



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

**Budapest Műszaki és
Gazdaságtudományi**

Egyetem

Építőmérnöki Kar

Vízi Közmű és

Környezetmérnöki Tanszék

Környezetmérnök MSc képzés

TDK DOLGOZAT

FELSZÍNI VIZEK MINŐSÍTÉSÉNEK GYAKORLATI MÓDSZERE KIS KONCENTRÁCIÓJÚ SZENNYEZŐ ANYAGOK ESETÉN

Készítette:

Dudás Katalin Mária

Konzulensek:

Dr. Clement Adrienne (BME VKKT)

Dr. Tóth György (NeKI)

2013 ősz

TARTALOMJEGYZÉK

1. FEJEZET	BEVEZETÉS	1
2. FEJEZET	CÉLKITŰZÉS	3
3. FEJEZET	AZ IRODALOM KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE	4
3.1.	A felszíni vizek védelme	4
3.1.1.	A felszíni vizek osztályozása	5
3.1.2.	A felszíni vizek kémiai állapotának minősítése	6
3.1.3.	A minősítés megbízhatóságának számításához használt hagyományos módszertan	8
3.2.	A felszíni vizek minősítésével kapcsolatos problémák bemutatása	9
3.2.1.	Az analitikai mérések változó meghatározási határainak következményei, és az adatok szórásának értelmezésével kapcsolatos anomáliák	14
3.2.2.	A komponenscsoportok hiányos adatainak kezelhetősége, és a vízminőségi paraméterektől függő határértékek	19
3.2.3.	A koncentrációkon és az átlagokon alapuló trendelemzés	21
3.2.4.	A terhelésbecslések pontatlansága	22
3.2.5.	Az előírásnál kevesebb mérési adat	22
3.2.6.	Az egyenlőtlen mérési gyakoriság	23
4. FEJEZET	ANYAG ÉS MÓDSZER	24
4.1.	A rendelkezésemre álló adatok	24
4.2.	Fejlesztői környezet	26
5. FEJEZET	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	29
5.1.	Az analitikai mérések meghatározási határ alatti eredményének helyettesítése diszkrét értékkel	29
5.1.1.	Elméleti megfontolás	29
5.1.2.	Gyakorlati megoldás és a helyettesítési tényező	32
5.1.3.	A helyettesítési tényező bemutatása egy valós adatsoron	39
5.2.	Mozgóátlag számítás	42
5.2.1.	Trendvizsgálat mozgóátlaggal	45
5.2.2.	Az adatbevitelből származó anomáliák kezelése átlagszámításkor	47
5.2.3.	A mozgóátlag számításának speciális esetei	48
5.3.	A minősítés megbízhatósága	50
6. FEJEZET	KÖVETKEZTETÉSEK	53
RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK, FOGALOMMAGYARÁZAT		56
IRODALOMJEGYZÉK		57

1. FEJEZET | BEVEZETÉS

Az elmúlt évszázadban egyre több mesterségesen előállított vegyi anyag jelent meg a piacon, például a műtrágyák, a gyom- és rovarirtók, a gyógyszerek vagy a műanyagok. Ezek a mezőgazdasági termelés növekedését, egyes iparágak és a kereskedelem látványos fejlődését segítették. A termelések bővülésével párhuzamosan azonban a kemikáliák drasztikus, sokszor visszafordíthatatlan változásokat eredményeztek a környezetünkben. A mezőgazdasági és az ipari szennyezések beszivárognak a talajba és eljuthatnak a felszíni vizekbe is. Számos folyónkat ért már környezeti katasztrófa, így megtanultuk, hogy a vizeink minőségét szigorú szabályozásokkal meg kell védenünk.

Az Európai Unió 2000-ben megfogalmazta új víz- és vízi környezetgazdálkodási politikáját, amiben világviszonylatban is egyedülálló célt tűztek ki. Elhatározták, hogy 2015-ig jó állapotba hoznak minden felszíni és felszín alatti vizet az Európai Unió egész területén. A cél elérését a világ legambiciózusabb jogszabályával – az EU Víz Keretirányelvével (röviden [VKI, 2000/60/EK](#)) – tették kötelezővé. A VKI – az EU csatlakozásunk óta – Magyarországon is komoly, a vízminőség javítását célzó intézkedéssorozatot eredményezett.

A folyamatos kutatások, a vízminőségi állapotfelmérések és a változások elemzése újabb és újabb (általában szigorodó) szabályozásokat kíván meg, ezek a szabályok mind beépülnek a VKI keretrendszerébe, és a továbbiakban a VKI szerves részeként közösségi szinten érvényesek minden tagállamra. A VKI céljainak eléréséhez többek között a veszélyes kémiai anyagok mennyiségét is mérnünk kell a folyókban, tavakban. Ezek a veszélyességük okán már igen kis koncentrációban is súlyos károkat tudnak okozni az élővilágban, ezért jelenlétüket nagyon alacsony határérték alá kell csökkentenünk.¹

Az Európai Unió részletes toxikológiai vizsgálatokra és elemzésekre alapozva 2008 decemberében elfogadta a veszélyes anyagokra vonatkozó határértékeket ([2008/105/EK](#) irányelv egyben a VKI X. melléklete). Ezek a határértékek sokszor olyan szigorúak, hogy a komponensek megbízható mérése a vízminőséget vizsgáló laboratóriumoknak Európa szerte problémát jelent.

¹ A [2008/105/EK](#) irányelv megfogalmazásában: „A felszíni víz kémiai anyagokkal történő szennyezése veszélyt jelent a vízi környezetre a vízi szervezetekre gyakorolt akut és krónikus mérgező hatásokkal, az ökoszisztémában való felhalmozódással, az élőhelyek számának csökkenésével és a biológiai sokféleség gyengülésével, valamint veszélyezteti az emberi egészséget is. A szennyezést kiváltó okokat és a kibocsátásokat elsősorban a forrásnál kell azonosítani illetve kezelni, a gazdasági és környezetvédelmi szempontból leghatékonyabb módon.”

A minták megbízható analitikai méréséhez sokszor nem áll rendelkezésre a megfelelő műszerpark, az EU ezért tett is engedményeket a szigorú elvárásokhoz képest. Idézet az [2009/90/EK](#) irányelvből: „ha nem áll rendelkezésre az (1) bekezdésben meghatározott minimális teljesítmény kritériumokat teljesítő elemzési módszer, a tagállamok gondoskodnak arról, hogy a megfigyelést az elérhető legjobb, de nem aránytalanul költséges módszerekkel végezzék”.

Az elérhető legjobb módszer azonban folyamatosan változik, igazodik az aktuális körülményekhez. Változik laboratóriumonként, komponensenként, mintavételi helyenként, akár évközből többször is. Ezek a változások összehasonlíthatatlanná teszik az eredményeket. Sem a mintavételi pontokat egymással összevetni – térbeli változást vizsgálni –, sem az adott ponton mért időbeli változást nem tudjuk értékelhetően kimutatni. A szigorú előírások – az évi 12 mintavétel, vagy az analitikai módszer legkisebb mérhető mennyisége – statisztikai eredményeken alapulnak. Az ily módon meghatározott szigorú előírások betartása mellett mondhatjuk, hogy megfelelő megbízhatósággal történt az elemzés. Ha ezek az előírt teljesítmény kritériumok² nem teljesülnek, akkor romlik az elemzések eredményének megbízhatósága. Ha tudnánk számszerűsíteni a „megbízhatóságot”, akkor össze tudnánk hasonlítani az eredményeket.

Eddig nem volt égető szükség arra, hogy számszerűsített összehasonlításokat végezzünk, amikor a szigorú előírások nem teljesültek, mert a tapasztalt szakemberek egy-egy adatsort vizsgálva egyedi döntéseket könnyedén meg tudtak hozni. Az elmúlt néhány évben azonban jelentősen megnőtt a kis koncentrációjú szennyező anyagok méréseinek száma és szükségessé vált egy automatikus elemző program kifejlesztése. Ez már megköveteli a megbízhatóság számszerűsített formában történő kimutatását. Az előző Vízyűjtő-gazdálkodási terv (továbbiakban: [VGT, 2009](#)) készítésének időszakában 66 ponton vett, összesen mintegy 18 ezer adatot elemeztek. A 2009-2014 közötti időszakra (a következő VGT készítésekor) már több mint 400 ezer adat alapján kell a felszíni vizek kémiai minősítését elvégezni.

² Teljesítmény kritérium: azok a mérési minimum követelmények, amelyeket a be kell tartani ahhoz, hogy a mérés kiértékelése megfelelő minőségű információt szolgáltatson.

2. FEJEZET | CÉLKITŰZÉS

A kis koncentrációjú szennyező anyagok analitikai mérése a legtöbb európai laboratóriumnak gondot okoz. A mérések kiértékelése sok esetben azért problémás, mert a laboratóriumok nem tudnak megfelelni a teljesítmény kritériumoknak. Céлом az elvégzett mérések eredményének illetve az ezeket elemző kiértékelések megbízhatóságának olyan számszerűsítése, amelynek segítségével precízebb, a valóságot jobban közelítő eredményekhez juthatunk. Továbbá célom, hogy legyen lehetőségünk olyan szoftverbe építhető számítási algoritmusok kidolgozására, amellyel a felszíni vizek minősítési folyamata jelentősen felgyorsítható. A pontosabb és gyorsabb értékelés pontosabb és gyorsabb döntéseket, intézkedéseket tesz lehetővé, ezáltal jobban szolgálhatjuk az vizeink élővilágnak védelmét.

Céljaim eléréséhez meg kell vizsgálnom azokat a – főként kis koncentrációjú anyagokra jellemző – specifikus gyakorlati problémákat, amelyek a minősítés megbízhatóságára gyakorolnak hatást. Ezek közül elsődlegesen az alábbiakat vettem számba:

- az analitikai mérések változó meghatározási határainak³ következményei,
- az adatok szórásának értelmezésével kapcsolatos anomáliák,
- a komponenscsoportok hiányos adatainak kezelhetősége,
- a vízminőségi paraméterektől függő határértékek kezelése,
- a koncentrációkon és az átlagokon alapuló trendelemzés,
- a terhelésbecslések pontatlansága,
- az előírásnál kevesebb mérési adat kérdése,
- és az egyenlőtlen mérési gyakoriság kezelése.

A fenti problémák tanulmányozásakor, a megoldási javaslatok elkészítésekor középpontba a gyakorlati megvalósíthatóságot helyeztem. Azaz azt tartottam mindvégig a szemem előtt, hogy az elemzési feladatokhoz javaslataim ténylegesen felhasználhatóak legyenek. Az egységes problémakezelés és hatékonyabb elemzés érdekében mindez a következő célkitűzéseket hordozza magában:

- A megoldások
 - legyenek alkalmazhatóak nagy mennyiségű adat kiértékeléséhez és hosszú idősorok vizsgálatához,
 - továbbá integrálhatóak legyenek egy automatizált elemző szoftverbe, azaz algoritmizálhatóak legyenek.
- A vizsgálatot végző személyétől a lehető legkevesebb egyedi döntést igényelje az elemzési folyamat.

³ Meghatározási határ (Quantitation Limit, LOQ): az a legkisebb koncentráció (vagy mennyiség), amely még elfogadható megbízhatósággal meghatározható.

- Az javasolt elemzési módszer eredményével szemben támasztott elvárás, hogy a teljesítmény kritériumok teljesülésekor ugyanazon eredményre vezessenek, mint a jelenleg használt elemzési módszerek.
- Lehetőség szerint a megoldás legyen alkalmas
 - az évközi változások automatikus adatelemzésére
 - és a vízminőségi trend vizsgálatára.

Összefoglalva a dolgozatom célja a kis koncentrációjú szennyező anyagok analitikai méréseinek kiértékelésére vonatkozó speciális követelmények leírása és a minősítés végrehajtását segítő módszertani javaslatok kidolgozása abból a célból, hogy a vízminőségi elemzések precízebbek, hatékonyabbak és az eredményeik összehasonlíthatóak legyenek.

A dolgozatban feltárt problémák illetve ezek megoldása érdekében tett következtetésem, megoldási javaslataim nem csak a vízminőség elemzésekhez használhatóak fel, hanem más feladatokhoz is. Általánosságban olyan esetekben lehet hasznos, amikor egy meghatározási határ alatti mérési eredményt szeretnénk hasonlítani annak maximálisan megengedhető mértékéhez (határértékéhez) úgy, hogy az elfogadható megbízhatóságú hasonlítást biztosító mérés technikai (analitikai) módszer nem áll rendelkezésünkre.

3. FEJEZET

AZ IRODALOM KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE

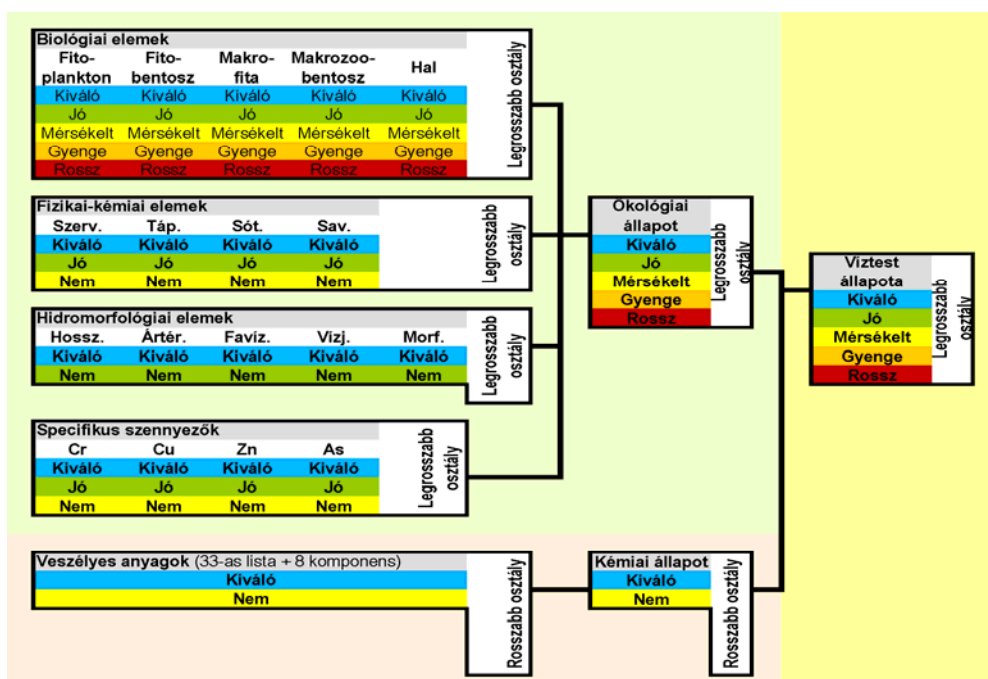
3.1. A FELSZÍNI VIZEK VÉDELME

A Víz keretirányelv (továbbiakban: VKI, 2000/60/EK) célja, hogy keretet adjon a felszíni vizek és a felszín alatti vizek védelmének. A VKI legfontosabb tézise a vízi ökoszisztéma épségének megőrzése. A VKI céljai a vízi környezet fokozott védelmére és javítására irányulnak, oly módon, hogy az közelítse meg a természetes, azaz antropogén hatásoktól mentes állapotát. Ez a minősítéskor a gyakorlatban a **vízfolyás**, illetve a **tó természetes** – emberi tevékenységtől mentes – **állapotához képesti eltérés vizsgálatát jelenti**. Az eredeti természetes állapotot sokszor nem ismerjük, ezért olyan hasonló típusú vízfolyásokhoz viszonyítunk, amelyekről feltételezzük, hogy az emberi tevékenység nyomait nem, vagy csak alig hordozzák magukban.

A VKI célja többek között célzott intézkedések révén a **veszélyes anyagok** bevezetésének, kibocsátásának és veszteségeinek **fokozatos csökkentése**, továbbá a **különösen veszélyes anyagok** bevezetések, kibocsátásának és veszteségeinek **megszüntetése** vagy **fokozatos kivonása**.

3.1.1. A FELSZÍNI VIZEK OSZTÁLYOZÁSA

A VKI egy öt osztályos minősítő rendszert vezetett be a felszíni vizek állapotának meghatározásához (3.1. ábra). A vizeinket kiváló, jó, mérsékelt, gyenge és rossz kategóriákba sorolhatjuk be. A víztestek minősítésnek (víztest állapota) két pillére van: az ökológiai és a kémiai állapot. Az ökológiai állapoton belül a legfontosabb a biológiai állapot, amely a kitüntetett szereppel bír, ugyanis az osztályozás legfontosabb célja élővilág egészségének megőrzése, javítása.



3.1. ábra VKI szerinti a felszíni vizek állapotértékelő rendszere

Az ábrán a „Nem” felirat azt jelenti, hogy nem felelt meg a jó, ill. a kiváló állapot kritériumainak.

A VKI a VIII. mellékletében felsorolja a főbb szennyező anyagokat, amelyek túl magas vagy éppen túl alacsony koncentrációja veszélyeztetheti az ökoszisztémát, ezek részben a fizikai-kémiai elemek, részben a specifikus szennyezők, illetve részben a veszélyes anyagok csoportjába sorolhatóak. Ebben a listában szerepelnek olyan komponensek is, amelyek természetes körülmények között is megtalálhatóak a vizeinkben. A szennyező anyag – VKI definíció szerint – olyan komponens, amely szennyeződést okozhat, azaz van az a koncentráció, ami már veszélyezteti a vizeink jó állapotát. Ezek az anyagok eltérő tulajdonságúak, eltérő forrásból származnak, így a felszíni vizeink minősítésekor is eltérő módon vesszük figyelembe a határérték túllépésüket. A szennyező anyagok – a veszélyes anyagokat kivéve – ugyanis mint „támogató komponensek” jelennek meg, előrejelzik, hogy valószínűsíthetően később probléma lesz a biológiai paraméterekkel is. Ennélfogva a szennyező anyagok határértékeinek egyfajta veszélyszintet kell jeleznie, ami időben felhívja a figyelmet a felszíni víz romló tendenciájára, a vízi ökoszisztéma sérülésének kockázatára.

A szennyező anyagok besorolása a három állapotértékelési csoportba:

- **Általános fizikai- kémiai paraméterek** (KOI, BOI, pH, N-formák, P-formák, stb.), ezek az **ökológiai minősítés** részei.
- Az ökológiai minősítés másik csoportja a **vízgyűjtő specifikus szennyezők**. Erre a csoportra – szemben a másik két csoporttal – nem vonatkozik EU által előírt határértékrendszer, a komponensek kiválasztása és a határértékrendszer felállítása – a VKI elvei alapján – a tagországok feladata.
- A szennyező anyagok harmadik csoportja gyűjtő nevükön veszélyes anyagok, vagy úgynevezett elsőbbségi listás anyagok (**VKI, 2000/60/EK X. melléklete**), amelybe a **33 elsőbbségi komponensen** kívül **8 db veszélyes anyag** is beletartozik. Ezeket a vegyületeket a **kémiai állapot minősítésekor** vizsgáljuk.⁴

Az elsőbbségi listás anyagok esetében a komponensek – pl. karcinogén, mutagén hatása miatt – határérték túllépése egyértelműen lerontja a minősítést, és kockázatos vízfolyás révén többnyire intézkedéseket kell tenni a szennyeződés forrásának megszüntetésére. Természetesen ezzel szintén védjük az vízi ökoszisztémát, de sokkal összetettebb toxikológiai vizsgálatok eredményeképpen alakulnak ki a határértékek, mint a nem elsőbbségi listás szennyezőanyagok esetén. Például a határértékekkel védjük az embert is, aki a vízfolyásban kifogott halat fogyasztja el, vagy a vízfolyás vizét locsolásra használja.

A dolgozatom címében szereplő „kis koncentrációjú szennyező anyag” kifejezés leginkább a specifikus szennyezők és a veszélyes anyagok csoportjára igaz, ezért a dolgozatomban szereplő példák e csoportok tagjaiból kerültek kiválasztásra. A specifikus szennyezők több osztályos határérték rendszerére nem térek ki a dolgozatomban. Ezt a határértékrendszert a Diplomamunkámban vizsgálom. Így a TDK többnyire az elsőbbségi listás anyagok (33+8 komponens) elemzésével foglalkozik.

3.1.2. A FELSZÍNI VIZEK KÉMIAI ÁLLAPOTÁNAK MINŐSÍTÉSE

A kémiai és az ökológiai állapot közül a rosszabb határozza meg a víztest minősítését, egyenrangú félként viszonyulnak egymáshoz (lásd 3.1. ábra). Ha a kémiai állapot nem éri el a kiváló minősítést, akkor intézkedés meghozatalára van szükség. Mint már említettem, a víztestek minősítésének legfőbb szempontja a folyó, a tó biológiai rendszereinek „egészsége”. Az elsőbbségi listás anyagok (a kémiai állapot elemei) akut és/vagy krónikus hatást gyakorolhatnak az élőszervezetekre, így a jelenlétük a felszíni vizeinkben rövid és/vagy hosszútávon is magas kockázatot jelent.

⁴ A dolgozatom készítésének végén készült el a lista felülvizsgálata, idő szűkében nem volt lehetőségem az új komponenseknek utánajárni, így azok esetleges egyedi problémáival most nem foglalkozom.

A környezetminőségi határértékeket⁵ (továbbiakban: EQS) pontosan a fenti gondolatból kiindulva állapították meg. Megvizsgálták, hogy mekkora az a koncentráció, ami még nem gyakorol hatást a biológiai rendszerekre. Ehhez ökotoxikológiai vizsgálatok irodalmi áttekintésére volt szükség. Mivel e vizsgálatok nem feltétlen reprezentatívak a vízfolyás teljes biológiai rendszerére nézve, ezért biztonsági faktorok figyelembevételével jutottak el a vízben, biótában vagy üledékben megengedhető legnagyobb értékhez. Meghatároztak (az [EQS dossier, 2005-2012](#), 33 dokumentumában) **legnagyobb átlagos értéket (AA-EQS⁶) a krónikus hatások elleni védelemre és legnagyobb pillanatnyi értéket (MAC-EQS⁷) az akut hatások elleni védelemre.**

A [2008/105/EK](#) irányelv (magyar jogharmonizáció révén a [10/2010 VM](#) rendelet) szerint egy víztest akkor minősül megfelelő (kiváló) kémiai állapotúnak, ha

- évi 12 mérési eredmény egyike se haladja meg a maximálisan megengedhető legnagyobb koncentrációt, a MAC-EQS értékét, és
- évi 12 mérés számtani középértéke nem haladja meg az átlagos koncentrációra vonatkozó AA-EQS értéket.⁸

A fenti feltételek mellett bizonyos – az analitikai mérésekre vonatkozó – teljesítmény kritériumoknak is teljesülnie kell. Ha e kritériumoknak nem felel meg valamely laboratórium, akkor az általa vizsgált víztest – „szigorú” előírások szerint – ismeretlen kémiai állapotúnak minősül. A „szigorú” előírásoknak azonban egyetlen laboratórium sem felel meg egész Európában, mert vannak olyan komponensek, amelyeket egyetlen laboratórium sem tud megfelelően kis meghatározási határral megmérni Ilyen, például a brómozott difeniléter, amely mérésére Európa szerte hiányzik a meghatározáshoz szükséges analitikai módszertan.

