximum. Again, the multimodal distribution, although not as pronounced as in the case of the plums, indicates that the lot presumed to be uniform comes from several growing areas. These results, including the distribution of pirimiphos-methyl, shown in **Figure 13**, call attention to the fact that one has to be extra careful when evaluating the analytical results of potentially mixed lots, because they can sometimes contain samples with high pesticide residue concentrations, indicated in the figures by normalized pesticide residue values of over 3.5.
- Standard deviation of the average pesticide

A homogenizált mintahányadból kivett analitikai minták párhuzamos extrakciója általában nem csökkenti számottevően az eredmény bizonytalanságát kivéve azon esetet, amikor az analitikai minta tömege 2-5 g szemben a szokásos 15-20 grammal [21]. A táblázatból az is kiténik, hogy általában sokkal megbízha-

több eredményt kapunk, ha a laboratóriumi párhuzamos vizsgálat helyett nem egy, hanem legalább két egymástól függetlenül vett véletlen mintát egy-egy ismétlésben analizálunk. Az utóbbi eljárás akkor javasolható, ha a második minta vétele nem növeli jelentősen a vizsgálat teljes költségét.

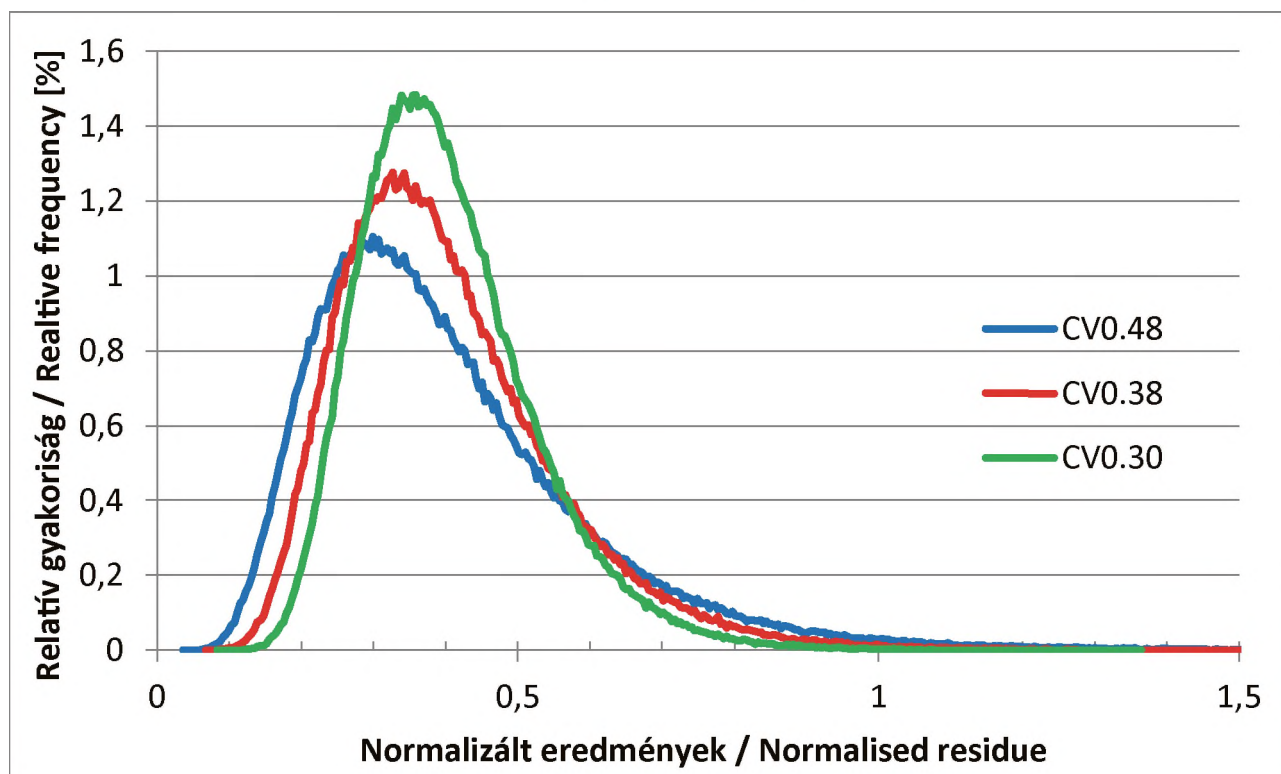
2. táblázat. A kombinált mérési bizonytalanság alakulása az egyes műveletek bizonytalanságának és az ismétlések számának függvényében

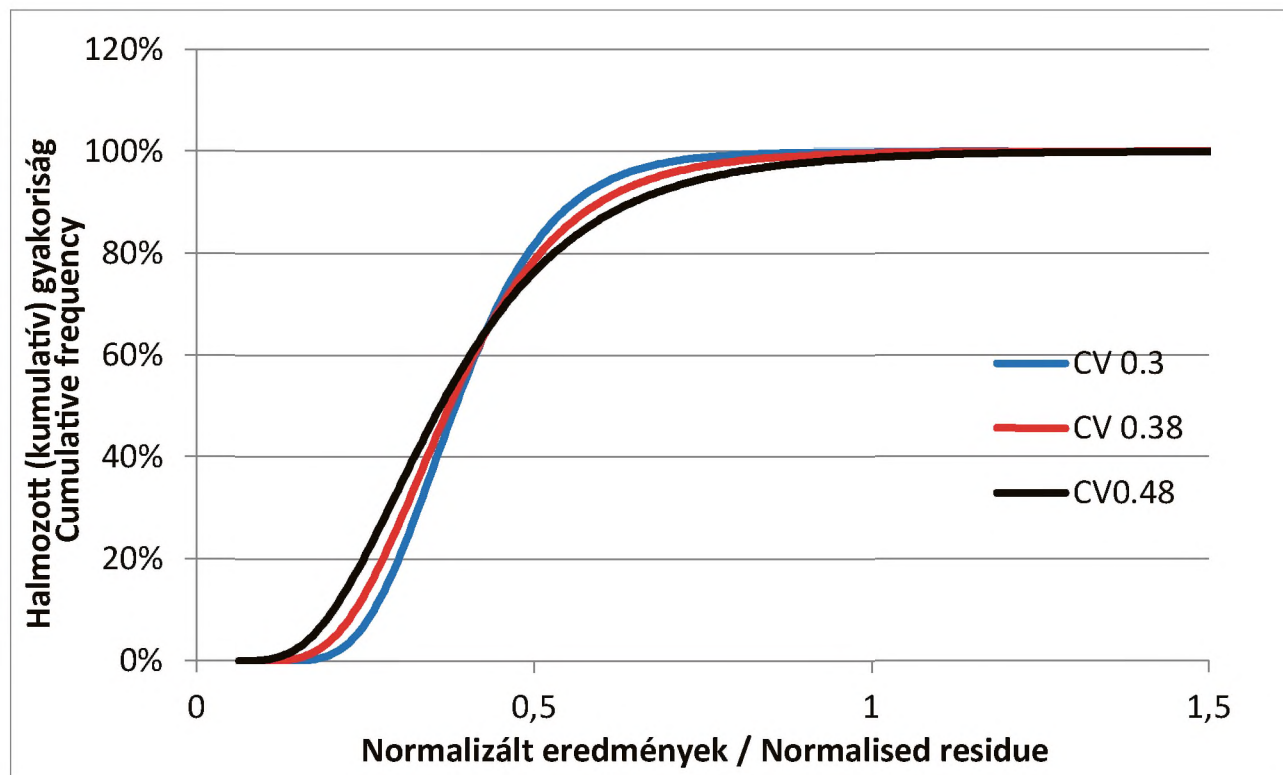
Table 2. Combined measurement uncertainty as a function of the uncertainty of individual operations and the number of replicates

| CV_S | P | CV_{Sp} | Ismétlés Replicate | CV_A | Ismétlés Replicate | CV_R |
|--------|---|-----------|--------------------|--------|--------------------|--------|
| 0.224 | 1 | 0.18 | 1 | 0.1 | 1 | 0.30 |
| 0.31 | 1 | 0.15 | 2 | 0.1 | 1 | 0.34 |
| 0.31 | 1 | 2.25 | 1 | 0.1 | 1 | 2.27 |
| 0.31 | 2 | 2.25 | 1 | 0.1 | 1 | 2.26 |
| 0.31 | 1 | 2.25 | 2 | 0.1 | 1 | 1.62 |
| 0.31 | 1 | 2.25 | 2 | 0.1 | 2 | 1.62 |
| 0.31 | 1 | 2.25 | 5 | 0.1 | 1 | 1.06 |
| - | - | 2.25 | 5 | 0.1 | 1 | 1.01 |
| - | - | 0.18 | 1 | 0.1 | 1 | 0.21 |
| 0.31 | 2 | 0.15 | 1 | 0.1 | 1 | 0.28 |
| 0.36 | 1 | 0.15 | 1 | 0.1 | 1 | 0.40 |
| 0.36 | 2 | 0.15 | 1 | 0.1 | 1 | 0.31 |
| 0.36 | 2 | 0.15 | 1 | 0.1 | 2 | 0.30 |
| 0.36 | 2 | 0.15 | 2 | 0.1 | 1 | 0.29 |

Megjegyzés: A homogenizált minta ismételt vizsgálata a homogenizátumból párhuzamosan kivett analitikai minták számát jelöli. Az ismételt analízis az extrakt párhuzamos vizsgálatát jelenti.

Note: Repeat analysis of a homogenized sample means the number of replicate analytical samples taken from the homogenizate. Repeat analysis means parallel testing of the extract.





7. ábra. A 0.4 mg/kg átlagos szermaradék koncentrációjú tételből 0.3, 0.38 és 0.48 kombinált relatív bizonytalanságú eljárással vizsgált minták szermaradék koncentrációjának relatív és kumulált gyakoriságú eloszlási diagramjai.
Megjegyzés: A CV= 0.38-as és 0.48-as vizsgálati eljárással nyert mintákban a szermaradék a 100%-os gyakoriságot 1.57 mg/kg és 2.12 mg/kg értékeknél éri el. A szemléletesség érdekében az 1.5 mg/kg-nál magasabb értékeket, amelyek előfordulási valószínűsége kisebb mint 0.01%, az ábra nem mutatja.

Figure 7. Relative and combined frequency distribution diagrams of pesticide residue concentrations of samples of a lot with an average pesticide residue concentration of 0.4 mg/kg, analyzed using procedures with combined relative uncertainties of 0.3, 0.38 and 0.48, respectively. Note: In samples analyzed using the procedures with CV values of 0.38 and 0.48, 100% frequency of pesticide residue is reached at concentrations of 1.57 and 2.12 mg/kg, respectively. For clarity's sake, values over 1.5 mg/kg, having probabilities of less than 0.01%, are not shown in the figure.

3. táblázat. A vizsgálati eljárás kombinált bizonytalanságának a hatása a 0.4 mg/kg átlagos szermaradékot tartalmazó tételből vett véletlen minták felső percentiliseihez tartozó szermaradék koncentrációkra

Table 3. Influence of the combined uncertainty of the analytical procedure on the pesticide residue concentrations at the upper percentages of random samples taken from a lot with an average pesticide residue concentration of 0.4 mg/kg.

| Kiválasztott percentilisek Selected percentages | Kombinált vizsgálati bizonytalanság, CV Combined analytical uncertainty, CV | | |
|--|--|------|------|
| | 0,30 | 0,38 | 0,48 |
| | Koncentráció [mg/kg] Concentration [mg/kg] | | |
| 95,0% | 0,62 | 0,70 | 0,76 |
| 98,0% | 0,70 | 0,79 | 0,91 |
| 99,0% | 0,76 | 0,87 | 1,03 |
| 99,5% | 0,82 | 0,95 | 1,16 |

A 7. ábrán jól látható, hogy a szermaradék előfordulás gyakorisági maximuma a tétel átlagos szermaradék értéke alatt van; továbbá a CV érték növekedésével az eloszlás ferdesége nő, amit a kiválasztott percentiliseknek megfelelő koncentrációk is mutatnak (3. táblázat).

4. A növényvédőszer-maradékok eloszlásának jellemző tulajdonságai

A vizsgálatainkhoz a független tételek elemi egységeiben mért szermaradék adatsokaságok, valamint azokból a 2.2.1.A eljárással ismételt visszahelyezéssel véletlen mintavétellel generált két-két ezer 10-10 elemi egységet tartalmazó összetett minták néhány jellemző paraméterét a 4. táblázat tartalmazza.

