

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**TALAJOK MINTAVÉTELÉNEK, ILLETVE MINTA-
HOMOGENIZÁLÁSÁNAK MÉRÉSI BIZONYTALANSÁG BECSLÉSE
NÖVÉNYVÉDŐSZER-MARADÉKOK MEGHATÁROZÁSÁHOZ**

Thesis of Ph.D dissertation

**ESTIMATION OF UNCERTAINTY OF SOIL SAMPLING AND
SAMPLE HOMOGENIZATION TECHNIQUES FOR
DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES**

Kötelesné Suszter Gabriella

**Témavezető: Dr. habil. Lakatos Gyula
Társ-témavezető: Prof. Dr. Ambrus Árpád**



**DEBRECENI EGYETEM
Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola
Debrecen, 2017**

1. Bevezetés

A növekvő népesség, a csökkenő szántóföldek, illetve a globális felmelegedés következtében egyre szélsőségesebbé váló időjárás hatására a növényvédő szerek felhasználása a 21. században tovább növekedett (FAOSTAT, 2016), mely növekvő környezeti terhelést is jelent, ezért kiemelten fontos, hogy az ökológiai rendszerek egyensúlya hosszútávon fenntartható legyen, amihez a növényvédő szerek környezetre gyakorolt hatásának minél pontosabb ismerete szükséges.

A talajok növényvédőszer-maradék szennyezettségének ismerete, megbízható talajvizsgálati eredmények alapján, számos területen szükséges. Például:

- a talaj és élő szervezetei kölcsönhatásának elemzése,
- a várható hatások modellezése,
- a szükséges talajvédelmi intézkedések megtevétele.

A helyesen végrehajtott mintavétel egyaránt fontos például a talajok tápanyag és kémiai szennyezőanyagok eloszlásának (PROKISCH et al., 2007), a pontoszerű környezeti szennyezés helyszínéről az árterületre kerülő nehézfémek koncentrációjának (PROKISCH et al., 2009) a vizsgálatánál is.

A mért szermaradék koncentráció értelmezéséhez szükség van a mérési eredmény kombinált bizonytalanságának ismeretére, mely magában foglalja a mintavétel bizonytalanságát is.

Az analitikai vizsgálati eredmények (R) szóródását a várható érték körül számos tényező befolyásolja. Ezek közül a fő összetevők a mintavétel (CV_S), mintaméret csökkentés (CV_{SS}), minta-homogenizálás (CV_{Sp}) és az analízis (CV_A) véletlen hibája. A kapott eredmény relatív szórását, a hibaterjedés általános törvényének megfelelően, az alábbi összefüggéssel írhatjuk le:

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_{SS}^2 + CV_{Sp}^2 + CV_A^2} \quad (1)$$

A mintavétel bizonytalanságára, illetve a növényvédőszer-maradékok eloszlására növényi minták esetében számos irodalmi adattal rendelkezünk, talajokra viszont alig van adat.

2. Célkitűzések

Kutatómunkám során az alábbi, elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos célokat fogalmaztam meg:

1. megbecsülni a talajok növényvédőszer-maradék tartalmának meghatározásánál alkalmazott minta-homogenizálási módszerek hatékonyságát a triazin gyűrűn ^{14}C -jelzett atrazin modell vegyület alkalmazásával;
2. meghatározni a növényvédőszer-maradék vizsgálatokban leggyakrabban alkalmazott oldószerekkel végzett extrakció reprodukálhatóságát ^{14}C -gyel jelzett különböző kémiai szerkezetű növényvédőszer-maradékok és fizikai-kémiai tulajdonságú talajok esetén;
3. validálni az optimalizált extrakciós módszert az érvényben lévő minőségbiztosítási előírásoknak megfelelően, illetve ^{14}C -gyel jelzett növényvédő szer hatóanyagokkal kezelt és 6 hónapig érlelt talajminták felhasználásával meghatározni az extrakció hatékonyságát;
4. meghatározni 2 normál mezőgazdasági gyakorlat szerint művelt terület felső 15 cm-es rétegéből vett 5 cm átmérőjű talajminták vizsgálatával a növényvédőszer-maradékok eloszlását a kezelt területeken. A modellterületekről származó 120-130 elemi minta (talajfurat) szermaradék tartalma alkotta alapsokaságokból ismételt véletlen visszatevéses mintavételi eljárással vett 10 és 25 elemű összetett minta átlagos szermaradék koncentrációja alapján modellezni a talajok szermaradék tartalmának mintavételi bizonytalanságát;
5. összehasonlítani a talajfuratok (elemi minták) növényvédőszer-maradék tartalmának relatív gyakorisági eloszlását a növényi elemi minták szermaradék tartalmának eloszlásával, azzal a céllal, hogy megállapítsam, alkalmazhatók-e a sok ezer vizsgálaton alapuló növényi mintavételek alapján meghatározott mintavételi bizonytalanságok a korlátozott számú talajvizsgálati eredmény kiegészítésére a talajok mintavételi bizonytalanságának becslésére;
6. javaslatot tenni a talajból vett összetett minta optimális elemszámára a mért szermaradék összetett bizonytalanságát befolyásoló tényezők alapján.

3. Anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz rendszeres mezőgazdasági termelésbe bevont területekről gyűjtöttem növényvédő szerrel kezelt illetve kezeletlen talajmintákat. A kezeletlen mintákat öt mintavételi helyszínen gyűjtöttem az ISO 10381-4 (ISO, 2003) szabvány előírásai szerint véletlenszerűen kiválasztott 25 mintavételi pontból a talaj felső 15 cm-es rétegeből.

A szermaradékok eloszlásának vizsgálatához két, növényvédő szerekkel (dimetenamid, pendimetalin, prometrin) kezelt területet választottam. A mintázandó táblán kijelölt, egy hektár területű mintavételi területről 130-130 elemi mintát vettem. A random mintavételi pontokat Excel® program (VÉLETLEN.KÖZÖTT függvény) segítségével generáltam. A mintavétel pontos helyét GPS navigációs készülékkel is rögzítettem.

A minta-homogenizálás véletlen hibájának meghatározásához, a várható legkedvezőtlenebb esetet modellezve, az előkészített talajminta kb. 1/25 részletét ^{14}C -atrazin oldattal kezeltem, majd a kiválasztott négy minta-homogenizálási módszer (kézi homogenizálás, őrlés malomban, homogenizálás szárazjéggel, illetve desztillált vízzel) egyikével a kezeletlen részhez kevertem. A homogenizált mintából a mintaosztó tálca segítségével 20-200 grammos analitikai mintahányadokat vettem ki, melyeket kétszeres mennyiségű acetonnal extraháltam. A jelzett atrazin meghatározását közvetlenül a nyers, tisztítatlan extraktból folyadék szcintillációs számlálóval (LSC) végeztem, kikerülve így a feldolgozás többi lépését. A módszer előnye, hogy rendkívül gyors, egy extraktból néhány perc alatt több párhuzamos mérés végezhető, így az analízis relatív hibája, jelzetlen vegyületekkel végzett vizsgálatokhoz viszonyítva, nagyon alacsony (1-2%). A vizsgálatok eredményeiből becsültem az alkalmazott eljárással kapott mintavételi állandókat ($K_S = m \times CV_{SP}^2$, (INGAMELLS & SWITZER, 1973), majd több párhuzamos vizsgálat felhasználásával az alkalmazott minta-homogenizálási eljárásra jellemző tipikus mintavételi állandókat (K_{Sip}). Ennek ismeretében meghatároztam a minta-homogenizálásból eredő hiba nagyságát különböző analitikai mintahányadok esetében (CV_{SP}).

Az extrakció reprodukálhatóságának (CV_E) meghatározásához visszanyerési vizsgálatokat végeztem, mely során a kezeletlen talajmintákat ismert mennyiségű ^{14}C -atrazint, illetve jelzetlen atrazint együttesen tartalmazó sztenderd oldatot alkalmaztam. A vizsgálatokat 2 különböző napon egy-egy munkatársam is megismételte. Az oldatok pontos aktivitását LSC-vel mértem, majd az atrazin visszanyerését (Q_E) az extraktban mért (A_E) és a háttérrel korrigált (A_0) aktivitás valamint az elméletileg várt aktivitás (A_{Sp}) hányadosaként határoztam meg. A hét talajminta összes

visszanyeréséből számolt átlagos visszanyeréséből (\bar{Q}_E) illetve varianciájából ($S_{Q_E}^2$) becsültem az extrakció kombinált bizonytalanságát (CV_E).

Azt is vizsgáltam, hogy a növényvédőszer-analitikában széles körben elterjedt oldószerek (aceton, etil-acetát, hexán, illetve ezek keverékei) alkalmazhatóak-e a talajminták esetében is. Az extrakció hatékonyságát ^{14}C -el jelezett, különböző fizikai-kémiai tulajdonságú növényvédő szer hatóanyagok (karbofurán, klórpírifosz, klórfenvinfosz és p,p-DDT) felhasználásával vizsgáltam. Hús-húsgrammnyi talajt kezeltem ismert mennyiségű hatóanyaggal, majd a mintákat fél évig $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on, a talajnedvesség szinten tartása mellett üvegházban, tároltam. Ezt követően a talajokat a kiválasztott 3 extrahálószer felhasználásával extraháltam fél, egy, illetve két órán át, majd minden extraktban meghatároztam az aktivitást és kiszámoltam a visszanyerést. A talajokban maradt aktivitás meghatározásához a kiesztahált, majd az extraháló szerrel átmosott, kiszáritott talaj 500 mg-nyi hányadát biológiai oxidáló berendezésben izzítottam, a felszabaduló $^{14}\text{CO}_2$ gázt az abszorpciós oldatban elnyeltem, és az aktivitást LSC-vel határoztam meg. Az eredmények kiértékelése során megállapítottam az optimális oldószer összetételt, valamint a rázatási időt, illetve meghatároztam a talajban maradó kiextrahálatlan anyagok mennyiségét. Az optimalizált módszert nemzetközi irányelvek (EUROPEAN COMMISSION, 2015) alapján validáltam.