Felismerve ezt a problémát a kényszerhelyzetbe került EU engedményeket tesz a szigorú előírások alól, ugyanakkor ezek az enyhítések rontják az elemzés megbízhatóságát. A következő, a 3.2. szakaszban az elemzés módszertanának gyakorlati problémáit tárom fel. Előbb azonban röviden bemutatom a jelenleg használatos, „hagyományos” minősítés megbízhatóságának számítási elvét.

⁵ A környezetminőségi határérték (Environmental Quality Standard) egy bizonyos anyag vagy az anyagok egy csoportjának koncentrációja a vízben, az üledékben vagy a biótában, amelyet az emberi egészség és a környezet védelme érdekében nem szabad meghaladni.

⁶ AA: éves átlagérték (annual average); AA-EQS: éves átlagértékre vonatkozó környezet-minőségi előírás

⁷ MAC: maximálisan megengedhető koncentráció (maximum allowable concentration); MAC-EQS: maximálisan megengedhető koncentrációra vonatkozó környezetminőségi előírás

⁸ Ha 12-nél több mérési eredmény áll rendelkezésre, akkor tetszőleges eredmények elhagyhatóak, de legalább 12 mérést figyelembe kell venni az értékeléskor.

3.1.3. A MINŐSÍTÉS MEGBÍZHATÓSÁGÁNAK SZÁMÍTÁSÁHOZ HASZNÁLT HAGYOMÁNYOS MÓDSZERTAN

A minősítés megbízhatósága több paramétertől függ, az adatok szórásától, a mintavétel, a mintaelőkészítés és az analitikai mérés hibájától, a mintavételi gyakoriságtól és a figyelembe vett vizsgálati időtartam hosszától. Ezek mind hatással vannak a minősítés pontosságára, azaz hogy a minősítés eredménye milyen mértékben tükrözi a vízben jelenlévő szennyező anyag valós mennyiségét, a milyen mértékben tükrözi a valós kockázatot.

Egy egyéves adatsor vizsgálatokor meghatározásra kerül:

- az adott évben a mérések száma, a mintaszám (n);
- az adott évi átlagos koncentráció ($\bar{x}$);
- és az adatsor tapasztalati korrigált szórása (s_x).

Ha a minősítés az átlagértékre vonatkozik, a középérték meghatározásának hibáját az alábbiak szerint számítjuk:

$$|t \cdot s_{\bar{x}}|, \quad (3.1.)$$

ahol t : az adott konfidencia intervallumhoz és az n mintaszámhoz tartozó Student faktor, és $s_{\bar{x}}$: a középérték szórása, ami az egyes mérések szórásából határozható meg:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}. \quad (3.2.)$$

Innen kiszámítható az **átlag relatív hibájának egyik eleme** (α):

$$\alpha = \frac{|t \cdot s_{\bar{x}}|}{\bar{x}}. \quad (3.3.)$$

β az **átlag relatív hibájának másik eleme**, amelyet az **analitikai** mérés hibája miatt a mérési eredményekhez rendelve a laboratóriumok feladata feltüntetni.

Az átlagot terhelő összes (abszolút) hiba:

$$\sqrt{(\bar{x} \cdot \alpha)^2 + (\bar{x} \cdot \beta)^2}. \quad (3.4.)$$

A sokaságra kiterjesztve (normál eloszlású adatsokaságot feltételezve), ha $n \rightarrow \infty$, akkor k (95%) = 1,96, tehát **a sokaság szórása:**

$$S_x = \frac{\text{Összes hiba}}{k_{0,95; \infty}}. \quad (3.5.)$$

Innen tudjuk kiszámítani **az osztályba tartozás valószínűségét, azaz a minősítés megbízhatóságát** a következő összefüggéssel:

$$P(x < EQS) = \Phi\left(\frac{EQS - \bar{x}}{S_x}\right). \quad (3.6.)$$

Mivel év közben előre nem ismerjük a még meg sem mért adatok szórását, ezért irányozták elő az évi egyenlő időközönként vett 12 mintát, illetve az ehhez tartozó határértékeket is. Ez a mintaszám várhatóan legalább 90%-os megbízhatóságot eredményez az év végi adatelemzéskor.

Látni fogjuk a következő fejezetekben, hogy ez a módszertan nem működik a kis koncentrációjú szennyező anyagok esetében. A legjelentősebb problémát az jelenti, hogy a kis koncentrációjú szennyező anyagok esetén legtöbbször nem értelmezhető az adatsor szórása. Ugyanis a meghatározási határ alá eső mérési eredmények pontos értéke nem ismert, az átlagszámításhoz a határ százalékos értékét vesszük figyelembe, azok általában megegyeznek, tehát a „mesterségesen előállított adatsor” szórása 0⁹. Ezért a fent bemutatott módszertan továbbfejlesztésére tesztek majd javaslatokat, lehetőséget teremtve arra, hogy ilyenkor is tudjunk a megbízhatóságra vonatkozó számszerű kijelentést tenni. A javaslatok kidolgozásához a problémák alapos ismeretére van szükség, amelyet a következő szakaszban mutatok be.

3.2. A FELSZÍNI VIZEK MINŐSÍTÉSÉVEL KAPCSOLATOS PROBLÉMÁK BEMUTATÁSA

A 2009-ben leadott első VGT-ben a magyarországi víztestek többsége ismeretlen kémiai állapotú, mivel a megfelelő monitoring rendszer és a műszerpark hiányában nem állt rendelkezésre elég adat. Csupán a víztestek 13%-ára történt az elsőbbségi listás anyagok alapján minősítés ([VGT 5-3. háttéranyag](#), 2009). A következő VGT elkészítésének határideje 2015, ebben EU felé lévő kötelezettségünk szerint már az összes víztest kémiai állapotát minősítenünk kell.

A 2007-2012 közötti időszakból több mint 400 ezer mérési eredmény állt rendelkezésemre az egész ország területéről. A következő komponensek esetében jelentkeztek a legnagyobb problémák (a 3.1. táblázatban ezeket kék színnel jelöltem):

- **Izoproturon:** Egyik labornak sincs meg az érvényes akkreditációja a méréshez. Elvileg HPLC/UV lenne a használatos analitikai mérési módszer.
- **Klóralkánok (C10-C13):** Egyetlen mérés se történt 2007-2012. között. Jelenleg nincs magyar szabvány a meghatározásukra vonatkozóan.
- **Brómozott difeniléterek (PBDE):** Egyetlen mérés se történt 2007-2012. között, Európa szerte hiányzik a meghatározáshoz szükséges analitikai módszertan.
- **Tributil-ón és vegyületei:** Egyetlen mérés se történt 2007-2012. között.
- **Higany és vegyületei:** Az átlagértékre vonatkozó határértéke 0,05 µg/l, a laboratóriumok többsége éppen 0,05 µg/l-es meghatározási határral tudja mérni.

A 3.1. táblázatból (forrása: [IOW, 2010](#), 31. oldal, 18. táblázat) jól látszik, hogy az európai laboratóriumok ugyanúgy képtelenek sok esetben a teljesítmény kritériumoknak megfelelni, mint

⁹ Például a laboratórium által közölt mérési eredmény: „a higany koncentrációja kisebb, mint 0,05 µg/l”. Az átlag kiszámításához diszkrét értékekre van szükségünk, ezért ezt az eredményt $0,05/2 = 0,025$ µg/l értékkel helyettesítjük. Ha azonban egész évben a higany koncentrációja kisebb, mint 0,05 µg/l volt, akkor a „helyettesítéssel képzett” adatsor mindentagja 0,025 µg/l, melynek szórása 0.

a hazaiak. A legáltalánosabban előforduló probléma a nem megfelelően alacsony meghatározási határ. Az EU előírásai alapján (2009/90/EK, 4. cikk) ugyanis az analitikai módszert úgy kell megválasztani, hogy az a határérték 30%-át már pontosan meg tudja mérni, azaz **a meghatározási határ** (továbbiakban: LOQ) **legyen kisebb, vagy egyenlő, mint 0,3 EQS**.

Az összes komponens tekintetében **a tagországok együttesen a méréseik 48,3%-át tudták 2000 és 2008 közötti időszakban megfelelően alacsony LOQ-val meghatározni**. 30,9%-uknál nem adtak információt az LOQ értékéről, és 20,8%-uknál egyértelműen nem volt megfelelő az analitikai körülmény, a laboratórium felszereltsége vagy az akkreditált módszer. A szigorú elvárások szerint tehát az adatoknak csupán 48,3%-át használhatnák fel minősítéshez (feltéve, ha meg van az évi 12 mérés minden mintavételi helyen).

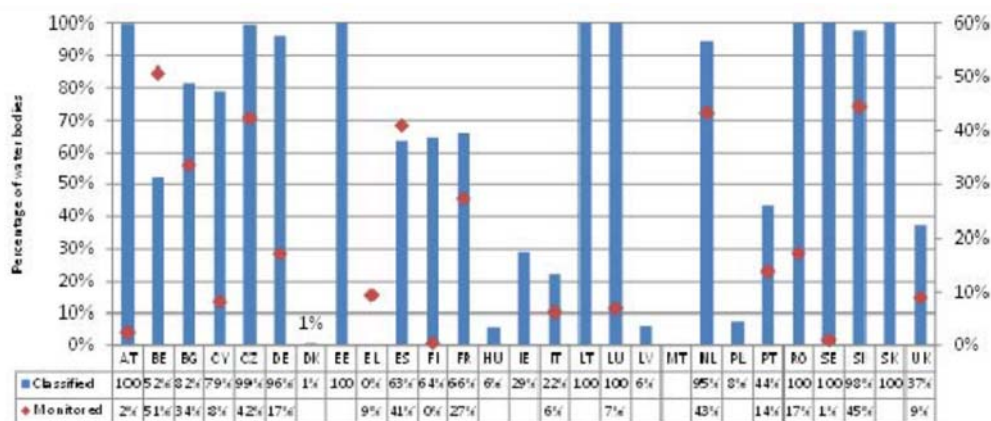
A táblázatban az 50% feletti megfelelést **zölddel**, nem megfelelést **pirossal** lett jelöltem. **Kékkel** jelöltem azokat a komponenseket, ahol Magyarországon a legnagyobb problémánk van.

3.1. táblázat Az EU tagállamaiban mért elsőbbségi listás anyagok megfelelése a „szigorú” teljesítmény kritériumoknak (IOW, 2010)

CAS	Komponens neve	összes mérés [db]	Nincs LOQ megadva		LOQ > 0,3EQS		LOQ ≤ 0,3EQS	
			darab	százalék	darab	százalék	darab	százalék
36643-28-4	Tributil-ón vegyületek	4 019	1 627	40,5%	2 244	55,8%	148	3,7%
104-40-5	4-para-Nonilfenol	1 666	12	0,7%	608	36,5%	1 046	62,8%
107-06-2	1,2-diklóretán	23 684	2 993	12,6%	1 554	6,6%	19 137	80,8%
115-29-7	Endosulfán	7 178	1 595	22,2%	4 788	66,7%	795	11,1%
117-81-7	Di[2-etilhexil]ftalát	5 101	791	15,5%	2 086	40,9%	2 224	43,6%
118-74-1	Hexaklórbenzol	37 356	5 132	13,7%	7 821	20,9%	24 403	65,3%
12002-48-1	Triklórbenzol	4 973	4 127	83,0%	61	1,2%	785	15,8%
120-12-7	Antracén	13 141	1 939	14,8%	157	1,2%	11 045	84,0%
122-34-9	Simazin	50 595	25 728	50,9%	272	0,5%	24 595	48,6%
127-18-4	Tetraklóretilén	66 471	13 518	20,3%	67	0,1%	52 886	79,6%
140-66-9	Oktilfenol (para-tert)	2 815	99	3,5%	1 622	57,6%	1 094	38,9%
1582-09-8	Trifluralin	25 463	13 094	51,4%	6 202	24,4%	6 167	24,2%
15972-60-8	Alaklór	34 056	15 703	46,1%	1 148	3,4%	17 205	50,5%
1912-24-9	Atrazin	55 248	25 312	45,8%	325	0,6%	29 611	53,6%
206-44-0	Fluorantén	26 330	9 652	36,7%	772	2,9%	15 906	60,4%
2921-88-2	Klóroporifosz	17 610	2 818	16,0%	8 849	50,2%	5 943	33,7%
32534-81-9	Brómozott difeniléter	536	8	1,5%	528	98,5%		0,0%
330-54-1	Diuron	19 403	6 777	34,9%	964	5,0%	11 662	60,1%
34123-59-6	Izoproturon	16 069	5 557	34,6%	1 035	6,4%	9 477	59,0%
470-90-6	Klórfenvinfos	16 057	7 504	46,7%	3 065	19,1%	5 488	34,2%
50-29-3	DDT - p,p'	69 132	17 788	25,7%	38 372	55,5%	12 972	18,8%
56-23-5	Tetraklórmétán	62 273	12 825	20,6%	580	0,9%	48 868	78,5%
608-73-1	Hexaklór- ciklohexánok	3 374	271	8,0%	1 377	40,8%	1 726	51,2%

CAS	Komponens neve	összes mérés [db]	Nincs LOQ megadva		LOQ > 0,3EQS		LOQ ≤ 0,3EQS	
			darab	százalék	darab	százalék	darab	százalék
608-93-5	Pentaklórbenzol	15 064	1 880	12,5%	6 496	43,1%	6 688	44,4%
67-66-3	Kloroform	35 703	13 315	37,3%	1 586	4,4%	20 802	58,3%
71-43-2	Benzol	26 737	2 582	9,7%	689	2,6%	23 466	87,8%
7439-92-1	Ólom és vegyületei	98 340	17 655	18,0%	7 998	8,1%	72 687	73,9%
7439-97-6	Higany és vegyületei	87 804	20 642	23,5%	65 779	74,9%	1 383	1,6%
7440-02-0	Nikkel	92 769	50 390	54,3%	2 129	2,3%	40 250	43,4%
7440-43-9	Kadmium és vegyületei	100 302	40 376	40,3%	58 887	58,7%	1 039	1,0%
75-09-2	Diklórmétán	18 373	1 712	9,3%	1 774	9,7%	14 887	81,0%
79-01-6	1,1,2 Triklóretilén	69 725	13 996	20,1%	69	0,1%	55 660	79,8%
85535-84-8	Klóralkánok (C10-13)	1 782	45	2,5%	1 707	95,8%	30	1,7%
87-68-3	Hexaklór- butadién	28 356	13 244	46,7%	7 977	28,1%	7 135	25,2%
87-86-5	Pentaklórfenol	23 958	11 736	49,0%	974	4,1%	11 248	46,9%
91-20-3	Naftalin	17 829	2 155	12,1%	4 625	25,9%	11 049	62,0%
Összesen		1 179 292	364 598	30,9%	245 187	20,8%	569 507	48,3%

Az Európára vonatkozó egyesített VGT-ben (2010) (továbbiakban: [EU VGT, 2012](#), 107. oldal, 8.3.12. ábrája) leírtak szerint összességében a tagállamok (27 ország) a felszíni víztestek körülbelül 40%-át minősítették ismeretlen kémiai állapotúnak, és csak 9%-át (18 ország adatai alapján) vizsgálták az elsőbbségi listás anyagokra nézve.



3.2. ábra A felszíni víztestek kémiai állapot szerinti minősítésének száma az összes víztesthez képest (kék oszlopok), és az elsőbbségi listás anyagok vizsgálatának száma az összes monitoring ponthoz képest (piros pontok). A következő országokra az utóbbiról nincs információ Dánia (DK), Észtország (EE), Magyarország (HU), Írország (IE), Litvánia (LT), Lettország (LV), Lengyelország (PL) és Szlovákia (SK), mert ezek az országok nem adtak adatokat a mintavételi helyenként. Málta (MT) semmilyen erre vonatkozó adatot nem tett közzé

Bizonyos komponensek méréséhez egyetlen tagország laboratóriumának sincsenek meg a technikai feltételei. Az analitikai módszer, és/vagy a szükséges műszer hiánya „szigorú” elő-

írások alapján ismeretlen kémiai állapot minősítést von maga után, ezért a gyakorlatban szükséges enyhíteni egy-egy szigorú szabályt. Ugyanis **ha minden előírt szabályt szigorúan be szeretnénk tartatni, akkor a költségek értelmetlenül magasak lennének.**

Dolgozatomban vizsgálom, hogy bizonyos engedmények (amelyeket az uniós szabályok is lehetővé tesznek) milyen mértékben teszik lehetővé a minősítés végrehajtását, és hogyan hatnak az elemzések megbízhatóságára. A következő listába összegyűjtöttem azokat a gyakorlati problémákat / okokat, amelyek az ún. teljesítmény kritériumok nem teljesüléséhez vezetnek. Megjegyzendő, hogy természetesen már sok-sok éve nagyon sok komponenst megfelelő megbízhatósággal minősítenek a szakértőink. **A problémák jellemzően az elsőbbségi listás anyagokkal kapcsolatos előírások során jelentkeznek.**

A „szigorú” előírások szerint az alábbi esetekben nem felel meg a mérés / elemzés a teljesítmény kritériumoknak:

1. Ha a víztesten levő monitoring pontokon van olyan komponens, amelyet **nem tud az akkreditált laboratórium elfogadhatóan kis LOQ-val** ($LOQ \leq 0,3$ EQS) mérni. Ennek gyakran előforduló okai:
 - A komponens méréséhez nincs megfelelő érzékenységű **akkreditált analitikai mérési módszer.**
 - A komponens méréséhez nincs megfelelő érzékenységű **analitikai műszer** a laboratóriumban.
 - Az **analitikai műszer műszaki állapota nem megfelelő**, nem képes az ideális körülmények között működni és az akkreditációhoz képest csak rosszabb (magasabb) LOQ-val tud mérni.
 - Az alacsony LOQ teljesítéséhez a **minta minősége nem megfelelő**, pl. kevés minta maradt, vagy túl sok zavaró komponenst tartalmaz, esetleg jelen van egy érzékenységet csökkentő anyag.
2. Ha nem áll rendelkezésre évi 12 mérési adat egy komponensre. **Hiányzik legalább egy minta**, az évi 12 helyett pl. csak 11 mintavétel történt. Ennek gyakran előforduló okai:
 - A mintavétel megtörtént, de a laborban kiderült, hogy **a minta a minősége miatt nem alkalmas** mérés elvégzésére.
 - A **mintavétel nem történt meg**, pl. mert a vízfolyás nem volt alkalmas állapotban (száraz volt a meder, jég borította a felszínét, éppen árhullám vonult le rajta).
3. Az év végén történő adatelemzéskor, kiértékeléskor jelentkező problémák:
 - Vannak egyszerű szabályok – **az analitikát ellenőrző algoritmusok** –, amelyek nem teljesülése esetén a mérési adat értelmezhetetlen, ezért az a további elemzésekben nem szerepelhet. Ilyen szabály például, hogy az oldott koncentráció egy adott mintában, adott komponens esetében nem lehet magasabb, mint a minta egészéből vizsgált koncentráció. Azaz például az, hogy az ortofoszfát nem lehet magasabb az összes foszfornál.

- Az éves adatok olyan **nagymértékű szórást** mutatnak, hogy nem határozható meg átlagos érték megfelelő megbízhatóság mellett. Ekkor elméletileg többszöri mintavételre lett volna szükség, de ezt visszamenőleg már nem lehet teljesíteni.

A legtöbb európai laboratóriumnak és hatóságnak is gondot jelentenek a bemutatott problémák, melyek közül néhányat már az EU szabályozással kezelt, azaz enyhítettek a „szigorúságon”. Például a következő bekezdések ilyen enyhítéseket tartalmaznak:

10/2010 VM (VIII. 18.) rendelet I. melléklete

A számtani középérték számítási módszerének, az alkalmazott analitikai módszernek és – amennyiben nem áll rendelkezésre a minimumkövetelményeket teljesítő megfelelő analitikai módszer – az EQS alkalmazása módszerének összhangban kell állnia a 2000/60/EK európai parlamenti és tanácsi irányelvvel összhangban a kémiai monitoringra és az elemzések eredményének minőségére vonatkozó műszaki előírások elfogadásáról szóló 2009/90/EK bizottsági határozattal. (Lásd két bekezdéssel lejjebb.)

A 2000/60/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv V. mellékletének 1.3.4. szakaszával összhangban azonban a MAC-EQS betartásának megállapítása során az elfogadható szintű megbízhatóság és pontosság biztosítása érdekében statisztikai módszerek (pl. százalékszámítás) is alkalmazható.

2009/90/EK bizottsági határozat 4. cikk

(2) Egy adott paraméterre vonatkozó környezetminőségi követelmény hiányában, illetve ha nem áll rendelkezésre az (1) bekezdésben meghatározott minimális teljesítménykritériumokat teljesítő elemzési módszer, a tagállamok gondoskodnak arról, hogy a megfigyelést az elérhető legjobb, de nem aránytalanul költséges módszerekkel végezzék.

10/2010 VM (VIII. 18.) rendelet I. mellékletének részlete:

2.6. A monitoring eredmények EQS-sel való összehasonlítása során figyelembe lehet venni a következőket:

2.6.1. a fémek és vegyületeik természetes háttér-koncentrációja, amennyiben azok miatt nem lehetséges az EQS értéknek való megfelelés; és

2.6.2. a víz keménysége, pH-értéke, illetve bármely más minőségi paramétere, amely befolyásolja a fémek biológiai hozzáférhetőségét.

Ezek a felsorolt bekezdések mind valamiféle engedményt tesznek a „szigorú” előírásokhoz képest, de csak a szándékot tudják jelezni. Ha a „tagállamok gondoskodnak arról, hogy a megfigyelést az elérhető legjobb, de nem aránytalanul költséges módszerekkel végezzék”, akkor a mérési eredményeink veszítenek a megbízhatóságukból¹⁰. Ennek **a megbízhatóság változásának a számszerűsítését tűztem ki célul** ebben a dolgozatban. Természetesen az elsődleges **cél az, hogy olyan képet kaphassunk a vizeink állapotáról, ami megmutatja a kockázatos mo-**

¹⁰ Az elvárt megbízhatóság (VGT, 2009): Egy víztest állapotának téves meghatározása azt eredményezheti, hogy az állapot javítására irányuló intézkedések hatástalanok, vagy céltalanok lesznek. A javító intézkedések költségei nagyságrendekkel magasabbak, mint a megbízható monitoring költségei. A kellően részletes monitoringra úgy kell tekinteni, mint befektetésre, mely a nagy költségű javító intézkedésekről hozandó döntéseket alapozza meg. A VKI és a kapcsolódó útmutató 90 %-ban határozza meg a monitoring programoknál és az állapot meghatározásnál megkövetelt precizitási, illetve konfidencia-szinteket. Hazánkban a szakmai követelmények és az állandó költségcsökkentési kényszer eredőjeként e fejezetben (VGT, 2009, 4. fejezet) ismertetett gyakoriságú monitoring rendszer került kialakításra, ami az elvárt megbízhatóságot nem minden esetben képes biztosítani.

nitoring pontokat, információt ad a víztest állapotának javulásáról/romlásáról. Bár a kiemelt feladat a minősítés színvonalának növelése érdekében az említett problémák megszüntetése, azonban ezek közül néhány értelmetlenül nagy anyagi ráfordítást jelentene.