4. Táblázat / Table 4

| Termény Commodity | Pesticide | Elemi minták (Primary samples) | | | | Összetett minták (Composite samples) n= 10 | | | | |
|--|---------------------|-----------------------------------|-------------|---------------------|------|---|------------------|--------|-------------|---------------------|
| | | Átlag Average | Max/ min | Rel, dif, 95% | CV | Min | Átlag Average | Max | Max/ min | Rel, dif, 95% |
| Petrezselyem levél <i>Parsley leaf</i> | Azoxystrobin | 15,0 | 11 | 1,656 | 0,47 | 8,72 | 15,00 | 24,45 | 2,80 | 0,60 |
| | Difenoconazole | 112,9 | 8 | 1,396 | 0,36 | 75,87 | 112,54 | 157,95 | 2,08 | 0,45 |
| | S-Metholachlor | 2,39 | 13 | 2,257 | 0,57 | 1,46 | 2,38 | 4,64 | 3,18 | 0,71 |
| | Azoxystrobin | 24,1 | 8 | 1,733 | 0,47 | 15,62 | 24,04 | 40,60 | 2,60 | 0,56 |
| | Difenoconazole | 133,8 | 7 | 1,446 | 0,39 | 87,23 | 134,19 | 208,64 | 2,39 | 0,49 |
| | Linuron | 68,3 | 4 | 1,066 | 0,27 | 48,97 | 68,19 | 88,29 | 1,80 | 0,34 |
| | S-Metholachlor | 4,8 | 7 | 1,098 | 0,31 | 3,32 | 4,76 | 6,39 | 1,92 | 0,38 |
| | Azoxystrobin | 2,75 | 294 | 3,461 | 1,34 | 0,68 | 2,76 | 8,06 | 11,85 | 1,56 |
| Difenoconazole | 12,4 | 209 | 3,941 | 1,64 | 2,91 | 12,23 | 49,83 | 17,12 | 1,91 | |
| Sárgarépa <i>Carrot</i> | Azoxystrobin | 0,072 | 5 | 1,395 | 0,35 | 0,05 | 0,07 | 0,11 | 2,10 | 0,43 |
| | Linuron | 0,082 | 17 | 1,902 | 0,48 | 0,06 | 0,082 | 0,11 | 1,94 | 0,40 |
| | Azoxystrobin | 0,082 | 5 | 1,232 | 0,33 | 0,06 | 0,08 | 0,11 | 1,98 | 0,40 |
| | Cyproconazole | 0,173 | 7 | 1,499 | 0,36 | 0,11 | 0,17 | 0,25 | 2,24 | 0,43 |
| | Terfluthrin | 0,034 | 41 | 2,754 | 0,91 | 0,01 | 0,03 | 0,08 | 8,81 | 1,06 |
| | Trifloxystrobin | 0,020 | 32 | 3,459 | 0,98 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 5,43 | 1,14 |
| | Azoxystrobin | 0,013 | 6 | 1,363 | 0,37 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 2,07 | 0,45 |
| | Cyproconazole | 0,012 | 10 | 1,824 | 0,48 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 2,93 | 0,60 |
| | Linuron | 0,017 | 72 | 3,894 | 0,99 | 0,00 | 0,02 | 0,04 | 9,83 | 1,20 |
| Terfluthrin | 0,152 | 62 | 2,343 | 0,74 | 0,07 | 0,15 | 0,30 | 4,21 | 0,89 | |
| Fekete ribiszke <i>Black current</i> Cseresznye <i>Cherry</i> | Vinclozolin | 0,279 | 180 | 3,154 | 0,86 | 0,28 | 0,62 | 1,14 | 4,09 | 0,89 |
| | Procymidone | 0,621 | 183 | 2,771 | 0,73 | 0,24 | 0,62 | 1,14 | 4,75 | 0,90 |
| | Parathion-methyl | 0,301 | 274 | 3,183 | 1,11 | 0,09 | 0,30 | 0,83 | 9,77 | 1,36 |
| | Chlorpyrifos | 0,526 | 916 | 3,750 | 1,7 | 0,12 | 0,53 | 2,91 | 23,72 | 1,99 |
| | Lambda Cyhalothrin | 0,052 | 32 | 2,031 | 0,54 | 0,03 | 0,05 | 0,08 | 3,13 | 0,65 |
| | Captan | 1,181 | 195 | 2,726 | 0,84 | 0,29 | 1,18 | 2,41 | 8,37 | 1,03 |
| | Phosalone | 2,212 | 212 | 2,256 | 0,68 | 0,85 | 2,23 | 3,83 | 4,50 | 0,80 |
| | Flusilazole | 0,117 | 25 | 2,123 | 0,63 | 0,05 | 0,12 | 0,19 | 3,62 | 0,75 |
| | Dimethoate | 0,190 | 84 | 4,491 | 1,08 | 0,04 | 0,19 | 0,42 | 9,54 | 1,34 |
| Fejes káposzta <i>Head cabbage</i> | Chlorpyrifos | 0,031 | 17 | 1,496 | 0,39 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 2,40 | 0,51 |
| | Triazophos | 0,169 | 25 | 1,168 | 0,28 | 0,11 | 0,17 | 0,22 | 1,99 | 0,39 |
| | Chlorpyrifos | 0,010 | 18 | 1,838 | 0,47 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 2,98 | 0,60 |
| | Phenthoate | 1,78 | 12 | 1,611 | 0,44 | 1,03 | 1,78 | 2,73 | 2,66 | 0,57 |
| | Profenofos | 3,30 | 9 | 1,495 | 0,39 | 2,02 | 3,32 | 4,76 | 2,36 | 0,47 |
| | Phenthoate | 0,289 | 16 | 1,536 | 0,44 | 0,16 | 0,29 | 0,45 | 2,74 | 0,54 |
| | Profenofos | 0,900 | 14 | 1,493 | 0,44 | 0,49 | 0,90 | 1,44 | 2,93 | 0,56 |
| Endivia <i>Endive</i> | Tolclofos-methyl | 1,61 | 7 | 1,297 | 0,41 | 1,10 | 1,61 | 2,41 | 2,20 | 0,51 |
| | Tolclofos-methyl | 1,40 | 10 | 1,533 | 0,42 | 0,80 | 1,40 | 2,04 | 2,55 | 0,53 |
| Kelkáposzta <i>Kale</i> | Chlorpyrifos-methyl | 0,229 | 8 | 1,547 | 0,4 | 0,14 | 0,23 | 0,33 | 2,31 | 0,50 |
| | Alpha-Cypermethrin | 0,106 | 55 | 2,109 | 0,56 | 0,05 | 0,11 | 0,18 | 3,52 | 0,67 |
| | Indoxacarb | 1,14 | 8 | 1,555 | 0,4 | 0,70 | 1,14 | 1,63 | 2,33 | 0,48 |
| | Metalaxyl | 0,098 | 73 | 2,143 | 0,53 | 0,05 | 0,10 | 0,16 | 3,34 | 0,68 |
| | Chlorothal | 5,74 | 30 | 2,471 | 0,7 | 2,93 | 5,72 | 11,62 | 3,96 | 0,87 |
| | Chlorpyrifos | 0,192 | 3 | 0,835 | 0,21 | 0,14 | 0,19 | 0,24 | 1,68 | 0,29 |
| | Profenofos | 0,464 | 4 | 1,030 | 0,26 | 0,34 | 0,46 | 0,68 | 1,98 | 0,33 |
| | Metalaxyl | 0,162 | 317 | 11,042 | 2,66 | 0,01 | 0,16 | 0,74 | 75,19 | 2,95 |
| | Idoxacarb | 0,482 | 385 | 3,124 | 0,91 | 0,09 | 0,48 | 0,95 | 10,83 | 1,14 |
| Uborka <i>Cucumber</i> | Lambda-Cyhalothrin | 0,003 | 14 | 5,455 | 1,53 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 7,63 | 1,69 |
| | Pirimicarb | 0,056 | 16 | 3,116 | 0,94 | 0,02 | 0,06 | 0,12 | 6,44 | 1,16 |
| | Vinclozolin | 0,066 | 43 | 2,317 | 0,55 | 0,04 | 0,07 | 0,11 | 3,03 | 0,67 |
| | Pirimyphos-methyl | 0,195 | 1102 | 3,391 | 0,85 | 0,08 | 0,20 | 0,40 | 4,80 | 1,02 |
| | Hexaconazole | 0,010 | 298 | 4,179 | 1,06 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 5,33 | 1,15 |
| | Acetamiprid | 0,052 | 316 | 3,151 | 1,39 | 0,01 | 0,05 | 0,19 | 14,90 | 1,73 |
| | Pymetrozine | 0,013 | 65 | 6,168 | 1,41 | 0,00 | 0,01 | 0,04 | 12,62 | 1,62 |
| | Chlortalonil | 0,387 | 7 | 1,478 | 0,43 | 0,21 | 0,39 | 0,60 | 2,84 | 0,55 |
| | Chlorpyrifos-methyl | 0,120 | 42 | 2,035 | 0,5 | 0,06 | 0,12 | 0,22 | 3,53 | 0,63 |
| | Tebuconazole | 0,093 | 30 | 2,439 | 0,66 | 0,03 | 0,09 | 0,16 | 4,98 | 0,79 |
| | Tolyfluanid | 0,123 | 28 | 2,418 | 0,8 | 0,06 | 0,12 | 0,28 | 4,88 | 0,96 |

| Termény Commodity | Pesticide | Elemi minták (Primary samples) | | | | Összetett minták (Composite samples) n= 10 | | | | |
|------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------|---------------------|-------|---|------------------|------|-------------|--------------------|
| | | Átlag Average | Max/ min | Rel, dif, 95% | CV | Min | Átlag Average | Max | Max/ min | Rel, dif 95% |
| Uborka Cucumber | Chlorpyrifos-methyl | 0,692 | 32 | 1,156 | 0,24 | 0,48 | 0,69 | 0,93 | 1,94 | 0,35 |
| | Pirimifos-methyl | 0,721 | 55 | 1,086 | 0,22 | 0,53 | 0,72 | 0,95 | 1,78 | 0,34 |
| Szőlő Grape | Chlorpyrifos-methyl | 0,248 | 98 | 2,394 | 0,58 | 0,13 | 0,25 | 0,45 | 3,37 | 0,75 |
| | Methidathion | 0,123 | 64 | 2,443 | 0,74 | 0,05 | 0,12 | 0,24 | 4,63 | 0,89 |
| | Chlorpyrifos | 1,266 | 628 | 3,223 | 0,94 | 0,29 | 1,26 | 2,70 | 9,19 | 1,14 |
| | Triadimefon | 0,151 | 84 | 3,186 | 0,86 | 0,05 | 0,15 | 0,29 | 5,79 | 1,05 |
| | Alphamethrin | 0,263 | 198 | 3,471 | 0,93 | 0,09 | 0,26 | 0,59 | 6,81 | 1,14 |
| | Vinclozoline | 1,493 | 82 | 2,700 | 0,92 | 0,64 | 1,49 | 3,97 | 6,17 | 1,18 |
| | Matalaxyl | 0,324 | 108 | 2,461 | 0,64 | 0,15 | 0,32 | 0,57 | 3,71 | 0,76 |
| | Chlorpyrifos | 0,509 | 54 | 3,181 | 0,99 | 0,22 | 0,51 | 1,33 | 6,12 | 1,23 |
| | Iprodione | 0,654 | 448 | 3,279 | 0,97 | 0,18 | 0,66 | 1,63 | 8,91 | 1,16 |
| | Azinphos methyl | 0,286 | 159 | 2,632 | 0,81 | 0,10 | 0,29 | 0,69 | 7,03 | 0,97 |
| | Chlorpyrifos | 2,373 | 1 | 0,308 | 0,07 | 2,21 | 2,37 | 2,57 | 1,16 | 0,09 |
| | Chlorpyrifos | 0,517 | 13 | 1,759 | 0,47 | 0,32 | 0,52 | 0,79 | 2,47 | 0,59 |
| | Folpet | 3,385 | 13 | 2,096 | 0,57 | 1,58 | 3,38 | 5,97 | 3,79 | 0,66 |
| | Vinclozolin | 0,975 | 549 | 3,333 | 0,99 | 0,33 | 0,99 | 2,65 | 8,01 | 1,24 |
| Fejes saláta Head lettuce | Vinclozolin | 0,983 | 172 | 3,305 | 0,99 | 0,33 | 0,98 | 2,39 | 7,31 | 1,17 |
| | Permethrin | 0,049 | 227 | 3,795 | 1,53 | 0,01 | 0,05 | 0,18 | 17,60 | 1,99 |
| | Indoxacarb | 0,470 | 3 | 0,734 | 0,21 | 0,38 | 0,47 | 0,56 | 1,48 | 0,26 |
| | Procymidone | 0,618 | 4 | 1,041 | 0,25 | 0,49 | 0,62 | 0,82 | 1,67 | 0,31 |
| | Alphamethrin | 0,268 | 8 | 1,260 | 0,44 | 0,18 | 0,27 | 0,42 | 2,36 | 0,54 |
| | Alphamethrin | 0,056 | 65 | 3,903 | 0,99 | 0,02 | 0,06 | 0,13 | 6,37 | 1,12 |
| | Endosulfan | 0,032 | 89 | 3,040 | 1,22 | 0,01 | 0,03 | 0,11 | 8,70 | 1,52 |
| | Chlorthalonil | 0,654 | 22 | 1,900 | 0,62 | 0,23 | 0,66 | 1,07 | 4,65 | 0,77 |
| | Chlorpyrifos-Methyl | 0,231 | 36 | 2,044 | 0,66 | 0,14 | 0,23 | 0,48 | 3,56 | 0,83 |
| | Pirimifos-Methyl | 0,247 | 31 | 1,932 | 0,61 | 0,16 | 0,24 | 0,59 | 3,73 | 0,77 |
| Mangó Mango | Parathion.Methyl | 0,227 | 421 | 2,901 | 0,9 | 0,09 | 0,23 | 0,52 | 6,06 | 1,13 |
| | Metidation | 0,212 | 334 | 2,769 | 0,79 | 0,09 | 0,21 | 0,50 | 5,62 | 1,00 |
| | Cypermethrin | 1,244 | 19 | 1,901 | 0,46 | 0,73 | 1,25 | 1,90 | 2,61 | 0,56 |
| | Deltamethrin | 2,358 | 33 | 3,902 | 0,9 | 0,99 | 2,38 | 5,47 | 5,51 | 1,05 |
| | Chlorpyrifos | 0,072 | 238 | 2,295 | 0,49 | 0,04 | 0,07 | 0,12 | 3,38 | 0,66 |
| | Cypermethrin | 0,971 | 339 | 2,134 | 0,63 | 0,40 | 0,97 | 1,75 | 4,36 | 0,80 |
| | Chlorpyrifos | 0,546 | 2352 | 2,738 | 0,8 | 0,15 | 0,55 | 1,05 | 7,04 | 1,01 |
| | Phentoate | 1,195 | 2204 | 2,537 | 0,81 | 0,26 | 1,19 | 2,38 | 9,06 | 0,99 |
| | Chlorpyrifos | 0,276 | 557 | 3,056 | 0,97 | 0,04 | 0,27 | 0,60 | 13,83 | 1,21 |
| | Phentoate | 0,672 | 1181 | 2,989 | 0,98 | 0,08 | 0,67 | 1,30 | 15,52 | 1,17 |
| | Chpyrifos | 0,769 | 24 | 2,200 | 0,5 | 0,37 | 0,77 | 1,29 | 3,51 | 0,71 |
| | Prothiophs | 1,220 | 36 | 2,171 | 0,51 | 0,52 | 1,21 | 1,97 | 3,78 | 0,73 |
| | Papaya | Diazinon | 0,145 | 16 | 1,825 | 0,53 | 0,08 | 0,14 | 0,23 | 3,03 |
| Parathion-methyl | | 0,145 | 42 | 2,535 | 0,73 | 0,03 | 0,15 | 0,28 | 8,12 | 0,88 |
| Diazinon | | 0,042 | 86 | 2,468 | 0,63 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 3,95 | 0,79 |
| Deltamethrin | | 0,0094 | 26 | 1,854 | 0,5 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 2,82 | 0,63 |
| Tök Summer squash | Parathion-methyl | 0,056 | 87 | 5,035 | 1,11 | 0,02 | 0,06 | 0,14 | 7,50 | 1,30 |
| | Methidathion | 0,081 | 85 | 4,242 | 1,05 | 0,03 | 0,08 | 0,25 | 9,87 | 1,20 |
| | Parat. Met. | 0,066 | 294 | 2,577 | 0,73 | 0,03 | 0,07 | 0,12 | 4,43 | 0,92 |
| | Methidathion | 0,146 | 302 | 2,046 | 0,6 | 0,07 | 0,15 | 0,29 | 3,96 | 0,77 |
| | | | | | | | | | | |
| Szamóca Strawberry | Vinclozolin | 0,223 | 69 | 2,635 | 0,7 | 0,11 | 0,22 | 0,43 | 3,83 | 0,84 |
| | Procymidone | 0,565 | 66 | 2,295 | 0,69 | 0,28 | 0,57 | 1,14 | 4,06 | 0,85 |
| | Alpha-Cyberametrin | 0,034 | 60 | 2,643 | 0,69 | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 4,53 | 0,84 |
| | Procymidone, | 0,125 | 6 | 1,336 | 0,3 | 0,09 | 0,12 | 0,18 | 2,14 | 0,40 |
| | Tolyfluanid, | 0,047 | 22 | 2,612 | 0,85 | 0,02 | 0,05 | 0,11 | 4,73 | 0,97 |
| | Endosulfan | 0,040 | 64800 | 2,440 | 0,9 | 0,02 | 0,04 | 0,10 | 6,29 | 1,12 |
| | Diazinon | 0,030 | 26620 | 3,194 | 0,71 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 5,46 | 0,91 |
| | Procymidone | 0,130 | 4 | 1,158 | 0,29 | 0,10 | 0,13 | 0,17 | 1,76 | 0,34 |
| Tolyfluanid | 0,050 | 15 | 2,511 | 0,8 | 0,02 | 0,05 | 0,11 | 4,96 | 0,94 | |
| Cukkini Zucchini | Axoxystrobin | 0,036 | 38 | 1,540 | 0,39 | 0,02 | 0,04 | 0,05 | 2,64 | 0,47 |
| | Axoxystrobin | 0,026 | 25 | 2,479 | 0,68 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 4,23 | 0,84 |
| Alma Apple | Carbaryl | 1,412 | 15 | 1,812 | 0,5 | 0,70 | 1,41 | 2,25 | 3,21 | 0,62 |
| | Diphenylamine | 0,473 | 20 | 2,389 | 0,63 | 0,24 | 0,47 | 0,80 | 3,37 | 0,75 |
| | Thiabendazole | 1,021 | 9 | 2,088 | 0,5 | 0,65 | 1,02 | 1,69 | 2,59 | 0,62 |