A szermaradékok eloszlásának vizsgálatához gyűjtött 130-130 talajfuratot a leghatékonyabbnak ítélt homogenizálási technikával kevertem össze, majd a validált analitikai módszerrel extraháltam és GC-TSD-vel meghatároztam az egyes furatok szermaradék (dimetenamid, pendimetalin és prometrin) tartalmát. A eredményeket minden esetben a minta szárazanyag-tartalmára vonatkoztattam. A talajok vizsgálatát 10 mintás vizsgálati sorozatokban végeztem, melyekben a mintákon kívül 1-1 rendszer-ellenőrző sztenderd keveréket, valamint egy, az előző sorozatban mért homogenizált talajmintából kivett analitikai mintahányadának extraktját, és egy ismert mennyiségű sztenderd oldattal kezelt vak talajminta (visszanyerés-vizsgálati) extraktját is vizsgáltam. Az ismételt minták eredményeit felhasználva becsültem a laboratóriumon belüli reprodukálhatóságot (CV_L).

A szermaradékok eloszlásának vizsgálatához a kapott eredményeket területenként összesítettem. A további értékelésből azokat a mintákat sem hagytam ki, melyekben nem volt kimutatható szermaradék, hanem a szermaradékot a kimutatási határ felével vettem figyelembe. Így az eloszlásra pontosabb becslést kaptam (HORVÁTH, et al., 2013). Az összesen 126 vizsgálati eredményeiből Excel® makróval véletlen

visszahelyezéssel (AMBRUS, 2009) 10 illetve 25 (n) elemi mintából álló 10 000-10 000 (N) összetett mintát képeztem. Meghatároztam az egyes összetett minták szermaradék tartalmát (R_n), a számításnál figyelembe vettem az elemi minták tömegét (m_e) illetve szermaradék tartalmát (c_e):

$$R_n = \frac{\sum_{i=1}^N c_e \times m_e}{\sum_{i=1}^N m_e} \quad (2)$$

4. Eredmények és értékelésük

4.1 Az extrakció reprodukálhatóságának vizsgálata

A hét talajra végzett, összesen 28 független visszanyerést ANOVA teszttel vizsgáltam. A növekvő sorrendbe rakott, egymás után következő átlagos visszanyerések között nem volt nagyobb a különbség, mint a legkisebb szignifikáns különbség, azaz nem volt jelentős eltérés a különböző talajok esetén kapott átlagos visszanyerések között. Így a hét talajra számíthattam az átlagos visszanyerést ($\bar{Q}_E = 100,9\%$). Az összes (28 db) visszanyeréséből számolt átlagos visszanyeréséből (\bar{Q}_E) illetve varianciájából ($S_{Q_E}^2$) megbecsültem az extrakció kombinált bizonytalanságát ($CV_E = 0,54\%$).

4.2 A minta-homogenizálás véletlen hibájának meghatározása ¹⁴C-atrazin felhasználásával

Először a talajvizsgáló laboratóriumokban legelterjedtebben alkalmazott *hagyományos, kézzel történő homogenizálási módszer* hatékonyságát vizsgáltam. Ezzel a homogenizálási módszerrel az esetek 70%-ában (elsősorban a nedves illetve homokos talajmintáknál) jól homogenizált mintát kaptam. Azonban a szárazabb talajoknál, melyek nagyobb, illetve keményebb rögöket is tartalmaztak, az eredmények azt mutatták, hogy a kézi homogenizálás már nem volt elegendő. A vizsgálati eredményekből az látszik, hogy ez az eljárás nehezen reprodukálható. Ezt jelzi a K_{SP} értékek nagy szórása, valamint az, hogy több esetben nem sikerült jól kevert mintát kapni, holott minden minta azonos módon került feldolgozásra. A további számításokhoz csak azoknak a vizsgálatoknak az eredményeit használtam fel, ahol a homogenizálás során a jól kevert státuszt 95%-os valószínűségi szinten sikerült elérni. A jól kevert mintát eredményező 12 kísérletből származó varianciákból meghatároztam az átlagos varianciát, melyből becsültem a tipikus minta-homogenizálási hibát ($CV_{Sptip20} = 26,55\%$), majd kiszámoltam az alkalmazott homogenizálási módszerre jellemző tipikus mintavételi állandót ($K_{Stip\ kézi} = 14,1$ kg). A tipikus értékhez tartozó 95%-os konfidencia intervallumot a Chi-négyszet eloszlás segítségével számítottam ki.

Az *örlést* csak azoknál a mintáknál alkalmaztam, melyek víztartalma alacsony (kb. 5-6%) volt. Habár finomszemcsés, porszerű anyagot kaptam egyik esetben sem sikerült jól kevert mintához jutni. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a kezelő sztenderd oldat nagy affinitással kötődött meg a száraz, finom szemcsés talaj egy-egy kis

részletén, így apró, nedves rögöcskék keletkeztek, melyeket ezek után már nem lehetett az alkalmazott technikával megfelelően elkeverni. Így a módszerre jellemző mintavételi állandó becslése nem volt lehetséges. Az őrlés alkalmazásának limitáló tényezője, hogy a talajminta víztartalma alacsony legyen ($\leq 5\%$). Ehhez azonban a legtöbb talajt a homogenizálást megelőzően ki kell szárítani. Szárítás során, valamit az őrlés közben intenzív hő érheti a vizsgálandó komponenseket. Mivel a növényvédő szerek közül számos illékony, illetve érzékeny a hőhatásra, további vizsgálatokkal kell meggyőződni a módszer alkalmazhatóságáról, a szermaradékok stabilitását pedig visszanyeréses vizsgálatokkal kell ellenőrizni.

A *szárazjéggel történő minta-homogenizálást* általánosan alkalmazzák a zöldség és gyümölcs minták növényvédőszer-maradék analitikai vizsgálatánál (MAESTRONI, et al., 2000; LEHOTAY & COOK, 2015), mivel növeli a homogenizálás hatékonyságát még nehezen aprítható anyagok (növényi szárazak, szalma) esetében is, továbbá csökkenti a szermaradékok bomlási sebességét. Kísérleteim során azt vizsgáltam, hogy a szárazjég alkalmazása a talajminták homogenizálása során növeli-e a minta-homogenizálás hatékonyságát, illetve reprodukálhatóságát. Az öt vizsgálati sorozatból csak 3 esetben sikerült jól kevert mintához jutni. Az átlagos mintavételi állandó becsléséhez a 3 jól kevert minta eredményeit alkalmaztam. Az így becsült állandó nem tekinthető tipikus értéknek, mivel kevés számú mérésen alapul és az egyes sorozatok közötti szórás ($K_S=1,15-25$ kg) igen jelentős. Megállapítottam, hogy a nedves talajok esetében szárazjég alkalmazása nem növelte a minták előkészítésének reprodukálhatóságát. Az adatok nagy szórása miatt a módszerre jellemző tipikus mintavételi állandó becslése nem volna helyes.

Végül a *desztillált víz hozzáadásával történő homogenizálás* hatékonyságát vizsgáltam. A desztillált víz hozzáadása a száraz mintához az aprítás, homogenizálás során igen gyakori a növényvédőszer-maradékok, mikotoxinok vizsgálatánál (AMBRUS, et al., 1996; VARGA, 2010). Az elvégzett kísérletek során a 11 vizsgálatból csupán egy esetben nem sikerült jól kevert mintát kapnom. A tipikus mintavételi állandó becsléséhez így a 10 jól kevert minta eredményeit alkalmaztam. A kapott eredményeket a 1. táblázatban foglaltam össze.

A vízzel történő homogenizálás esetében kapott CV_{SP} kb. ötöd része a hagyományos kézzel keveréses módszernél kapott CV_{SP} értéknek. A kísérletek eredményeiből megállapítottam, hogy a víz hozzáadása a talajmintához homogenizálás előtt nagymértékben növelte a keverés hatékonyságát minden vizsgált talajtípus esetében, valamint a kísérletekben alkalmazott módszerek közül ez bizonyult a legjobban reprodukálhatónak.

A talajminták szermaradék vizsgálathoz ezt a minta-homogenizálási eljárást javaslom.

1. táblázat. Minta-homogenizálási módszerek összefoglalása

Homogenizálási módszerek	K_{Stip} (kg)	$K_{Stip\ min} - K_{Stip\ max}$ (kg)	$CV_{SP20\ min-max}$ (%)
Kézzel történő homogenizálás	14,1	9,8-22,0	22,1-33,2
Őrlés	-	-	-
Szárzajéggel történő homogenizálás	13,1 ¹	-	25 ²
Homogenizálás vízzel	0,61	0,40-1,0	4,5-7,0

¹számított átlagérték, a kevés adat és nagy szórásuk miatt a tipikus érték nem becsülhető

² K_S átlagértékből becsült

4.3 A talajhoz kötött növényvédőszer-maradékok extrakciója hatékonyságának a vizsgálata

A ¹⁴C-el jelzett tesztkomponensekkel kezelt talajmintákat fél, egy, illetve két órán keresztül rázattam horizontális rázógépen annak érdekében, hogy az extrakcióhoz szükséges optimális rázatási időt meghatározzam. Egy órás rázatásnál az esetek többségében jelentős volt a változás a fél órához képest. A két órás rázatás során gyakorlatilag nem tapasztalható további lényeges növekedés, így optimális rázatási időnek az egy órát állítottam be.

A ¹⁴C-jelzett tesztvegyületekkel kezelt és hat hónapig „érlett” talajmintákat 3 különböző oldószerrel, illetve oldószer keverékkel extraháltam: acetonnal, etil-acetáttal, illetve n-hexán: aceton=1:1 eleggyel. A 3 extraháló szer közül egyedül az aceton alkalmazásakor esett szét a talaj, így homogén, iszapszerű elegyet kaptam, mely a hatékony extrakcióhoz ideális. Az etil-acetát használatakor a talaj rögökben maradt és az extraháló szer e fölött helyezkedett el. A hexán: aceton=1:1 elegy esetében a folyadék rész a talaj víztartalmával elegyedve két fázist alkotott, ami a mennyiségi meghatározás szempontjából nem előnyös. A felső hexán-acetonos fázisban dúsultak fel az apoláros komponensek, míg a polárosak az alsó aceton-vizes fázisban maradtak. Végül arra a következtetésre jutottam, hogy a széles polaritás skálán mozgó növényvédőszer-maradékok nagy hányadának kinyerésére a legalkalmasabb, ha az extrakció első lépésében (első fél órás rázatás) acetont alkalmazva a talaj minél jobban szétesik, és így a második lépésben (második fél órás rázatás) hozzáadott etil-acetát is hatékonyabban tudja a maradékokat kiextrahálni a talajból.

Az extrakció hatékonyságát vizsgálva az egyes hatóanyag-talaj párok esetében a talajban maradt ^{14}C aktivitását tekintve jelentős eltérést tapasztaltam. A hozzáadott anyag 8,2% - 34,8%-a maradt a talajban. Az egyes növényvédőszer-maradékok kötődését a talajrézescskekhez valamint megoszlásukat a talaj-extrahálószer rendszerben nagymértékben befolyásolja, hogy az adott talaj milyen fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik. Azonban az elvégzett vizsgálatok alacsony száma miatt nem vonható le egyértelmű következtetés a köztük lévő kapcsolat jellemzésére.