A fentebb felsorolt problémák – természetesen csak akkor, ha nem teljesülnek a teljesítmény kritériumok – következménye, hogy a határértékekhez való viszonyítás is gondokba ütközik. A megbízhatóság számszerűsítéséhez a következőkben összefoglalom azokat a – főként kis koncentrációjú anyagokra jellemző – specifikus gyakorlati problémákat, amelyek a minősítés megbízhatóságára gyakorolnak hatást. Ezért többek között az alábbiak vizsgálatát tűztem ki célul:

- az analitikai mérések változó meghatározási határainak következményeit*,
- az adatok szórásának értelmezésével kapcsolatos anomáliák vizsgálatát,
- a komponenscsoportok hiányos adatainak kezelhetőségét,
- a vízminőségi paraméterektől függő határértékek kezelését,
- a koncentrációkon és az átlagokon alapuló trendelemzést,
- a terhelésbecslések pontatlanságát,
- az előírásnál kevesebb mérési adatot,
- és az egyenlőtlen mérési gyakoriság kezelését.

Aláhúzással jelöltem azokat a problémákat, amelyek a maximálisan megengedhető és az átlagos koncentrációra vonatkozó határértékekhez való viszonyításkor is szerepet játszanak.

A következő alfejezetekben az előző lista pontjait mutatom be részletesen. Majd az 5. fejezetben térek ki e problémák egységes megoldási javaslataira.

3.2.1. AZ ANALITIKAI MÉRÉSEK VÁLTOZÓ MEGHATÁROZÁSI HATÁRAINAK KÖVETKEZMÉNYEI, ÉS AZ ADATOK SZÓRÁSÁNAK ÉRTELMEZÉSÉVEL KAPCSOLATOS ANOMÁLIÁK

Minden olyan mérési eredményről, amely szerint a koncentráció nem éri el a meghatározási határt (LOQ-t), csak annyit tudunk mondani, hogy a folyóban jelenlévő mennyiség kevesebb, mint ez a határ. Ilyenkor előfordulhat, hogy a vizsgált komponens nincs is jelen a folyóban. (Mivel a laboratóriumok nem végeznek kimutatásra vonatkozó méréseket, nincs információnk arról, hogy egyáltalán van-e a folyóban az adott komponensből bármilyen kis mennyiség, – azaz nincs LOD¹¹-re vonatkozó adatunk).

¹¹ Kimutatási határ (Limit of Detection, LOD): Az a legkisebb koncentráció (vagy mennyiség), amikor már elfogadható megbízhatósággal mondhatjuk, hogy a komponens jelen van a mintában.

LOQ (*Pokol, 2011*): Meghatározási határ (a mennyiségi mérés alsó határa, *Quantitation Limit, QL, LOQ*): az a legkisebb koncentráció (vagy mennyiség), amely még elfogadható megbízhatósággal határozható meg. Ennek értékét is a vak minta válaszele és szórása segítségével lehet megadni; a meghatározási határ a módszer jellemzőin kívül attól is függ, hogy az adott feladatban mekkora hiba engedhető meg. Általában az a koncentráció (-mennyiség), amelyre nézve a válaszele várható értéke = a vak minta válaszele várható értéke + a válaszele (a vak mintához tartozó) szórásának tízszerese.

A 3.2. táblázat a vízminőség elemzéshez felhasznált input adatokat mutatja be egy példán keresztül. A higanyra vonatkozó AA-EQS (átlagra vonatkoztatott határérték) 0,05 µg/l, a MAC-EQS (maximálisan megengedhető mennyiség) 0,07 µg/l. Az adatsor úgy választottam ki, hogy tartalmazzon évközben változó LOQ értéket és pontosan megmért mennyiségeket is, illusztrálva az adatok változatosságát. A táblázat adatai alapján sejtjük, hogy az átlagos koncentráció alapján megfelelő a vízminőség. Ezt a sejtést azonban matematikailag is igazolni kell, erről fog szólni a szakasz. Megjegyzés: a minta adatsor a MAC-EQS értéket a 2008. 12. 02-én vett minta higany koncentrációja meghaladta. Ezért az adatsor alapján a vízminőség nem megfelelő, azaz a határérték túllépésének oka, a szennyezés forrásának azonosítása indokolt. A probléma későbbi fennállása esetén intézkedés meghozatala szükséges a higany mennyiségének csökkentése érdekében.

3.2. táblázat A higany mennyiségének változása 1 év alatt a Fehér-Körösben, Gyula mintavételi helyen

Dátum	Vízminőségi paraméter	Mért mennyiség	Mértékegység
2008.09.03	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2008.10.08	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2008.11.05	Higany (oldott)	0,04	µg/l
2008.12.02	Higany (oldott)	0,08	µg/l
2009.01.06	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2009.02.03	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2009.03.04	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2009.04.01	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2009.05.06	Higany (oldott)	<0,030	µg/l
2009.06.08	Higany (oldott)	<0,1	µg/l
2009.07.08	Higany (oldott)	<0,03	µg/l
2009.08.05	Higany (oldott)	<0,03	µg/l

Az átlagszámítás matematikai értelmezése nem teszi lehetővé az ún. „kisebb, mint” tartományok kezelését, ezért – jogszabályban is rögzített módon – e tartományokat **diszkrét értékekkel helyettesítjük**. Az [2009/90/EK](#) irányelv 5. cikkében leírtak alapján a helyettesítés legyen a meghatározási határ fele. Az alábbi idézetben a (*) megcsillagozott mondat nehezen értelmezhető, ha év közben változik az LOQ értéke.

A 2009/90/EK irányelv az 5. cikkében ír az átlagérték kiszámításáról.

(1) Ha az adott mintában mérendő fizikai-kémiai vagy kémiai mennyiségek a mennyiségi meghatározás határa alá esnek, akkor az átlagértékek számításához a mérési eredmények helyett a mennyiségi meghatározás határértékének a felét kell figyelembe venni.

(2) Ha a mérési eredményekből számított és az (1) bekezdésben említett átlagérték a mennyiségi meghatározás határa alá esik, akkor ez az érték a „mennyiségi meghatározás határa alatt” minősítést kapja.*

(3) Az (1) bekezdést nem kell alkalmazni az olyan mérendő mennyiségekre, amelyek több fizikai-kémiai paraméter vagy kémiai mennyiség összegei, ideértve azok fontos metabolitjait, bomlás- és reakciótermékeit. Az ilyen esetekben az adott anyagra vonatkozó mennyiségi meghatározás határa alá eső eredmények nullának tekintendők.

Látszólag igen egyszerűen kezeli a szabályozás az LOQ alatti értékek figyelembevételét, annyit mond, hogy helyettesítsük az értékeket LOQ/2-vel. Ez azonban számos további problémát is felvet. Ezek közül a legszembetűnőbb az, ha a minősítéshez „mesterségesen generáljuk” az adatokat, akkor mit mondhatunk el a minősítés megbízhatóságáról. Ha **minden érték azonos LOQ alatti érték** (ez gyakran előfordul), **akkor az adatsornak 0 a szórása**. Ennek azonban semmi köze sincs a valódi adatok szórásához, ezáltal a hagyományos (3.1.2. szakaszban már bemutatásra került) megbízhatóság számítás értelmezhetetlenné válik.

A helyettesítés jelentősen befolyásolja az elemzés – matematikailag – számított megbízhatóságát. Ennek kiküszöbölésére, az EU olyan alacsony meghatározási határt szab meg, hogy a helyettesítési érték használatával megfelelő legyen a megbízhatóság. Azonban ezt az alacsony határt sokszor nem lehet racionális feltételek mellett teljesíteni. Mint láttuk a többi tagállamban is hasonló gondot jelent ezen anyagok alapján történő megbízható minősítés.

A 2009/90/EK irányelv az 4. cikkében ír az átlagérték kiszámításáról.

(1) A tagállamok gondoskodnak arról, hogy valamennyi alkalmazott elemzési módszer esetében olyan minimális teljesítménykritériumokat használjanak, amelyeknél a mérési bizonytalanságnak a vonatkozó környezetminőségi követelmények szintjén becsült értéke 50 % vagy kisebb ($k = 2$), a mennyiségi meghatározás határa pedig a vonatkozó környezetminőségi követelményekben meghatározott érték 30 %-a vagy annál kisebb.

(2) Egy adott paraméterre vonatkozó környezetminőségi követelmény hiányában, illetve ha nem áll rendelkezésre az (1) bekezdésben meghatározott minimális teljesítménykritériumokat teljesítő elemzési módszer, a tagállamok gondoskodnak arról, hogy a megfigyelést az elérhető legjobb, de nem aránytalanul költséges módszerekkel végezzék.

Az irodalom áttekintésekor többféle helyettesítési módszerrel találkoztam, ezeket a feladat legeltől függően lehet alkalmazni. A felszíni vizek minősítéséhez alkalmazható módszerre nem találtam irodalmat, valószínűleg azért, mert a probléma új keletű. Az elmúlt években nagymértékben megnőtt a mérési eredmények száma, de az átfogó elemzésükre még nem került sor, ez 2014-ben várható. A felszíni vizekre vonatkozó megoldási javaslatok kidolgozásakor azonban

más feladatokra használt módszerek tanulságai felhasználhatóak, így én is ezeket vettem figyelembe. A fenti EU-s elv alternatíváit végigtekintve láthatjuk, hogy tényleg nem áll rendelkezésre jobb módszer az százalékos helyettesítésnél. Az LOQ 50%-val történő helyettesítés azonban csak ideális esetben, a teljesítmény kritériumok teljesülése esetén alkalmazható. Más esetekben a százalékos helyettesítések más százalékértékeket indokolnak.

Meghatározási határ alatti értékek helyettesítése a vízminőség védelemben

Az LOQ értékeket helyettesíthetjük különböző elvek alapján képzett mennyiségekkel, attól függően, hogy mi az elemzés célja. A helyettesítési elveket a 2006-ban készült Monitoring útmutató – ez a BAT referencia dokumentumok egyik eleme – gyűjti össze ([BREF dokumentum, 2003](#)). Az útmutató a főként a levegő- és talajvédelem során felmerülő monitoring problémákkal foglalkozik, így a módszerek alkalmazhatóságát a felszíni vizek vizsgálatához már a saját gondolataim alapján elemzem.

Lehetőségek az LOQ helyettesítésre, illetve az elemzéshez felhasználandó adatok szűrése:

1. Csak azon értékeket vesszük figyelembe, ahol rendelkezésünkre áll a pontos mért érték.
2. A meghatározási határ értékével helyettesítünk. Ekkor a becsült érték nagyobb vagy egyenlő, mint a valódi érték, azaz ez a leg pesszimistább becslés.
3. Nullával helyettesítünk, ekkor a becsült érték kisebb vagy egyenlő, mint a valódi értéke, azaz ez az optimistább becslés.
4. A reális érték becsléséhez egységesen a meghatározási határ felét vesszük figyelembe.
5. A reális érték becsléséhez a meghatározási határ túllépésének valószínűségét vesszük figyelembe, a valószínűség alapját az adatsor többi tagja szolgáltatja.

A fenti pontok részletesebb leírása, a módszerek alkalmazhatósága a felszíni vizek vizsgálatához:

1. Első esetben csak azokat az értékeket vesszük figyelembe, ahol ténylegesen megmérhettük az adott komponens mennyiségét, azaz a mért érték a meghatározási határ feletti. Ez azt jelenti, hogy bár az átlagszámítás valódi értékek alapján történik, azonban ez erősen felfelé torzult átlag lenne, hiszen a kis adatokat elhagyjuk. A fő gond azonban mégis az, hogy így **sokszor „adathiány” minősítéshez jutnánk.**
2. Ha a leg pesszimistább elemzési módszert választjuk, akkor a meghatározási határ értékével helyettesítünk. Ilyenkor az elemzés eredménye a legrosszabb esetet mutatja. Ha olyan komponensről van szó, ahol a meghatározási határ közel van a határértékhez, ott ez **jelentős – sokszor alaptalan – bizonytalanságot mutat.** A legtöbb komponens esetében a módszer azonban még így is azt eredményezi, hogy a vízminőség megfelelő. Ha a meghatározási határt megfelelő szint alá tudnák csökkenteni minden komponens esetében, az elv használható lenne. Ez azonban még szigorúbb teljesítmény kritériumokat vonna maga után, melyek még magasabb költségekkel járnának.

3. A legoptimistább elemzés minden meghatározás alatti értéket nullával helyettesít. Ez a módszer annyi információt hordoz csupán, hogy a valóság biztosan rosszabb, mint az elemzés eredménye. A valódi átlag értékét jelentősen csökkenti, ily módon **nem képes figyelmeztetni a kockázatos esetekre**.
4. Egy lehetséges középút, ha a meghatározási érték 50%-val helyettesítünk. Ez nem húzza le túl erősen az átlagot, illetve kontroll gyanánt a maximum értékre is van külön határérték¹². Ilyenkor azonban **nem tudjuk eldönteni, hogy a valóság vajon jobb-e, vagy rosszabb-e a minősítésnél**. Ebben az esetben érdemes azt is megnézni, hogy milyen lenne a minősítés a legpesszimistább elemzéssel, azaz milyen távol van a határértéktől a meghatározási határ értéke, lásd 2. pont.
5. A mért adatok függvényében a folyamatosan változó helyettesítés módszere két alappilléren/elven nyugszik.
 - Az egyik elv, hogy amennyiben van olyan adat, ami a meghatározási határ felett van, akkor feltételezhetően a többi adat valódi értéke is megközelíti meghatározási határt.
 - A másik elv, ha minden érték a meghatározási határ alatt van, akkor kicsi a valószínűsége annak, hogy a határnál éppen csak kisebb a valódi érték, azaz vélhetően közelebb áll a nullához, mint a határhoz. Megjegyezendő, hogy ez **a módszer feltételezi, hogy a folyóban az adott komponens koncentrációja alig változik**, azaz állandó szennyezésről és állandó vízállásról van szó. E feltétel a felszíni vizek esetében jellemzően nem teljesül.

Az 5. pontban ismertetett módszert bár nem használhatjuk a kis koncentrációjú, havi gyakorisággal vett minták esetében, a valóságban előforduló jelentős koncentrációingadozások miatt, mégis elgondolkodtatott, és sokat foglalkoztam a módszerrel, azonban ez esetünkben bizonyítottan nem alkalmazható.

Az LOQ helyettesítési lehetőségeinek összefoglalása

A helyettesítési lehetőségeink közül az 1. esetet a gyakori adathiány eredménye miatt, a 2. esetet a túl szigorú elvárások és a nagy megbízhatóságra gyakorolt hatás miatt, a 3. esetet az átlag nagymértékű torzítása miatt zárhatjuk ki. Az 5. pont problémája a valós koncentrációingadozás és az, hogy az évközben változó LOQ értékeit nem tudja kezelni, így az eredmény értelmetlenné válik. A 4. eset alkalmazását nem zárja ki semmi: a meghatározási határ 50%-kával való helyettesítés lehetséges ott, ahol a mért érték a meghatározási határ alá esik. Az 50%-os érték használata helyett azonban bármely más százalékos helyettesítés is alkalmazható.

¹² Csak néhány esetben van maximumra vonatkozó EQS.

3.2.2. A KOMPONENSCSOPORTOK HIÁNYOS ADATAINAK KEZELHETŐSÉGE, ÉS A VÍZMINŐSÉGI PARAMÉTEREKTŐL FÜGGŐ HATÁRÉRTÉKEK

A környezetminőségi határérték táblázatban vannak olyan határértékek, amelyek egy adott komponenscsoportra vonatkoznak, illetve olyanok is, amelyek a függnék egy másik vízminőségi paraméter mennyiségétől.

3.2.2.1. A KOMPONENSCSOPORTOK HIÁNYOS ADATAINAK KEZELHETŐSÉGE

Komponenscsoportok esetén a csoporttagok mennyiségeinek összegére vonatkozik a határérték. Gyakorlati probléma jelentkezik, ha nem minden tag mérése történt meg egy adott mintából. Ha például **hiányzik egy komponens** (tag) mérése, akkor többi tag összegére vonatkozó EQS értékét arányosan csökkentenünk kellene. Ennek megfelelően az átlagra vonatkozó határértéket a pillanatnyi mérésekhez tartozó arányos határértékek átlagaként kell értelmezni. Tehát **nem tehetjük meg azt, hogy az egyes tagok éves átlagait adjuk össze és azt viszonyítjuk a határértékekhez, csak abban az esetben, ha minden tag mérése minden mintavétel során megtörtént.** Erre vonatkozóan az EU szabályozásai között semmilyen módszertani előírást/javaslatot nem találtam.

További megfontolás szükséges az LOQ alatti értékek helyettesítésére is. A [2009/90/EK](#) irányelve 4. cikkelye szerint „valamennyi alkalmazott elemzési módszer esetében” meg kell felelni a 30%-os teljesítmény kritériumnak. Azaz a csoport tagjainak külön-külön teljesíteniük kell ezt. A komponenscsoportokra vonatkozó EQS-t az indokolja, hogy egyféle szennyező anyag különböző formákban fordulhat elő a felszíni vizekben.

- Ha feltételezzük, hogy a szennyező anyag teljes mértékben csak az egyik formában van jelen a vízben, akkor magától adódik a válasz, hogy a csoport minden tagjának elegendő az összegre vonatkozó EQS 30%-át teljesítenie.
- Ha azonban minden forma megjelenik a vízben és a – kritériumokat éppen teljesítő – legrosszabb esetet vizsgáljuk, akkor **minden tag 30%-os LOQ-val kerül meghatározásra.** Ekkor a tagok (valós) összege lehet akár az EQS-nél nagyobb érték is. Például az Aldrint, Dielrint, Endrint és Izodrint tartalmazó csoport esetében előfordulhat, hogy **a valós (folyóban lévő) koncentráció az EQS 120%-a, azaz nem megfelelő a vízminőség.** Azonban ha az LOQ/2 helyettesítést elvégezzük (megfelelnek az általános teljesítmény kritériumok előírásainak), akkor az elemzés eredménye az EQS 60%-a, azaz megfelelő.

Ez a probléma szerencsére ritkán fordul elő, mert általában a laboratóriumok a komponenscsoportok tagjait jóval alacsonyabb LOQ értékkel mérik meg, mint a 30%-os határérték. Ezt a

helyettesítési problémát leginkább azért vettem fel, mert erre oda kell figyelünk például az új komponensek méréseinek bevezetésekor. Valószínűleg nem jelent sok gondot a gyakorlati elemzéskor, de az ellenőrzést ajánlott elvégezni.

3.2.2.2. VÍZMINŐSÉGI PARAMÉTEREKTŐL FÜGGŐ HATÁRÉRTÉKEK

A környezetminőségi határérték táblázatban jelenleg egyetlen ilyen komponens van, a kadmium és vegyületei. A kadmium biológiai hozzáférhetősége, ezáltal a veszélyessége erősen függ a vízkeménységtől. Ezért a vízkeménység alapján osztályba soroljuk a monitoring pontokat és az adott osztály határértékeit vesszük figyelembe a minősítéskor. A [2008/105/EK](#) irányelvben meghatározott osztályhatárok alapján állapítjuk meg a kadmium határértékeit, melyeket a 3.3. táblázat tartalmaz.

3.3. táblázat A kadmium és vegyületei esetében az EQS értékek a vízkeménységtől függően változnak a következő öt osztály-kategória szerint

Osztály	Alsó osztályhatár kalcium-karbonátra [mg CaCO ₃ /l]	Felső osztályhatár	Kadmium és vegyületei AA-EQS [µg/l]
1. osztály		40-ig	≤0,08
2. osztály	40-től	50-ig	0,08
3. osztály	50-től	100-ig	0,09
4. osztály	100-től	200-ig	0,15
5. osztály	200-től		0,25

Az EU szabályozás annyit mond, hogy a vízkeménységtől függően vegyük figyelembe az EQS-t. A magyarországi felszíni vizek az ingadozó vízjárásuk miatt sokszor betöményednek, illetve felhígulnak évközben, a kalcium-karbonát koncentrációja is változik, ami – főként a 2. és 3. osztály esetén – a vonatkozó határértékek változását eredményezheti. Az osztályba sorolásra két lehetőségünk van:

- Az egyik, hogy a kadmium mérésével egy időben mérjük a vízkeménységet is, majd a pillanatnyi érték alapján elvégezzük az osztályba sorolást. Ekkor az éves átlagra vonatkozó EQS egy súlyozott átlagos határérték lesz.
- A másik lehetőségünk, ha az éves átlagos vízkeménységet számolunk és ennek eredményét figyelembe véve soroljuk osztályba a vízfolyást, majd ez alapján határozzuk meg a határértéket.

A második módszer jelentős hibákat eredményezhet. A hiba egyik oka, hogy az átlagszámításakor egy kiugró érték jelentősen torzíthatja az eredményt. Például ha egy évben egyszer vagy többször jelentős mennyiségű csapadék hatására felhígul a víz, ami által csökken a CaCO₃ koncentrációja, akkor ez az osztályba sorolás hibáját okozhatja. A hiba másik oka az LOQ-nál kisebb mérési eredmények számításba vétele miatt alakulhat ki.

Sokszor a laboratóriumok nem tudják megfelelően kis meghatározási határral mérni a kadmiumot. A későbbiekben bemutatom, hogy az LOQ alatti értékek helyettesítése milyen megbízhatósággal vehető figyelembe, ugyanis a megbízhatóság értéke függ az EQS értékétől. Az első lehetőség alkalmazásával, azaz a pillanatnyi vízkeménység alapján a pillanatnyi EQS-hez viszonyítva valós képet kaphatunk a kadmium (és más paraméterfüggő) szennyező anyag kockázatoságáról. Tehát először szükség van a pillanatnyi értékek alapján történő osztályba sorolásra, majd ezt követően az egyes vízkeménységi adatok határértékeinek (arányos) átlagos értékének figyelembevételével meghatározhatjuk az egész éves időszakra vonatkozó EQS értékét. Erre a számítási módra az alábbi bekezdés jogszabályilag is engedélyt ad.

2008/105/EK irányelv I. mellékletének B. része

A tagállamok a monitoring eredmények EQS-sel való összehasonlítása során figyelembe vehetik az alábbiakat: b) a víz keménysége, pH-értéke, illetve bármely más minőségi paramétere, amely befolyásolja a fémek biológiai hozzáférhetőségét.

Ha egy átlagos vízkeménységet veszünk figyelembe a minősítéshez, akkor a fenti okok miatt a minősítés hibája jelentősen megnőhet. Az előző VGT alapján a kadmium esetében sokszor tapasztalhatunk határérték túllépéseket (VGT 5-3. háttéranyag, 2009), ezért is fontos a kadmium esetében a valós kockázat pontosabb elemzése. A fenti irányelv részlet lehetőséget teremt további vízminőségi paramétertől függő határértékek alkalmazására más fémek minősítéséhez is, ahol ugyanezen arányos átlagszámítást kellene alkalmazni.