| Termény Commodity | Pesticide | Elemi minták (Primary samples) | | | | Összetett minták (Composite samples) n= 10 | | | | |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------|---------------------|------|---|------------------|-------|-------------|--------------------|
| | | Átlag Average | Max/ min | Rel, dif, 95% | CV | Min | Átlag Average | Max | Max/ min | Rel, dif 95% |
| Alma <i>Apple</i> | Carbaryl | 0,357 | 380 | 3,046 | 0,91 | 0,09 | 0,36 | 0,74 | 8,07 | 1,10 |
| | Carbaryl | 0,152 | 34 | 2,843 | 0,83 | 0,05 | 0,15 | 0,30 | 6,08 | 1,00 |
| | Phosalone | 0,607 | 96 | 2,774 | 0,83 | 0,16 | 0,61 | 1,22 | 7,80 | 1,02 |
| | Phosalone | 0,482 | 22 | 1,963 | 0,55 | 0,24 | 0,48 | 0,87 | 3,60 | 0,68 |
| | Chlorpyrifos | 0,151 | 270 | 3,702 | 1,19 | 0,05 | 0,15 | 0,46 | 8,37 | 1,45 |
| | Triazophos | 0,558 | 432 | 3,444 | 0,97 | 0,12 | 0,56 | 1,38 | 11,04 | 1,17 |
| | Carbaryl | 0,084 | 110 | 5,238 | 1,53 | 0,01 | 0,08 | 0,25 | 50,36 | 1,82 |
| | Chlorpyrifos | 0,056 | 53 | 2,877 | 0,78 | 0,02 | 0,06 | 0,11 | 6,22 | 0,95 |
| | Triazophos | 0,330 | 70 | 3,657 | 1,27 | 0,03 | 0,32 | 0,86 | 34,50 | 1,59 |
| | Carbaryl | 1,055 | 7 | 1,551 | 0,39 | 0,61 | 1,06 | 1,50 | 2,43 | 0,50 |
| | Carbaryl | 0,503 | 27 | 2,446 | 0,67 | 0,21 | 0,51 | 0,92 | 4,40 | 0,82 |
| | Chlorpyrifos | 0,085 | 58 | 4,236 | 1,15 | 0,02 | 0,09 | 0,24 | 10,45 | 1,38 |
| | Carbaryl | 0,977 | 273 | 2,021 | 0,64 | 0,35 | 0,97 | 1,70 | 4,80 | 0,77 |
| | Cypermethrins | 0,061 | 34 | 3,264 | 0,86 | 0,03 | 0,06 | 0,15 | 5,64 | 1,06 |
| Banán <i>Banana</i> | Chlorpyrifos | 0,008 | 33 | 2,816 | 1,18 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 6,15 | 1,39 |
| | Chlorpyrifos | 0,009 | 50 | 1,847 | 0,88 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 5,71 | 1,09 |
| Kivi | Phosmet | 0,071 | 427 | 4,286 | 1,29 | 0,01 | 0,07 | 0,19 | 18,41 | 1,61 |
| | Parathion-Methyl | 0,009 | 10 | 1,331 | 0,36 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 2,38 | 0,45 |
| | Quinalphos | 0,022 | 206 | 3,821 | 1,02 | 0,01 | 0,02 | 0,06 | 10,20 | 1,23 |
| | Diazinon | 0,011 | 35 | 2,192 | 0,58 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 3,76 | 0,75 |
| Narancs <i>Orange</i> | Bromopropylate | 0,356 | 98 | 2,007 | 0,57 | 0,11 | 0,36 | 0,55 | 5,00 | 0,70 |
| | Imazalil | 1,729 | 7 | 1,446 | 0,34 | 1,21 | 1,72 | 2,52 | 2,09 | 0,41 |
| | Malathion | 0,183 | 70 | 2,417 | 0,67 | 0,08 | 0,18 | 0,34 | 4,49 | 0,81 |
| | Methidathion | 0,671 | 292 | 3,137 | 0,9 | 0,13 | 0,67 | 1,39 | 11,09 | 1,07 |
| | Parathion-Methyl | 0,468 | 211 | 3,839 | 1,25 | 0,03 | 0,47 | 1,32 | 52,58 | 1,52 |
| | Imazalil | 0,410 | 103 | 1,467 | 0,42 | 0,25 | 0,41 | 0,61 | 2,45 | 0,52 |
| | Chlorpyrifos | 0,074 | 86 | 2,977 | 0,83 | 0,02 | 0,07 | 0,15 | 7,84 | 1,04 |
| | Imazalil | 0,593 | 469 | 2,216 | 0,58 | 0,28 | 0,59 | 0,97 | 3,41 | 0,71 |
| | Methidathion | 0,433 | 420 | 2,587 | 0,64 | 0,28 | 0,59 | 0,97 | 3,41 | 0,71 |
| | Dicofol | 0,295 | 449 | 3,055 | 1,08 | 0,01 | 0,29 | 0,61 | 59,59 | 1,33 |
| | Dimethoate | 0,061 | 115 | 5,079 | 1,46 | 0,00 | 0,06 | 0,18 | 50,03 | 1,69 |
| | Imazalil | 0,117 | 111 | 2,645 | 0,68 | 0,04 | 0,12 | 0,21 | 5,02 | 0,86 |
| | Malathion | 0,049 | 168 | 7,761 | 2,02 | 0,00 | 0,05 | 0,20 | 58,54 | 2,33 |
| | Mecarbam | 0,425 | 473 | 2,758 | 1,01 | 0,00 | 0,42 | 0,98 | 279,24 | 1,24 |
| Tertradifon | 0,066 | 77 | 2,617 | 0,98 | 0,00 | 0,07 | 0,13 | 38,56 | 1,21 | |
| Őszibarack <i>Peach</i> | Acephate | 0,477 | 260 | 3,501 | 0,92 | 0,14 | 0,48 | 1,09 | 7,73 | 1,15 |
| | Dimethoate | 0,287 | 122 | 2,891 | 0,79 | 0,11 | 0,28 | 0,58 | 5,47 | 1,00 |
| | Methamidophos | 0,171 | 121 | 3,563 | 1,01 | 0,04 | 0,17 | 0,53 | 12,93 | 1,25 |
| | Carbaryl | 0,179 | 180 | 4,229 | 1,25 | 0,01 | 0,18 | 0,49 | 60,81 | 1,51 |
| | Carbaryl | 0,210 | 573 | 4,453 | 1,43 | 0,01 | 0,21 | 0,62 | 41,82 | 1,72 |
| | Methamidophos | 0,134 | 93 | 4,371 | 1,26 | 0,02 | 0,13 | 0,42 | 25,38 | 1,53 |
| | Phosalone | 0,230 | 99 | 3,366 | 0,92 | 0,07 | 0,23 | 0,50 | 7,05 | 1,08 |
| Körte <i>Pear</i> | Phosalone | 0,265 | 82 | 3,603 | 0,97 | 0,04 | 0,27 | 0,56 | 14,99 | 1,16 |
| | Phosalone | 0,526 | 20 | 2,238 | 0,62 | 0,23 | 0,53 | 0,90 | 3,90 | 0,76 |
| | Carbaryl | 0,100 | 224 | 3,051 | 1 | 0,03 | 0,10 | 0,22 | 8,20 | 1,22 |
| | Carbaryl | 0,020 | 35 | 3,430 | 0,94 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | 10,46 | 1,11 |
| Szilva <i>Plum</i> | Chlorpyrifos | 0,029 | 42 | 3,978 | 1,09 | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 7,88 | 1,27 |
| | Phosalone | 0,247 | 359 | 8,551 | 2,34 | 0,02 | 0,24 | 1,80 | 80,92 | 2,71 |
| | Phosalone | 0,390 | 27 | 3,699 | 0,96 | 0,15 | 0,39 | 0,98 | 6,74 | 1,16 |
| | Acephate | 0,131 | 53 | 3,016 | 0,82 | 0,05 | 0,13 | 0,27 | 5,16 | 0,98 |
| | Pirimiphos-methyl | 0,035 | 175 | 5,251 | 1,36 | 0,01 | 0,03 | 0,11 | 11,05 | 1,55 |
| | Fenitrothion | 0,029 | 39 | 2,750 | 0,8 | 0,01 | 0,03 | 0,07 | 5,93 | 0,99 |
| | Acephate | 0,244 | 93 | 2,472 | 0,73 | 0,09 | 0,24 | 0,46 | 4,88 | 0,88 |
| | Methamidophos | 0,042 | 92 | 2,689 | 0,78 | 0,02 | 0,04 | 0,09 | 5,21 | 0,93 |
| Burgonya <i>Potato</i> | Aldicarb | 0,085 | 100 | 3,909 | 1,1 | 0,02 | 0,09 | 0,22 | 12,38 | 1,27 |
| | Aldicarb | 0,050 | 133 | 4,369 | 1,54 | 0,01 | 0,05 | 0,23 | 22,37 | 1,83 |
| | Aldicarb | 0,027 | 60 | 3,936 | 1,44 | 0,01 | 0,03 | 0,09 | 14,40 | 1,71 |
| | Aldicarb | 0,038 | 44 | 4,205 | 1 | 0,01 | 0,04 | 0,09 | 7,06 | 1,22 |
| | Aldicarb | 0,039 | 35 | 2,277 | 0,6 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 3,29 | 0,75 |
| | Aldicarb | 0,069 | 121 | 3,867 | 1,14 | 0,02 | 0,07 | 0,18 | 10,09 | 1,36 |

| Termény Commodity | Pesticide | Elemi minták (Primary samples) | | | | Összetett minták (Composite samples) n= 10 | | | | |
|----------------------|---------------|-----------------------------------|-------------|---------------------|------|---|------------------|------|-------------|--------------------|
| | | Átlag Average | Max/ min | Rel, dif, 95% | CV | Min | Átlag Average | Max | Max/ min | Rel, dif 95% |
| Burgonya Potato | Aldicarb | 0,061 | 69 | 3,851 | 0,99 | 0,02 | 0,06 | 0,14 | 7,36 | 1,18 |
| | Aldicarb | 0,146 | 34 | 2,019 | 0,66 | 0,08 | 0,15 | 0,29 | 3,75 | 0,82 |
| Paradicsom Tomato | Methamidophos | 0,061 | 192 | 5,118 | 1,44 | 0,01 | 0,06 | 0,19 | 17,43 | 1,68 |
| | Formetanate | 0,050 | 155 | 4,344 | 1,4 | 0,01 | 0,05 | 0,21 | 14,40 | 1,65 |
| | Acephate | 0,087 | 245 | 7,045 | 1,98 | 0,00 | 0,09 | 0,35 | 99,51 | 2,39 |
| | Methamidophos | 0,040 | 85 | 5,938 | 1,51 | 0,00 | 0,04 | 0,13 | 30,90 | 1,86 |

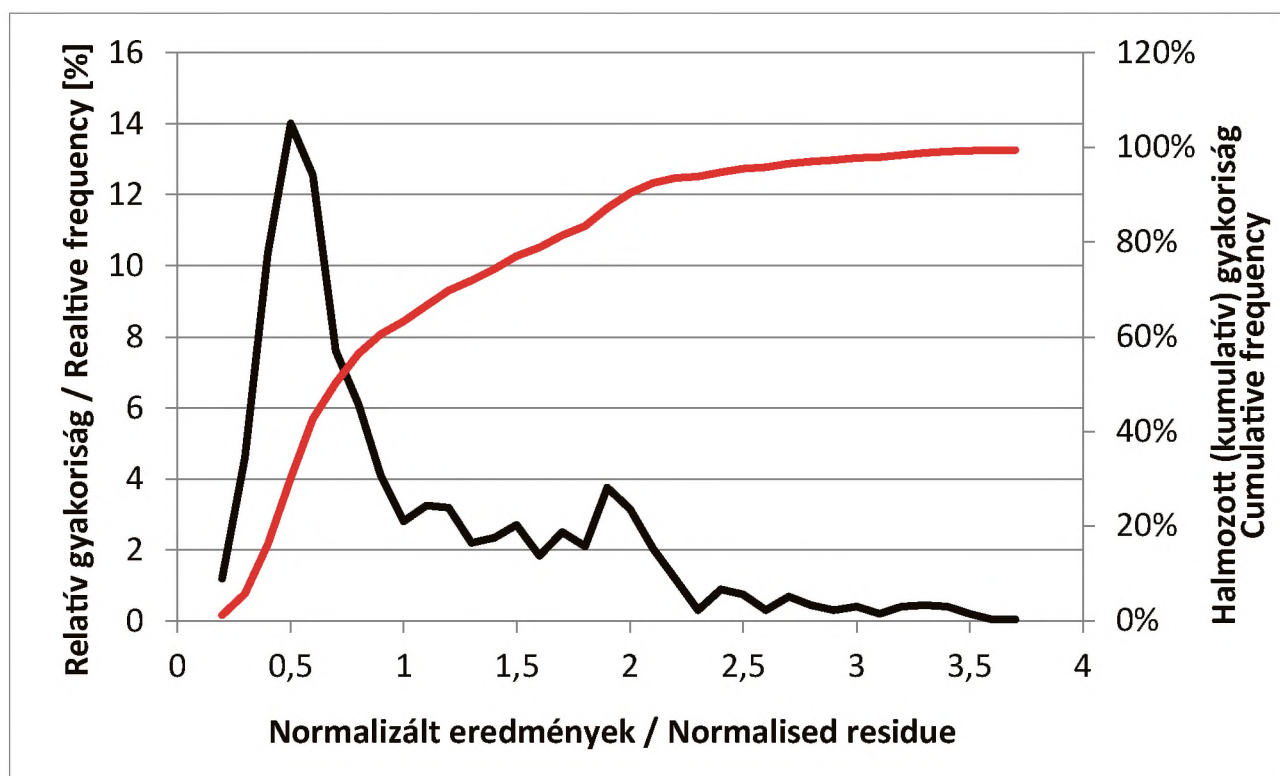
Megjegyzés: A 'Rel.dif95%' a 2.5% és 97.5% percentilisekhez tartozó szermaradék értékeknek az átlagos szermaradékhoz viszonyított százalékos arányát jelzi. Átlag= average