A módszer alkalmazhatóságát talajmintákban 10 különböző fizikai-kémiai tulajdonságú növényvédő szer hatóanyaggal teszteltem. A validálás során megállapítottam, hogy a vizsgált teljesítményjellemzők (kimutatási határ, linearitás, reprodukálhatóság stb.) kielégítették a szakterületre vonatkozó minőségügyi előírásokat (EUROPEAN COMMISSION, 2015), így a módszer alkalmas a különböző növényvédőszer-maradékok talajból történő meghatározására.

4.4 A mért szermaradékok eloszlása és a mintavétel hibájának becslése

A kezelt területekről vett 130-130 talajfurat vizsgálatához a mintákat először vízzel homogenizáltam, majd a validált módszerrel extraháltam. A szermaradékok (dimetenamid, pendimetalin, prometrin) mennyiségi meghatározást GC-TSD-vel végeztem.

A módszer hosszú távú működését jellemző laboron belüli reprodukálhatóságot (CV_L) a homogenizált talajmintákból vett tesztadagok ismételt vizsgálatával határoztam meg. Az ismételt mérések eredményeiből becsültem a CV_L -t. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat. A laboratóriumon belüli reprodukálhatóság összefoglalása

Komponens	k	CV_L
Dimetenamid ¹	25	0.260
Pendimetalin	16	0.191
Prometrin ¹	28	0.176

¹ mindkét mintavételi hely (Mezőköved, Herceggút) eredményét tartalmazza; k : a párhuzamos minták száma

Minden mintasorozathnál meghatároztam a talajfuratokban mért minimum, maximum és átlag koncentrációkat is, melyeket a 3. táblázatban foglaltam össze. A táblázatból megállapítható, hogy az egyes pozíciókban

vett talajfuratokban mért szermaradékok között akár 60-240-szeres koncentrációbeli különbségek is előfordultak.

Az egy területről vett talajfuratokban mért szermaradékok eloszlásának relatív szórása (CV_{distr}) az alábbi egyenlettel határozható meg:

$$CV_{distr} = \sqrt{CV_R^2 - CV_L^2} \quad (3)$$

ahol a CV_R a mért szermaradék relatív szórása, a CV_L a laboratóriumi vizsgálat relatív szórása (2. táblázat).

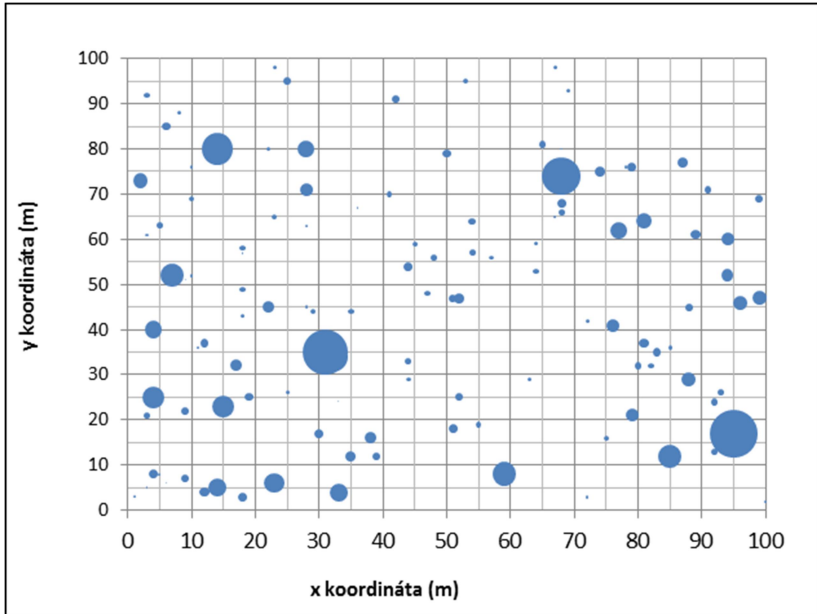
Az elemi talajmintákban mért szermaradékok variabilitásának szemléltetésére a mezőkövesdi tábla prometrin eredményeit választottam (1. ábra). Az ábra jól mutatja, hogy milyen nagy a mért szermaradékok variabilitása a területen.

3. táblázat. Az egyes talajfuratokban mért szermaradékok eredményeinek összefoglalása

	Mezőkövesd			Herceggút	
	Dimetenamid	Prometrin	Pendimetalin	Prometrin	Dimetenamid
$R_{\text{át}} \text{ (mg/kg)}$	0,498	0,495	0,143	0,108	0,267
CV_R	0,83	0,88	0,69	0,87	1,14
$R_{\text{min}} \text{ (mg/kg)}$	0,046	0,035	0,010	0,005	0,010
$R_{\text{max}} \text{ (mg/kg)}$	2,97	2,60	0,644	0,836	2,44
CV_{distr}	0,81	0,86	0,66	0,85	1,13

$R_{\text{át}}$: a talajfuratokban mért szermaradék átlaga; CV_R : a talajfuratokban mért szermaradékok relatív szórása (kerekített értékek); R_{min} és R_{max} a a legalacsonyabb és a legmagasabb mért maradék; CV_{distr} : a véletlenszerűen kiválasztott pontokon vett talajfuratokban mért szermaradékok területen belüli eloszlása (kerekített értékek)

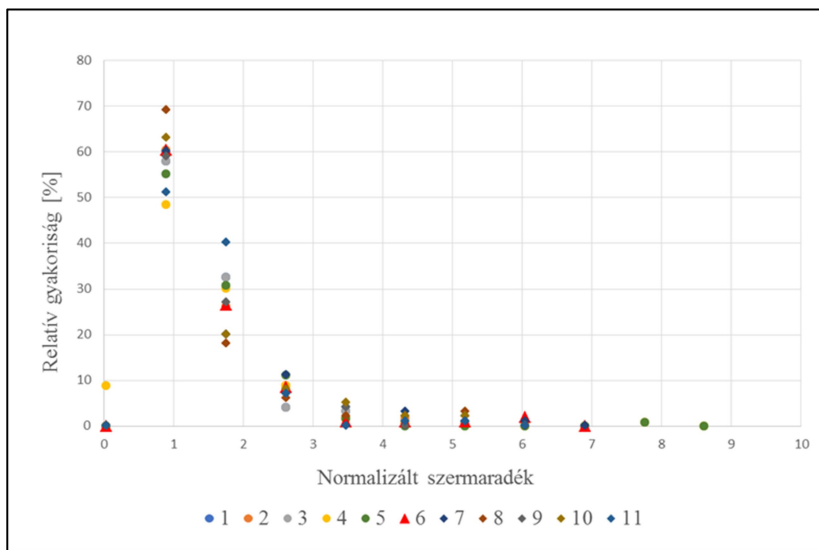
Az adatokat elemezve megállapítható, hogy a szermaradékok területen belüli variabilitásának (CV_{distr}) hozzájárulása a mért szermaradékokhoz (CV_R) 95-99%, ami azt jelzi, hogy az analitikai fázis bizonytalanságának hozzájárulása a végeredmény variabilitásához elhanyagolható. Ezért a mintavétel bizonytalansága a mért eredményekből közvetlenül meghatározható.



1. ábra. Az egyes mintavételi helyeken mért prometrin koncentrációja a mezőkövesdi mintavételi területen (a pontok területe közelítőleg arányos a mért szermaradék koncentrációval)

Megvizsgáltam, van-e hasonlóság a szermaradékok talajban, valamint a talajban termesztett zöldségfélékben tapasztalt eloszlása között. Az egy területről vett talajfuratokban mért szermaradék értékeket normalizáltam (azaz az átlagos értékkel elosztottam), majd a normalizált eredmények gyakorisági eloszlását összevetettem a sárgarépa kísérletekből származó linuron (HORVÁTH, et al., 2013; FARKAS, et al., 2014) és burgonyából származó aldikarb (szintén normált) eredmények relatív gyakoriságával (2. ábra). A diagramon jól látszik, hogy növényvédő szerrel kezelt talajban mért szermaradékok (1-5 számmal jelölt pontok) variabilitása, valamint a kezelt talajban termesztett gumós és

gyökérszárakban (6-11) mért szermaradékok relatív gyakorisági eloszlása hasonló.



2. ábra. Mezőkövesden (1:dimetenamid, 2: pendimetalin, 3:prometrin) és Hercegkúton (4: dimetenamid, 5. prometrin) talajban sárgarépaiban (6: linuron) és burgonyában különböző tételekben mért aldikarb (7, 8, 9, 10, 11) szermaradékok relatív gyakorisági eloszlása.

Vizsgáltam, hogy a $CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}}$, összefüggés (CV_1 az elemi mintákban mért szermaradékok relatív szórása, CV_n az n elemszámú összetett mintákban mért átlagos szermaradékok relatív szórása), alkalmazható-e a kezelt területről származó talajfúratokban mért szermaradékok esetében is. Véletlen visszahelyezéssel mintavétellel komponensenként 10 000 összetett mintát képeztem egy Excel makróval $n=10$ és 25 elemszámmal (AMBRUS, 2009). Az összetett mintákban kapott szermaradékok koncentrációjának relatív bizonytalansága (CV_R) kevesebb, mint 1,2%-kal tért el az előbbi egyenlettel számolt elméleti értéktől (CV_{Rteo}). Az eredmények igazolják, hogy az alkalmas a tetszőleges n elemszámú, összetett minták átlagos szermaradék tartalma várható CV_n értékének számítására a CV_1 értékekből.

Az elemi talajminták esetében rendelkezésre álló 5 adatsorból meghatározott átlagos $CV_{Rtalaj} = 88\%$ ($n=1$), míg a talajban termesztett termékek (sárgarépa és burgonya) esetén rendelkezésre álló 14 adatsorból

számolt $CV_{Rzöltség}$ ($n=1$) 99%-nak adódott. Az eredmények összhangban vannak a Farkas és munkatársai (FARKAS, et al., 2015) által meghatározott, 256 szerkísérlet alapján elemi mintákban becsült CV_R értékkel, mely 103%.