3.2.3. A KONCENTRÁCIÓKON ÉS AZ ÁTLAGOKON ALAPULÓ TRENDELEMZÉS

A trendszámításokhoz általában minél hosszabb idősorokra van szükség. Sok komponens mérése azonban csak 2008-ban illetve azt követően kezdődött meg, továbbá a mérendő komponensek listáját rendszeresen felülvizsgálják és várhatóan a lista folyamatosan bővülni fog. A hagyományos trendelemzés kétféleképpen valósítható meg: az egyik, hogy felvesszük a **pillanatnyi koncentrációk értékeit az idő függvényében**, a másik hogy az éves átlagok változását vizsgáljuk. Az első esetben – mivel a koncentrációk erősen függenek a vízjárástól – olyan eredményre jutunk, melyből **nem lehet egyértelmű következtetést levonni a vízminőség várható változásaira**, javulására vagy romlására, az adatok szórása elfedi a trendeket, ha nem elég hosszú az észlelési idősor. A második eset **az éves átlagon alapul**, így az jelentősen csökkenti a vízhozamok ingadozásából származó hibát. Ez utóbbi módszer **jelenleg a kevés adat miatt háttérbe szorul**, (továbbá az átlag meghatározása is pontatlan, tehát önmagában már ebből adódik

egy „szórás” ami szintén elfedheti a trendeket,) mivel általában a kis koncentrációjú komponensek mérése nem régóta zajlik.

A dolgozatom egy újfajta, mozgóátlag-számításon alapuló trendelemzés lehetőségét mutatja be a 5.2.1. szakaszban. E módszer célja, hogy képesek legyünk a kevés adat figyelembevételével is megbecsülni a valós kockázatot, azaz a vízfolyás állapotának javulását vagy éppen annak romlását.

3.2.4. A TERHELÉSBECSLÉSEK PONTATLANSÁGA

Az elsőbbségi listás anyagok esetében a hagyományos értelemben vett terhelésbecslés gyakorlatilag lehetetlen. A terhelés kiszámításához a koncentrációt és a vízhozamot szorozzuk össze, azonban a kis koncentrációjú anyagok esetén a mérési eredmények – a LOQ alatti értékek diszkrét értékkel való helyettesítése miatt – sokszor nagy bizonytalansággal terheltek. Továbbá az eleve bizonytalan koncentrációk alapján készített terhelésbecslést ki kellene egészíteni az időjárás és az árvíz sajátosságaival. Így ez a módszer nem alkalmazható.

3.2.5. AZ ELŐÍRÁSNÁL KEVESEBB MÉRÉSI ADAT

Az EU „szigorú” előírásai szerint az évi 12 mérési adat szükséges a minősítéshez. Ez sokszor nem teljesül, ennek több oka is lehet, melyeket részben a 3.2. szakaszban már bemutattam. Egy elemzés során azonban azok a mérési eredmények is szolgáltathatnak információt, ahol például 11 vagy éppen csak 1 mérés történt. Természetesen az információ veszít a megbízhatóságából, **a mérési gyakoriság és a mérések között eltelt időszak (mérések eloszlása) hatással vannak az elemzés megbízhatóságára.** Céлом volt a megbízhatóság számszerűsítése, melynek az is része, hogy hogyan tudjuk figyelembe venni a 12-nél kevesebb mintavétellel rendelkező monitoring pontokat.

Gyakorlati tapasztalat, hogy az évi 12 mérés első mintavételére ritkán kerül sor januárban. A vízminőséget évente felülvizsgálva és mindig az adott év adatait lekérdezve sokszor 12-nél kevesebb adattal találkozhatunk. Ez nem felel meg az EU elvárásainak, sőt az elemzés megbízhatatlansága is jelentősen megnőhet. Ezért fontos a tárgyévre vonatkozó vízminőség megfogalmazását pontosítani. Például a 2011-es év vizsgálatakor, megkérdezhetjük azt, hogy

1. milyen egy adott víztest állapota az 2010-2011-es adatok alapján, illetve
2. milyen egy adott víztest állapota 2011. december 31-én?

Az első esetben megkeressük minden monitoring ponton az utolsó mérési adatot, ami 2011-ben történt, és onnan visszafelé veszünk figyelembe egy évet. Ha például 2010 szeptemberétől – 2011 augusztusáig történtek mérések, akkor ez az időszak alkotja a vizsgálati időszakot, amelyre alapozva határozzuk meg egy víztest állapotát. Az elemzéshez tehát ebben az esetben is rendelkezésünkre áll 12 adat, míg ha csak **2011 januárjától kérdezzük le az éves adatokat**, akkor csupán 8 adat alapján lehetne átlagot számítani. Szigorúan véve így módon minden víztestre, ahol nincsen több évig folyamatos mérés, **ismeretlen minősítést kapnánk**.

A második kérdésre a válasz a régebbi adatok alapján (akár több éves idősor) nyújt becslést a 2011. december 31-ei napra vonatkozóan. Általában nem történik december 31-én mérés, sőt az előző hónapok adataira se feltétlen van szükségünk ahhoz, hogy becsülni tudjuk erre a napra vonatkozó állapotot. Azaz az előző időszakokhoz képest a víztest állapot változása milyen tendenciát mutat. Mivel a víztest állapotát egy éves viszonylatban értelmezzük, a tendencia kimutatásához többéves mérési adatsorra van szükség. Lehet, **nem is történt** 2011 augusztusától – **decemberéig mérés**, mégis, ha például **az elmúlt két évben egyszer sem közelítette meg a határértéket** – és nem történt időközben új szennyező forrás telepítése -, akkor **nagy valószínűséggel (magas megbízhatósággal) állíthatjuk, hogy a víztest állapota megfelelő**. A megbízhatóság számszerűsítését tehát ilyen oldalról is érdemes megvizsgálni. Jelen dolgozatomban az elemzés olyan módszer fejlesztését tűztem ki célul, amely képes ezt is figyelembe venni, illetve a többi hatás elemzésével integráltan lehetséges kiértékelni az eredményeket.

3.2.6. AZ EGYENLŐTLEN MÉRÉSI GYAKORISÁG

Az éves átlagra vonatkozó határértékeknek való megfelelés vizsgálatához évi 12 mintavételre van szükségünk. A mintavételek lehetőleg egyenletesen, havi gyakorisággal történjenek, a rendkívüli helyzeteket (mint az áradásokat és az apályokat) elkerülve. A mintavételek tehát ideális esetben sem 30 naponként történnek meg, hanem alkalmazkodnak az időjárási helyzethez. Ugyanakkor fontos az adatok eloszlásának, a mérési gyakoriság egyenlőtlenségének a figyelembevétele. Az éves átlagszámítás során különbséget kell tenni például az alábbi három eset között:

- Az évi 6 mérés egyenlő eloszlásban, kéthavonta történt.
- Az évi 6 mérés csak az év első felében történt, januártól júniusig minden hónapban egyszer.
- Az évi 6 mérés igen egyenlőtlen eloszlású, például egymást követő napokon történtek mérések.

A fenti lista eredményeit különböző megbízhatósággal kell kezelnünk. Az egymást követő napok eredményei még ugyanazon vízminőséget vizsgálták, így gyakorlatilag nem kellene külön adatként kezelnünk. Míg a féléves adatok lehetnek egy magasabb vízállású vagy éppen egy

alacsonyabb vízállású időszak eredményei, amely nem reprezentatív a teljes évre nézve. Ezért az adatok eloszlásával foglalkoznunk kell, ha az elemzés megbízhatóságára szeretnénk szám-
szerű értéket képezni.

4. FEJEZET | ANYAG ÉS MÓDSZER

A felszíni vizek szennyező anyagait a Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőségek hét darab mérőállomása méri. A mintavétel és az akkreditált analitikai meghatározás után feltöltik az eredményeket a központi informatikai rendszerbe, a Felszíni Víztisztaság (FEVI) adatbázisban. Az adatok elemzését részben helyben a felügyelőségen végzik, részben a Nemzeti Környezetügyi Intézetben (röviden: NeKI-ben). A TDK dolgozatomat a NeKI-nél végzett nyári szakmai gyakorlatom ihlette. Az adatelemzések során ugyanis folyton szembetalálkoztam az előző fejezetekben bemutatott problémákkal.

4.1. A RENDELKEZÉSEMRE ÁLLÓ ADATOK

A felszíni vizek 2007. január 1. és 2012. augusztus 31. közötti kémiai vízminőségi adatait vizsgálom, Magyarország összes monitoring pontjára vonatkozóan. Ez 1 353 470 adatot jelent, melyek közül 393 189 az elsőbbségi listás anyagok mérési eredményeit tartalmazza. 1206 monitoring ponton 1082 víztestet figyeltünk meg a 2007 és 2012 közötti időszakban. Az országos szintű vízminőségi elemzés azonban még nem készült el, ez a jövő évben az második VGT keretein belül fog majd megtörténni.

A nagy adatmennyiség az elemzés automatizálását igényli, azonban egy szoftveres elemzés a hibás vagy a hiányzó adatokra nagyon kényes. A FEVI rendszer sajnos sok problémával küszködik, a fejlesztése és a hibák javítása folyamatos feladat az üzemeltetők számára. Így jelenleg egy alapos adatellenőrzést kell végeznünk, mielőtt az elemzéshez hozzá kezdünk, ez rengeteg időt is igényelhet.

Ha egy adat(mező) tartalmaz hasznos információt, akkor azt célszerű valamiféle helyettesítési módszerrel olyan alakra konvertálni, amelyet valamely program segítségével egységesen tudunk felhasználni, azaz szükséges az adatok megfelelő mértékegységre és formátumra való konvertálása. Sajnos, a FEVI megfelelő nagyságrendben és mértékegységben lévő adatokat is néha átváltja, olyan átalakításokat végez el, amelyeket sürgősen el kell távolítani. Továbbá olyankor nem számolja át a mért mennyiséget, amikor pedig szükséges lenne a mértékegységváltás. Ez az algoritmus részben visszafejthető, de természetesen inkább az előző fejezetekben bemutatott

problémák megoldására kellene fókuszálni, mintsem a hibás konvertálást visszajavítani. Továbbá a FEVI adatbázisban vannak megcsillagozott adatok, vagy kihúzott eredmények is, amelyek oka nem ismert az elemző egyén számára.

FEVI rendszerből letölthető adattáblák (adatbázisok)

1. Mérési adatok, azaz a laboratóriumok analitikai eredményei: Az eredmények lekérdezhetőek és kimenthetőek egy külön adattáblába, ahol KTJ: a mintavételi hely kódja; KAJ: vízminőségi paraméter kódja; Dátum: mintavétel időpontja; Mennyiség: FEVI rendszer által „véglegesített” (konvertált) számérték; MENNYISEGSTR: a FEVI rendszerbe bevitt szöveges mérési eredmény
2. Vízminőségi paraméterek, azaz a KAJ kódot részletező tábla: A KAJ kód a mérendő vízminőségi paraméter nevét és a paraméterhez tartozó mértékegységet tartalmazza.
3. Mintavételi hely adatai, azaz a KTJ kódot (vízügyi szempontból) részletező adattábla
A KTJ egy adott mintavételi helyet pontos EOV koordinátákkal ír le. A tábla tartalmaz különféle megnevezéseket egy adott monitoring pontra, illetve a régi kódrendszerekkel létesít kapcsolatot. Minden mintavételi hely egy adott mérő laboratóriumhoz tartozik, amely szintén ebbe a táblában kerül kódolásra.
4. Objektum adatai, azaz a KTJ kódot (fizikai szempontból) részletező adattábla: A KTJ kódhoz rendelhető fizikai információkat gyűjti össze, mint a mintavételi hely településkódja vagy a pontos címe.

A következő táblázattal próbálom szemléltetni, hogy mennyi mindenre oda kell figyelni az adattisztításkor/adatellenőrzéskor. A „MENNYISEGSTR” mező tartalmazza a FEVI rendszerbe bevitt adatot, a „Mennyiség” mező a FEVI rendszer által átalakított adatot. Kigyűjtöttem néhány problémás rekordot a 4.1. táblázatba, jól látszik, hogy a rendszer néha lefelé, néha felfelé vált mértékegységet, továbbá megfigyelhetőek az elemző személy számára értelmezhetetlen adatok, mint a „-”, a „*” és a „0” adatok.

4.1. táblázat Példák a FEVI-ben tárolt adatok problémás rekordokra

KTJ	KAJ	Dátum	Mennyiség	MENNYISEG-STR	1.	2.	3.	4.
101847589	121950	2011.01.06.	0	<0.03		x	x	
101847534	121152	2011.12.15.	0	<0,001			x	
102087454	156286	2011.02.15.	0,5	< 0,5	x			
102086918	159405	2011.05.23.	500	< 0,5	x		x	
101847567	159496	2011.01.06.	0	0.0		x		x
101178829	120737	2010.06.15.	0,005	< 0,005	x			
101847590	158448	2011.01.06.	0	0				x
101847497	159304	2011.12.19.	0	-				x
101179778	159304	2011.02.07.	-0,5	-.5		x		x
101846076	160551	2011.01.11.	0,002	<0,0015			x	
102087454	158071	2011.12.13.	0,01	<0,01				
102284008	120672	2011.01.05.	10	<0,01			x	
101845600	159313	2010.10.19.	0	-				x
101179170	157472	2010.06.16.	0	*				x

1. „<” jel után szóköz van, ezáltal nem lehet egyszerűen levágni a „<” jelet
2. tizedespont használata tizedesvessző helyett

3. mértékegység átváltás történt

4. értelmezhetetlen információjú adat

A fenti táblázat rekordjait a gyakorlatban különböző algoritmusok segítségével kell kezelünk, és az adatmező információtartalmát olyan formára hozni, hogy utána az elemzéshez felhasználhassunk az adatokat.

4.2. FEJLESZTŐI KÖRNYEZET

Az elemzések módszertanát a VKI útmutató foglalja össze, ezt követve kezdtem neki az elemzéseknek. Az egyes megválaszolandó kérdéseimre jogszabályok útján és EU-s háttéranyagok segítségével kerestem a válaszokat.

Az adatok nagy mennyisége miatt alapvető követelmény a jövőre nézve, hogy a problémákat egysegesen, szoftveres támogatással oldjuk meg. Magyarországon talán a legelterjedtebb, viszonylag nagyobb mennyiségű adat kezelésére képes programok a MS ACCESS és az MS EXCEL. Természetesen vannak speciális adatelemző szoftverek is, amelyek jóval szélesebb körű támogatásokat nyújtanak. Ezek üzemeltetése az egyszerű felhasználók számára nem csak elérhetetlenül drága, hanem – a paraméterezések egyáltalán nem egyszerű ismeretein túl – ugyanúgy megkövetelik azon háttérfejlesztéseket, amelyek a kezelendő probléma specifikusságából erednek.

A célom a specifikus problémák feltárása és a megoldásukra olyan gyakorlati javaslat adása, amely azután bármely környezetben fejlesztett vízminősítéssel foglalkozó automatizált program hasznosíthat, hiszen ezeket a problémákat minden rendszerben kezelni szükséges. A lehetőségeimhez mértem a TDK kutatásomat támogató programnak az MS EXCEL-t választottam.

A felhasználók számára az MS OFFICE egy olyan támogatási környezet, amely a kisebb volumenű alkalmazások számára igen hasznos, igen hatékonyan képes segíteni a nagyobb rendszerek előkészítési munkálatait. A logikai folyamatok tesztelésének nincsenek korlátai, mivel minden olyan funkció, amelyhez nincsen beépített függvény, MS VISUAL BASIC segítségével leprogramozható. Sőt számos olyan program kidolgozását ésszerű MS OFFICE környezetben fejleszteni, ahol a potenciális felhasználók is többnyire ezt a programcsomagot használják a mindennapi munkájuk során.

Az EXCEL számos korlátja (például nem ismeri az értékes jegyre kerekítést, nem tud hivatkozással kiegészített feltételes átlagot számolni, ... stb.) kezdetben erősen hátráltatott, mégis a rendelkezéseimre álló lehetőségek között kellett a megoldást megtalálnom. Az MS EXCEL

szoftverben szerencsére van lehetőség makrók írására, amelynek a nyelve VISUAL BASIC, ez a fejlesztési eszköz pedig igen széleskörű lehetőséget nyújt a speciális problémák kezelésére.

A TDK dolgozatomban szoftveres támogatásához elkészítettem a WMONA névre keresztelt programot, amelynek a neve a Water Monitoring Analyser angol szavak összetételéből született. A WMONA felhasználói felülete EXCEL, azonban a víztestek minőségi értékelése során, az előző fejezetekben már részben tárgyalt számtalan speciális probléma kezelése céljából VISUAL BASIC-ben megírt makrók futtatása szükséges. A program részben a problémák feltárásában, részben a megoldások ellenőrzésében nyújtott segítséget számomra.

A következőkben röviden ismertetem a WMONA program felépítését, azonban a program az 5. fejezetben levezetett paraméterekkel számol, így a táblázatok és ábrák most főként csak illusztrációként szolgálnak.

Water Monitoring Analyser (WMONA) felépítése

A FEVI rendszer adattábláiból ACCESS lekérdezés segítségével készíthetünk olyan táblázatot, amely egy adott monitoring pont (adott KTJ) összes mérési eredményét tartalmazza. Ez a táblázat szolgál input adatként a WMONA program számára, ezért a táblázat neve S-„KTJ”, azaz S, mint source (forrástábla).

KTJ	Dátum	KAJ	Minőségi_param	Mennyiség	MENNYISEG	Mértékegység	Mértékegység_k	Elsobbsegi_l/h	Sorrend	numberID	R_ID
101178254	2007.05.17	155816	Alaklór	0	<0,010	milligramm/li	66	IGAZ	2	R24	PS1
101178254	2007.06.04	155816	Alaklór	0	<0,010	milligramm/li	66	IGAZ	2	R24	PS1
101178254	2007.08.23	155816	Alaklór	0	<0,010	milligramm/li	66	IGAZ	2	R24	PS1
101178254	2007.10.04	155816	Alaklór	0	<0,010	milligramm/li	66	IGAZ	2	R24	PS1
101178254	2008.03.03	155816	Alaklór	0	<0,010	milligramm/li	66	IGAZ	2	R24	PS1

4.1. ábra WMONA forrás (input) adattáblája, ami egyszerűen lekérdezhető a FEVI adattábláiból

Az S-„KTJ” táblázat egyszerűen importálható az EXCEL szoftverbe. A makrók elindításakor az első modul a feladat kiválasztó modul (**Task**), ami – jelenleg – a következő lehetőségeket ajánlja fel (ez későbbiekben tetszőlegesen bővíthető):

- Elsobbsegi listás anyagok elemzése (kémiai állapot vizsgálata),
- Vízugyjtó specifikus szennyezők vizsgálata.

A második modul (**ControlForm**) egy adatellenőrzést hajt végre, és a mezők tartalmát a megfelelő formátumba teszi. Az ellenőrzés eredményeit kódolja és ezen a ponton lehetőséget ad, hogy a szakértő beavatkozzon és a különböző hiba (illetve ellenőrző) kódokat egyszerre lássa, esetleg javítást hajtson végre. Példa hiba (ellenőrző) kódokra:

- 0 – A kijelölt feladathoz nincs szükség az adatra.
- 1 – Minden rendben.
- 20 – Mértékegységváltás probléma van, de az nem azonosítható.

- 21 – Mértékegységváltás ng/l-ről µg/l-re.
- 8 – Értelmezhetetlen adat, a 8 hibakód rekordjait szakértői beavatkozással javítani lehet, ha ez nem történik meg, akkor nem veszi figyelembe ezeket az adatokat.

Ezek után egy adatok sorba rendezése indul el, majd az LOQ alatti adatok helyettesítése történik. A komponenscsoportok összerendezése és a vízminőségi paramétertől függő komponensek osztályba sorolása után, végül minden adatsorhoz (rekordhoz) rendel egy határértéket (**LimitFix**). Ennél a pontnál lehetőség van új adat felvitelére, anélkül, hogy az előző modulokat újra kellene futtatni.

KTJ	Dátum	R_ID	R_name	AA_EQS	MAC_EQS	Fall_mac	x_avg	n	re_f_Sdata	re_f_year	x_avg_corr	Pass90	Pass_unsure	Fall_unsure	Fall90
101178151	2007.03.06	PS1	Alaklór	0.30	0.70	no	0.005	12	0	0	0.005	yes	no	no	no

Analyse modul elvégzi a mozgóátlag-számítást és közben a megfelelő cellákba folyamatosan feltételre kerülnek az adatleíró statisztikai paraméterek. (A paraméterek közül két paraméter kidolgozását és tesztelését még nem fejeztem be, így az értékeiket a program jelenleg ideálisnak tekinti.) Az elemzés eredménye a következő táblázat formájában jelenik meg:

4.2. ábra Példa a WMONA program által végzett elemzés eredményére;Jelmagyarázat az ábrához:

- **KTJ**: mintavételi hely kódja
- **Dátum**: az elemzés eredménye ezen a napon érvényes, azaz ettől a dátumtól egy évre visszamenőleg vizsgálta az adatokat.
- **R_ID**: komponens határérték kódja
- **R_name**: komponens(csoport) neve
- **AA-EQS**: átlagos koncentrációra vonatkozó környezetminőségi határérték
- **MAC-EQS**: maximális megengedhető koncentrációra vonatkozó környezetminőségi határérték
- **Fall_mac**: volt-e MAC-EQS-nél nagyobb érték
- **x_avg**: adatok hagyományos módszertan szerint számolt átlaga
- **n**: figyelembevett mintaszám
- **re_f_Sdata**: adatokra vonatkozó megbízhatósági tényező összevont értéke
- **re_f_year**: adatsorra vonatkozó megbízhatósági tényező összevont értéke
- **x_avg_corr**: korrigált átlag
- **Pass90**: megfelelő megbízhatósággal állítjuk, hogy jó a minősítés eredménye
- **Pass_unsure**: jó a minősítés eredménye, de nem rendelkezik megfelelő megbízhatósággal
- **Fall_unsure**: rossz a minősítés eredménye, de nem rendelkezik megfelelő megbízhatósággal
- **Fall90**: megfelelő megbízhatósággal állítjuk, hogy rossz a minősítés eredménye

5. FEJEZET | EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. AZ ANALITIKAI MÉRÉSEK MEGHATÁROZÁSI HATÁR ALATTI EREDMÉNYÉNEK HELYETTESÍTÉSE DISZKRÉT ÉRTÉKKEL

Az elemzés megfelelő megbízhatósággal rendelkezik, ha statisztikai alapon 90%-os eséllyel a valós koncentrációk az elemzés eredményeként meghatározott tartományba esnek. Az a kijelentés, hogy a vízminőség megfelelő, azt jelenti, hogy a folyóban lévő minden elsőbbségi listás szennyező koncentrációja az adott EQS érték alatt marad. **Megfelelő megbízhatósággal mondhatjuk, hogy megfelelő** a vízminőség, ha a két fenti feltétel egyszerre teljesül, azaz **ha 90%-os eséllyel az valós koncentrációk EQS alatt maradnak.**

Sokszor azonban a mérési adatok a meghatározási határ alá esnek, ilyenkor a valódi értékük ismeretlen marad. Annyi információ áll csak a rendelkezésünkre, hogy a valódi érték a meghatározási határ és 0 közötti tartományban van. Ideális esetben, amikor $LOQ \leq 0,3 \text{ EQS}$, akkor a $LOQ/2$ helyettesítést alkalmazhatjuk a megbízható minősítéshez. Ha ezt a teljesítmény kritériumot nem tudja biztosítani a mérési módszer, akkor a megfelelő megbízhatósághoz már nem $LOQ/2$ -vel, hanem annál nagyobb értékkel kellene a meghatározási határ alatti értékeket helyettesíteni.