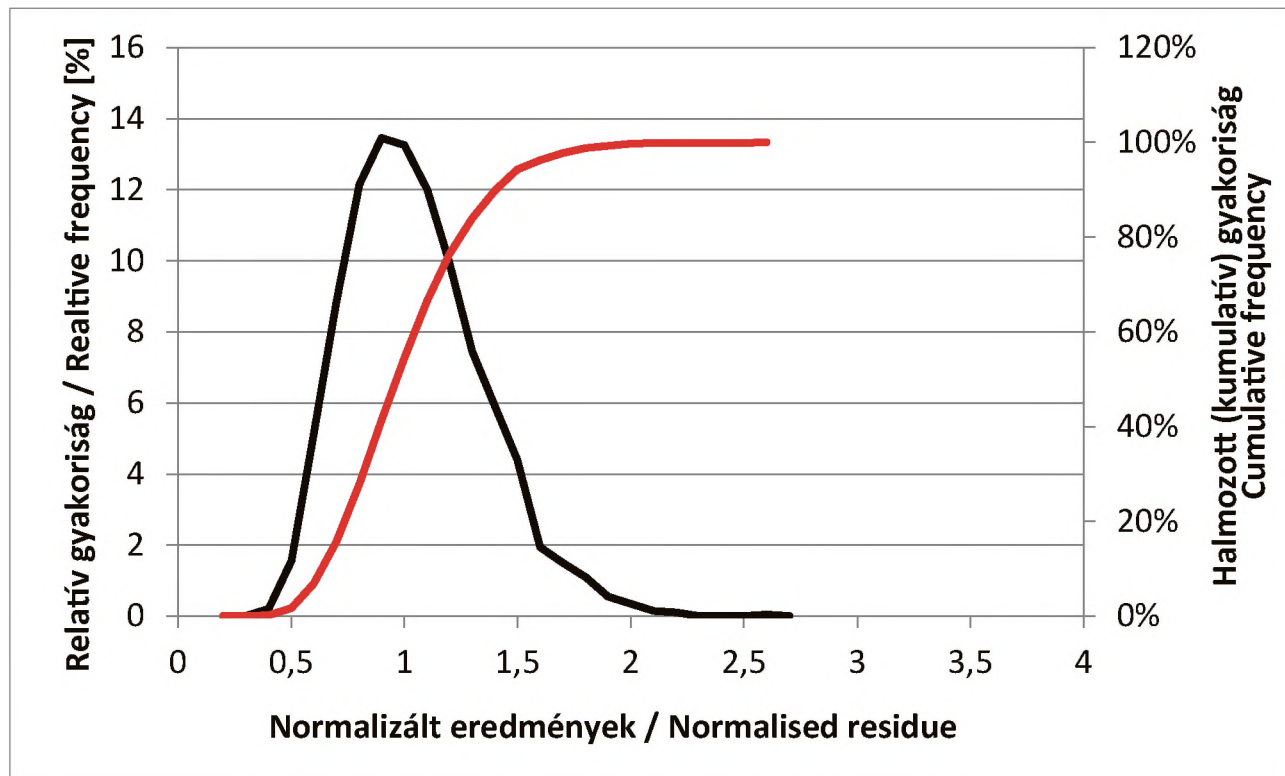
Note: 'Rel.dif95%' means pesticide residue values at 2.5% and 97.5% relative to the average pesticide residue value.

A táblázat adataiból több, a szermaradék eloszlások jellemző tulajdonságainak a megismerését segítő következtetés vonható le.

- Az elemi minták CV értékei a termőterületen gyakorlatilag egyenletesen elhelyezkedő növények (pl. petrezselyem levél, sárgarépa gyökér, fejes káposzta) átlagos CV értéke közelítőleg 0.6. A többi növényi termék CV értéke a 0.8-as CV értékű log-normál eloszlásból generált 100 elemű mintákban tapasztalt 0.53-1.95 minimum - maximum tartományon belül esik.
- A modellvizsgálatokban vártnál magasabb CV értéket a szilva-fozalon és a narancs-malation adathalmazokban tapasztaltunk. A szermaradékok relatív és kumulált gyakorisági eloszlását a 8. és 9. ábrák mutatják.

A 8. ábrán a felső diagramon jól látszik, hogy az eloszlás multi-modális, ami arra utal, hogy a mintázott termék több termőhelyről származik. Az alsó ábra egy azonos termőhelyről származó tétel szermaradék eloszlását mutatja. A multi-modális eloszlás, bár nem olyan kifejezetten, mint a szilva esetében, ez esetben is azt jelzi, hogy az egy tételnek feltételezett termény több termőhelyről származik. Ezen eredmények, a 13. ábrán a pirimifosz-metil szermaradék eloszlását is beleértve, felhívják a figyelmet arra, hogy a potenciálisan kevert tételek vizsgálati eredményeinek értékelésénél különös elővigyázatossággal kell eljárni, mert esetenként magas szermaradék tartalmú minták is előfordulhatnak, amit az ábrákon a 3,5 >4 normalizált szermaradék értékek mutatnak.

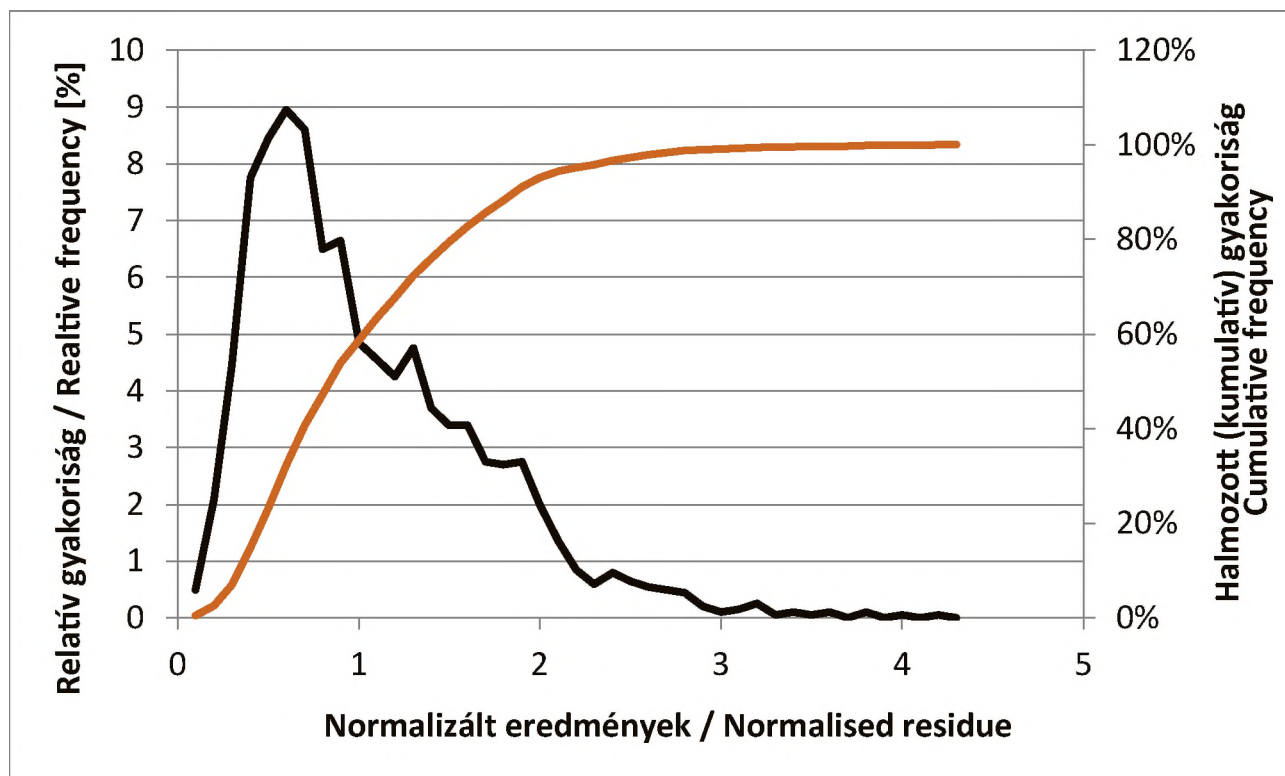




8. ábra. Fozalon szermaradékok eloszlása két független szilva tételben. A felső ábra kevert tételt jelez. Az alsó ábra azonos eredetű termék mintavételi eloszlását mutatja.

Figure 8. Phosalone residue distributions of two independent batches of plums. A mixed batch is indicated by the upper diagram. Sampling distribution of products of the same origin is shown in the lower figure.

A 9. ábra a várt maximálisnál valamivel magasabb maradék eloszlását mutatja. CV értékű narancs szállítmányban a malation szer-

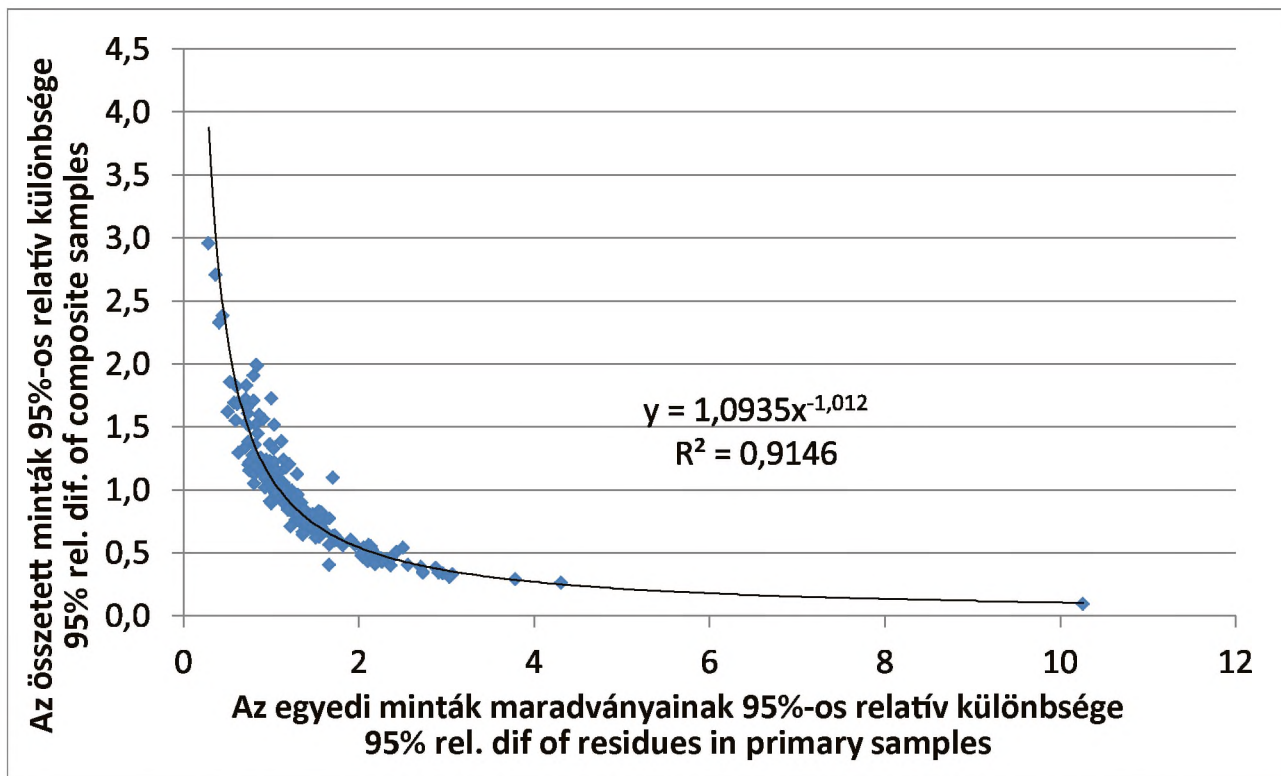


9. ábra. Malation szermaradék-eloszlása egy tételből véletlen mintavétellel kivett 100 narancs gyümölcsben. Megjegyzés: a multi-modális gyakorisági eloszlás különböző kezelésekből származó gyümölcsből, álló tételt jelez

Figure 9. Malathion residue distribution in 100 oranges taken from the same batch by random sampling. Note: A batch consisting of fruits coming from different treatments is indicated by the multi-modal frequency distribution.