Ha 88%-os relatív szórású elemi minta sokaságból veszünk 10 és 25 elemi mintát tartalmazó összetett mintákat, akkor CV_S érték körülbelül 28% illetve 18% lesz, ami jól korrelál az Ambrus (AMBRUS, 1996) által zöldség-gyümölcs mintákban megállapított mintavételi bizonytalansággal ($n=10$ $CV_S=25-30\%$, $n=25$ $CV_S=16\%-20\%$) illetve a Farkas és munkatársai (FARKAS, et al., 2014) által talajban termesztett gyökér és gumós zöldségekben becsült bizonytalansággal ($n=10$, $CV_S=20\%$). Így megállapítható, hogy a sok ezer vizsgálaton alapuló növényi mintavételek alapján meghatározott mintavételi bizonytalanságok alkalmazhatóak a 2 területről származó talajvizsgálatok alapján becsült mintavételi bizonytalanságok kiegészítésére. Miután a talaj-mintavételi eredmények bizonytalanságának alábecslése téves következtetések levonásához vezethet, javaslom a $CV_S=100\%$ -ra kerekített relatív szórás alkalmazását a talaj felső 15 cm-es rétegéből vett talajfuratok szermaradék tartalma variabilitásának jellemzésére mindaddig, amíg a kezelt talajra vonatkozóan pontosabb adatok nem állnak rendelkezésre.

Mindezeket figyelembe véve, a talajok növényvédőszer-maradék tartalmának meghatározásához végzett mintavételénél 25 elemi minta vétele javasolt, mert így a mintavételből eredő bizonytalanság 20% körül tartható és ez a mintaméret még kezelhető a rutin laboratóriumokban rendelkezésre álló eszközökkel. Vizsgálataim megerősítik, hogy a vonatkozó ISO mintavételi szabvány által előírt (ISO, 2002) 25 elemű minta vétele növényvédőszer-maradékok vizsgálatára is megfelelő.

5. Új tudományos eredmények

A ^{14}C -izotóppal jelzett növényvédő szerek alkalmazásával vizsgáltam a talajok homogenizálására alkalmazható eljárások hatékonyságát, az oldószeres extrakció reprodukálhatóságát és a termoionos és elektronbefogási detektorokkal kompatibilis oldószer kombinációk (aceton, etil-acetát, hexán) hatékonyságát a talajhoz kötött szermaradékok kinyerésére. Az optimális aceton/etil-acetát extrakciós módszert eltérő fizikai-kémiai tulajdonságú három talajjal és 10 növényvédő szerrel a nemzetközi előírásoknak megfelelően validáltam. A kapott teljesítményjellemzők kielégítették a vonatkozó minőségbiztosítási elvárásokat. Az optimalizált módszerrel határoztam meg a két napraforgó tábláról vett 126-126 talajfuratban található szermaradék koncentrációkat a szermaradékok területi eloszlásának és a mintavétel bizonytalanságának vizsgálata céljából.

A ^{14}C -izotóppal jelzett komponensek használatának nagy előnye, hogy a komponensek a folyadék szcintillációs számlálóval (LSC) közvetlenül az extraktból mérhetőek kisebb, mint 1% relatív bizonytalanság mellett, lehetővé téve a szermaradékok meghatározásakor alkalmazott műveletek hozzájárulásának elkülönített vizsgálatát az eredmény kombinált bizonytalanságához.

1. Öt különböző fizikai kémiai tulajdonságú talajjal végzett vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy az átlagos laboratóriumi körülmények között alkalmazható talajminta-feldolgozási eljárások (a hagyományos kézzel történő aprítás és összekeverés, a talaj ≤ 2 mm szemcseméretűre darálása, aprítása szárazjég illetve desztillált víz hozzáadásával) közül általánosan a desztillált víz hozzáadásával, illetve bizonyos talajoknál a kézi keveréssel érhető el a feldolgozott minta jól kevert állapota. Ez 20 g talajminta hányadra vonatkoztatva, rendre, a vizsgált szermaradék $<8\%$ illetve $<34\%$ relatív szórását eredményezte. A növényvédőszermaradék vizsgálatok reprodukálhatóságával szembeni általános követelménynek ($CV \leq 25\%$) csak a víz hozzáadásával végzett homogenizálás felel meg.

2. Hét különböző fizikai-kémiai tulajdonsággal rendelkező talajmintával ^{14}C -atrazinnal végzett visszanyerési vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a vizsgálandó mátrixnak helyesen megválasztott oldószerrel végrehajtott extrakció reprodukálhatósága ($CV_E=0,54\%$) és a 100,9%-os átlagos visszanyerés gyakorlatilag nem járul hozzá a mintavizsgálatoknál tapasztalt 70-120% visszanyerési értékekhez. Az eredmények szóródását az extrakciót követő tisztítási, bepárlási műveletek okozhatják.
3. Hét eltérő tulajdonságú talajban 6 hónapig „érlelt” négy különböző fizikai-kémiai tulajdonságú, ^{14}C -jelzett növényvédőszer-hatóanyag felhasználásával meghatároztam az optimálisnak talált extrakció hatékonyságát. Megállapítottam, hogy a gyakorlati szempontok alapján szóba jöhető oldószerek (aceton, etil-acetát, hexán) közül a két lépcsős, acetonnal, majd etil-acetáttal történő extrakciós módszer a legalkalmasabb a különböző polaritású szermaradékok jelentős hányadának a kinyerésére különböző hatóanyag-talaj párok esetében. Az eredmények felhívják a figyelmet arra, hogy az extrakció előtt hozzáadott vegyületekkel végzett visszanyerési vizsgálatok nem adnak megbízható információt az extrakció hatékonyságára, azaz az eredmény helyességére, amit a talajvizsgálatokra alkalmazni kívánt módszer validálásakor külön meg kell meghatározni.
4. A validált módszerrel meghatároztam 2 normál mezőgazdasági gyakorlat szerint művelt terület felső 15 cm-es rétegéből vett 5 cm átmérőjű talajmintákban a növényvédőszer-maradékok eloszlását, melyekből ismételt véletlen visszatevéses mintavételi eljárással modelleztem a 10-25 elemi mintából álló összetett minták mintavételi bizonytalanságát, ami a két szermaradék adatsor alapján 10 és 25 elemű összetett minták esetén 32% és 20% volt. Megállapítottam, hogy a $CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}}$ összefüggés a magas szermaradék értékek felé erősen elnyújtott eloszlásokra is alkalmazható, tehát az összetett minták átlagos szermaradék tartalma tetszőleges elemszámmal számítható.

5. A talajokból vett elemi minták (talajfuratok) növényvédőszer-maradék tartalmának relatív gyakorisági eloszlását összehasonlítva a kezelt talajokban termett különböző növényi minták szermaradék tartalmának eloszlásával megállapítottam, hogy azok nagyon hasonlóak és átfedik egymást. Következésképpen a sok ezer eredmény alapján a növények szermaradék tartalmának vizsgálatára meghatározott mintavételi bizonytalanságok jól kiegészítik a talajvizsgálati eredményeket. A növényi és talajminta vizsgálati eredmények együttes figyelembevételével a talajok elemi mintáiban a növényvédőszer-maradékok relatív szórását 100%-os értékkel javasolom figyelembe venni, mely szükség szerint finomítható, ha különböző talajokban további szermaradék eloszlási vizsgálatok eredményei rendelkezésre állnak.
6. A talajok növényvédőszer-maradék tartalmának meghatározásához végzett mintavételénél egy összetett mintához 25 elemi minta vétele javasolt, mert így a mintavételből eredő bizonytalanság 20% körül tartható és ez a mintaméret még kezelhető a rutin laboratóriumokban rendelkezésre álló eszközökkel. Vizsgálataim megerősítik, hogy a vonatkozó ISO-10381-1 mintavételi szabvány (ISO, 2002) által előírt 25 elemű minta vétele növényvédőszer-maradékok vizsgálatára is megfelelő.

1. Introduction

Due to the growing populations, declining arable lands and the global warming causing extreme weather conditions, the use of plant protection products continuously increased in the 21st century (FAOSTAT, 2016). As it is an increasing environmental burden, it is important to keep the balance of ecological systems sustainable for a long-term period, which requires the possibly most accurate knowledge of the environmental impact of plant protection products.

Knowledge on the pesticide residue content of soils requires reliable results in certain areas, like

- analysis of the interaction between soil and living organisms,
- modeling the expectable effects,
- taking the necessary soil protection measures.

The correct sampling is also important in case of testing the distribution of the soil nutrients and chemical contaminants (PROKISCH et al., 2007), as well as for testing the heavy metal concentration on floodplain spread from a point-source contamination (PROKISCH et al., 2009).

To correctly interpret the measured residue concentration, it is necessary to know the combined uncertainty of the results, which also includes the uncertainty of sampling.

The spread of the analytical results (R) around the expected value is affected by several factors, such as the random error of sampling (CV_S), sub-sampling (CV_{SS}), sample homogenization (CV_{Sp}) and analysis (CV_A). The relative standard deviation of the result can be described according to the error propagation law by the following equation:

$$CV_R = \sqrt{CV_S^2 + CV_{SS}^2 + CV_{Sp}^2 + CV_A^2} \quad (1)$$

Numerous data are available in case of plant matrices for the uncertainty of sampling and distribution of pesticide residues, but only a few in case of soil.

2. Objectives

In my research, the following theoretically and practically important goals were set:

1. to estimate the efficiency of sample processing methods for the analysis of pesticide residues in the case of soil samples using ^{14}C -ring labelled atrazine as a test substance;
2. to determine the reproducibility of extraction applying the most frequently used solvents in the field of pesticide residues analysis with ^{14}C -labeled test compounds and soils with different physical-chemical properties;
3. to validate the optimized extraction method according to the existing quality control procedures and to determine the efficiency of extraction using soil samples containing incurred residues of ^{14}C -labeled pesticide compounds;
4. to determine the residue concentration of soil cores of 5 cm diameter down to 15 cm depth taken from 2 sunflower fields treated with pesticides according to the normal agricultural practice and estimate the distribution of residues. The uncertainty of taking composite samples of size 10 and 25 was determined with computer modelling drawing random samples with replacement from the primary residue populations derived from soil cores;
5. to compare the relative frequency distribution of pesticide residues in soil cores with those observed in case of carrots and potatoes grown in treated soils in order to examine if the numerous data and extensive information on the distribution of residues in crop units can be used to complement the limited data available from the results of analyses of soil cores taken from two fields in order to provide the best estimate for the expectable uncertainty of taking composite soil samples;
6. and to recommend optimal soil sample size taking into account the factors affecting the combined uncertainty of the result.