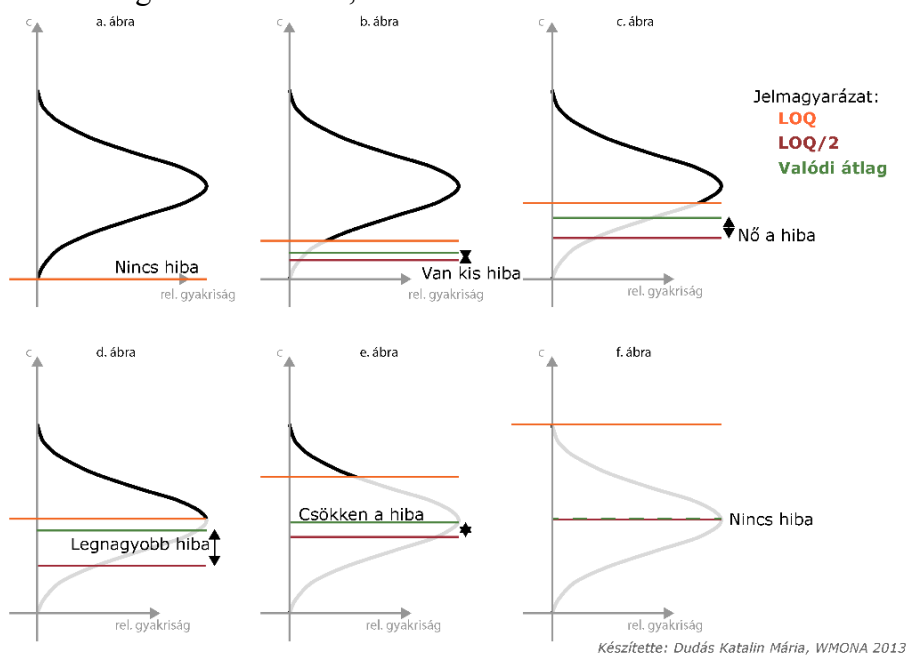
Célom volt valamiféle mérőszám kialakítása annak jelzésére, hogy **a helyettesítési értéket milyen mértékben kellene növelni, ahhoz hogy a minősítés megbízhatósága ne romoljon.** Visszafelé az előző gondolat az jelenti, hogy **a helyettesítés mennyire befolyásolja az elemzés megbízhatóságát.** Egy ilyen mérőszámra leginkább azért van szükség, hogy össze lehessen hasonlítani egymással az egyes vízminőség értékeléseket, a precízebb minősítést érdekében. E célból általam kialakított mérőszámot **helyettesítési tényezőnek** neveztem el, és a továbbiakban f_H jelöléssel használom.

5.1.1. ELMÉLETI MEGGONDOLÁS

Meggondolások μ és LOQ viszonyáról

Jó közelítéssel feltételezhetjük, hogy egy szennyező vízben jelenlévő koncentrációja normális eloszlást követ, azaz jellemezhető egy μ várhatóértékkel és egy σ szórással. Vizsgáljuk meg, hogy hogyan változik a $LOQ/2$ helyettesítés hibája a különböző várhatóértékű koncentrációk függvényében – változatlan σ mellett. Az 5.1. ábra is segíti az értelmezést, ahol a függőleges tengely a valódi adatok koncentrációja, a vízszintes tengely pedig a relatív gyakoriságuk.

- *a. ábra:* Ha az LOQ értéke jóval kisebb, mint a valódi adatok várhatóértéke, akkor LOQ feletti mérési eredményeink vannak, nincs mit helyettesíteni, **nincs hibája** a helyettesítésnek.
- *b. és c. ábra:* Ha LOQ értékét növeljük, folyamatosan közelítjük vele μ értékét, akkor egyre nagyobb a helyettesítés hibája, **azaz nő a hiba**. Mivel az LOQ alatti valódi adatok átlagának számításakor gyakrabban előfordulnak magas értékek, mint alacsonyak, így az átlagunk biztosan nagyobb, mint LOQ/2. A hiba növekedésének mértéke függ a valódi adatok eloszlásától, annak paramétereitől.
- *d. ábra:* Ha elérjük LOQ-val μ értékét, akkor a **legnagyobb a helyettesítés hibája**. Ilyenkor a legtöbb adatunk μ közelébe esik és ezáltal az átlaguk is μ értékéhez sokkal közelebb kerül, mint a helyettesítési érték, az LOQ/2, ez még „messze” van μ -tól.
- *e. ábra:* Ha meghaladja az LOQ értéke a μ értékét, akkor egyre **csökken a helyettesítés hibája**. A valós értékek átlaga „szép lassan” egyre jobban közelíti μ -t, míg LOQ/2 ehhez képest gyorsabban közelíti μ -t, azaz csökkent a hiba mértéke.
- *f. ábra:* Minden valódi adatokat leíró görbénél van egy pont ahol éppen egybe esik μ és LOQ/2, azaz **nincsen hiba**.
- Tovább növelve LOQ-t, szintén jelentkezni fog hiba, de az LOQ/2-t használó becslésünk nem alul becsüli a valóságos koncentrációt, hanem már túlbecsüli azt.



5.1. ábra Adott μ -vel és σ -val rendelkező koncentráció eloszláshoz tartozó hiba változása különböző LOQ esetén; Zölddel az LOQ alatti értékek valódi átlagát és pirossal az LOQ/2 értékét jelöltem

Az előző ábra adott μ -vel és σ -val rendelkező koncentráció eloszlásokhoz tartozó hiba alakulását ábrázolja különböző LOQ esetén, amelyeket a narancssárga vonal jelöl. Az egyszerűség kedvéért a legkisebb hibát a $\mu - 3\sigma = 0$ esetének tekintjük. Az ábrákra berajzolt zöld vonal, a **valódi átlag** azt jelenti, hogy mennyi lenne az LOQ alatti mérési eredmények valóságos átlaga, ha azt meg tudnánk mérni. Megfigyelhető, hogy a **valódi átlag a 0 – μ távolságot úgy teszi meg, hogy kezdetben gyorsan nő, majd nagyon lassan éri el μ -t. Az LOQ/2 ezalatt végig egyenletes „sebességgel” közelíti a μ értékét. A hiba a két „sebesség” különbségéből adódik.**

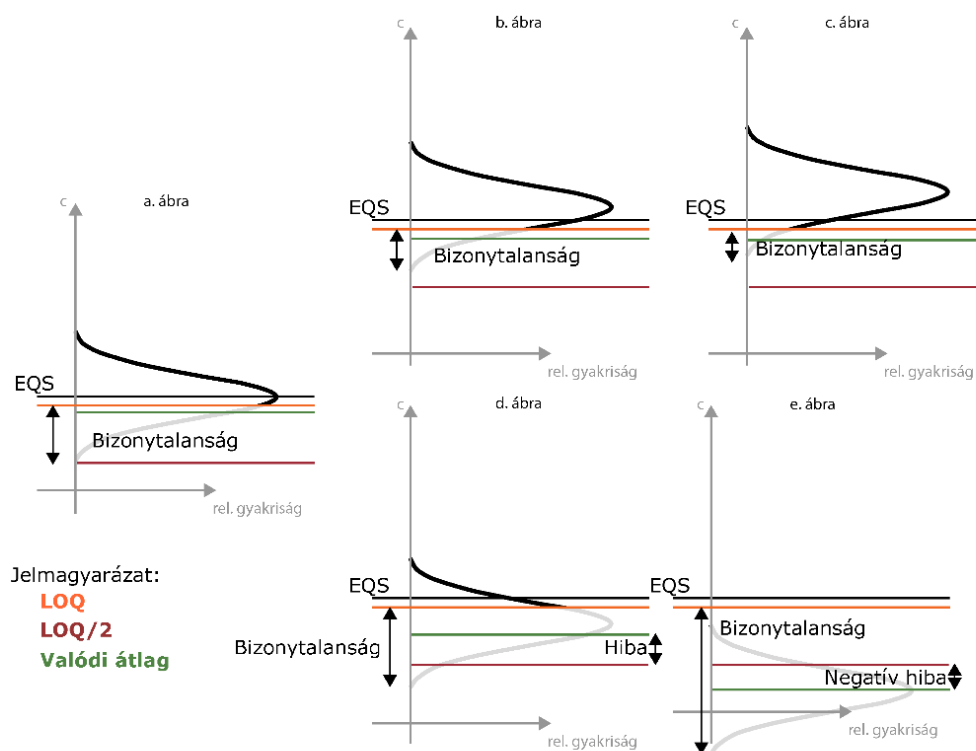
Meggondolások μ és EQS viszonyáról

A helyettesítés hibája tehát függ a μ -tól, a σ -tól és az LOQ-tól. A helyettesítés által okozott hiba hatással van a megbízhatóságra. Ha az LOQ és/vagy a μ közel esik az EQS-hez, akkor a fent leírt hiba nagy hatással van a megbízhatóságra, míg ha pl. az LOQ sokkal kisebb EQS-nél, akkor ez a hiba elhanyagolható.

Az 5.2. ábra végig egy EQS-nél csak éppen kisebb LOQ értéket ábrázol, mert ez a legrosszabb eset, ami előfordulhat. (Ha LOQ meghaladná az EQS-t a hiba mértéke lehetetlenné teszi a mérés kiértékelését.)

A lenti ábrák leírása:

- *a. ábra:* μ közel vagy éppen egyenlő EQS-sel, akkor jelentkezik a legnagyobb bizonytalanság, hogy a valódi érték EQS alatt vagy felett van-e.
- *b-c. ábra:* A bizonytalanság mértéke lassan csökken, ha μ távolodik az EQS-től és egyre nagyobb értéket vesz fel. Ekkor nagy valószínűséggel a mérésünk is LOQ feletti.
- *d-e. ábra:* Ha a μ értékét egyre kisebbnek választjuk meg, akkor a hiba mértéke gyorsabb ütemben csökken, sőt eredményezhet negatív értéket is.



Készítette: Dudás Katalin Mária, WMONA 2013

5.2. ábra

Különböző μ -vel és adott σ -val rendelkező koncentráció eloszláshoz tartozó hiba változása adott EQS és adott LOQ esetén; Zölddel az LOQ alatti értékek valódi átlagát és pirossal az LOQ/2 értékét jelöltem

Minél közelebb van az LOQ az EQS-hez, annál nagyobb a bizonytalanság, azaz a minősítés hibájának a lehetősége. Tehát a helyettesítés megbízhatósága függ az LOQ és EQS távolságától is.

5.1.2. GYAKORLATI MEGOLDÁS ÉS A HELYETTESÍTÉSI TÉNYEZŐ

Az előzőekben bemutattam a hiba természetét, miként függ az értéke az LOQ-tól és miként gyakorol hatást a megbízhatóságra az EQS függvényében. Az elméleti meggondolások azonban függték a valódi adatoktól, azok várhatóértékétől és szórásától. Így az innen kapható összefüggéseket a gyakorlatban nem használhatjuk, mert a valóságban nem ismerjük a valódi adatok paramétereit, tehát nem tehetjük ezektől függővé a helyettesítés hibáját. Céлом, hogy olyan tényezőt alakítsak ki, amely a gyakorlatban használható és – más lehetőség hiányában – valószínűség számításra alapulva veszi figyelembe a helyettesítés hibájának mértékét. Továbbá ez nem alapulhat az adatok szórásán, mert a helyettesítéskor a szórás értelmezhetetlenné válik, pl. ha minden adat LOQ alatti, akkor a szórás 0 lesz, amit természetesen nem lehet figyelembe venni a hibaszámításkor.

A helyettesítési tényező (f_H) értékét tehát úgy határozzuk meg, hogy a hatása az elemzéshez használt átlagra a következő legyen:

- Az EU előírásait alapul véve, ha az **LOQ kisebb, vagy egyenlő az EQS 30%-val**, akkor megfelelő biztonsággal állíthatjuk, hogy **nem gyakorol hatást** az – LOQ/2 segítségével számított – átlagra.
- Ha egyetlen esetben sem történt helyettesítés, azaz **nem volt LOQ-nál kisebb adat**, akkor **ne legyen a f_H -nak hatása**.
- Ha az LOQ értéke meghaladja az EQS 30%-át, akkor az LOQ felével történő helyettesítés – **normális eloszlással arányosan** – **egyre jobban növekvő hatást gyakorol** a megbízhatóságra, lerontja azt.

A helyettesítési tényező (f_H) vonatkozó további követelmények:

- Értéke nem futhat ki a végtelenbe, azaz legyen felülről korlátos.
- Ne jelentsen problémát a 0-val való osztás.
- Lehessen arányosan kezelni az értékek nagyságához képest, azaz egy relatív tényező legyen és ne az abszolút hibát jellemezze.
- A negatív értékeket előfordulását tudja kezelni (ez eltérések vizsgálatakor a kivonás során fordulhat elő).

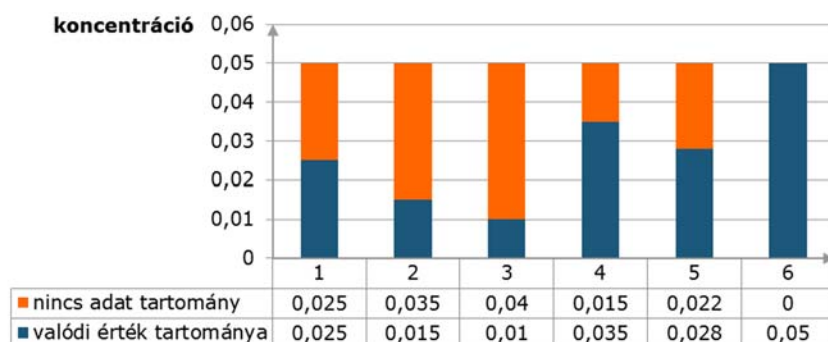
5.1.2.1. A HELYETTESÍTÉSI TÉNYEZŐ (F_H) LEVEZETÉSE

Nem ismerjük a valódi adatok tulajdonságait, ezek azonban teljesen függetlenek az LOQ-tól és az EQS-től. Az ideális esethez képest vizsgálhatjuk a rosszabb teljesítmény kritériumokkal történt mérések eredményeit, azok hatását a megbízhatóságra anélkül, hogy szükségünk lenne a valódi adatok tulajdonságainak ismeretére.

A helyettesítési tényezőt egy ideális esethez való viszonyítás függvényében határozhatjuk meg, ahol az ideális esetet az EU előírásai alapján parametrizálhatjuk. Az ideális eset: ha $LOQ \leq 0,3$ EQS, akkor a LOQ helyettesítési értéke legyen $0,5$ LOQ.

A helyettesítési tényező levezetésének első lépése: Az EQS alatti tartomány ismert és ismeretlen részének viszonya

A tényező levezetéséhez elsőször vizsgáljuk meg különböző LOQ-k esetére, hogy **az EQS alatti tartomány hogyan oszródik ismert és ismeretlen részre**. Legyen egy komponens EQS értéke $0,05$. Mivel a mértékegység jelen esetben nem befolyásol semmit, ezért az most elhanyagolható. Az 5.3. ábra sötétkék színnel jelöli a valódi értékek ismeretlen tartományát és a narancssárga pedig az LOQ-nál nagyobb értékű tartományt. A függőleges tengely mutatja a koncentrációt, a vízszintes tengely pedig a különböző mintavételeket, amelyet egyszerűen sorszámokkal jelölök. Jelen esetben az ideális $LOQ \leq 0,015$ (az ábrán a 2. és a 3. mérés tesz eleget ennek a feltételnek).



5.3. ábra Az LOQ megbízhatóságát szemléltető ábra, ha az $EQS = 0,05$

A megbízhatóság függ attól, hogy az adatok mennyire esnek közel az EQS értékéhez. A fenti ábra 6. mérése esetén például az $LOQ = EQS$. Ha egész évben egy laboratórium $0,05$ ($= EQS$) értékű LOQ-val tudott mérni, akkor nem mondhatjuk megfelelő megbízhatósággal, hogy a vízminőség megfelelő. A valós átlagos koncentráció lehet akár $0,05$ is, tehát nem mondhatjuk, hogy az adatok 90%-os valószínűséggel EQS-nél kisebbek.

Az elemzés hiba számításának része az analitikai hiba figyelembe vétele, ezért jelen esetben feltételezhetjük, hogy bárhol is helyezkedik el a – határértéket nem túllépő – valódi adatok várható értéke, ha az LOQ feletti, akkor nagy valószínűséggel megmértük a pontos adatot, ha μ az alatt helyezkedik el, akkor nagy valószínűséggel nem mértük meg azt¹³. Ilyenkor (lásd 5.3. ábra):

¹³ A feltétel teljesülését egy másik hibatényező, az analitikai hiba kezeli. Ez a hiba szintén az átlag értékét terheli, korrigálja azt. Ezért tekinthetjük a feltételezésünket jogosnak.

- Annak a valószínűsége, hogy μ ismert tartományba esik:

$$\frac{EQS - LOQ}{EQS}. \quad (5.1.)$$

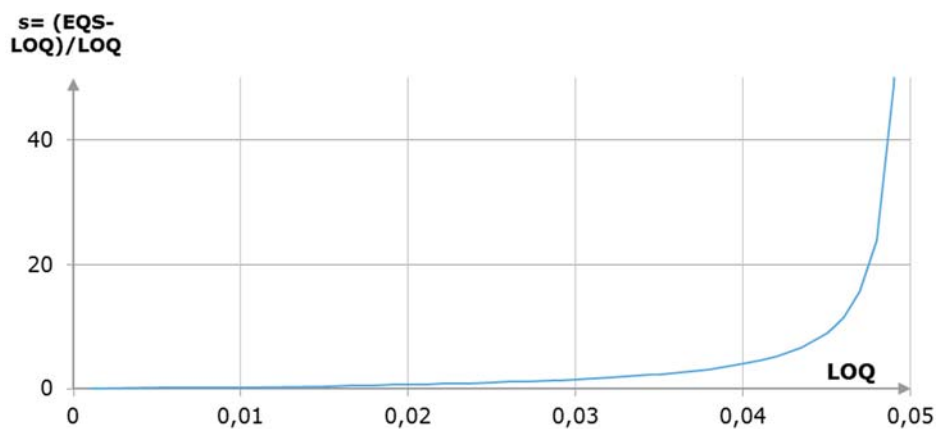
- Annak a valószínűsége, hogy μ ismeretlen tartományba esik:

$$\frac{LOQ}{EQS}. \quad (5.2.)$$

E kettőnek az arányával, azaz

$$s = \frac{EQS - LOQ}{LOQ}. \quad (5.3.)$$

s^{14} értékével nagyobb annak az esélye, hogy meg tudjuk mérni μ -t, mint annak a valószínűsége, hogy nem tudjuk megmérni. Ez természetesen egy 0 és végtelen közötti szám, a különböző LOQ-kat vizsgálva, $EQS = 0,05$ mellett az alábbi, 5.4. ábra görbáját kapjuk:



5.4. ábra Az ismert és az ismeretlen tartományok arányának változása az LOQ függvényében

A helyettesítési tényező levezetésének második lépése: Az ideális eset vizsgálata

Az 5.1.1. szakaszban már megismertük a hiba természetét, azaz hogy normális eloszlással kellene leírunk a hibát. Egy olyan összefüggésre van szükségünk, amely

- a fenti arányt, azaz s **végtelen értékét maximalizálja**. Azaz az összefüggés legyen felülről korlátos (elemzés módszertani követelmény),
- **normális eloszlást** követ (elméleti meggondolás következménye),
- a **paraméterei nem függenek az LOQ-tól** (hiszen az LOQ egy évközben változó érték is lehet),
- és a **paraméterei nem függenek az EQS-től** sem (hiszen az összes komponensre szeretnénk alkalmazni).
- Mivel hibáról beszélünk, így a viszonyítási pontja legyen 0, azaz a **várhatóértéke legyen 0**.

A normális eloszlás **szórás paraméterének** megállapításához megvizsgáltam az ideális esetet és abból következtettem az alábbiakat:

¹⁴ EQS és LOQ sosem lehet nulla, ez a gyakorlatban sosem fordul elő.

1. Az ideális eset, amikor az $LOQ = 0,3 \text{ EQS}$ (vagy annál kisebb). Ekkor az s értéke:

$$s = \frac{EQS - LOQ}{LOQ} = \frac{EQS - 0,3EQS}{0,3EQS} = \frac{0,7}{0,3}. \quad (5.4.)$$

Az ideális esetnél azt várjuk el, hogy a helyettesítésnek ne legyen hibája, azaz a helyettesítési tényező, f_H értéke legyen nulla.

2. Az ideális esettel kapcsolatban felmerül a következő kérdés: Mennyi legyen a szórás értéke (azaz mennyire legyen meredek a hiba LOQ függése), ha f_H

- normális eloszlású,
- 0 középi
- és értéke legyen 1, ha $LOQ = 0,3 \text{ EQS}$?

Az f_H értékét gyakorlati okokból¹⁵ 1-ből kivonva szükséges értelmeznünk, ezért f_H -t a következő képlettel írhatjuk le az ideális esetben, ahol A egy arányossági tényező:

$$f_H = \left(1 - \int_{-\infty}^{s=0,7/0,3} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(z-0)^2}{2\sigma^2}} dz \right) \cdot A = 0 \xrightarrow{A \text{ tetszőleges}} \sigma = 0,7 \quad (5.5.)$$

Tehát ha $LOQ = 0,3 \text{ EQS}$, $A = \text{tetszőleges}$ és $f_H = 0$, akkor $\sigma = 0,7$. A fenti egyenlet alapján **a szórás 0,7-nek adódik**, amely az ideális esethez viszonyítás következménye, így az értéke nem függ a mérési adatoktól, nem függ a LOQ -tól, az EQS -tól, csak az ideális kritérium követelmények határozzák meg az értékét, hiszen a követelményektől való eltérési hibájának leírásához használjuk.

A helyettesítési tényező levezetésének harmadik lépése: Az $EQS = LOQ$ eset vizsgálata

Ha ezekkel a paraméterekkel ($A = 1$ és $\sigma = 0,7$) határozzuk meg f_H -t, ha $LOQ = EQS$, akkor a **hibatényező 0,5**, minden $s = 0$ értékre.

$$f_H = \left(1 - \int_{-\infty}^{s=0} \frac{1}{0,7\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(z-0)^2}{2 \cdot 0,7^2}} dz \right) \cdot A \xrightarrow{A=1} f_H = 0,5 \quad (5.6.)$$

Mivel a hibatényező átlagra gyakorolt hatását vizsgáljuk, és ha $EQS = LOQ$, akkor csupa LOQ alatti mérés esetén az átlag $LOQ/2$. Viszont a célunk, hogy ezt a helyettesítést kiigazítsuk, azaz az átlagra gyakorolt hatása (az átlag abszolút hibával terhelt értéke) legyen éppen az EQS , ezért a hibatényezőt meg kell szoroznunk 2-vel. (Ez a szorzás a kis értékeknél nem jelent gondot, mert $0 \cdot 2 = 0$, csak a meredekséget növeltük kétszeresére). Fontos megjegyezni, hogy itt már figyelembe vesszük a helyettesítési értéket is.