- A viszonylag kis elemszámú (100-120) alapsokaságokból véletlen visszahelyezéssel generált összetett minták átlagos szermaradék tartalmának szóródása jól követi a központi határeloszlás tételét (1. egyenlet), melyet a szermaradék eloszlások

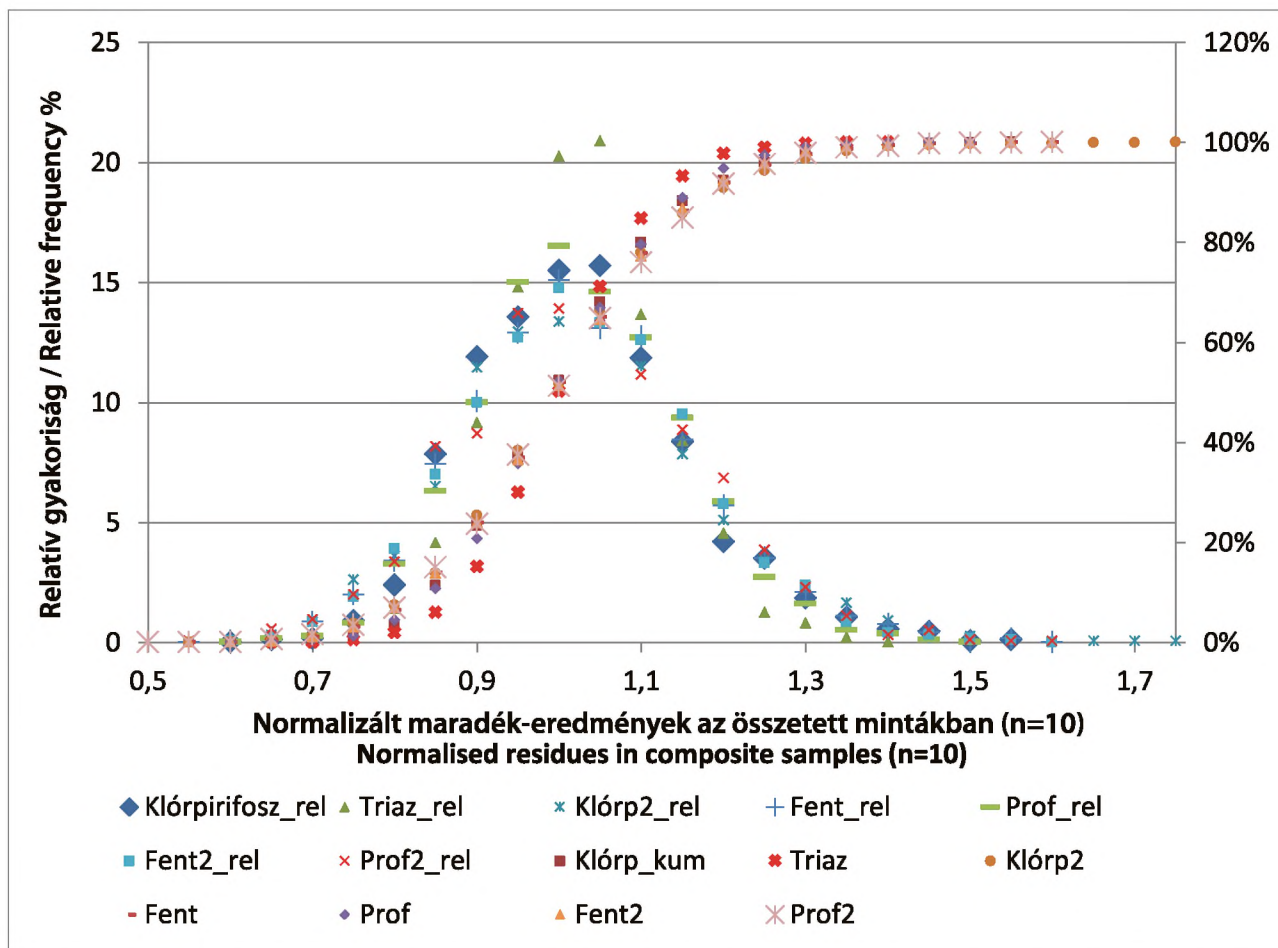
relatív 95%-os koncentrációtartományának a korlátozott elemszámú alapsokaság és a véletlen mintavétel figyelembevételével viszonylag szoros korrelációja mutat (10. ábra).



10. ábra. A 10 elemszámú összetett és a 100-120 elemszámú elemi minták szermaradék -koncentrációja relatív 95%os tartományának összefüggése.

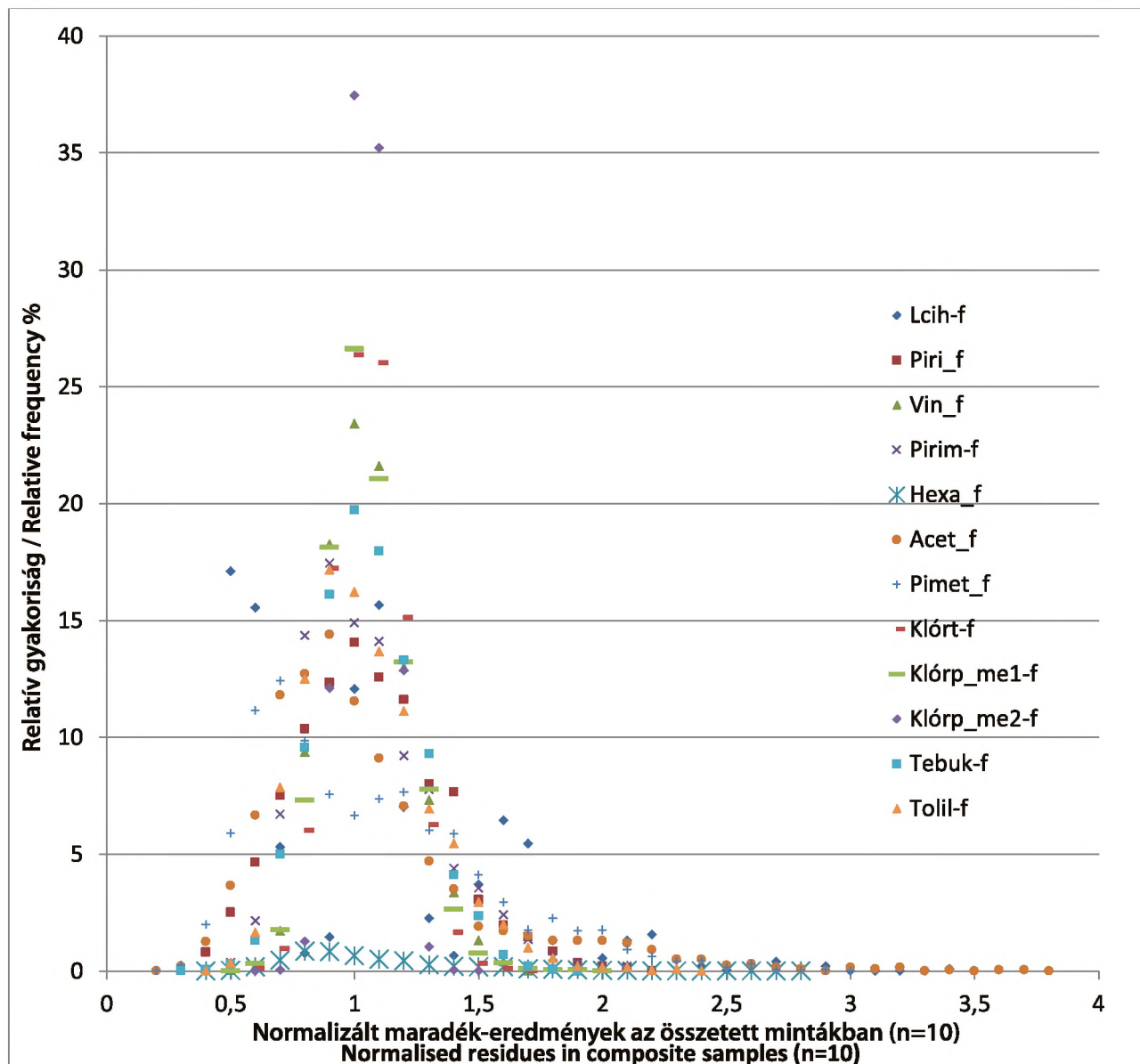
Figure 10. Correlation between the 95% relative pesticide residue concentration ranges of composite samples of 10 primary samples and primary samples of 100 to 120 elements.





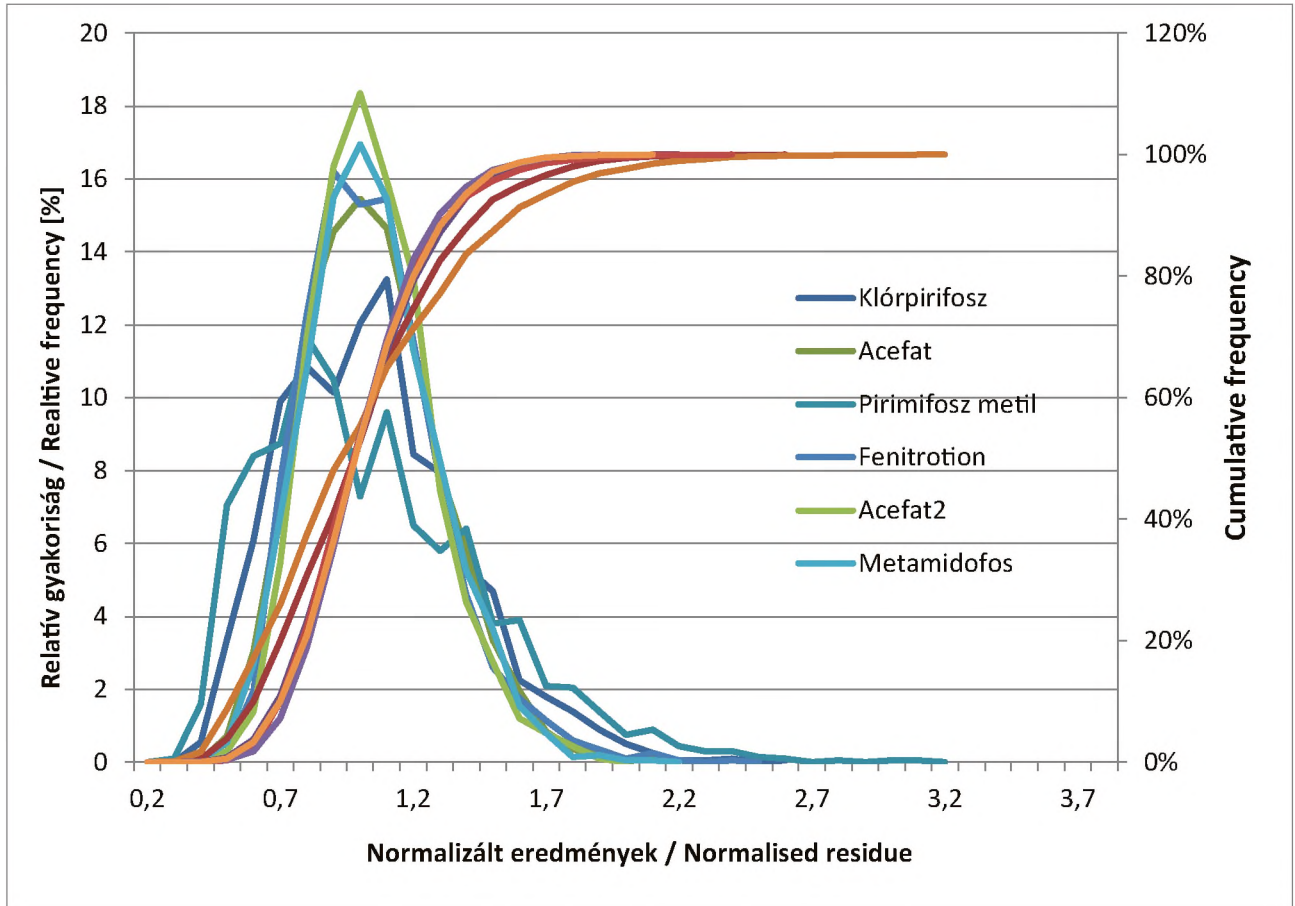
11. ábra. Különböző fejes káposzta termőterületeken függetlenül végzett növényvédő szeres kezelésekből származó növényvédőszer-maradékok eloszlása 10 elemű összetett mintákban. A szermaradékok jelölése: relatív gyakorisági eloszlások: Fent_rel: fentoát1; fent2-rel: fentoáttal kezelt táblák; Klórp2: klórpirifosz 2. tábla; Prof_rel: profenfosz; Prof2_rel: profenfosz 2. tábla. Triaz_rel: triazofosz; A kumulált gyakoriságot hasonló rövidítések jelzik.

Figure 11. Pesticide residue distributions in composite samples of 10 primary samples coming from independent pesticide treatments of cabbage in different growing areas. Pesticide abbreviations: Fent_rel: phenthoate1; fent2-rel: phenthoate, lot 2; Klórp2: chlorpyrifos, lot 2; Prof_rel: profenofos; Prof2_rel: profenofos, lot 2; Triaz_rel: triazofos. Cumulative frequencies are abbreviated similarly.



12. ábra. Különböző uborka termőterületeken függetlenül végzett növényvédőszeres kezelésekből származó növényvédőszer-maradékok eloszlása 10 elemű összetett mintákban. Jelölések: Acet: acetamiprid; Hexa: hexakonazol; Klórt: klórtalonil; Lcih: lambda cihalotrin; Pimet: pimetozin; Piri: pirimifosz-metil; Klórp-me: klórpifosz-metil; Tebuk: tebu- konazol; Tolil-f: tolifluamid; Vin: vinklozolin;