3. Experimental

Soil samples were collected from sunflower fields treated according to the normal agricultural practice. Untreated (control) soil samples were taken from 5 sites at north-east part of Hungary. Twenty-five random sampling positions were selected for compositing a sample based on the requirements of the ISO 10381-4:2003 standard.

For testing the distribution of pesticide residues two fields treated with dimethenamid, pendimethalin and promethrin were chosen. One hectare (100m x 100m) sampling areas were assigned on both fields and 130-130 random sampling positions were selected according to the coordinates defined by Excel® using RANDBETWEEN function. The exact locations of all sampling points were registered by a GPS navigation system too.

The efficiency of sample processing was tested with five types of soils mixed in 1/25 proportion with portions treated with ¹⁴C labeled atrazine to model the worst-case scenario. The treated portion was mixed together with the untreated soil using one of the four soil sample processing procedure: manual mixing, milling, and homogenization in the presence of dry ice or distilled water. A sub-sampling tray was used to take the small (20 g) and big (200 g) analytical portions for extraction with acetone. The concentration of ¹⁴C labeled atrazine was determined directly from the raw extract of aliquots of treated portion by liquid scintillation counter (LSC) eliminating the uncertainty of further steps. The advantage of using this method is that the analysis is very fast, several replicate measurements can be carried out in a few minutes, so the relative error of analysis, compared to other methods not using labeled compounds, is very low (1-2%).

Using the measured activities, the sampling constants ($K_S = m \times CV_{SP}^2$) (INGAMELLS & SWITZER, 1973) were estimated for the applied sample processing method. When enough data was available and it was possible, typical sampling constant (K_{Stip}) with its confidence intervals was also estimated, which was used to calculate the uncertainty of sample processing (CV_{SP}) for different sample sizes.

In order to estimate the reproducibility of extraction (CV_E), recovery studies were carried out with untreated control soil samples spiked with known amount of ¹⁴C-labelled and cold atrazine standard solution. Tests were repeated by two of my colleagues on 2 different days. The exact activity of the standard solution was determined by LSC. Recoveries (Q_E)

were calculated as the ratio of the activity measured in the extract (A_E) corrected by the background activity (A_0), and the theoretically expected activity (A_{Sp}).

The combined uncertainty of extraction (CV_E) was estimated from the average recovery of the 7 soil samples (\bar{Q}_E), and from their variances ($S_{Q_E}^2$).

The applicability of solvents used most frequently on the field of pesticide residue analysis and compatible with thermoionic and electron capture detectors (acetone, ethyl acetate, and hexane) was also tested. The efficiency of extraction of soil incurred pesticide residues was determined applying different ^{14}C -labelled test compounds and soils with different physical-chemical properties (carbofuran, chlorpyrifos, chlorfenvinphos and p,p'-DDT). Twenty grams of soil sample was treated with known amount of test compound and then stored in a greenhouse at 25 °C for 6 months. At the end of the storage period, the soil samples containing incurred residues were extracted with each of the extraction solvents for 30, 60 and 120 minutes. The activities in the extracts were determined with LSC and the recoveries were calculated. In order to get the concentration of the unextracted compounds, the extracted soil was rinsed with the extraction solvent, dried and then 500 mg aliquot was burned in a biological oxidizer. The evolved $^{14}\text{CO}_2$ was absorbed in the absorption solution and its activity was measured by LSC. Based on the results, the optimal extraction solvent, extraction time was determined and the amount of unextracted residues was calculated. The optimized method was validated according to the relevant international guideline (EUROPEN COMMISSION, 2015).

The optimized sample processing and extraction method was used to analyze the pesticide residues in 126-126 soil cores of 5 cm diameter taken from two sunflower fields treated according to the normal agricultural practice. The soil samples were analyzed in sample sets containing the extracts of 10 soil cores, one blank soil sample, one test portion retained from previously analysed set, one spiked soil sample for recovery determination, system suitability mixture injected at the beginning and the end of the sequence and the matrix-matched calibration solutions. The results of repeated samples were used to estimate the within-laboratory reproducibility (CV_L).

In order to study the distribution of residues and estimate the uncertainty of sampling, the results were considered separately by sampling sites and compounds. Those samples which contained undetectable residues were replaced with LOQ/2 before further processing because it results in more accurate estimate for the distribution (HORVÁTH, et al., 2013).

The sampling uncertainty was modeled drawing 10 000-10 000 (N) random composite samples of size (n) 10 and 25 with replacement from the primary residue population measured in soil cores using an Excel® macro (AMBRUS, 2009). The residue contents of the composite samples (R_n) were calculated as:

$$R_n = \frac{\sum_{i=1}^N c_e \times m_e}{\sum_{i=1}^N m_e} \quad (2)$$

where m_e is the mass and c_e is the residue content of the primary sample.

4. Results and discussion

4.1 Testing the reproducibility of extraction

Recoveries ($n=28$) calculated for the 7 soil samples were tested with ANOVA. As there was no significant difference among the average recoveries from the soils, the overall recovery ($\bar{Q}_E = 100,9\%$) was calculated and the combined uncertainty of extraction was estimated ($CV_E = 0,54\%$).

4.2 Determination of random error of sample homogenization using ^{14}C -atrazine

The manual mixing method was tested first, which is the most frequently used technique in the soil testing laboratories. The well-mixed status could be reached in 70% of the cases, especially in case of the moisty sandy soils, but the dry ones, which contain hard clods, could not be mixed properly with this method. The procedure was not reproducible, as the K_S values were widely spread and occasionally the well-mixed status could not be achieved though the procedure was applied similarly to the other cases. Only those results were used for further calculation, where the well-mixed status could be achieved at 95% probability level. Variances coming from the twelve tests resulted homogenous soil sample were pooled, and the typical error of sample homogenization was estimated ($CV_{Stip20} = 26,55\%$). The typical sampling constant ($K_{Stipmanual} = 14,1 \text{ kg}$) and its confidence intervals were determined.

Grinding was applied only in those cases, where the water content of the sample was very low (about 5-6%). Though powdery material was obtained the results were not reproducible. It may be attributed to the strong absorption of the spiking solution to a small portion of the dry powdery soil, and these particles could not be properly mixed with the rest of the soil sample. Estimation of the sampling constant was not possible. The grinding method has an important limitation as it can only be used in those cases, where the water content of the soil is less than 5 %. Consequently, most of the soil samples must be dried before processing. Therefore, the potential loss of analytes due to volatilization or steam distillation must be checked before this method is used.

As the chopping and mincing in the presence of dry ice improved the efficiency of sample processing in case of plant materials (MAESTRONI, et al., 2000; LEHOTAY & COOK, 2015) and made possible to grind difficult sample matrices such as straw, stalk etc., the possibility of applying dry-ice to improve the reproducibility and efficiency of processing soil samples was tested. The application of dry-ice did not improve the reproducibility of processing wet soils, as the K_S values widely varied ($K_S=1.15-25$ kg) and 2 out of 5 tests did not result in well-mixed samples. Based on the limited data available, the estimation of a typical K_S value was not considered appropriate.

Finally, the efficiency of adding distilled water to the soil sample during homogenization was tested. It is used for plant samples for pesticide residue (AMBRUS, et al., 1996) as well as for obtaining well-mixed materials for mycotoxin analysis with slurry technique (VARGA, 2010). Ten from the 11 tests resulted well-mixed material, so these 10 K_S values were used for the estimation of the typical sampling constant. This method proved to be very efficient for all types of soils, and it was the most reproducible among the procedures tested.

In case of mixing the soil with addition of water, the CV_{SP} value was almost 5 times smaller than that obtained with manual processing. It can be concluded, that adding water to the soil before homogenization definitely increased the efficiency of sample processing in case of all tested soil types. As it was also the most reproducible procedure, it is suggested to be used for the analysis of soil samples for pesticide residues.

Table 1. Summary of sample homogenization methods

Methods	K_{Stip} (kg)	$K_{Stip\ min}$ - $K_{Stip\ max}$ (kg)	$CV_{SP20\ min-max}$ (%)
Manual mixing	14.1	9.8-22.0	22.1-33.2
Grinding/milling	-	-	-
Homogenization in the presence of dry ice	13.1 ¹	-	25 ²
Homogenization with distilled water	0.61	0.40-1.0	4.5-7.0

¹calculated average, the estimation of a typical value was not possible due to the limited number of data and their wide spread

²estimated from the calculated average K_S

4.3 Testing the efficiency of extraction of soil samples with incurred pesticide residues

Soil samples treated with ^{14}C -labelled pesticide compounds and stored for 6 months were shaken on a horizontal shaker for 30, 60 and 120 minutes in order to determine the optimal extraction time. In some cases, the recovered ^{14}C activity has remained practically the same after 30 minutes; however, in other cases, the recovery improved significantly if the shaking was continued for 60 minutes, and remained practically constant afterwards.

Samples containing incurred ^{14}C -labelled pesticide residues were extracted with 3 different extraction solvent: acetone, ethyl acetate and the mixture of hexane:acetone=1:1. Acetone completely disintegrated the soil particles which is ideal for the efficient extraction. In case of ethyl acetate, some clods were formed and the solvent remained on the extracted soil. During the extraction with acetone-hexane mixture two phases were formed. The upper hexane-acetone phase contained mainly the non-polar compounds, while the polar compounds partitioned into the lower (acetone-water) phase, which is not desirable for quantitative determination of residues. The two-step extraction method, using first acetone and continued with acetone ethyl acetate 1:1 mixture, was the most suitable for general application. Based on the experience gained with various solvents and extraction time, it was concluded that starting the extraction with acetone for 30 mins, adding ethyl acetate and continuing the shaking for another 30 minutes would give the highest recoveries for pesticide residues having a wide range of polarity.

The un-extracted residues were burnt in a biological oxidizer and the evolved $^{14}\text{CO}_2$ was absorbed in the absorption solution. The activities were measured by LSC and the efficiency of extraction was determined. The proportion of ^{14}C activity in the soil varied in different pesticide-soil combinations, 8.2-34.85% of the added activity remained unextracted in the samples. As the adsorption of pesticide residues to soil particles and their partition between soil-extracting solvent depend on the combination of several physical-chemical properties of soil, the number of tests and combinations did not allow detailed analyses of their relationship. Nevertheless, our experiments clearly indicate the importance of testing the efficiency of extraction with incurred residues as part of the validation or extension of the scope of a method.

The applicability of the method was tested by 10 pesticides active substances having a wide range of physical-chemical properties. The most

important performance parameters (limit of quantitation, linearity, reproducibility etc.) were determined during the method validation. As all parameter fulfilled the requirements of the quality control procedures applied in the field of pesticide residue analysis (EUROPEAN COMMISSION, 2015), the method considered applicable for the determination of pesticide residues from soil samples.