¹⁵ Az eloszlásfüggvény monoton növekvő, az s értéke azt mondja meg, hogy meg hogy mennyivel nagyobb az esélye, hogy megmértük μ -t, mint annak, hogy nem mértük meg azt. Az f_H viszont hibát ír le ezért 1-ből kivonva értelmezhetjük az értékét.

$$f_H = \left(1 - \int_{-\infty}^{s=0} \frac{1}{0,7\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(z-0)^2}{2 \cdot 0,7^2}} dz \right) \cdot 2 = 1 \quad (5.7.)$$

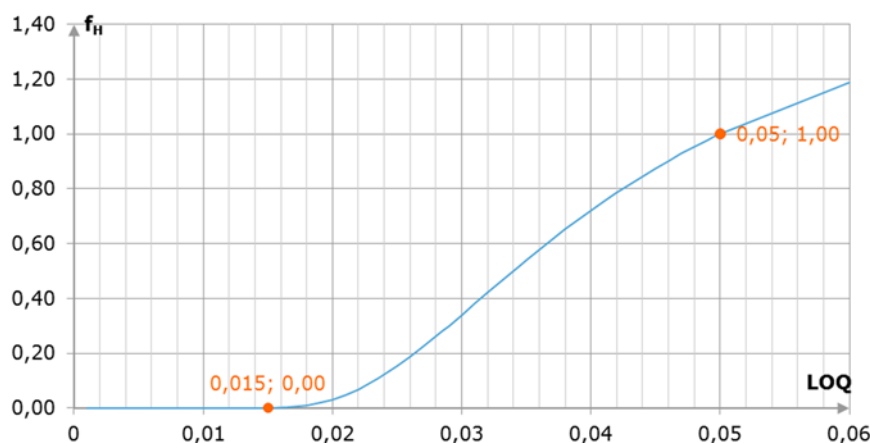
Legyen a mérési eredmények változója x , az éves mérési eredmények átlaga $\bar{x}$.

Ekkor visszafelé a fenti gondolat: amikor $LOQ = EQS$, akkor a hagyományosan számolt érték $x = LOQ/2$, pedig céлом szerint (lásd az 5.1.1. szakasz) itt már LOQ értékkel kellene helyettesíteni, azaz legyen f_H értéke 1.

$$x * (1 + f_H) = \frac{LOQ}{2} * 2 = LOQ = EQS \quad (5.8.)$$

Az LOQ függvényében a helyettesítési tényező értékei

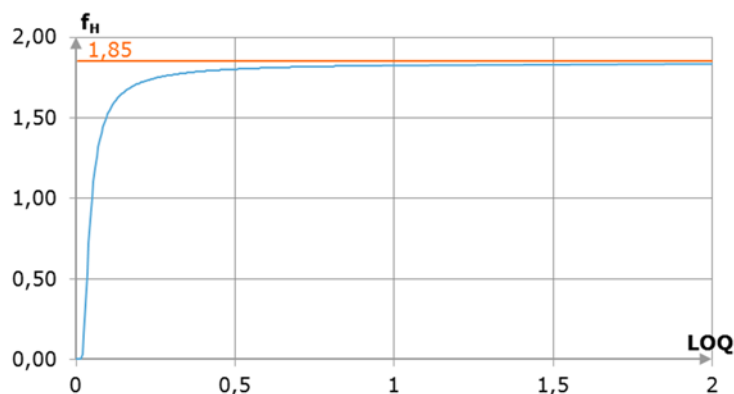
A fentiek a lapján egy olyan – már minden paraméterében ismert – tényezőt kapunk, amely a következő értékeket (lásd 5.5. ábra) veszi fel az LOQ függvényében, ha az $EQS = 0,05$.



5.5. ábra A helyettesítési tényező értéke az LOQ függvényében, ha az $EQS = 0,05$

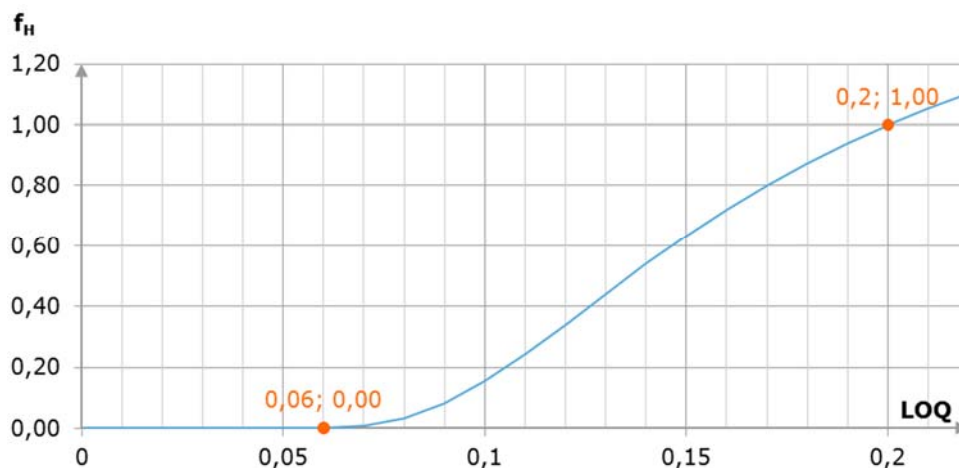
A végleten értékek nem jelentenek gondot, azaz f_H nem lehet tetszőlegesen nagy, mert a görbe felső korláttal rendelkezik: $EQS = 0,05$ esetén az 1,85-höz tartanak az f_H értékek (lásd 5.6. ábra). (Amikor $LOQ > EQS$, a tényező értéke természetesen felvesz 1-nél nagyobb értéket, ennek matematikai és gyakorlati értelmezését az 5.1.2.2. szakaszban írom le.)

A görbe az $LOQ = EQS$ 30%-ánál válik el az x tengelytől (jelen esetben $f_H = 0,015$ -nél), és lassan kezd emelkedni. Ez természetes, hiszen a feltételek között szerepelt, hogy EQS 30%-áig ne legyen hatása, ne legyen hiba. Továbbá az elemzés megbízhatóságára nézve az EQS 30%-hoz képesti kis eltérés még nem jelent nagy gondot, a görbén is megfigyelhető LOQ növelése mellett a hiba lassú növekedési szakasza. Az LOQ tovább növelése esetén egy gyorsuló és közel lineáris szakasz következik. Mikor az LOQ megközelíti EQS -t már nagy a hiba az elvárásunk, amit a görbe is jól mutat, majd mivel felülről korlátos, ezért lassan eléri maximumát. Amikor $LOQ = EQS$, akkor a hibatényező értéke pontosan 1.



5.6. ábra A helyettesítési tényező értéke az LOQ függvényében, a függvény felülről korlátos, a pozitív végtelenbe vett határértéke bármely EQS érték esetén 1,85

A következő ábrán (5.7. ábra) egy másik példában, amikor EQS = 0,2, látható, hogy szintén az EQS 30%-nál válik el a göbe az x tengelytől, ahol $f_H = 0,06$ (mivel $0,2 \cdot 0,3 = 0,06$ -nál). Az $f_H=1$ értéket ugyanúgy éppen az EQS értéknél, azaz jelen esetben 0,2-nél veszi fel.



5.7. ábra A helyettesítési tényező értéke az LOQ függvényében, ha az EQS = 0,2

Tehát összefoglalva a fenti vizsgálatok során nyert tapasztalatokat megállapíthatjuk, hogy az f_H helyettesítési tényező átlagra gyakorolt hatását az elemzés végén a következő képletekkel leírva vehetjük figyelembe:

Az egyes adatok abszolút hibával terhelt értéke az LOQ/2 helyettesítés esetén, azaz a mért adat felfelé korrigált értéke a bevett gyakorlatnak megfelelő helyettesítések esetén:

$$x_{korr} = x + x \cdot f_H \quad (5.9.)$$

Ekkor az egyes adatok relatív hibája:

$$1 + f_H, \quad (5.10.)$$

ahol f_H – bármely $s = (EQS-LOQ)/LOQ$ (5.3. egyenlet), azaz bármely LOQ-EQS pár értékére – egy olyan normális eloszlással írható le, amelynek várhatóértéke 0 és szórása 0,7 (5.5. egyenlet). **Az f_H pontos képlete:**

$$f_H = \left(1 - \int_{-\infty}^s \frac{1}{0,7\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(z-0)^2}{2 \cdot 0,7^2}} dz \right) \cdot 2, \quad (5.11.)$$

Az f_H helyettesítési tényező felhasználásával korrigált mérési értékekből már számíthatunk átlagot. Természetesen, ha rendelkezésünkre áll pontosan megmért (azaz LOQ feletti) érték az adatsorban, akkor az átlagszámításkor azokat helyettesítés nélkül kell figyelembe vennünk.

A fenti összefüggésekkel leírhatjuk, az LOQ alatti értékek LOQ/2-vel való helyettesítésének hibáját, ily módon megkaphatjuk, hogy különböző – nem ideális, nagyobb, mint EQS 30% – meghatározási határ esetén milyen helyettesítési érték a legalkalmasabb arra, hogy a precízebb, a kockázatokat ténylegesen előrejelző becslésünk lehessen. Ennek eredményeként a hiba természetével arányosan figyelembe vehetjük azokat az LOQ-kat is, amelyek nem felelnek meg az EU szigorú előírásainak. Felidézném a [2009/90/EK](#) irányelv az 4. cikkében írtakat:

2009/90/EK irányelv az 4. cikk részlete:

„(1) A tagállamok gondoskodnak arról, hogy valamennyi alkalmazott elemzési módszer esetében olyan minimális teljesítménykritériumokat használjanak, amelyeknél a mérési bizonytalanságnak a vonatkozó környezetminőségi követelmények szintjén becsült értéke 50 % vagy kisebb ($k = 2$), a mennyiségi meghatározás határa pedig a vonatkozó környezetminőségi követelményekben meghatározott érték 30 %-a vagy annál kisebb.

(2) Egy adott paraméterre vonatkozó környezetminőségi követelmény hiányában, illetve ha nem áll rendelkezésre az (1) bekezdésben meghatározott minimális teljesítménykritériumokat teljesítő elemzési módszer, a tagállamok gondoskodnak arról, hogy a megfigyelést az elérhető legjobb, de nem aránytalanul költséges módszerekkel végezzék.”

Az f_H tényező bevezetésének a célja az, hogy amikor megengedjük a fenti irányelv szerinti ún. „elérhető legjobb módszer” alkalmazását, akkor az eredményeinket ne torzítsuk el – a nem feltétlenül jogosan használt – LOQ/2 helyettesítéssel.

5.1.2.2. HA AZ LOQ NAGYOBB, MINT EQS

Az $LOQ > EQS$ eset többnyire azt jelenti, hogy az ilyen feltételek fennállásakor az adatokat nem vehetjük figyelembe. Ugyanis ha a határértéket sem tudja megmérni a labor, akkor az a mérés valójában nem szolgáltathat érdemleges információt. A fent bemutatott matematikai eljárás bár kezeli ezt a problémát és a helyettesítés értékére megad – egy LOQ-nál nagyobb – számot, azonban ennek alkalmazása már jelentős hibaforrás lehet, amennyiben nem kellő körültekintéssel végezzük el a helyettesítést.

A kellő körültekintés alatt a következők értendők: A sok-sok elvégzett teszt azt mutatja, hogy ilyen esetekben is használható a helyettesítési tényező, amelynek az átlagra gyakorolt hatása is megfelelő mértékű lesz. Természetesen egy ilyen érték esetén elgondolkozhatunk, hogy

figyelembe vesszük-e ezt az adatot. Ha az éves átlag számítás során több ilyen adat is előfordul, akkor az f_H tényező alkalmazásával, azaz LOQ-nál nagyobb értékkel való helyettesítés esetén többnyire az eredmény a nem megfelelő vízminőség lesz.

Ha nem vesszük figyelembe az $LOQ > EQS$ feltétellel rendelkező adatokat, akkor rontjuk az mérési gyakoriság egyenletességét, illetve a kevesebb mérési eredmény alapján kell minősítenünk. Tehát más hibatényezők értékeit megnöveljük, amikor kihagyunk egy adatot a minősítéshez felhasznált adatsorból. Tehát az $LOQ > EQS$ feltétel esetén az f_H helyettesítési tényező alkalmazásához az éves átlagra gyakorolt hatásoknak további részletes elemzésére van még szükség.

5.1.3. A HELYETTESÍTÉSI TÉNYEZŐ BEMUTATÁSA EGY VALÓS ADATSORON

Egy konkrét, valós adatsoron fogom bemutatni az f_H helyettesítési tényező alkalmazásának az átlagra, illetve az elemzésre gyakorolt hatását. A minta adatsor (5.1. táblázat) a Fehér-Körös higany koncentrációját tartalmazza a Gyula közeli mintavételi helyen, 2008. 09. 03 és 2009.08.05. között. A higany olyan komponens, amelyet a laboratóriumok többnyire nem tudnak megfelelő LOQ-val mérni. A higany átlagra vonatkoztatott környezetminőségi határértéke $0,05 \mu\text{g/l}$, tehát az laboratóriumoknak $0,015 \mu\text{g/l}$ -t kellene meghatározási határként tudniuk. Magyarországon nincs ilyen vízminőség vizsgáló laboratórium és más európai tagállamban is csak elvétve egy-egy¹⁶.

5.1. táblázat A higany mennyiségének változása 1 év alatt a Fehér-Körösben, Gyula mintavételi helyen

Dátum	Vízminőségi paraméter	Mért mennyiség	Mérték-egység	LOQ/2-vel helyettesítés
2008.09.03	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2008.10.08	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2008.11.05	Higany (oldott)	0,04	$\mu\text{g/l}$	0,04
2008.12.02	Higany (oldott)	0,08	$\mu\text{g/l}$	0,08
2009.01.06	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.02.03	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.03.04	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.04.01	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.05.06	Higany (oldott)	<0,030	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.06.08	Higany (oldott)	<0,1	$\mu\text{g/l}$	0,050
2009.07.08	Higany (oldott)	<0,03	$\mu\text{g/l}$	0,015
2009.08.05	Higany (oldott)	<0,03	$\mu\text{g/l}$	0,015
Átlag:				0,02542

¹⁶ 2000 és 2008 között a mérések 1,6%-át sikerült $0,015 \mu\text{g/l}$ alatti LOQ-val megmérni egész Európában, [IOW, 2010](#)

A fenti példában a laboratórium többnyire 0,03 µg/l meghatározási határral képes mérni, ami nem felel meg az EU szigorú előírásainak (annak pontosan kétszerese). Ilyenkor a szigorú kritériumok alapján a monitoring pont (a víztest) ismeretlen kémiai állapotú. Természetesen az adatok alapján láthatjuk, hogy a víztest minősége valójában nem ismeretlen állapotú. **Sejthető, hogy a 0,05 µg/l-es átlagos határértéket valószínűleg nem éri el a higany koncentrációja**, azaz a víztest valóban megfelelő vízminőségű. A fent bemutatott f_H helyettesítési tényező alkalmazása ezt a sejtést igazolja, számszerűsíti, ily módon elősegítve az automatikus kiértékelések lehetőségét.

Helyettesítési tényezővel számolt átlagkoncentráció

Az LOQ/2-es helyettesítés és az abból vont „hagyományos” átlag 0,02542 µg/l, ami kisebb, mint 0,05, azaz megfelel az előírásoknak. Mivel az EQS-nél nagyobb LOQ-val mért adatokat a hagyományos módszer esetén nem vesszük figyelembe (lásd az 5.1.2.2. szakasz), a 2009. 06. 08-én mért adat elhagyásra kerül, majd az LOQ/2 helyettesítést alkalmazva **a hagyományosan számolt átlagos koncentráció 0,023 µg/l**.

Most az f_H helyettesítési tényező hatásának vizsgálatához változtassuk meg EQS értékét. A fenti adatsort vizsgálva, ha az **EQS 0,03 µg/l lenne**, akkor már **igen csak elbizonytalanodnánk**, hogy ez most megfelelő-e vagy sem, bár a „hagyományos” átlag alapján továbbra is **megfelelő** a víztest minősége a higany szempontjából.

A következő táblázat (5.2. táblázat) a fenti adatsort (5.1. táblázat) elemzi a különböző EQS értékek esetén, az EQS-ek a táblázat első oszlopában találhatók. A második oszlopban az f_H helyettesítési tényező segítségével számított éves átlag szerepel. A harmadik oszlop tartalmazza a hagyományosan (LOQ/2-vel) számított átlagos értékeket. Az egész elemzésben nem került figyelembevételre azaz érték, ahol $LOQ > EQS$.

5.2. táblázat A vízminőség megfelelés a higanyra vonatkozó határérték változása esetén

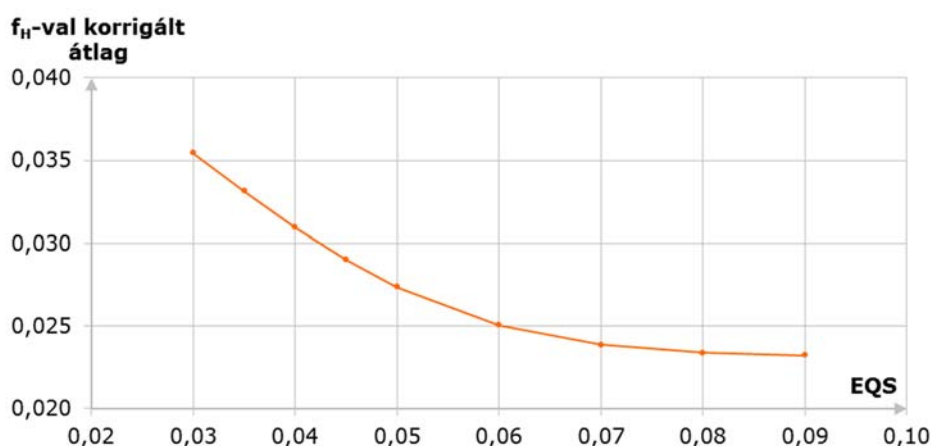
EQS	f_H -val számított átlag korrigált átlag	Hagyományos átlag	Két átlag közötti különbség /EQS	korrigált átlag /EQS	átlag (hagy.) /EQS
0,030	0,035	0,023	0,409	1,182	0,773
0,035	0,033	0,023	0,285	0,947	0,662
0,040	0,031	0,023	0,195	0,774	0,580
0,045	0,029	0,023	0,130	0,645	0,515
0,050	0,027	0,023	0,084	0,547	0,464
0,060	0,025	0,023	0,031	0,418	0,386
0,070	0,024	0,023	0,010	0,341	0,331
0,080	0,023	0,023	0,003	0,292	0,290
0,090	0,023	0,023	0,001	0,258	0,258

A táblázat első sorából könnyen kiolvasható, ha az $EQS = 0,03$, akkor a korrigált átlag nagyobb, mint $0,03$, vagyis ekkor valószínűsíthetően nem megfelelő a víz minősége. Az adatsorra közvetlenül ránézve is sejtjük, hogy probléma lehet a víztest minőségével, mert az adatsor tartalmazott az EQS -t 2,66-szorosával meghaladó értéket, $0,08$ -at is. Látható, hogy az f_H helyettesítési tényező alkalmazásával valójában ezt a sejtésünket számszerűsítettük.

A táblázat többi sorában felvett EQS értékek esetében a korrigált, azaz az f_H helyettesítési tényező alkalmazásával számított átlag szerint is már megfelelő lesz a vízminőség. Ha az EQS eléri az LOQ 3-szorosát, akkor éppen ugyanazon értéket veszi fel a korrigált átlag és a „hagyományos” átlag (lásd az 5.2. táblázat utolsó sorát). Ez az ideális eset, az EU szigorú elvárásainak ez felel meg. Látható, hogy az ideális esetben nincs hatása az f_H helyettesítési tényezőnek, az éves átlagnak ugyanaz az értéke, mintha a hagyományos $LOQ/2$ helyettesítéssel képezzük.

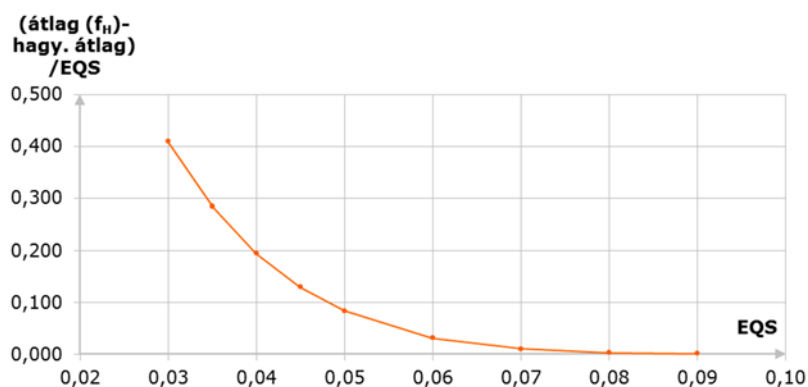
A táblázat negyedik oszlopában a két különböző módon számított átlag különbségét elosztottam az EQS aktuális értékével, evvel azt figyeltem meg, hogy az EQS értékéhez képest mekkora mértékű a korrekció. A táblázat utolsó két oszlop pedig a kétféle módon számított átlag és az EQS viszonyát figyeli. Ha a hányados értéke nagyobb, mint 1, akkor a vízminőség nem megfelelő. A táblázat első sorában látható, hogy a korrigált átlag esetében ez az arány nagyobb 1-nél, míg a hagyományos esetben 1-nél kisebb.

A következő grafikonon (5.8. ábra Fehér-Körös vízfolyás, Gyula mintavételi helyen, 2008. 09. hó és 2009. 08. hó között vett minták higany koncentrációinak f_H figyelembevételével számított korrigált átlaga különböző EQS értékek esetén 5.8. ábra) felvettem az EQS függvényében az f_H -val számított korrigált átlagokat. A pontokat összekötve az alábbi görbe rajzolódott ki:



5.8. ábra Fehér-Körös vízfolyás, Gyula mintavételi helyen, 2008. 09. hó és 2009. 08. hó között vett minták higany koncentrációinak f_H figyelembevételével számított korrigált átlaga különböző EQS értékek esetén

A következő ábrán (5.9. ábra) a hiba figyelembevételének mértékét szemléltetem, azaz hogy az EQS változásával mekkora mértékű korrekció lett beépítve az átlagba a hagyományos LOQ/2-vel való helyettesítéshez képest.



5.9. ábra Két átlag közötti különbség / EQS ábrázolása az EQS függvényében

A módszer lényege az, hogy ha csökken a mérés (ezáltal az LOQ/2 helyettesítés) megbízhatósága, akkor ezt a csökkenést (vagyis hibanövekedést) arányosan beépítjük az átlag értékébe. Tehát nem engedjük meg az LOQ/2-vel való helyettesítést, hanem a helyettesítési értéket a kockázatnak megfelelően arányosan növeljük (az ideális esethez képesti eltérést alapul véve).