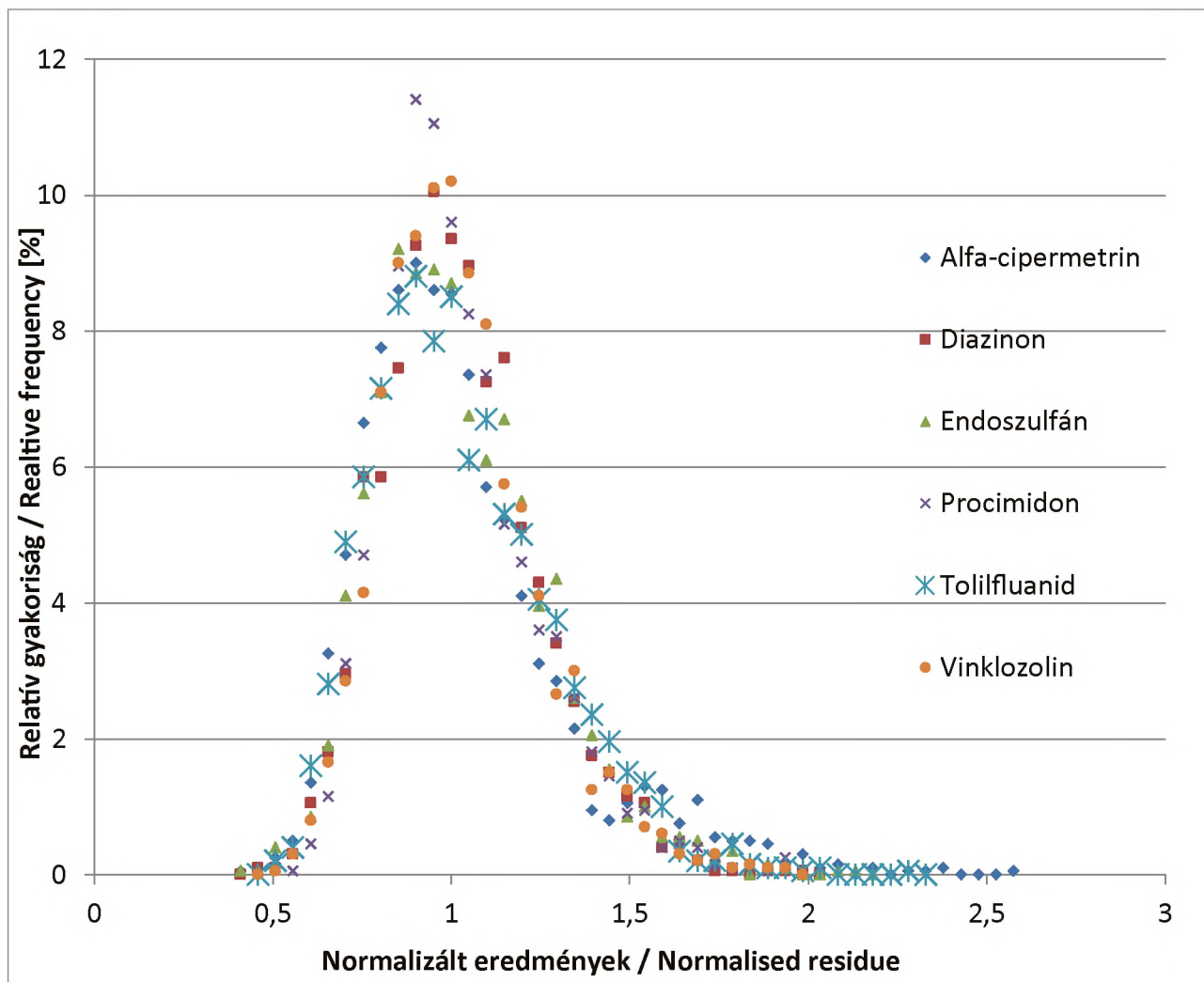
Figure 12. Pesticide residue distributions in composite samples of 10 primary samples coming from independent pesticide treatments of cucumber in different growing areas. Legend: Acet: acetamiprid; Hexa: hexaconazole; Klórt: chlo- rothalonil; Lcih: lambda-cyhalothrin; Pimet: pymetrozine; Piri: pirimiphos-methyl; Klórp-me: chlorpyrifos-methyl; Tebuk: tebuconazole; Tolil-f: tolylfluamid; Vin: vinclozolin.



13. ábra. Különböző szilva gyümölcsösökben függetlenül végzett növényvédőszeres kezelésekből származó növényvédőszer-maradék eloszlása 10 elemű összetett mintákban. Megjegyzés: A pirimifosz-metil és fenitrotion szer-maradék eloszlás nagy valószínűséggel kevert tételt jelez.

Figure 13. Pesticide residue distributions in composite samples of 10 primary samples coming from independent pesticide treatments of different plum orchards. Note: A high probability of mixed batches are indicated by the pirimiphos-methyl and fenitrothion residue distributions.



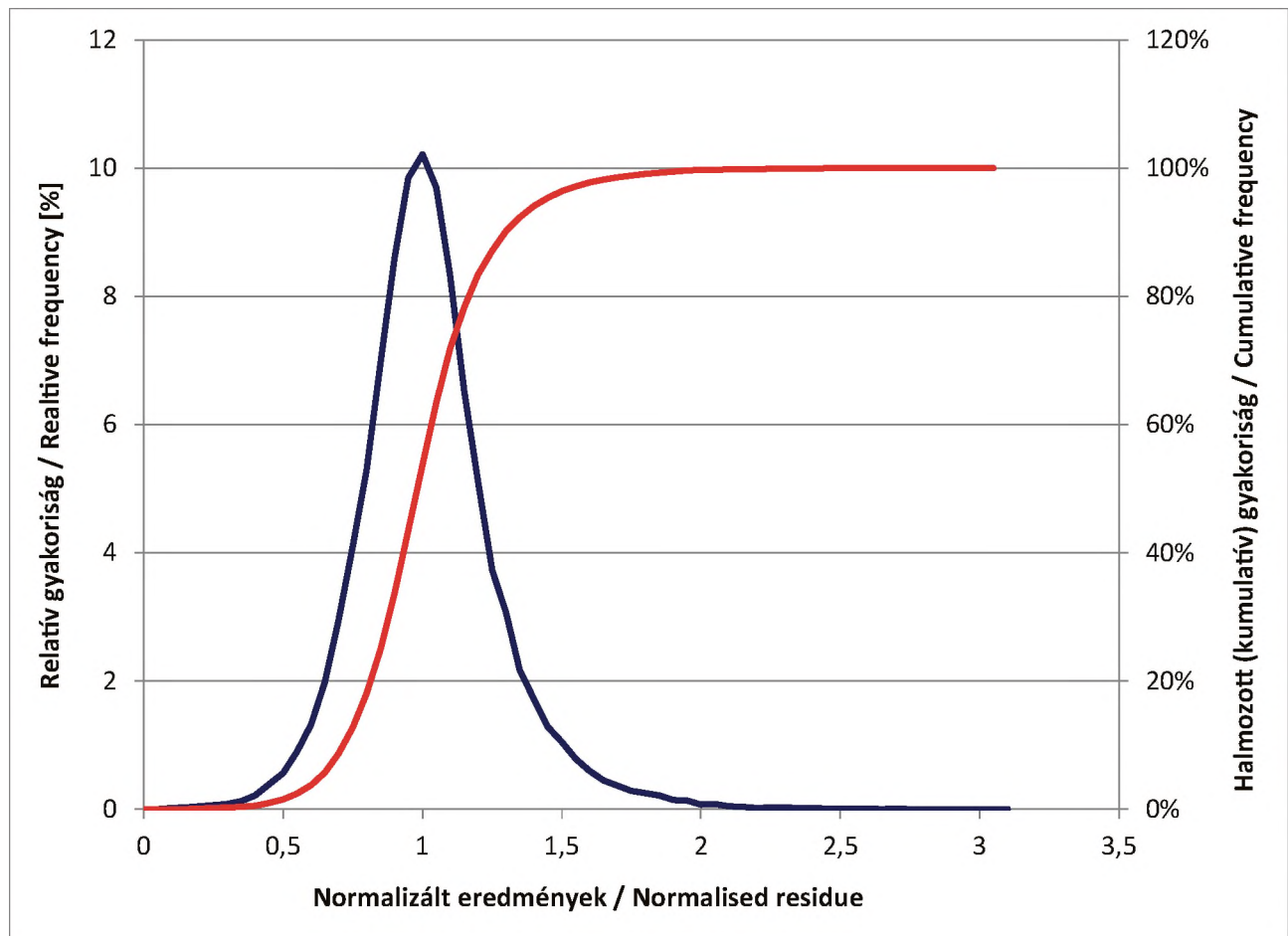


14. ábra. Különböző szamócaültvényekben függetlenül végzett növényvédő szeres kezelésekből származó növényvédőszer-maradék eloszlása 10 elemű összetett mintákban.

Figure 14. Pesticide residue distributions in composite samples of 10 primary samples coming from independent pesticide treatments of different strawberry fields.

Egy adott termék független tételeiben a különböző növényvédő szeres kezelésekből származó szermaradék eloszlás nagyon hasonló profilt mutat (11-14 ábrák), mely lehetővé teszi a tipikus mintavételi bizonytalanság megállapítását egy-egy termék esetén.





15. ábra. Az átlagos szermaradék eloszlása 93 független termék növényvédőszer-maradék adathalmazból vett 2000-2000 tíz elemi mintában: alma (34), fejes káposzta (14), szamóca (18), szilva (13) és uborka (14). A tételek átlagos szermaradéka 0.003 mg/kg és 3.32 mg/kg között változott.

Figure 15. Average pesticide residue distribution of 2000-2000 samples of 10 primary samples taken from 93 independent pesticide residue data populations each: apples (34), cabbages (14), strawberries (18), plums (13) and cucumbers (14). Average pesticide residue of the batches ranged from 0.003 mg/kg to 3.32 mg/kg.

A 15. ábrán 5 különböző habitusú növény terméséből 93 független növényvédő szeres kezelését követően vett elemi mintáiból generált 10 elemű összetett minták normalizált eloszlását mutatjuk be. A szermaradékok relatív gyakoriságának teljesen szabályos eloszlása jelzi, hogy nincs a gyakorlatban érzékelhető különbség az egyes terményekből származó minták normalizált szermaradék eloszlásában, ami lehetővé teszi a különböző terményekben kapott kísérleti eredmények alapján a termékcsoportokra tipikus mintavételi bizonytalanságok becslését.

5. A mintavétel véletlen hibájának becslése

A mintavétel bizonytalanságának megállapítására a legszélesebb körű adatbázist a FAO/WHO JMPR által közzétett kísérletek során végzett duplikált mintavétel eredményei biztosították. A szerkísérleteket viszonylag kis parcellákon nagyon gondosan ellenőrzött körülmények között hajtják végre [22]. Tekintve, hogy a cél a kezelt területen maradó átlagos szermaradék lehető legpontosabb meghatározása, a szerkísérleti minták általában a szabvány mintavételi eljárásoknál lényegesen nagyobb számú elemi mintát (terméktől függően 12-24) tartalmaznak. A duplikált mintákból a 2.2.1 részben ismertetett B módszer szerint számított mintavételi bizonytalanságok az optimális esetet reprezentálják.

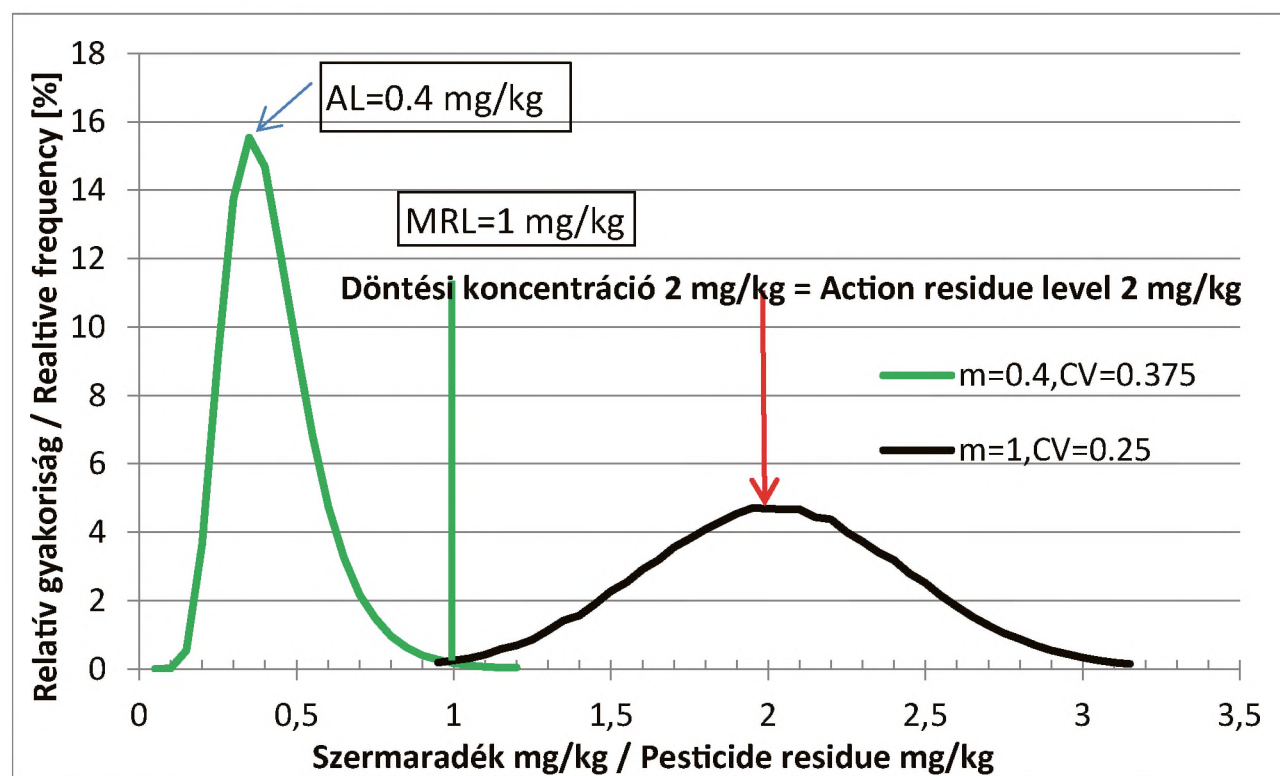
Tekintve, hogy a forgalomba kerülő termények szermaradék tartalmának megítélésénél az alábecsült mintavételi bizonytalansággal számolt termék-megfelelőség súlyos következményekkel járhat, a bevezetőben tárgyalt üzemi körülmények között előforduló lényegesen nagyobb szermaradék inhomogenitásból származó mintavételi bizonytalansággal célszerű számolni. A forgalomba kerülés előtt a növényi termékek ellenőrzésére javasolt mintavételi bizonytalanságokat a Codex termékcsoportosítási kategóriáknak megfelelő termékcsopontonként az 5. táblázat tartalmazza. A részletes eredmények és megfontolások Farkas és munkatársai közleményében [23] található. Abban az esetben, ha nem zárható ki az, hogy a mintázott tétel több termőterületről származó növényi termékeket tartalmaz, a táblázatban közölt mintavételi bizonytalanságokat még egy 1.4-es tapasztalati faktorról [1] javasoljuk megszorozni. A kis elemszámú mintából becsült CV_{s1} értékek a vártnál sokkal magasabbak, mely részben a kisszámú adatnak tulajdonítható. Ezért a táblázatban a vonal alatt szereplő értékeket fenntartással kell kezelni és, ha rendelkezésre állnak, további adatokkal finomítani kell azokat.

6. A termékek megfelelőségének a piacra kerülést megelőző ellenőrzése

A 178/2002 (EC) rendelet a forgalmazót teszi felelősé azért, hogy a forgalomba hozott termékek megfelelnek a vonatkozó minőségi és egyéb élelmiszerbiztonsági előírásoknak [24]. A vonatkozó növényvédőszer-maradék határérték előírások a szabvány szerint [3, 4] vett minta átlagos szermaradék tartalmára vonatkoznak, ami azt jelenti például, hogy minden 10 db alma vagy egy kg paradicsom átlagos szermaradék tartalma \leq MRL kell, hogy legyen. Ha a mintában mért szermaradékot a határértékhez hasonlítjuk, akkor az esetek közel 60%-ban (7. ábra) előfordulhat, hogy a későbbi ismételt mintavétel esetén a határértéknél magasabb szermaradékot mérnek. Ezért, ha biztosak akarunk lenni abban, hogy a termékünk megfelel az esetek döntő többségében (pl. 95% vagy 98%-ban) a határérték előírásoknak, akkor a határértéknél

alacsonyabb szintet kell meghatározni, amelyet nem haladhat meg a véletlen mintavétellel vett mintákban mért szermaradék-koncentráció. Magasabb szermaradékot tartalmazó minta esetén esetleg ismételt mintavétellel győződhetünk meg a termékünk megfelelőségéről. A kiválasztott valószínűségi szintű megfelelőséget biztosító szermaradék koncentrációt cselekvési szintnek (action limit, AL) nevezzük.