4.4 Distribution of residues and estimation of uncertainty of sampling

The optimized and validated method was used to determine the residue content in the 130-130 soil cores taken from treated agricultural sunflower fields. The compounds were quantified by GC-TSD.

Within-laboratory reproducibility (CV_L) was estimated using the results of repeated analytical portions (Table 2).

Table 2. Summary table of within-laboratory reproducibility

Compounds	<i>k</i>	CV_L
Dimethenamid ¹	25	0.260
Pendimethalin	16	0.191
Promethrin ¹	28	0.176

¹ includes the results of both (Mezőköved, Herceggút) sampling sites *k*: number of parallel samples

The minimum, maximum and average residues were determined in all sets of data and summarized in Table 3. There was 60-240 times difference among the concentrations of residues measured in the primary soil cores.

Table 3. Summary of residues measured in the soil cores (primary samples)

	Mezőkövesd			Herceggút	
	Dimethenamid	Promethrin	Pendimethalin	Promethrin	Dimethenamid
$R_{ave}(mg/kg)$	0.498	0.495	0.143	0.108	0.267
CV_R	0.83	0.88	0.69	0.87	1.14
$R_{min}(mg/kg)$	0.046	0.035	0.010	0.005	0.010
$R_{max}(mg/kg)$	2.97	2.60	0.644	0.836	2.44
CV_{distr}	0.81	0.86	0.66	0.85	1.13

R_{ave} : average residues measured in the soil cores; CV_R : relative standard deviation of residues measured in the soil cores (rounded values); R_{min} and R_{max} the minimum and maximum residue; CV_{distr} : within field distribution of residues measured in soil cores taken at random positions (rounded values)

The relative standard deviation of residues measured in soil cores taken on the same field (CV_{distr}) can be calculated as follows:

$$CV_{distr} = \sqrt{CV_R^2 - CV_L^2} \quad (3)$$

where CV_R is the relative standard deviation of the measured residues and CV_L is the within-laboratory reproducibility (Table 2).

Variability of promethrin residues measured in primary samples taken at Mezőkövesd is shown on Figure 1.

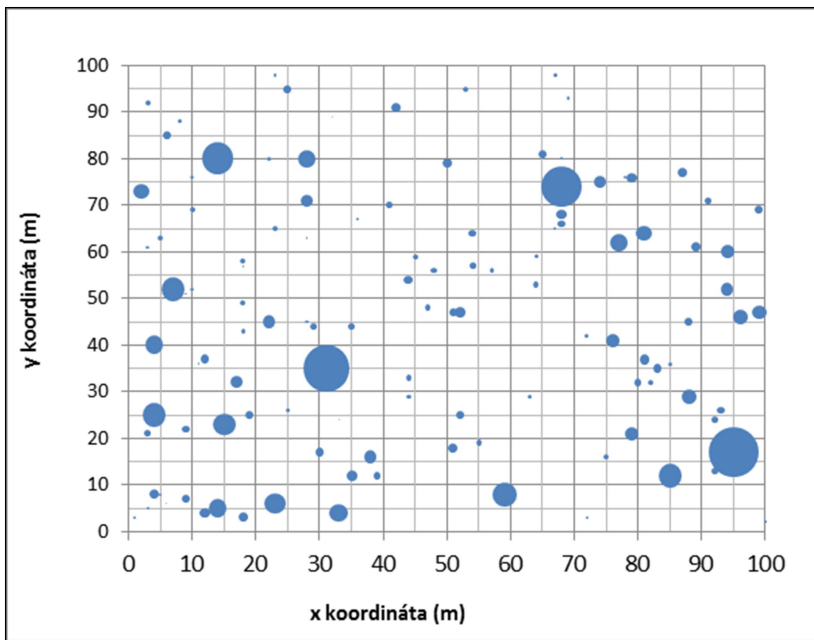


Figure 1. Promethrin concentration measured in soil cores taken from the random sampling positions at Mezőkövesd (the area of the spot is approximately proportional to the measured concentration)

The contribution of within field variability of residues (CV_{distr}) to the variability of detected residues CV_R (calculated from the corresponding variances as $V_{distr}/V_{R\%}$) ranged between 95-99%, which indicates that the contribution of the variability (uncertainty) of analytical results to that of measured residues in soil cores is negligible. Therefore, the sampling uncertainty can be directly calculated from the measured residues. Based on the residue data obtained from 5 pesticide-soil combinations, the distribution of residues within a field can be characterized, on an average, with a CV of 88% ($n=1$).

The relative frequency distribution of normalized residues (residues measured in soil cores taken from one field are divided with their average value) compared to those observed in case of carrot (linuron) and potato (aldicarb) grown in treated soils. The diagram (Figure 2) shows, that variability of residues measured in treated soils (1-5) and the variability of root and tuber vegetables (6-11) are very similar and has the same pattern.

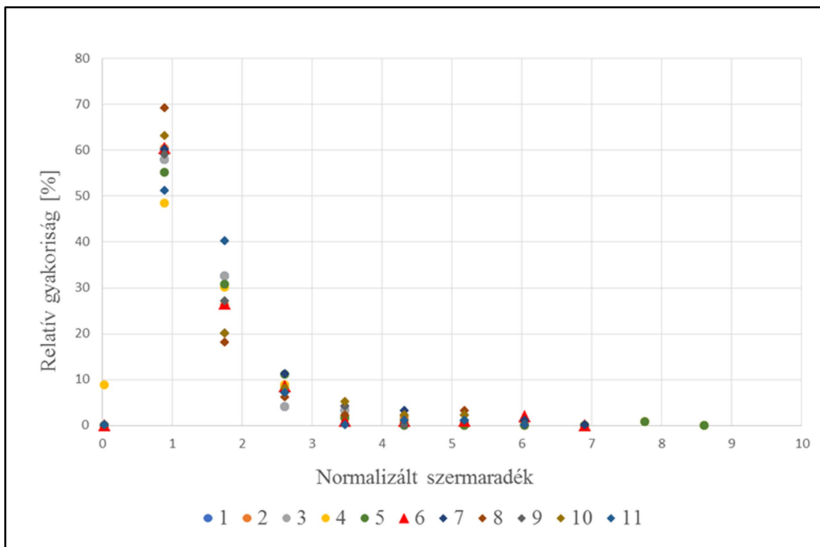


Figure 2. Relative frequency distribution of residues measured in soil samples taken from Mezőkövesd (1:dimethenamid, 2: pendimethalin, 3:promethrin) and from Hercegkút (4: dimethenamid, 5. promethrin); and relative frequency distribution experienced in carrot (6: linuron) and potatoes (aldicarb: 7, 8, 9, 10, 11).

The applicability of the basic relationship of primary and sampling distributions ($CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}}$, CV_1 relative standard deviation of residues measured in primary samples; CV_n relative standard deviation of average residues calculated in the composite samples of sample size n) was tested for the residues measured in primary soil cores taken from treated fields. Ten thousand (N) random composite samples of size (n) 10 and 25 were drawn with replacement were from the primary residue populations. The results show that the difference in the relative standard deviations of residues in composite samples obtained with random sampling and the theoretically expected ones are less than 1.2%. The results indicate that the above equation can be used to estimate the residue content of the composite samples of different sample sizes from the residues measured in primary samples (soil cores).

The averages of CV_{Rsoil} and $CV_{Rrootveg}$ values from the five primary soil datasets and from 14 datasets of the residues in carrot and potato are 88% and 99%, respectively. Farkas and co-workers (FARKAS, et al., 2015) estimated a $CV_{Rrootveg}$ of 1.03 for primary samples of root and tuber

vegetables based on 256 supervised trials. The $CV_{Rrootveg}$ values encompass the CV_{Rsoil} values indicating that the results obtained from different sources are in good agreement.

If a composite sample, drawn from the primary sample population with $CV_j=88\%$, consists of 10 and 25 primary samples, the CV_S decreases to about 28% and 18%, respectively. These values are in good agreement with the results of Ambrus (1996) experienced in fruit and vegetable samples: $n=10$ $CV_S=25-30\%$, $n=25$ $CV_S=16\%-20\%$, and also with the CV_S estimated by of Farkas and her co-workers (2014) in root and tuber vegetables grown on treated soil: $n=10$, $CV_S=20\%$. It can be concluded, that the estimated sampling uncertainty based on many thousand data in plant matrices is applicable in case of soil samples too. Considering all data, I have concluded, that a $CV_S=100\%$ would be appropriate to characterize the distribution of residues in soil, and it could be used for the estimation of uncertainty of sampling for various sample sizes. When more data on the distribution of pesticide residues in soil cores will be available, the estimated uncertainty of soil sampling can be further refined.

Taking into account all results it is recommended to take randomly 25 primary samples for one composite sample from one field, which is suitable to keep the sampling uncertainty around 20% and the corresponding amount of soil can still be processed in any routine laboratory. The results confirmed that the ISO-10381-1 standard is applicable also for taking soil samples for pesticide residue analysis.

5. Summary of new scientific results

The efficiency of sample homogenization methods for processing soil samples, reproducibility and efficiency of extraction (with solvents compatible with thermoionic and electron capture detectors: acetone, ethyl acetate, hexane) of incurred residues was tested using ^{14}C -labeled pesticide compounds. The optimized acetone/ethyl acetate method was validated with 3 soil samples and 10 pesticide compounds with different physical-chemical properties according to the relevant quality control procedures. The method performance parameters tested fulfilled the requirements of relevant guidance document. This method was used to determine the residue concentration in the 126-126 soil cores taken from 2 treated agricultural fields in order to estimate the within field distribution of measured residues and the sampling uncertainty.

The advantage of using ^{14}C -labelled compounds is that their residues can be measured directly from the raw extract by a liquid scintillation counter (LSC) with lower than 1% of relative uncertainty, which allows the investigation of each single step used for the determination of residues and evaluate their contribution separately to the combined uncertainty of the result.

1. Based on the analysis of 5 soil samples with different physical-chemical properties it was concluded, that the well-mixed status of the processed soil can be achieved by mixing with additional distilled water and in some cases with manual mixing among the generally available sample homogenization methods (manual mixing, milling, mixing with additional dry ice or distilled water). The average relative uncertainties of sample processing for 20-gram soil sample were <8% and <34%, respectively. In pesticide residue analysis, the expected reproducibility (CV) is $\leq 25\%$, which can only be fulfilled with the method adding water to the soil sample prior to the homogenization.
2. The efficiency of extraction ($CV_E=0.54\%$) was determined using 7 soil samples with different physical-chemical properties treated with ^{14}C -labeled atrazine. It was concluded (100.9% recovery, $CV_E=0.54\%$), that the extraction performed with solvents suitable for the matrix doesn't contribute to the 70-120% recovery values experienced during the sample analysis. The spread of the results may be caused by clean-up and evaporation steps after the extraction.