5.2. MOZGÓÁTLAG SZÁMÍTÁS

A szigorú közösségi szintű követelmények szerint a minősítést egy év 12 adatából kell elvégezni úgy, hogy a mintavételek, azok eloszlása reprezentálja a felszíni víz általános állapotát. A 3.2. fejezetben említettem már, hogy a mérések nem mindig januártól decemberig tartanak, sokszor a 12 mérési adat egy évközben kezdődő és következő évben záródó időszak alapján jelölhető ki. A minősítéshez tehát minden víztest esetében más-más időszak alapján kell elvégeznünk az elemzést.

Ha könnyebbé akarjuk tenni a gyakorlati munkát, akkor egy olyan segédprogramra van szükségünk, amely képes automatikusan felismerni az éves átlag számításához figyelembeveendő időszakot. Korábban már említésre került, hogy a TDK dolgozatomhoz informatikai támogatást is felhasználtam. Az általam kidolgozott WMONA program tartalmaz egy olyan makrót, mely megkeresi az éves átlag számításához figyelembe vehető mérési időszakot, és elvégzi ezen időszak adatai alapján a szükséges elemzéseket. E program fejlesztése közben hamar rájöttem, hogy amennyiben hosszabb mérési időszak áll rendelkezésemre, mint egy év, akkor több darab éves átlag kiszámítására is van lehetőség. Például, ha **másfélévig folyt a mérés, akkor 6 db éves átlagot tudok kiszámolni, amelyek egy mozgóátlag soro-**zatot állítanak elő. Ennek hasznos-

sága több szempontból is visszaköszönt a későbbiekben, amelyek közül kiemelendő, hogy lehetőség nyílik egy éves átlagokon alapuló trendelemzésre is. A 3.2.3. szakaszban már bemutattam a jelenleg alkalmazott trendelemzés problémáit, melyeket a mozgóátlag alkalmazása feloldja.

A mozgóátlag sorozat képzése

A következő módszer a legtöbb komponens és bármely mintavételi hely vonatkozásában használható, a speciálisan kezelendő komponensekre vonatkozó eljárásokat pedig az 5.2.3.1. és az 5.2.3.2. szakaszok tartalmazzák.

Vegyük sorra a mozgóátlag számítás egyes lépéseit egy adott monitoring ponton és adott komponens esetében:

1. Megnézzük, hogy mikor volt **az utolsó mérés**, majd innen időben visszafelé kijelöljük a **megelőző évet**.
 - Az így kijelölt mérési időszak adatainak jellemzéséhez lekérjük az adatleíró statisztikai adatokat, amely természetesen tartalmazza az éves **átlagot** is, illetve meghatározzuk az f_H helyettesítési tényezőket és az ezen alapuló korrigált átlagot is. A kapott alábbi értékek megőrzésre kerülnek a későbbi hasznosíthatóság céljából:
 - figyelembevett adat mennyisége (n),
 - az adatok tapasztalati szórása (s)¹⁷
 - a mintavétel eloszlására jellemző tényező (f_E)¹⁸
 - LOQ helyettesítési tényezők (f_H)
 - LOQ helyettesítési tényezőkön alapuló korrigált átlag ($\bar{x}_{korr}$)
2. **Majd visszafelé lépegetve (ideális esetben 1 hónapot visszalépve), az eddigi utolsó adatot elhagyva** (az utolsó előtti adatot utolsónak minősítve) megismételjük a számításokat mindaddig, amíg a lépegetés során az első adat felvételére sor nem került, azaz míg meg nem kaptuk az összes kiszámítható átlagunkat.

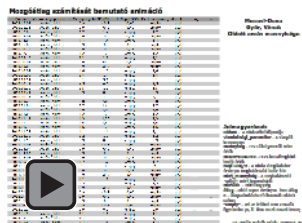
Például kiszámoltunk egy átlagot 2011 júliusától 2012 júniusáig, a következő átlag időszaka (a visszalépést követően) 2011 júniusától 2012 májusáig tart, majd a következő figyelembevett időszak 2011 májusától 2012 áprilisáig tart és így tovább.

Természetesen az éves átlagok számítását az nem befolyásolja, hogy a kijelölt tartományban éppen hány adat van, ezt az adatleíró statisztikából tudhatjuk meg. Tehát egy olyan számsort kapunk az (éves) átlagokból, ahol a **minden tag az éppen aktuális utolsó adathoz képest elmúlt egy év adatain alapszik**. Így egy „mozgóátlag sorozatot” kapunk.

¹⁷ Egy darab adat esetén ez a szám a 0-val való osztás miatt értelmezhetetlen. Csak akkor van értelme, ha minden adat LOQ feletti. Ezért csak LOQ feletti adatok esetében értelmezett. Ekkor viszont az f_H értéke nem értelmezett és az $\bar{x}_{korr}$ éppen az adatok számtani középértéke.

¹⁸ Ezzel a tényezővel is sokat foglalkoztam, de a TDK dolgozat keretei belül még nem készült el az ehhez tartozó tanulmány, így ez további kutatói feladatokat jelent.

A következő animáció szemlélteti ezt a folyamatot (a lejátszásához a képre kell kattintani, és Adobe Flash Player programra¹⁹ van szükség, ha az animáció a végére ér, újraindul.) A jobb felbontáshoz kattintsunk a képre, ekkor elindul az animáció, majd jobb klikk és „Full Screen Multimedia” pontra kattintva jó felbontásban teljes képernyős módban jelenik meg.



5.10. ábra A Mosoni-Duna Vének monitoring ponton mért arzén mennyisége és az adatok alapján számolt mozgóátlag sorozata

A fenti animáción láthatjuk, hogy tudunk olyan éves intervallumokat kijelölni, ahol akár évi 27 adat is előfordul. Az évi 27 adat kétszer több mint az előírások által meghatározott kötelező 12 mérési szám. A fenti példában a 2010.07.12. és a 2011. 07. 11. közötti időszakban az októberi és novemberi hónapokban összesen 16 mérés történt, ez jelentősen torzíthatja az éves átlagértéket. Jelenleg egy szakértői szem jelöli meg azt az októberi, illetve novemberi adatot, amelyet figyelembe vesz később az átlagszámításhoz. Egy automatikus elemzés futtatásakor tehát érdemes felhívni a szakértő figyelmét a problémára illetve jelezni számára, hogy esetleg beavatkozás szükséges az átlagszámítás folyamatába. Bizonyos esetekben természetesen lehetséges automatikusan választani vagy képezni egy megfelelő adatot, azonban a szakértői felügyeletre, az átlagszámításba bevont adat helyességének ellenőrzésére ekkor feltétlenül szükség van, amelyet egy interaktív felülettel célszerű kezelni a programnak.

A fenti animáció az arzén koncentrációjának változását vizsgálja. Hagyományosan eddig a szakemberek annyit mondtak, hogy 2012. 08. 07-én, a 2012. évre vonatkozó átlag $0,94 \mu\text{g/l}$, a 2011-ben előforduló átlagos mennyiség $0,80 \mu\text{g/l}$, ez a táblázatban a 2011. 12. 06-ához tartozó átlag.

A hagyományos elemzési módszerekkel szemben a mozgóátlag számításával egy évben 1 db átlag helyett akár 12 átlagot is figyelembe tudunk venni, és 12 elemzés eredményét hasonlíthatjuk a környezetminőségi előírásokhoz (EQS-hez). Az ily módon képzett 12 db éves átlag már lehetőséget nyújt tendenciaelemzéshez is.

¹⁹ Az Adobe Flash Player [innen](#) letölthető

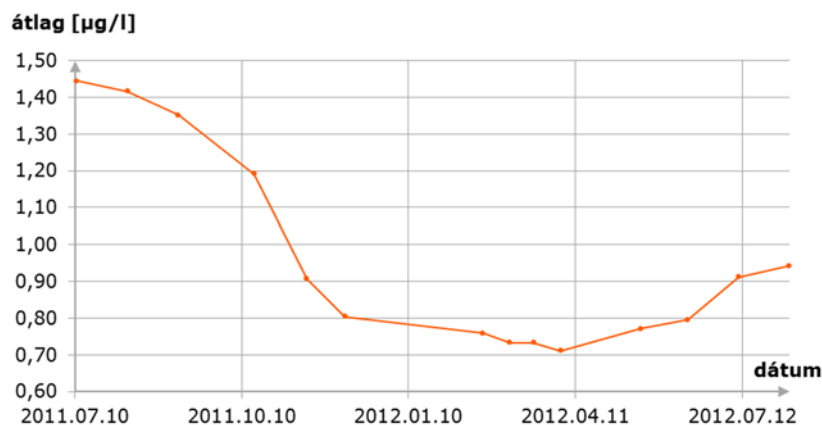
5.2.1. TRENDVIZSGÁLAT MOZGÓÁTLAGGAL

A 3.2.3. szakaszban említettem a trendvizsgálat gyakorlati problémáit. A megoldást az előző szakaszban leírt mozgóátlag számítási módszere adja.

A mozgóátlag számításakor egy éves átlagot veszünk figyelembe, így kiiktatjuk a folyó vízjárásának változásából származó hatását. Az átlag az elmúlt egy évből a magasabb és az alacsonyabb vízállású időszakok koncentrációit kiegyensúlyozza. Így a mozgóátlagokból készített trendelemzés sokkal megbízhatóbb, mint a koncentrációkon alapuló trendvizsgálat. Továbbá a mozgóátlagon alapuló trend vizsgálatokor képet kaphatunk arról is, ha a folyó pl. folyamatosan, évről-évre egyre kisebb vízhozamú, azaz ha folyamatosan töményedik.

További előnye a mozgóátlag számításának, hogy mivel a program képes évközi adat felvitel esetén rögtön az adatelemzés elvégzésére, ezért nem kell megvárni a decembert, hogy információt kapjunk az elmúlt évben történt változásokról. Hanem évközben figyelhető a vízminőségi változás, előirányozható plusz mintavétel, vagy éppen ritkítható a mintavételi gyakoriság, lehetőséget nyújtva a vízminőség javítását célzó évközi intézkedések meghozatalára.

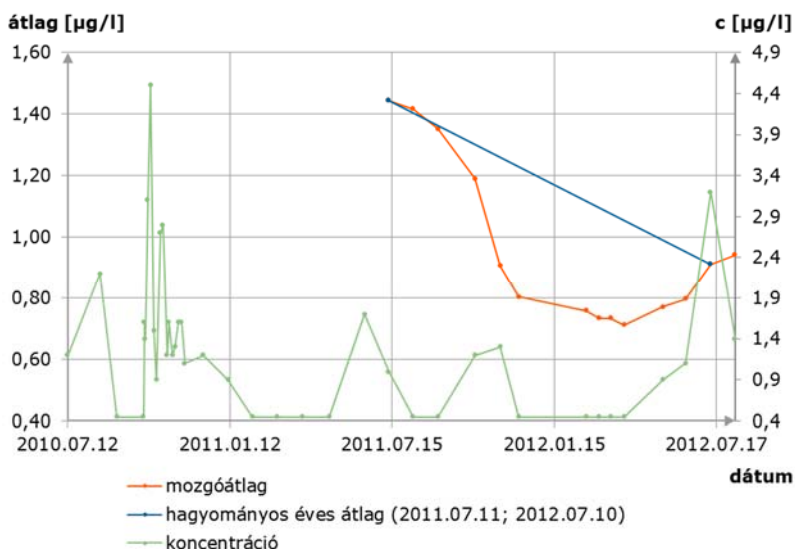
Az előző szakasz adatsorának tendencia vizsgálata látszik a következő ábrán. Megfigyelhető az évközben változó átlagos érték. (Az f_H helyettesítési tényezővel számított korrigált átlag a vizsgált adatsor esetében megegyezik a hagyományosan számított átlaggal, mert LOQ minden esetben kisebb, mint 0,3 EQS, a jelenlegi EQS 20 $\mu\text{g/l}$.)



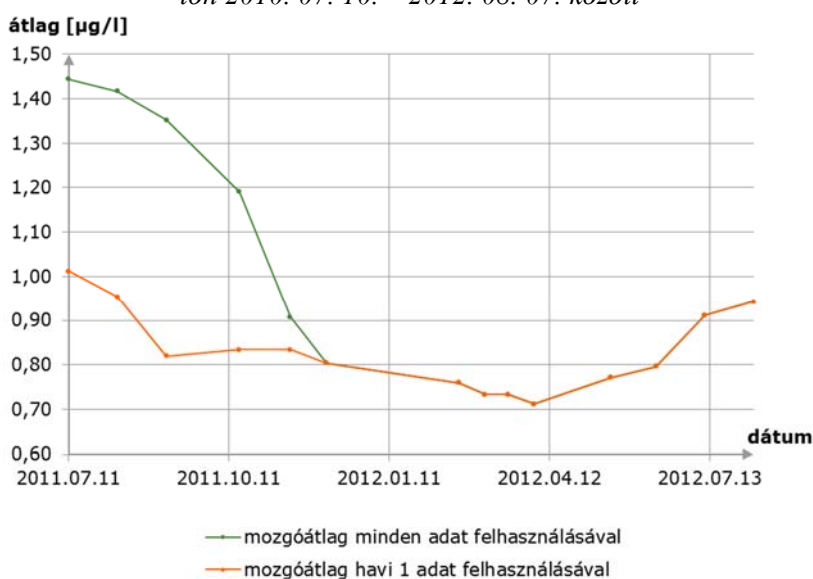
5.11. ábra Arzén mozgóátlaga-sorozata [$\mu\text{g/l}$] Mosoni-Duna Vének monitoring ponton 2010. 07. 10. – 2012. 08. 07. között

A fenti ábrán ugyan megfigyelhető a vízminőség javulása, azaz a csökkenő arzén koncentráció, azonban a kismértékű csökkenés nem mutat hosszú távú javulást, inkább csak egy ingadozás valószínűsíthető. Ezzel szemben nézzük a pillanatnyi koncentrációk értékeit (a következő ábrán zöld vonallal jelöltem): időszakosan megnő a vízfolyás arzén koncentrációja, különben a meghatározási határ alá esik a koncentráció. A kék vonal a hagyományos 1 évre vonatkozó átlagok

értékét mutatja, melyből azt a következtetést lehetne levonni, hogy egyértelműen kisebb volt az arzén tartalma a vízfolyásnak 2011-ben, mint 2010-ben.



5.12. ábra Arzén mozgóátlaga-sorozata és koncentrációja $[\mu\text{g/l}]$ Mosoni-Duna Vének monitoring ponton 2010. 07. 10. – 2012. 08. 07. között



5.13. ábra Arzén mozgóátlaga-sorozata $[\mu\text{g/l}]$ Mosoni-Duna Vének monitoring ponton 2011. 07. 11. – 2012. 08. 07. között

5.2.1.1. A MINTAVÉTELEK IDŐBENI EGYENLETESSÉGÉNEK KÉRDÉSE

Az előzőekben bemutatott példa rávilágít arra, hogy a mintavételi időszakok egyenlőtlen eloszlása torzíthatja az eredményeinket, ezt mutatja az 5.13. ábra görbéinek esetén a kezdeti szakaszok eltérése is. Például ha van egy adatsorunk, ahol rendelkezésünkre áll évi 12 adat, de ezek mind 1 hónapon belül történtek, akkor ennek a hónapnak az adatai torzítják az átlagot azáltal, hogy az adott hónap felülreprezentált lesz az évben (pl. ha épp egy kisvízes időszak volt, akkor

a magasabb koncentrációk megemelik az átlagot). Ilyenkor a trendelemzés nem hasonlítható össze egy olyan adatsorral, ahol egyenlő időszakonként, havonta történtek mérések. Ezt a torzító hatást az adatsor mérési gyakoriságának eloszlásával tudjuk jellemezni. A mintavételi gyakoriság eloszlásából, azon elv alapján, hogy a tényleges mennyire tér el az egyenletes eloszlástól (egyenlő időközönként történt méréstől) meghatározható egy hibatényező. Az eloszlásra vonatkozó hibatényezőt (f_E) már levezettem, a részletes kidolgozása idő hiányában jelen dolgozatom kereteibe már nem fért bele.

5.2.2. AZ ADATBEVITELBŐL SZÁRMAZÓ ANOMÁLIÁK KEZELÉSE ÁTLAGSZÁMÍTÁSKOR

A mozgóátlag számítására ugyanazon feltételek vonatkoznak, mint a hagyományos átlag számítására. Átlagot olyan diszkrét számadatokról tudunk számolni, amelyek egyértelműen értelmezhetőek. Az adatok azonban sokszor nem megfelelő módon kerülnek a FEVI rendszerébe, ezek kezelését a jövőben meg kell oldani. Az adatok jelenleg lehetnek

- nem megfelelő **mértékegységben** tárolt eredmények,
- **nem a megfelelő elemre vonatkoztatott** koncentrációk, például nem mindegy, hogy a PO_4^- ionra, vagy PO_4^{3-}P tartalomra vonatkoztatott-e a koncentráció,
- **kiugró értékek**, melyek a mintavételi, vagy mérési hibából származnak
- **kerekítési gondok**, pl. a laboratórium mg/l mértékegységbe visz be egy adatot, és így 0,001 mg/l-t írnak be, de a valós mért érték 0,5 $\mu\text{g/l}$ lenne, csak a kerekítés eredménye megtévesztő.
- **nem értelmezhető adatok**, rendszerint „0”, „*” és „-” jelekkel jelölt adatok fordulnak elő, ezek értelmezését nem ismerem, ezek helyettesítését, illetve kihagyását a jelentés tartalmuk ismeretében tehetjük meg.
- **A mérési határ alá eső értékek „<” jellel kerülnek rögzítésre**, amelyet helyettesítéssel kell kiküszöbölni, erről szólt az 5.1. fejezet.

Az automatikus átlagképzés megköveteli az előzetes adattisztítási folyamatot, vagyis előzetesen kezelni kell a fent felsorolt problémákat, melyeket a szakértőknek jelenleg elég nehéz felismerni és kijavítani, hasznos lenne, ha interaktív felületen segítséget kapnának a mérési adatokat feldolgozó programtól. Első feladat, hogy a program automatikusan felismerje e problémákat, és megjelölés után egy ún. adattisztítási fázisban interaktív felületen szakértők bevonásával javíthatók ezek az adatok. Természetes, hogy ezt az adattisztítási folyamatot magának a FEVI adattárháznak kell tartalmaznia, dolgozatomban az általános adattisztítási folyamattal a továbbiakban nem foglalkozom.

5.2.3. A MOZGÓÁTLAG SZÁMÍTÁSÁNAK SPECIÁLIS ESETEI

Az átlagszámításhoz egyes komponensek esetében szükség van speciális feltételek vizsgálatára is. Előfordulhat, hogy bizonyos jellemzőkkel rendelkező adatok nem összeadhatók, vagy az összegük jelentésére más feltételek vonatkoznak. Ezek a speciális feltételek a komponensek függvényében szabályozottak, ennek megfelelően az egyedi eljárási módszerek két csoportba sorolhatóak. Az egyik, ha az összeadás előtt a komponenscsoportok tagjait is összegezni kell, a másik, ha csak a relatív határérték vizsgálata után végezhető el az átlagszámítás.

5.2.3.1. KOMPONENSCSOPORTOKRA VONATKOZÓ HATÁRÉRTÉKEK

A 3.1.2. szakaszban bemutatott határértékek közül vannak olyanok, amelyek egy komponens csoportra érvényesek, azaz a minősítést a csoporttagjaink összegére kell elvégeznünk. Ebben az esetben **a mozgóátlag számításához** egyszerűbb a már adattisztítási folyamaton keresztül ment értékeket **előzően összeadni (hiszen akár 12 éves átlagban is szerepelhetnek)**, és **a komponens csoportra jellemző közös értéként kezelni** a továbbiakban. Ilyenkor azonban több probléma is felmerülhet, melyeket egy elemzéseket automatikusan végző programnak kezelnie kell. Ezen problémák függetlenek attól, hogy hagyományos vagy mozgóátlag számítására kerül-e sor, mindenképpen különös figyelmet kell fordítani az ún. komponenscsoportok kezelésére. Ez EU szabványok csak annyit irányoznak elő, hogy ha a komponenscsoport egyik tagja LOQ alatti, akkor az összeadáskor tekinthető 0-nak. Ez azonban nem oldja meg a gondot, mivel a problémának a következő gyakorlati okai lehetnek:

1. A komponens csoporton belül nem azonos LOQ vonatkozik minden tagra.
2. Az egyik tag LOQ feletti, a másik nem.
3. A komponenscsoportból egy adott mérési időpontban nem minden tag került meghatározásra, azaz az összegértékéből az egyik tag hiányzik.

E problémák kezelése további elemzéseket igényel az egységes, automatizált minőségelemzések megvalósíthatóságának érdekében, így későbbiekben szeretnék ezekkel is foglalkozni.

5.2.3.2. VÍZMINŐSÉGI PARAMÉTERTŐL FÜGGŐ HATÁRÉRTÉKEK

A határérték-táblázat (**Error! Reference source not found.**) 6. sorában szerepel a kadmium. Erre a komponensre vonatkozó határérték függ a víz keménységétől, pontosabban a jogszabályban a CaCO_3 koncentrációjától. A minősítés egyszerűbb – de nem mindig megfelelően precíz – formája, ha egy adott víztestre előzetesen meghatározzuk vízkeménységét és az alapján a

megfelelő vízkeménységi osztályba soroljuk a víztestet. A víz keménysége, azonban évszakonként, a vízjárás és a csapadékmennyiségének függvényében sokszor változik, az erősen ingadozó vízállású folyók esetén a keménység általi besorolás szűk határokat jelent. Ahogyan azt az első VGT előtti felmérésből (VGT 5-3. háttéranyag, 2009) is kiderül a kadmium éppen egy olyan komponens, amelynél több esetben, több monitoring ponton tapasztalhatunk határérték túllépést. A határértéket az EU pont azért tette függővé egy vízminőségi paramétertől, mert keménység befolyásolja a komponens biológiai hozzáférhetőségét, így a komponens toxicitását is, azaz a víztest kockázatossági besorolását változtathatja meg.

A fentiek okán egy helyesen működő, elemzéseket automatikusan végző programtól elvárható, hogy a mintavételek időpontjához tartozó vízkeménységeket megkeresve, és azokhoz tartozó határértékeket súlyozva határozza meg az összehasonlítási alapot jelentő EQS_{átlagos} értékét az adott vizsgálati évre. Így a víztest valós kockázat alapján kerül osztályozásra és nem torzítja el sem enyhébb, sem szigorúbb irányban az eredményeket. (Nem találtam ezen osztályba sorolásról módszertant, amelyből kiderült volna az EU-s ajánlás, elvárás. Véleményem szerint az előírások valószínűsítik az állandó vízkeménységi osztályba sorolást egy víztestre.) A következő táblázat a kadmium határérték táblázatát mutatja be.