A hatósági ellenőrzés során sem a határértékhez közvetlenül hasonlítják a mintában mért értéket, hanem a mérési bizonytalanság figyelembevételével meghatározott döntési szinthez. Az Európai Unióban a laboratóriumi mérések kombinált kiterjesztett bizonytalanságát egységesen 50%-ban határozták meg [25]. Ennek megfelelően, ha a határérték 1 mg/kg, a tételt a laboratórium akkor minősítheti nem megfelelőnek, ha a mért szermaradék \geq 2 mg/kg. A viszonyokat a 16. ábra szemlélteti.



16. ábra. A szermaradék eloszlása 10 elemű összetett mintában a termék forgalmazás előtti és a piaci hatósági ellenőrzés során. Döntési konc = decision limit; m = átlagos szermaradék, mean residue

Figure 16. Pesticide residue distributions in composite samples of 10 primary samples before distribution and during market inspection by the authorities. Döntési konc = decision limit; m = mean residue.

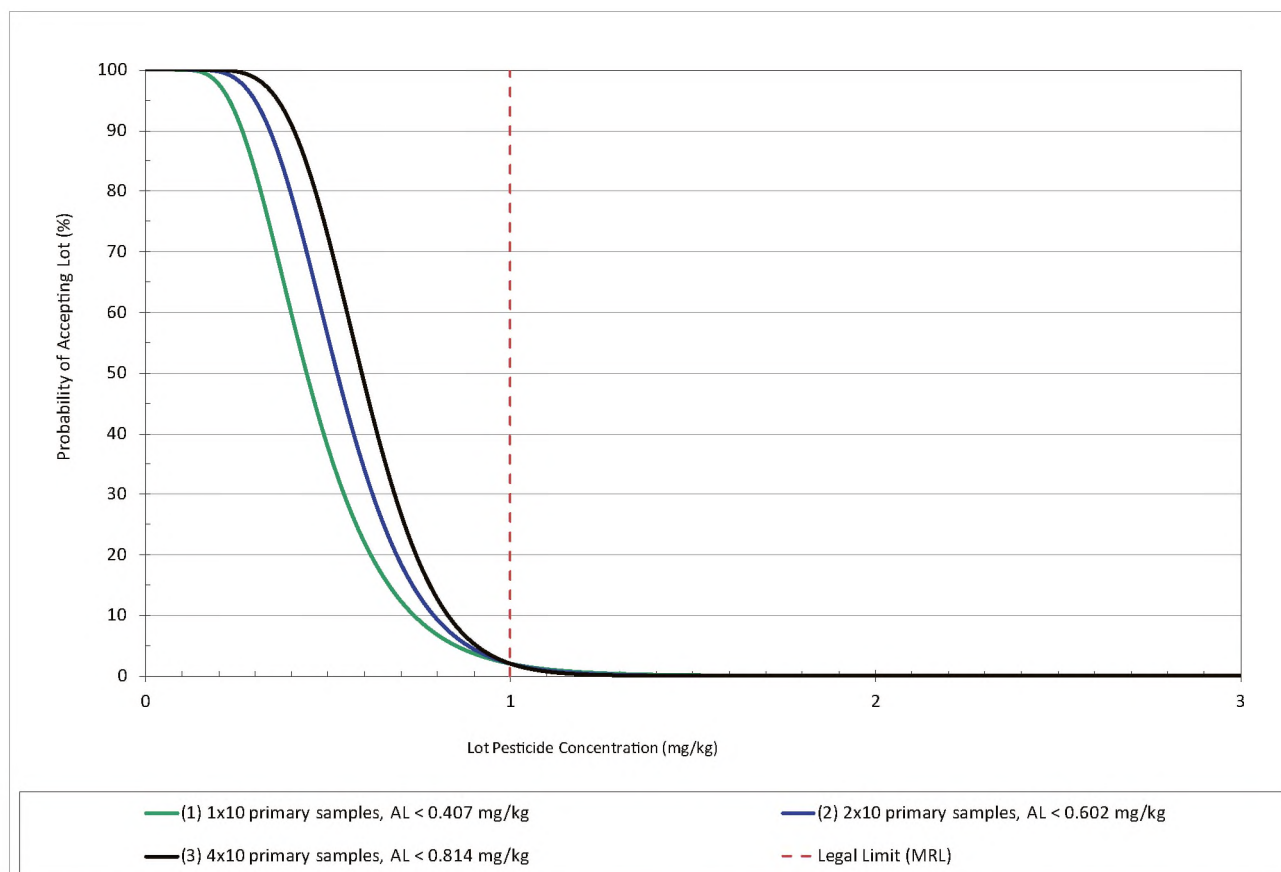
A cselekvési szint meghatározásának megkönnyítésére, a legjobb illesztést adó log-normál szermaradék eloszlást feltételezve, Whitaker és munkatársai által közzétett eljárás [26] továbbfejlesztésével kidolgoztunk egy Excel programot melynek input paramétereit és a feltüntetett paramétereknek megfelelő outputot a 17. ábra mutatja. Az ábrán kékes-zölddel jelzett cellákba írhatja be a felhasználó a kívánt paramétereket: a vizsgált párhuzamos laboratóriumi minták számát; a mintában lévő elemi minták számát; a laboratóriumon belüli reprodukálhatósági körülményekre jellemző kombinált bizonytalanság értékét, CV_L ; a párhuzamosan vizsgált analitikai minták szá-

mát, valamint a forgalmazó által megcélzott elfogadható nem megfelelőségi szintet ($\beta_v=0.02=1-\beta_v$). A felső ábrán láthatjuk, hogy az input paramétereknek megfelelő vizsgálati körülmények között a 98%-os megfelelőség eléréséhez egy, két és négy párhuzamos véletlen minta vizsgálatakor a mért értékek egyike sem haladhatja meg, rendre, a 0,41; 0,6 és 0,81 mg/kg értéket.

Az Excel munkalap alkalmazható arra is, hogy kiszámoljuk, a mintákban konkrétan mért szermaradékok esetén mi a valószínűsége a mintázott tétel megfelelőségének.

| | Curve #1 | Curve #2 | Curve #3 |
|------------------------------------|----------|------------------------|------------|
| Number of Laboratory Samples | 1 | 2 | 4 |
| Number of primary samples | 10 | 10 | 10 |
| CVL | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| CVSAM | 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 | CV1= 1.211 |
| X max = | 3 | | |

17/a. ábra. Az Excel-ben programozott számológépek képe. / Figure 17/a. Picture of programmed Excel calculator.



17/b. ábra. Az Excel makró input és output paramétereit. Az adott körülmények között 1, 2 és 4 párhuzamos minta egyike sem tartalmazhat 0,41, 0,60 és 0,81 mg/kg feletti szermaradék értéket.

Figure 17/b. Input and output parameters of the Excel macro. Under the given conditions, none of the 1, 2 or 4 replicates can contain pesticide residues in excess of 0.41, 0.60 and 0.81 mg/kg, respectively.

Tételezzük fel, hogy a határérték 1 mg/kg és három különböző tételből vett mintákban a következő szermaradék értékeket mérjük:

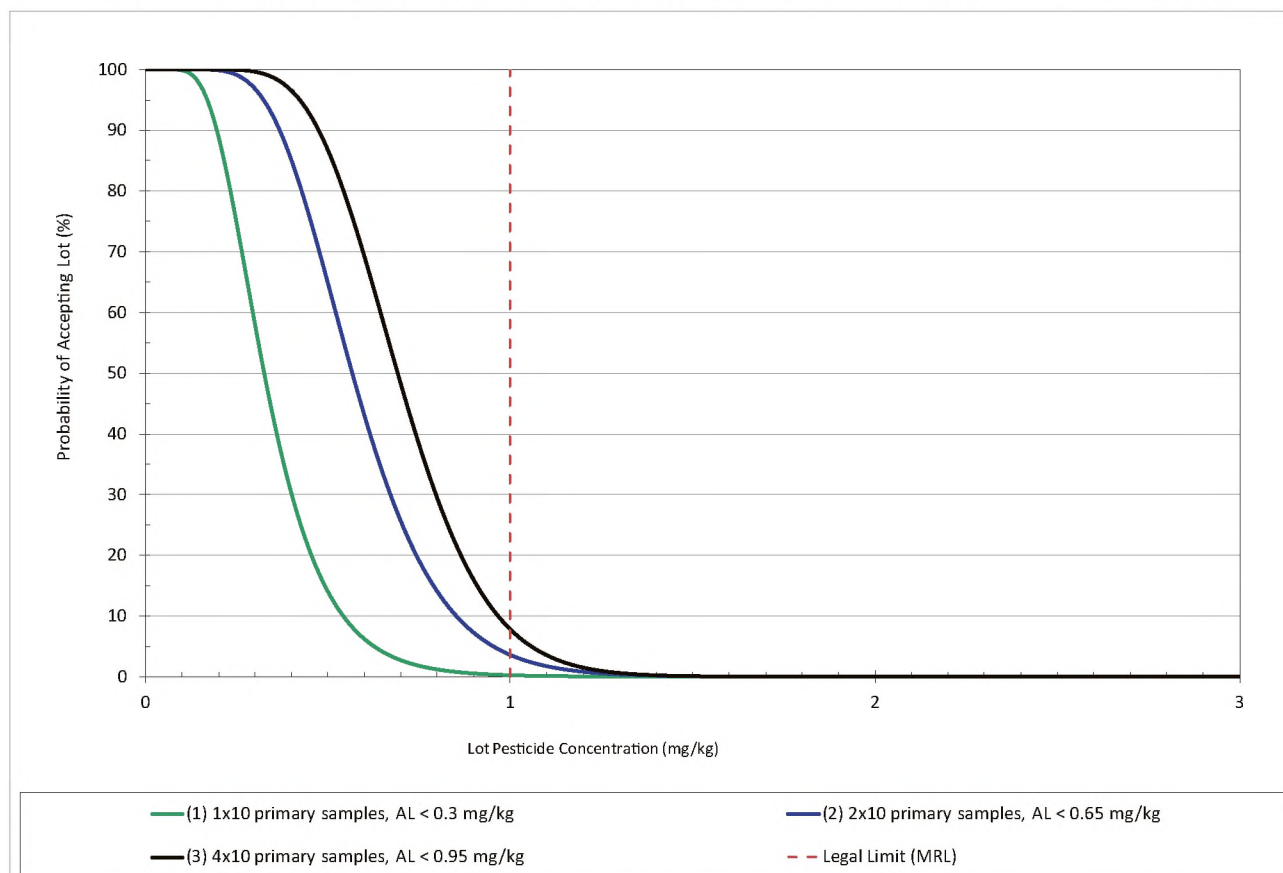
| Tétel | Párhuzamos minták száma | Mért szermaradék értékek | | | |
|-------|-------------------------|--------------------------|------|------|-----|
| 1 | 1 | 0.3 | | | |
| 2 | 2 | 0.65 | 0.3 | | |
| 3 | 4 | 0.95 | 0.65 | 0.45 | 0.3 |

A párhuzamos mintákban maximálisan mért szermaradék értékeket beírjuk az elhatározott cselekvési szint (Accept Limit<= (mg/kg) Forced) értékek sorába. Ekkor a **18. ábrán** a számított valószínűség sorában (Accept Probability at MRL Calc.) látható értékeket kapjuk: 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 megfelelési valószínűsége 96.4% és 92.2%. A viszonyokat a grafikus ábra is jól szemlélteti. A termelő felelősége (kockázata), hogy az előbbi megfelelési szintnek megfelelő tételeket forgalomba hozza-e vagy nem.

| | Curve #1 | Curve #2 | Curve #3 |
|------------------------------------|----------|----------|----------|
| Number of Laboratory Samples | 1 | 2 | 4 |
| Number of primary samples | 10 | 10 | 10 |
| CVSPA | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| CVSAM | 0.383 | 0.383 | 0.383 |
| Number of test portion analysed | 1 | 1 | 1 |
| Accept Limit<= (mg/kg) Forced | 0.300 | 0.650 | 0.950 |
| Accept Limit<= (mg/kg) Calc. | | | |
| Accept Limit<= (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 |

18/a. ábra. Az Excel-ben programozott számolótábla képe. / Figure 18/a. Picture of programmed Excel calculator.



18. ábra. A mért szermaradék koncentrációkat tartalmazó tételek várható megfelelési valószínűsége.

Figure 18. Expected probabilities of acceptance of lots containing the pesticide amounts measured.

7. Összefoglalás, javaslatok

A növényvédőszer-maradék szintek a kezelt területekről származó termésekben (pl. egy almában vagy egy fej káposztában) tág határok között változnak, mely a vonatkozó előírások szerint szabályosan ismételtelt vett, 5-10 elemi mintából álló, összetett minták eltérő szermaradék tartalmában nyilvánul meg. Egy minta vizsgálati eredménye csak egy becslést ad a tétel várható szermaradék tartalmára. Tekintve, hogy az engedélyezett növényvédőszer-maradék határértékek a növényi terményekből a szabályosan vett összetett minták átlagos szermaradék tartalmára vonatkoznak, elméletileg a forgalmazandó termékek minden egyes összetett mintának megfelelő tömegű és darabszámú egységének meg kell felelni a határérték előírásoknak. A forgalmazó felelőssége hogy csak a vonatkozó előírásoknak megfelelő terméket hozzon forgalomba.

A mintavétel bizonytalansága (az ismételt mintavétellel kapott eredmények variabilitása) a mintában lévő elemi minták számától és a minta tömegétől függ. Ezért a termékek előzetes ellenőrzése során fokozott figyelmet kell fordítani arra, hogy a minták vételére az előírások figyelembevételével kerüljön sor és a minta minimális elemszáma illetve tömege megfeleljen a vonatkozó hivatalos eljárásnak [3, 4], egyébként az eredményből semmiféle reális következtetést nem lehet levonni.