3. The extraction efficiency of the optimized method was determined by using 7 different types of soil samples treated with four ^{14}C -labeled pesticides with different physical-chemical properties and stored for 6 months. It was concluded, that taking into account the most frequently used extraction solvent which is compatible with TSD and ECD detectors, the two-step extraction method, using first acetone and then ethyl acetate, was the most appropriate to extract the main part of residues with different polarities from the different soil samples. The results are indicated, that the recovery studies carried out with adding standard solutions to the sample before extraction, do not give reliable information on the efficiency of extraction and the accuracy of the results, which should be determined during the method validation.
4. Distribution of pesticides residues were determined using the validated method in soil cores of 5 cm diameter down to 15 cm depth taken from two sunflower fields treated with pesticides according to normal agriculture practice. The sampling uncertainty was modeled drawing random composite samples of size 10 and 25 with replacement from the primary residue population, which was 32% and 20%, respectively. It was concluded, that the $CV_n = \frac{CV_1}{\sqrt{n}}$ equation is applicable for strongly skewed primary populations, and the residue content of composite samples of different sample sizes can be calculated from the residues measured in primary samples.
5. It was concluded, that the relative frequency distributions of residues measured in the primary soil samples and residues in vegetables grown in treated soils have similar pattern. Consequently, the estimated sampling uncertainty based on many thousand data in plant matrices may be used to complement the limited information of the distribution of residues in soil. Considering all data, I concluded, that a $CV_s=100\%$ would be appropriate to characterize the distribution of residues in soil, and it could be used for the estimation of uncertainty of sampling for various sample sizes. The estimated uncertainty should be refined as necessary when sufficient data on distribution of residues in soil would be available.

6. It is suggested to take 25 primary samples for one composite sample from one field in order to keep the sampling uncertainty around 20% and this sample size is still being processed in any routine laboratories. The results confirmed that the ISO-10381-1 standard is applicable also for taking soil samples for pesticide residue analysis.

6. Felhasznált irodalom/References

- AMBRUS, A., SOLYMOSNÉ, M.E., KORSÓS, I., 1996. Estimation of uncertainty of sample preparation for the analysis of pesticide residues. *J. Environ. Sci. and Health B.*, 31, 443-450.
- AMBRUS, Á., 2009. Estimation of sampling uncertainty for determination of pesticide residues in plant commodities. *J. Environ. Sci. and Health B.*, 44, 1-13.
- EUROPEAN COMMISSION, 2015. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Directorate-General for health and food safety, SANTE/11945/2015.
- FAO, 2016. FAOSTAT Pesticides (Use). [Online]
<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>
[Hozzáférés dátuma: 2016.12.03.]
- FARKAS, ZS., HORVÁTH, ZS., KERÉKES, 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 B.*, 49, 1-14.
- FARKAS, Z., HORVÁTH, Z., SZABÓ, I., AMBRUS, Á., 2015. Estimation of sampling uncertainty of pesticide residues based on supervised residue trial data. *J. Agric. Food. Chem.*, 63, 4409-4417.
- HORVÁTH, Z., AMBRUS, Á., MÉSZÁROS, L., BRAUN, S., 2013. Characterization of distribution of pesticide residues in crop units. *J. Environ. Sci. and Health B., Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 48, 615-625.
- ISO, 2002. ISO-10381-1: Soil quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes.
- ISO, 2003. ISO-10381-4: Soil quality - Sampling -Part 4: Guidance on the procedure for investigation of natural, near-natural and cultivated sites.
- INGAMELLS, C., SWITZER, P., 1973. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis. *Talanta* , 20, 547-568.
- LEHOTAY, S., COOK, J., 2015. Sampling and sample processing in pesticide residue analysis. *J. Agric. Food Chem*, 63(18), 4395-4404.
- 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: Ambrus, A., Fajgelj, A., (szerk.) *Principles of Method Validation*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 59-74.

- PROKISCH, J., HOVÁNSZKI, D., SZÉLES, É., KOVÁCS, B., GYŐRI, Z., 2007. Inhomogeneity of agricultural soils in Hungary. VI. Alps-Adria Scientific Workshop, Obervellach, Austria, 957-960.
- PROKISCH, J., SZÉLES, É., KOVÁCS, B., GYŐRI, Z., NÉMETH, T., WEST, L., HARPER, S., ADRIANO, D., 2009. Sampling strategies for testing and evaluation of soil contamination in riparian systems at the Tisza river basin in Hungary. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40(1-6), 391-406.
- VARGA, I., 2010. Az analitikai módszerek kiválasztása mikotoxinok kiválasztására. In: AMBRUS, Á., (szerk.) *Élelmiszerbiztonság megítélési módszerei*. Edison House Holding Zrt., 813-818.

6.1 Tudományos tevékenységének jegyzéke

6.1.1 Az értekezés témakörében megjelent vagy közlésre elfogadott impaktos publikációk jegyzéke

1. SUSZTER, G., AMBRUS, Á., SCHWEIKERT TURCU, M., KLAUS, P. M., 2006. Estimation of efficiency of processing soil samples for pesticide residues analysis. J. Environ. Sci. Health B., 41., 531-552.

DOI: 10.1080/03601230600701668

(Impakt faktor:0,604)

2. SUSZTER, G., AMBRUS, Á., 2017. Testing the efficiency of extraction of incurred residues from soil with optimized multi-residue method. J. Environ. Sci. Health B., 52(8). Online May 10 2017.

DOI: 10.1080/03601234.2017.1316162

(Impakt faktor:1,247)

3. SUSZTER, G., AMBRUS Á., 2017. Distribution of pesticide residues in soil and uncertainty of sampling. J. Environ. Sci. Health B., 52(8), Online May 10 2017.

DOI: 10.1080/03601234.2017.1316171

(Impakt faktor:1,247)

6.1.2 Az értekezés témakörében megjelent egyéb közlemények jegyzéke

1. KÖTELESNÉ SUSZTER G., A minta-előkészítés véletlen hibájának meghatározása. In Ambrus Á. (szerk.) Élelmiszer-biztonság megítélési módszerei. II. 703-716. Edison House Kiadó, 2010.ISBN: 978-963-88947-1-7
2. AMBRUS Á., FARKAS ZS., HORVÁTH ZS., KÖTELESNÉ SUSZTER G., 2014. Az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalma ellenőrzésének elvi alapjai és gyakorlati megvalósítása (Principles and practices of control of pesticide residues in food). Élelmiszervizsgálati Közlemények, 60(2), 114-142.

6.1.3 Egyéb közlemények jegyzéke

1. AMBRUS, Á.; NOONAN, G.; NÉMETH, A.; KÖTELESNÉ SUSZTER, G.; ANASTASSIADES, M.; HAMOW, K.Á.; SOLYMOSNÉ, E.M., 2017. Testing the accuracy of analytical standard solutions used for quantitative determination of pesticide residues. J. AOAC Int. 100(4) 1-4. Online March 3 2017.

DOI: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0018>

(Impakt faktor: 0,918)

2. AMBRUS Á., KAMIRÁN Á. H., KÖTELESNÉ SUSZTER G., NÉMETH A., SOLYMOSNÉ MAJZIK E., 2017. Az analitikai standard oldatok pontossága és a névleges koncentrációjuk bizonytalansága. Élelmiszervizsgálati Közlemények, 63(1), 1398-1421.

3. CULLERES, D., BLACK, R., BOESTEN, J., BOOBIS, A., HARDY, A., HART, A., KOEPP, H., LUTTIK, R., MACHERA, K., MARONI, M., MCGREGOR, D., MEYER, O., MORETTO, A., PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E., PETZINGER, E., SAVOLAINEN, K., SCHAEFFER, A., STENSTRÖM, J., STEURBAUT, W., TSIPI-STEFANITSI, D., VLEMINCKX, C., AMBRUS, A., CRAIG, P., SUSZTER, G., WALTERS, E., 2005. Opinion of the scientific panel on plant health, plant protection products and their residues on a request from Commission related to the appropriate variability factor(s) to be used for acute dietary exposure assessment of pesticide residues in fruit and vegetables. The EFSA Journal, 177, 1-61.

DOI:10.2903/j.efsa.2005.177

4. DINYA Z., SUSZTER G., KISS A., PAPP G., BAK I., 2002. Környezetszennyező szerves vegyületek analitikája (egyetemi jegyzet), Kossuth Egyetemi Kiadó, 2002

5. FARKAS, ZS., SLATE, A., WHITAKER, T.B., KÖTELESNÉ SUSZTER, G., AMBRUS, Á., 2015. Use of combined uncertainty of pesticide residue results for testing compliance with MRLs. J. Agric. Food Chem., 63(18), 4418-4428.

DOI: 10.1021/jf505512h

(Impakt faktor:2,857)

6. JUVANCZ Z., GARAI E., SZABÓ L., BODA-KENDROVICS R., KÖTELES-SUSZTER G., 2015. Determination of recent concentration of DDT and its metabolites in breast milk in the teaching of behaviors of persistence organic compounds. *Acta Polytechnica Hungarica*, 12 (8), 231-244.
7. SUSZTER G., KADENCZKI L., DARAGÓNÉ SZÚCS E., 2001. Tritoszulfuron gázkromatográfiás - tömegspektrometriás meghatározása. In 6. Tiszántúli Növényvédelmi Fórum, Előadások – Proceedings, Szerk. Kövics Gy. J., 368-374, Debrecen.
8. SZIGETI T.J., SUSZTER G., LÁSZLÓ J., 2014. A glifozát maradványainak jelenléte környezetünkben, és analitikai meghatározásának lehetőségei (The presence of glyphosate residues in our environment and possibilities for their analytical determination). *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 60(3), 234-255
9. SZIGETI T.J., SUSZTER G., LÁSZLÓ J., PALOTAI Z.: A glyphosate maradványainak megjelenése a környezetben – a gyomirtó szer maradványainak analitikai vizsgálata. In III. Ökotoxikológiai Konferencia előadás és poszter kötete, Szerk. Darvas B., Budapest, 2013

ISBN:978-963-89452-2-8



Nyilvántartási szám: DEENK/150/2017.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Kőtelesné Suszter Gabriella
Neptun kód: EMSUZQ
Doktori Iskola: Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10059931

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

- 1. Kőtelesné Suszter, G., Ambrus, Á.:** Distribution of pesticide residues in soil and uncertainty of sampling.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes. [Epub ahead of print], 1-7, 2017. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1316171>
IF: 1.247 (2015)
- 2. Kőtelesné Suszter, G., Ambrus, Á.:** Testing the efficiency of extraction of incurred residues from soil with optimized multi-residue method.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes. [Epub ahead of print], 1-10, 2017. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1316162>
IF: 1.247 (2015)
- 3. Kőtelesné Suszter, G., Ambrus, Á., Turcu, M. S., Klaus, P. M.:** Estimation of Efficiency of Processing Soil Samples for Pesticide Residues Analysis.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes. 41 (5), 531-552, 2006. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601230600701668>
IF: 0.604





További közlemények

Magyar nyelvű könyvek (1)

4. Dinya, Z., **Kötelesné Suszter, G.**, Kiss-Szikszai, A., Papp, G., Bak, I.: Környezetszennyező szerves vegyületek analitikája: alapelvek és gyakorlati tudnivalók. Kossuth Egyetemi K., Debrecen, 184, 84 p., 2002.

Magyar nyelvű könyvrészletek (1)

5. **Kötelesné Suszter, G.**: A mintaelőkészítés véletlen hibájának meghatározása.
In: Élelmiszer-biztonság megítélési módszerei. Szerk.: Ambrus Árpád, Edison House, Budapest, 703-716, 2010. ISBN: 9789638894717

Magyar nyelvű közlemények hazai folyóiratban (3)

6. Ambrus, Á., Kamirán, Á. H., **Kötelesné Suszter, G.**, Németh, A., Solymosné Majzik, E.: Az analitikai standard oldatok pontossága és a névleges koncentrációjuk bizonytalansága = Accuracy of analytical standard solutions and the uncertainty in their nominal concentrations. *Élelmvizsg. Közl.* 63 (1), 1398-1421, 2017. ISSN: 0422-9576.
7. Szigeti, T. J., **Kötelesné Suszter, G.**, László, J.: A glifozát maradáknak jelenléte környezetünkben, és analitikai meghatározásának lehetőségei = The presence of glyphosate residues in our environment and possibilities for their analytical determination. *Élelmvizsg. Közl.* 60 (3), 234-255, 2014. ISSN: 0422-9576.
8. Ambrus, Á., Farkas, Z., Horváth, Z., **Kötelesné Suszter, G.**: Az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalma ellenőrzésének elvi alapjai és gyakorlati megvalósítása = Principles and practices of control of pesticide residues in food. *Élelmvizsg. Közl.* 60 (2), 114-142, 2014. ISSN: 0422-9576.

Idegen nyelvű közlemények hazai folyóiratban (1)

9. Juvancz, Z., Garai, E., Szabó, L., Boda-Kendrovcis, R., **Kötelesné Suszter, G.**: Determination of Recent Concentration of DDT and its Metabolites in Breast Milk in the Teaching of Behaviors of Persistence Organic Compounds. *Acta Polytech. Hung.* 12 (8), 231-244, 2015. ISSN: 1785-8860.
IF: 0.544





Idegen nyelvű közlemények külföldi folyóiratban (3)

10. Ambrus, Á., Noonan, G., Németh, A., **Kötelesné Suszter, G.**, Anastassiades, M., Hamow, K. Á., Solymosné Majzik, E.: Testing the Accuracy of Analytical Standard Solutions Used for Quantitative Determination of Pesticide Residues.
J. AOAC Int. 100 (4), 1-4, 2017. ISSN: 1060-3271.
IF: 0.918 (2015)
11. Farkas, Z., Slate, A., Whitaker, T. B., **Kötelesné Suszter, G.**, Ambrus, Á.: Use of Combined Uncertainty of Pesticide Residue Results for Testing Compliance with Maximum Residue Limits (MRLs).
J. Agric. Food Chem. 63 (18), 4418-4428, 2015. ISSN: 0021-8561.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf505512h>
IF: 2.857
12. Culleres, D. B., **European Food Safety Authority**, közrem. **Kötelesné Suszter, G.**: Opinion of the PPR Panel related to the appropriate variability factor(s) to be used for acute dietary exposure assessment of pesticide residues in fruit and vegetables.
EFSA Journal. 177 (3), 1-61, 2005. ISSN: 1831-4732.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2903/j.efsaj.2005.177>

Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)

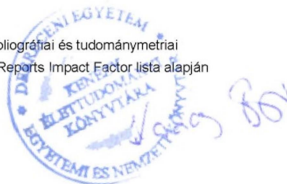
13. **Kötelesné Suszter, G.**, Kadenczki, L., Daragóné Szűcs, E.: Tritoszulfuron gázkromatográfiás-tömegspektrometriás meghatározása.
In: 6. Tiszántúli Növényvédelmi Fórum : Előadások: A növényvédelem időszerű kérdései az új évezred kezdetén. Szerk.: Kovács György, DE ATC MTK, Debrecen, 368-374, 2001.

A közlő folyóiratok összesített impact faktora: 7,417

A közlő folyóiratok összesített impact faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 3,098

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománytermi ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2017.05.23.





Registry number: DEENK/150/2017.PL
Subject: PhD Publikációs Lista

Candidate: Gabriella Kótelesné Suszter
Neptun ID: EMSUZQ
Doctoral School: Pál Juhász-Nagy Doctoral School of Biology and Environmental Sciences
MTMT ID: 10059931

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (3)

- Kótelesné Suszter, G.,** Ambrus, Á.: Distribution of pesticide residues in soil and uncertainty of sampling.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes. [Epub ahead of print], 1-7, 2017. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1316171>
IF: 1.247 (2015)
- Kótelesné Suszter, G.,** Ambrus, Á.: Testing the efficiency of extraction of incurred residues from soil with optimized multi-residue method.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes. [Epub ahead of print], 1-10, 2017. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1316162>
IF: 1.247 (2015)
- Kótelesné Suszter, G.,** Ambrus, Á., Turcu, M. S., Klaus, P. M.: Estimation of Efficiency of Processing Soil Samples for Pesticide Residues Analysis.
J. Environ. Sci. Health Part B-Pestic. Contam. Agric. Wastes 41 (5), 531-552, 2006. ISSN: 0360-1234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/03601230600701668>
IF: 0.604





List of other publications

Hungarian books (1)

4. Dinya, Z., **Kötelesné Suszter, G.**, Kiss-Szikszai, A., Papp, G., Bak, I.: Környezetszennyező szerves vegyületek analitikája: alapelvek és gyakorlati tudnivalók. Kossuth Egyetemi K., Debrecen, 184, 84 p., 2002.

Hungarian book chapters (1)

5. **Kötelesné Suszter, G.**: A mintaelőkészítés véletlen hibájának meghatározása.
In: Élelmiszer-biztonság megítélési módszerei. Szerk.: Ambrus Árpád, Edison House, Budapest, 703-716, 2010. ISBN: 9789638894717

Hungarian scientific articles in Hungarian journals (3)

6. Ambrus, Á., Kamirán, Á. H., **Kötelesné Suszter, G.**, Németh, A., Solymosné Majzik, E.: Az analitikai standard oldatok pontossága és a névleges koncentrációjuk bizonytalansága = Accuracy of analytical standard solutions and the uncertainty in their nominal concentrations. *Élelmvizsg. Közl.* 63 (1), 1398-1421, 2017. ISSN: 0422-9576.
7. Szigeti, T. J., **Kötelesné Suszter, G.**, László, J.: A glifozát maradáinak jelenléte környezetünkben, és analitikai meghatározásának lehetőségei = The presence of glyphosate residues in our environment and possibilities for their analytical determination. *Élelmvizsg. Közl.* 60 (3), 234-255, 2014. ISSN: 0422-9576.
8. Ambrus, Á., Farkas, Z., Horváth, Z., **Kötelesné Suszter, G.**: Az élelmiszerek növényvédőszer-maradék tartalma ellenőrzésének elvi alapjai és gyakorlati megvalósítása = Principles and practices of control of pesticide residues in food. *Élelmvizsg. Közl.* 60 (2), 114-142, 2014. ISSN: 0422-9576.

Foreign language scientific articles in Hungarian journals (1)

9. Juvancz, Z., Garaj, E., Szabó, L., Boda-Kendrovics, R., **Kötelesné Suszter, G.**: Determination of Recent Concentration of DDT and its Metabolites in Breast Milk in the Teaching of Behaviors of Persistence Organic Compounds. *Acta Polytech. Hung.* 12 (8), 231-244, 2015. ISSN: 1785-8860.
IF: 0.544





Foreign language scientific articles in international journals (3)

10. Ambrus, Á., Noonan, G., Németh, A., **Kötelesné Suszter, G.**, Anastassiades, M., Hamow, K. Á., Solymosné Majzik, E.: Testing the Accuracy of Analytical Standard Solutions Used for Quantitative Determination of Pesticide Residues.
J. AOAC Int. 100 (4), 1-4, 2017. ISSN: 1060-3271.
IF: 0.918 (2015)
11. Farkas, Z., Slate, A., Whitaker, T. B., **Kötelesné Suszter, G.**, Ambrus, Á.: Use of Combined Uncertainty of Pesticide Residue Results for Testing Compliance with Maximum Residue Limits (MRLs).
J. Agric. Food Chem. 63 (18), 4418-4428, 2015. ISSN: 0021-8561.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf505512h>
IF: 2.857
12. Culleres, D. B., **European Food Safety Authority**, közrem. **Kötelesné Suszter, G.**: Opinion of the PPR Panel related to the appropriate variability factor(s) to be used for acute dietary exposure assessment of pesticide residues in fruit and vegetables.
EFSA Journal. 177 (3), 1-61, 2005. ISSN: 1831-4732.
DOI: <http://dx.doi.org/10.2903/j.efsa.2005.177>

Hungarian conference proceedings (1)

13. **Kötelesné Suszter, G.**, Kadenczki, L., Daragóné Szűcs, E.: Tritoszulfuron gázkromatográfiás-tömegspektrometriás meghatározása.
In: 6. Tiszántúli Növényvédelmi Fórum : Előadások: A növényvédelem időszéri kérdései az új évezred kezdetén. Szerk.: Kovács György, DE ATC MTK, Debrecen, 368-374, 2001.

Total IF of journals (all publications): 7,417

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 3,098

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of Web of Science, Scopus and Journal Citation Report (Impact Factor) databases.

23 May, 2017