A forgalmazónak el kell döntenie, hogy a terméke minimálisan hány százalékban feleljen meg a jogi (vagy megrendelői specifikus) előírásoknak vagyis milyen kockázatot vállal arra az esetre, hogy a terméket a megrendelői, illetve a hatósági ellenőrzés során nem megfelelőnek minősítik. A célzott megfeleléségi százalék valamint a mintavételi és vizsgálati költségek ismeretében lehet a mintavételi tervet és a termékből vett mintá(k)ban maximálisan előfordulható növényvédőszer-maradék koncentrációt (cselekvési szintet) meghatározni.

Első közelítésben, átlagos jó laboratóriumi vizsgálati gyakorlat és 0.01 mg/kg feletti szermaradékot tartalmazó, azonos termőhelyről származó tételek esetén egy, két és négy párhuzamos minta egy ismétlésben történő vizsgálata során akkor várhatjuk, hogy a mintázott tétel szermaradék tartalma az esetek 98%-ban 95%-os valószínűséggel megfelel az engedélyezett határértéknek, ha a mintá(k)ban mért maximális szermaradék koncentráció $\leq 0.4\text{MRL}$, 0.6MRL és 0.8MRL értékeknél.

A szerzők által kidolgozott program segítségével a cselekvési szint illetve egy mért szermaradék koncentráció esetén várható megfeleléségi szint a vizsgálati körülményeknek megfelelően egyszerűen meghatározható.

Köszönetnyilvánítás

A közleményben szereplő eredmények részben az EU 7. kutatási keretprogramja keretében (BASELINE Grant Agreement no. 222738) végzett kutatásokon alapulnak. A szerzők köszönetüket fejezik ki Whitaker professzornak és Dr. Slatenek a makró kifejlesztéséhez nyújtott segítségükért, Dr. Ganzelmeir úrnak a rendelkezésünkre bocsájtott felvételekért, a Wessling Nonporfit Kft-nek az eredmények gyakorlati alkalmazásáért és széleskörű bemutatásának támogatásáért.

Irodalom

- [1] Horváth, Zs. , Árpád Ambrus, Á., Mészáros, L., Simone Braun S. (2013): Characterization of distribution of pesticide residues in crop units, J. Environ. Sci. and Health, Part B, 48, 615-625.
- [2] Ambrus, A.(1979): The Influence of Sampling Methods and other Field Techniques on the Results of Residue Analysis, in Frehse H., Geissbühler H.,(eds) Pesticide Residues, pp. 6 -18, Pergamon Press.
- [3] Codex Secretariat, (2002) Recommended method of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs, www.codexalimentarius.org/input/download/standards/361/CXG_033e.pdf
- [4] COMMISSION DIRECTIVE 2002/63/EC of 11 July 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.
- [5] Ambrus A.(2004): Reliability of measurement of pesticide residues in food, Accred. Qual. Assur. 9: 288-304.
- [6] Suszter, G., Ambrus, A., Schweikert-Turcu, M., and Klaus P.M. (2006) Estimation of efficiency of processing soil samples, J. Environ. Sci and Health Part B. 41, 1-22.
- [7] MSZ EN ISO/IEC 17025:2005, (2006): Vizsgáló- és kalibrálólaboratóriumok felkészültségének általános követelményei.
- [8] International Standard Organization, (1991): Shewhart Control Charts 8258, December 1, 1991.
- [9] Gy, M. (1982): Sampling of Particular Materials: Theory and Practice, Elsevier, Amsterdam.
- [10] Ambrus, Á., Andrea Zentai, A., Sali, J., Ficzere I. (2011): Hidden contributors to uncertainty and accuracy of results of residue analysis, Accred. Qual. Assu.r 16, 3-11.
- [11] Ambrus Á, Soboleva E. (2004): Contribution of sampling to the variability of pesticide residue data, JAOAC International, 87, 1368-1379.
- [12] Ramsey, M., H. and Ellison, S. L. R. (eds.) (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
- [13] 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. J. Environ. Sci and Health, Part B, 49, 1, 1-14.
- [14] Food and Agriculture Organisation. (2008-2011), Pesticide residues in food 2007-2010 Evaluations Part I – Residues, FAO Plant Production and Protection Paper series, Nos: 189/1, 189/2, 192, 193, 198, <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/jmpr/jmpr-rep/en/>

- [15] Yolci Omeroglu, P., Ambrus, Á., Boyacioglu D., Solymosné Majzik, E. (2013): Uncertainty of the sample size reduction step in pesticide residue analysis of large-sized crops, *Food Additives & Contaminants: Part A* (30 (1): 116-126.
- [16] *International Standard Organisation, Statistical Aspects of sampling from bulk materials – Part 1 General principles ISO 11648-1, 2003*
- [17] Ambrus Á, Solymosné Majzik, E., Korsós I. (1996): Estimation of Uncertainty of Sample Preparation for the Analysis of Pesticide Residues, *J. Environ. Sci. Health. Part B*, 31, 443-450.
- [18] Maestroni, B., Ghods, A., El-Bidaoui M., Rathor, N., Jarju O.P., Ton, T., Ambrus A. (2000): Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ¹⁴C labelled Chlorpyrifos Part I in Fajgelj A., Ambrus A., eds. *Principles of Method Validation* pp. 49-58, Royal Society of Chemistry Cambridge UK.
- [19] Maestroni, B., Ghods, A., El-Bidaoui, M., Rathor, N., Ton, T., Ambrus, A. (2000) Testing the efficiency and uncertainty of sample processing using ¹⁴C labelled Chlorpyrifos Part II in Fajgelj A., Ambrus A., eds. *Principles of Method Validation* pp. 59-74, Royal Society of Chemistry Cambridge UK.
- [20] Fussell, R. J. Hetmanski, M.T. Macarthur, R. Findlay, D., Smith, F., Ambrus, Á. and Brodesser, J. P. (2007) Measurement uncertainty associated with sample processing of oranges and tomatoes for pesticide residue analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 1062-1070.
- [21] Lehotay, S.,J.,Mařtovská, K., Lightfield, A.R. (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.
- [22] Ambrus, Á., Horváth, Zs., Farkas, Zs., Szabó, I.,J., Dorogházi, E., Szeitzné-Szabó, M. (2014): Nature of the field-to-field distribution of pesticide residues, *J. Environ. Sci and Health, Part B*, 49, 229-244 Published online: 06 Feb 2014 DOI: 0.1080/03601234.2014.868272
- [23] Farkas, Zs., Kötelesné Suszter, G., Horváth, Zs., Ambrus, Á. (2014) Estimation of sampling uncertainty based on supervised residue trials data. Közlésre leadva a *J. Environ. Sci and Health Part B. folyóiratba*.
- [24] Regulation (EC) No. 178/2002 of the European Parliament and of the Council of 28 January 2002 laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food safety Authority and laying down procedures in matters of food safety, *Official Journal of the European Communities* L31, 1-24
- [25] DG Sanco, (2011): Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document N° SANCO/12495/2011
- [26] Whitaker T.B., Slate, A., Giesbrecht F.G. (2013) Mycotoxin sampling tool, <http://www.fstools.org/mycotoxins>

residue content of composite samples generated by random replacement sampling from relatively small element number (100 to 120) populations agrees well with the central limit theorem (Equation 1), which is shown by the relatively close correlation of the relative 95% concentration range of the pesticide residue distributions, considering the limited element number of the population and random sampling (Figure 10).

Pesticide residue distribution profiles are very similar in independent lots of a given crop after different pesticide treatments (Figures 11-14), which makes it possible to determine typical sampling uncertainties for different crops.

Figure 15 shows the normalized distribution of composite samples of size 10 generated from primary samples taken after 93 independent pesticide treatments of 5 crops of different spatial nature. The completely regular distribution of the relative frequency of pesticide residues indicates that there is practically no difference in the normalized pesticide residue distribution of samples of different crops, which makes it possible to estimate a typical sampling uncertainties for the commodity group based on experimental results of different crops.

5. Estimation of the random error of sampling

The largest database for the determination of sampling uncertainty is based on the results of duplicate samplings performed during the experiments published by the FAO/WHO JMPR. Pesticide experiments are performed on fairly small lots under thoroughly controlled conditions [22]. Since the goal is to determine the average pesticide residue concentration remaining in the treated area as accurately as possible, samples of pesticide experiments usually consist of a significantly larger number of primary samples (12 to 24, depending on the crop) than prescribed in relevant standard sampling procedures. Sampling uncertainties calculated from duplicate samples according to Method B of Section 2.2.1 represent the optimal scenario.

Because product conformity calculated from an underestimated sampling uncertainty can result in serious consequences when determining the pesticide residue content of products before distribution, it is advisable to use for calculations the sampling uncertainty resulting from a significantly larger pesticide residue inhomogeneity of real-life conditions, as described in the introduction. The sampling uncertainties, grouped according to Codex classification of food and feed, recommended for use in pre-marketing control are listed in Table 5.

Detailed results and considerations are found in the publication of Farkas et al. [23]. If it cannot be excluded that the lot sampled contains plant products coming from several growing areas, we recommend that sampling uncertainties listed in the table are multiplied by an experimental factor of 1.4 [1]. CV_{s1} values estimated from a small number of samples are significantly higher than expected, which is partly due to the limited number of data. Therefore, the values given under the line in the table should be treated with caution and, if available, further data should be used to refine them.

6. Checking of product conformity before distribution

According to Regulation (EC) No 178/2002, it is the responsibility of the distributor to make sure that the products distributed satisfy relevant quality and other food safety regulations [24]. Relevant pesticide residue limit values concern the average pesticide residue

content of the sample taken according to the standard [3, 4], which means, for example, that the average pesticide residue content of every 10 apples or 1 kg of tomatoes should be under the maximum residue limit (MRL). If the pesticide residue, measured in the sample, is compared to the limit value then in almost 60% of the cases (Figure 7) it is possible that a follow up repeat sampling will result in pesticide residue concentrations above the limit value. Therefore, if we want to be sure that our product conforms to limit value prescriptions in the majority of cases (e.g. in 95 or 98 percent), a level lower than the limit value has to be determined, which cannot be exceeded by the pesticide residue concentration in samples taken by random sampling. If the pesticide residue concentration in the sample is higher, product conformity can be ascertained by a repeat sampling. The pesticide residue concentration ensuring product conformity at the selected probability level is called the action limit (AL).

During authority inspections, values measured in the sample are not compared directly to limit values either, but to a decision level determined by taking into account analytical uncertainty. In the European Union, combined expanded uncertainty of laboratory measurements is uniformly set at 50% [25]. In accordance with this, if the limit value is 1 mg/kg, a lot can be classified as nonconforming, if the pesticide residue measured is ≥ 2 mg/kg. These relationships are illustrated in Figure 16.

To make the determination of the action limit more easy, assuming a log-normal pesticide residue distribution which provided the best fit, we developed an Excel program by further elaboration of the procedure published by Whitaker et al. [26]. The input parameters and the outputs corresponding to them are shown in Figure 17. Desired parameters are entered by the user in the cells indicated by turquoise colour in the figure: the number of parallel laboratory samples tested; the number of primary samples in the sample; the combined uncertainty value (CV_L) characterising the reproducibility conditions in the laboratory; the number of parallel analytical samples tested, and the target acceptable nonconformity level of the distributor ($\beta_v = 0.02 = 1 - \beta_p$). The upper figure shows that under analytical conditions in accordance with the input parameters, to obtain 98% conformity, when analyzing one, two and four parallel random samples, none of the concentrations measured can exceed the values of 0.41; 0.6 and 0.81 mg/kg, respectively.

The Excel sheet can also be used to calculate the probability of conformity of the lot sampled, based on the actual pesticide residues measured.

Let's assume that the limit value is 1 mg/kg and in samples taken from three different lots, the following pesticide residue concentrations are measured:

| Lot | Number of parallel samples | Pesticide residue values measured | | | |
|-----|----------------------------|-----------------------------------|------|------|-----|
| 1 | 1 | 0.3 | | | |
| 2 | 2 | 0.65 | 0.3 | | |
| 3 | 4 | 0.95 | 0.65 | 0.45 | 0.3 |

Maximum pesticide residue values measured in the parallel samples are entered in the line „Accept Limit \leq (mg/kg) Forced”. Values shown in the line „Accept Probability at MRL Calc.” in Figure 18 are calculated: lot no. 1 will conform to limit value regulations with a probability of 99.8% ($\beta_v = 0.002 = 1 - 0.998$). Conformity probability of lots no. 2 and 3 are 96.4% and 92.2%, respectively. These relationships are clearly indicated by the diagram. It is the responsibility (risk) of the producer, whether lots with the aforementioned conformity probabilities are distributed or not.

7. Summary, recommendations

Pesticide residue levels in crops coming from treated areas (e.g. an apple or a head of cabbage) can vary widely, which is manifested in the different pesticide residue contents of composite samples of 5 to 10 primary samples taken repeatedly in accordance with relevant regulations. Analytical results of a single sample can only give an estimation of the expected pesticide residue content of the lot. Considering that the registered maximum residue limits (MRL) are valid for the average pesticide residue content of composite samples taken from crops according to regulations, in theory, all units of the products to be distributed with a mass corresponding to a composite sample and containing the specified number of primary samples have to comply with the legal limits. It is the responsibility of the distributor that only products satisfying relevant regulations are distributed.

Sampling uncertainty (variability of the results of repeat samplings) depends on the primary samples in the sample and the mass of the sample. Therefore, during preliminary inspection of the products, extra care should be taken that sampling is performed according to regulations, and that minimum number of natural units and mass of the sample conforms to relevant official procedures [3, 4], otherwise no realistic conclusions can be drawn from the results.

The distributor has to decide to what extent its product should satisfy legal (or customer-specific) requirements, i.e. what kind of risk it is willing to take for that the product would be classified as nonconforming during a customer or authority inspection. The sampling plan can be prepared and the maximum allowable pesticide residue concentration (action level) in the sample(s) taken from the product can be determined, knowing the target conformity percentage, and sampling and analytical costs.

As a first approximation, in case of average laboratory analytical practice, and lots coming from the same growing area and containing more than 0.01 mg/kg pesticide residue, when analyzing one, two and four parallel samples once, it can be expected that the pesticide residue content of the lot sampled will satisfy the allowed limit values in 98% of cases with a probability of 95%, if the maximum pesticide residue concentration measured in the sample(s) is no more than 0.4MRL, 0.6MRL and 0.8MRL, respectively. With the help of a software developed by the authors, it is easy to determine action levels, and expected conformity levels according to the analytical conditions for a certain pesticide residue concentration measured.

Acknowledgement

Results in this publication are based, in part, on research performed in the Seventh Framework Programme of the EU (BASELINE Grant Agreement no. 222738). The authors would like to thank to Professor Whitaker and Dr. Slate for their help in the development of the macro, to Dr. Ganzelmeir for the pictures made available to us, and to Wessling Nonprofit Kft. for the practical application of the results, and for their support in the wide range presentation of the results.