5.3. táblázat A kadmium és vegyületei esetében (6. sorszám *Error! Reference source not found.ban*) az EQS értékek a víz keménységtől függően változnak a következő öt osztály-kategória szerint

Osztály	Alsó osztályhatár kalcium-karbonátra [mg CaCO ₃ /l]	Felső osztályhatár kalcium-karbonátra [mg CaCO ₃ /l]
1. osztály		40-ig
2. osztály	40-től	50-ig
3. osztály	50-től	100-ig
4. osztály	100-től	200-ig
5. osztály	200-től	

Megjegyezném, hogy a diplomamunkám keretein belül a speciális szennyezőanyagok (As, Cu, Cr, Zn) terület specifikus határértékeinek meghatározásával foglalkozom. A téma kidolgozását bár még nem fejeztem be, de azt már biztosan látom, hogy a természetes háttérkoncentrációk figyelembe vétele az országos érvényű határértékek területi specifikussá tételéhez vezet. Előfordulhatnak hasonló minősítési feltételek, azaz valamely vízminőségi paraméter koncentrációjától függő határértékek. Az ilyen minősítési rendszerű komponensek mind ugyan ebbe a mozgóátlag számításának speciális esetéhez fognak tartozni.

További kutatást igényel azaz eset, amikor a határérték függ egy másik paramétertől, és azt a paramétert az adott napon nem mérték. Ekkor két lehetőségünk van: Az első, hogy a legszigorúbb határértéket vesszük figyelembe arra a napra. A második, hogy az előző adatokból következtünk arra, hogy milyen lehet a hiányzó paraméter értéke. A második módszer alkalmazása hiba lehetőséggel jár, ennek mértékével a későbbiekben fogok foglalkozni. Az általam fejlesztés alatt álló WMONA program egyelőre úgy számol, hogy e hiányzó (osztályba sorolást irányzó) paramétereket egy átlaggal helyettesíti. Ezt az átlagot a vizsgált hónap (hiányzó adat hónapja) más, előző ugyanazon hónapok mért adataiból számolja, valószínűsítve az évszakos vízjárást.

5.3. A MINŐSÍTÉS MEGBÍZHATÓSÁGA

A különböző minősítési eredmények térbeli és időbeli összehasonlíthatóságának feltétele azok reprezentativitása. Ha mindig azonos megbízhatósággal állítunk valamit egy víztest állapotáról, valós kockázatosságáról, akkor a minősítések eredményei összehasonlíthatóvá válnak.

Ahogy az már korábban bemutatásra került, az elsőbbségi anyagok tekintetében a szórás számítás nem reprezentálja a valós értékek szórását. Hiszen az értékek általában meghatározási határ alattiak, így a helyettesítés módszerével „mesterségesen előállított” diszkrét értékek szórása nem értelmezhető. Így a 3.1.3. szakaszban leírt, szórásElemzésen alapuló minősítés esetünkben nem alkalmazható.

Ha mérési eredmények nem felelnek meg a teljesítmény kritériumoknak, azaz a mérés nem az elvárt „ideális” körülmények között történt (nem történt meg az évi 12 mintavétel egyenlő havi gyakorisággal, illetve a meghatározási határ nagyobb, mint a vonatkozó határérték 30%-a), akkor a mérési eredményeket és azok adatsorait valószínűségi alapon korrigálhatjuk a megbízhatóságuk növelése érdekében. Az eljárás lényege, hogy a pesszimista becslés elvek alapján megváltoztathatjuk, korrigáljuk az értékeket (adatokat, átlagokat). Ha a pesszimista elvek alapján is megfelelnek a határértékeknek, akkor megfelelő bizonyossággal vonhatjuk le azt a következtetést, hogy a vízminőség megfelelő.

A mérési adatokat és azokból képzett éves átlagokat különböző forrásból származó hibák terhelik. A pesszimista eljárás során a hibákat hibafaktorokkal jellemezzük. Ha a hibafaktorokat számszerűsítése megtörténik, nem csak a minősítések megbízhatóságát növeljük, hanem lehetőséget teremtünk az automatikus, szoftveres vízminőség elemzésre is.

A megbízhatóságot befolyásoló tényezők (hibafaktorok):

- a helyettesítés hibája, helyettesítési tényező (f_H),

- a mérések eloszlásának egyenetlenségéből adódó hiba, eloszlási tényező (f_E),
- a kevés adat, kevés mintavétel hibája (f_n),
- az analitikai hiba (β) (mintavételi + minta előkészítési + mérési hiba),
- konkrétan megmért adatok szórásából számított hiba (α).

Ez a lista további kutatások eredményi alapján bővíthető, a hibafaktorokat fel lehetne osztani több kisebb tényezőre, továbbá a faktorokat össze lehet vonni egy-egy nagyobb súlyú tényezőbe. Azonban minden hibát/hibafaktort be kell sorolnunk az alábbi két kategória egyikébe. Megjegyzendő, hogy mivel a mérések eredményeire a szórást sokszor nem tudjuk értelmezni, ezért a hibák nem átszámíthatóak a két kategória között, vagyis a két kategória nem átjárható.

1. kategória: az adott mérési adatot terhelő hiba (pl. f_H tényező, analitikai hiba),
2. kategória: az egész adatsort terhelő hiba (pl. n (adatok száma), adatok eloszlása, megmért adatok szórása, ténylegesen megmért adatok abszolút hibája)

A tényezők oly módon kerültek meghatározásra, hogy a számszerűsített értékük tartalmazza a hiba súlyát. Az ideális és a „nem elfogadható” eset között megfelelő arányban veszik fel értékeiket, így az elemzés végén nem szükséges faktorsúlyozó módszereket alkalmazni.

1. Az első kategória hibái **az egyes mérési eredményekhez (x) kerülnek kiszámításra**, amelyek alkalmazásával korrigáljuk az adatokat, majd az így **korrigált értékekből (x_{kor}) egy korrigált átlag ($\overline{x_{kor}}$) kerül meghatározásra.**

$$x_{kor} = x + x \cdot f_H + x \cdot \beta + x \cdot \alpha \quad (5.12.)$$

$$\overline{x_{kor}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i + x_i \cdot f_{H,i} + x_i \cdot \beta_i + x_i \cdot \alpha_i)}{n} \quad (5.13.)$$

A ténylegesen megmért adatok abszolút hibáját (α) a második kategóriába sorolhatjuk, mert az adatok szórás alapján az egész éves adatsorból következtetünk a hiba mértékére. Azonban, ha minden adatunk ténylegesen mért érték, akkor nem számít, hogy a ténylegesen megmért adatok átlagát szorozzuk-e be ezzel a hibával, vagy előbb az egyes mérési adatokat (tagokat) korrigáljuk és utána képezünk belőle átlagot. Mivel az átlag számítás során valós mérési eredményeken kívül más (LOQ alatti) mérési adatok is figyelembevételre kerülhetnek, ezért a második lehetőséget választása a célszerű, azaz az adatsorból kiszámítjuk az adatok abszolút hibáját, majd az egyes mért értékeknél külön-külön elvégezzük a korrekciót. A ténylegesen megmért adatok abszolút hibája (α) a következő módon számítható ki:

$$\alpha = \frac{|t \cdot s_{\bar{x}}^*|}{\bar{x}^*}, \quad (5.14.)$$

ahol

$$s_{\bar{x}}^* = \frac{s_x^*}{\sqrt{n^*}}. \quad (5.15.)$$

$s_{\bar{x}^*}$: a középérték szórása,

s_{x^*} : a ténylegesen megmért koncentrációk szórása,

n^* : a ténylegesen megmért koncentrációk száma,

$\bar{x}^*$: a ténylegesen megmért koncentrációk átlaga,

t : adott valószínűséghez (alap esetben 95%) és n^* -hoz tartozó Student faktor.

Ha az adatsorban nincs ténylegesen megmért adat, akkor az adatokra végig $\alpha = 0$ és f_H tényezőnek van jelentősége. Ha van ténylegesen megmért adat, akkor ott α -nak van nullától különböző értéke és erre az adatra $f_H = 0$. Kivételt képez az az eset, amikor csak egy darab ténylegesen megmért adatunk van, akkor mindkét tényező értéke 0, hiszen itt nem tudunk α -t számítani, mert egyetlen adatnak önmagában nincs szórása.

Így ha minden adatunk ténylegesen megmért koncentráció, akkor visszajutunk az eredeti (szóráselemzésen alapuló), hagyományos minősítés eredményeihez.

2. A második kategória hibái **a teljes adatsort terhelik** és a teljes (1 éves) adatsorra kerülnek meghatározásra. Ezen hibák tehát **a korrigált átlagot terhelik**, azaz

- a mérési eredmények alapján **megfelelő megbízhatósággal állítjuk, hogy a vízminőség megfelelő**, ha a következő kifejezés értéke igaz:

$$(\bar{x}_{korr} + \bar{x}_{korr} \cdot f_E + \bar{x}_{korr} \cdot f_n) < EQS, \quad (5.16.)$$

ahol

$$\bar{x}_{korr} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i + x_i \cdot f_{H,i} + x_i \cdot \beta_i + x_i \cdot \alpha_i)}{n} \quad (\text{lásd 5.13.})$$

- a mérési eredmények alapján **a vízminőség megfelelő**, de a minősítés **nem rendelkezik megfelelő megbízhatósággal**, ha a mérési eredmények átlaga kisebb, mint EQS (ezt használják a jelenlegi gyakorlatban):

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} < EQS, \quad (5.17.)$$

- a mérési eredmények alapján **a vízminőség nem megfelelő**, de a minősítés **nem rendelkezik megfelelő megbízhatósággal**, ha a mérési eredmények átlaga nagyobb, mint EQS (ezt használják a jelenlegi gyakorlatban):

$$EQS < \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (5.18.)$$

- a mérési eredmények alapján **megfelelő megbízhatósággal állítjuk, hogy a vízminőség nem megfelelő**, ha a következő kifejezés nagyobb, mint EQS

$$EQS < (\bar{x}_{korr} - \bar{x}_{korr} \cdot f_E - \bar{x}_{korr} \cdot f_n), \quad (5.19.)$$

ahol

$$\bar{x}_{korr} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_i \cdot f_{H,i} - x_i \cdot \beta_i - x_i \cdot \alpha_i)}{n}. \quad (5.20.)$$

Ha az EU-s előírásokat, a teljesítmény kritériumokat teljesíti egy adatsor, akkor a tényezők értéke nem gyakorol hatást a minősítésre, ezáltal az első kettő és az utolsó kettő összefüggés

egyenértékűvé válik. A minősítés megfelelő megbízhatósága az egyes tényezőkbe beépítésre kerül, azaz mondható, hogy „legalább 90%-os megbízhatósággal állíthatjuk”.

- Az $f_{H,i}$ tényező az EQS 30%-át tekinti ideálisnak, ami a 95%-os megbízhatóságon alapszik.
- A β_i értéke, az analitikai hiba szintén valószínűségi paraméter, amely sok tényezőt vesz figyelembe, mind a minimum 90-95%-os megbízhatósághoz kerülnek megállapításra.
- Az α_i értékében a Student faktort 95%-nál olvastuk le.
- Az f_E és f_n tényező részletes kidolgozása még folyamatban van, de mindkettő az ideális esethez képesti eltérést vizsgálja, maga az ideális eset viszont 95%-os megbízhatóságon alapszik.

Fontos megjegyzés, hogy az eljárás nem azt a célt szolgálja, hogy az előírásoknál enyhébb módszerek alapján végezzük el az elemzéseket, kevesebb mintavétellel, rosszabb műszerekkel.

Az elsődleges célja az, hogyha nem tudjunk a szigorú előírásokat teljesíteni elfogadható mértékű pénzbeli ráfordítással, akkor is legyen lehetőségünk figyelembe venni kisebb megbízhatósággal rendelkező adatokat egy elemzéshez, és a valós kockázatokat tudjuk jelezni.

Az analitikai mérések igen költségesek, a módszerek javítása, a mérések számának növelése jelentős kiadásokat eredményezhet. Meg kell találni azt a módszert és azt a mintavételi mennyiséget, melyek alapján a vízfolyás minőségére éppen megfelelő megbízhatóságú információ áll a rendelkezésünk.

6. FEJEZET | KÖVETKEZTETÉSEK

A felszíni vizek kis koncentrációjú szennyező anyagainak analitikai mérésére szigorú teljesítmény kritériumok vonatkoznak, amelyeket közösségi szinten írtak elő. A laboratóriumoknak Európa szerte problémákat jelent ezek alkalmazása. A fejlesztési lehetőségeik korlátozottak, így az Európai Unió is tett átmeneti engedményeket a kritériumok alól. A jelenlegi vízminőség elemző módszertan azonban feltételezi az előírt célkörülmények fennállását, ezért az elemzés sokszor torzított eredményeket ad. Céлом egy gyakorlatban használható, megbízható elemzési módszertan fejlesztése volt, ami figyelembe veszi az engedményeket, az alkalmazott analitikai mérést. A kidolgozott módszerek nem csak a vízminőség területén alkalmazhatóak, hanem általánosságban elmondható, hogy információt szolgáltatnak olyan elemzések megbízhatóságáról, ahol egy kis koncentrációjú szennyező anyagot hasonlítunk annak határértékéhez.

Dolgozatom célja a kis koncentrációjú szennyező anyagok analitikai méréseinek kiértékelésére vonatkozó speciális követelmények leírása és a minősítés végrehajtását segítő módszertani javaslatok kidolgozása volt abból a célból, hogy a vízminőségi elemzések precízebbek, hatékonyabbak és az eredményeik összehasonlíthatóak legyenek.

A céljaim eléréséhez meg kellett vizsgálnom azokat a – főként kis koncentrációjú anyagokra jellemző – specifikus gyakorlati problémákat, amelyek a minősítés megbízhatóságára gyakorolnak hatást. Ezekre a problémákra a dolgozat készítése során kezelési módszereket javasoltam. A megoldást segítő eljárásokat példákkal illusztrálva mutattam be.

Legfontosabb eredményeimet az alábbiakban foglalom össze:

1. és 2. probléma: Az analitikai mérések változó meghatározási határainak következményei és az adatok szórásának értelmezésével kapcsolatos anomáliák

Javaslat: Helyettesítési tényező és korrigált átlag alkalmazása (5.1.2.1. szakasz)

Az átlagszámítás matematikai értelmezése nem teszi lehetővé az ún. „kisebb, mint” tartományok kezelését, ezért – jogszabályban is rögzített módon – e tartományokat diszkrét értékekkel helyettesítjük. A helyettesítési tényező bevezetésének a célja az, hogy amikor megengedjük ún. „elérhető legjobb módszer” alkalmazását, akkor az eredményeinket ne torzítsuk el – a nem feltétlenül jogosan használt – LOQ/2 helyettesítéssel. A bemutatott összefüggésekkel leírhatjuk, az LOQ alatti értékek LOQ/2-vel való helyettesítésének hibáját, ily módon megkaphatjuk, hogy különböző – nem ideális, nagyobb, mint EQS 30% – meghatározási határ esetén milyen helyettesítési érték a legalkalmasabb arra, hogy a precízebb, a kockázatokat ténylegesen előrejelző becslésünk lehessen. Ennek eredményeként a hiba természetével arányosan figyelembe vehetjük azokat az LOQ-kat is, amelyek nem felelnek meg az EU szigorú előírásainak. *További kutatást igényel: Annak az esetben a vizsgálata, amikor LOQ egyenlő vagy nagyobb, mint EQS (5.1.2.2. szakasz)*

3. probléma: A vízminőségi paraméterektől függő határértékek

Javaslat: Határérték kijelölése az éves súlyozott EQS_{átlagos} érték alapján (5.2.3.2. szakasz)

Egy komponens (Kadmium) adott helyen alkalmazandó határértékét az EU esetenként azért tette függővé egy másik vízminőségi paraméter (vízkeménység) értékétől, mert az befolyásolja a szóban forgó komponens biológiai hozzáférhetőségét, így a komponens toxicitását is, azaz a víztest kockázatosági besorolását változtathatja meg. A vízminőségi paraméter évszakonként, a vízjárás és a csapadékmennyiségének függvényében sokszor változik, az erősen ingadozó vízjárású folyók esetén a besorolás szűk határokat jelent. A helyesen működő, elemzéseket automatikusan végző programtól elvárható, hogy a mintavételek időpontjához tartozó vízkeménységeket megkeresve, és azokhoz tartozó határértékeket súlyozva határozza meg az összehasonlítási alapot jelentő EQS_{átlagos} értékét az adott vizsgálati évre. Így a víztest valós kockázat alapján kerül osztályozásra és nem torzíttja el sem enyhébb, sem szigorúbb irányban az eredményeket. *További kutatást igényel: Azaz eset, amikor a határérték függ egy másik paramétertől, és azt a paramétert az adott napon nem mérték. (5.2.3.2. szakasz)*

4. probléma: A komponenscsoportok hiányos adatainak kezelhetősége

Vannak olyan határértékek, amelyek egy komponens csoportra érvényesek, azaz a minősítést a csoport tagjainak összegére kell elvégeznünk. Ebben az esetben az átlagszámításhoz egyszerűbb

az értékeket előzően összeadni, és a komponens csoportra jellemző közös értéként kezelni. (5.2.3.1. szakasz) További kutatást igényel: Azaz eset, amikor a komponens csoporton belül nem azonos LOQ vonatkozik minden tagra, az egyik tag LOQ feletti, a másik nem, a komponenscsoportból egy adott mérési időpontban nem minden tag került meghatározásra, azaz az összegértékből az egyik tag hiányzik.

5. probléma: A koncentrációkon és az átlagokon alapuló trendelemzés

Javaslat: Mozgóátlag-számításon alapuló módszer, amely lehetőséget teremt az automatizált elemző programok fejlesztésére (5.2. szakasz)

A hagyományos elemzési módszerekkel szemben a mozgóátlag számításával egy évben 1 db átlag helyett akár 12 átlagot is figyelembe tudunk venni, és 12 elemzés eredményét hasonlíthatjuk a környezetminőségi előírásokhoz (EQS-hez). Az ily módon képzett 12 db éves átlag már lehetőséget nyújt a tendenciaelemzésre is. További előnye a mozgóátlag számításának, hogy lehetőséget teremt egy automatikus elemző szoftver számára, egy évközi adat felvitel esetén, az azonnali az adatelemzés elvégzésére. Így nem kell megvárni a decembert, hogy információt kapjunk az elmúlt évben történt változásokról, hanem évközben is végig követhető a vízminőségi változás. Segítségével előirányozható plusz mintavétel, vagy éppen ritkítható a mintavételi gyakoriság, lehetőséget nyújtva a vízminőség javítását célzó évközi intézkedések meghozatalára. További kutatást igényel: Az egyenlőtlen mérési gyakoriság hatása az éves átlagra (5.2.1.1. szakasz)

6. probléma: A terhelésbecslések pontatlansága

Az elsőbbségi listás anyagok esetében a hagyományos értelemben vett terhelésbecslés gyakorlatilag lehetetlen. A terhelés kiszámításához a koncentrációt és a vízhozamot szorozzuk össze, azonban a kis koncentrációjú anyagok esetén a mérési eredmények sokszor nagy bizonytalansággal terheltek. Továbbá az eleve bizonytalan koncentrációk alapján készített terhelésbecslést ki kellene egészíteni az időjárás és az árvíz sajátosságaival. Így ez a módszer nem alkalmazható. (3.2.4. szakasz)

7. probléma: Az előírásnál kevesebb mérési adat kérdése

A határértékek az évi 12 mérési adat átlagértékért vonatkoznak. Egy elemzéskor azonban azok a mérési eredmények is szolgáltathatnak információt, ahol például 11 vagy éppen csak 1 mérés történt. További kutatást igényel: Az évi 12-nél kevesebb mérési eredményt figyelembe vevő elemzés megbízhatóságának csökkenését leíró hibátényező levezetése (3.2.5. szakasz).

8. probléma: Az egyenlőtlen mérési gyakoriság kezelése

Az adatok nem egyenletes évközi eloszlása, azaz a mintavételi gyakoriság nem egyenletes eloszlása torzíthatja az elemzés eredményét. Szélsőséges példán bemutatva: nem hasonlítható össze két olyan adatsor (mindkét esetben rendelkezésünkre áll évi 12 adat), ahol egyik adatsor mind a 12 mérése 1 hónapon belül történt, egy olyan másik adatsorral ahol havi gyakoriságú

mintavétel történt. Ezt a torzító hatást az adatsor mintavételi gyakoriságának eloszlásával tudjuk jellemezni. További kutatást igényel: A mintavételi gyakoriság eloszlását leíró hibatényező kidolgozása (3.2.6. és 5.2.1.1. szakasz).

További problémák: A továbbiakban első lépésnek tartom, hogy a FEVI rendszert olyan adattárházzá fejlesszék, hogy a bemeneti adatok keresztül menjenek egy adattisztítási folyamaton, és elemzésre alkalmas formában elérhetőek legyenek. Ennek megvalósíthatósága érdekében célszerű lenne egy olyan munkacsoportot létrehozni, ahol informatikus, vízügyi szakemberek, analitikusok közösen dolgozzák ki a követendő eljárást. Ugyanis az adattisztítási folyamat értelemszerűen nem lehet mindig automatikus, szükség van egy interaktív felületre, ahol a szakértők közvetlenül javíthatják a hibákat. Az adattárházi programnak csupán az a feladata, hogy felismerje nagy valószínűséggel a problémás adatokat, és eldöntse, van-e az adott hiba javítására kidolgozott automatikus funkció, vagy szakértő segítségére van szükség.

RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK, FOGALOMMAGYARÁZAT

Rövidítés	Magyarázat	Hivatkozás
n [db]	mérési eredmények száma egy adott vizsgálati időszakban	(3.2.); (5.13.); (5.17.); (5.18.); (5.20.)
n^*	a ténylegesen megmért koncentrációk száma	(5.15.)
x	mérési eredmény, ha $x > \text{LOQ}$, akkor a mért érték, ha $x < \text{LOQ}$, akkor $\text{LOQ}/2$	(5.8.); (5.9.); (5.12.); (5.13.); (5.17.); (5.18.); (5.20.)
$\bar{x}$ (ill. $\bar{x}^*$)	az adott évi átlagos koncentráció	(3.3.); (3.4.); (3.6.); (5.14.)
x_{korrr}	mérési eredmény korrigált értéke	(5.9.)
$\bar{x}_{\text{korrr}}$	korrigált átlag, a mérési eredmények korrigált értékeinek egy éves átlaga	(5.13.); (5.16.); (5.19.); (5.20.)
s_x (ill. s_x^*)	az adatsor (illetve a ténylegesen megmért koncentrációk) tapasztalati korrigált szórása	(3.2.); (5.15.)
$s_{\bar{x}}$ (ill. $s_{\bar{x}}^*$)	a középérték szórása	(3.1; (3.2.); (3.3.); (5.14.); (5.15.)
S_x	a sokaság szórása	(3.5.); (3.6.)
$\bar{x}^*$	a ténylegesen megmért koncentrációk átlaga	(5.15.)
t	az adott konfidencia intervallumhoz és az n mintaszámhoz tartozó Student faktor	(3.1; (3.3.); (5.14.); (5.15.)
α	pontosan megmért ($>\text{LOQ}$) adatok szórásából számított hiba	(3.3.); (3.4.); (5.12.); (5.13.); (5.14.); (5.20.)
β	az analitikai hiba (mintavételi + minta előkészítési + mérési hiba)	(3.4; (5.12.); (5.13.); (5.20.)
f_H	a helyettesítés hibája, helyettesítési tényező	(5.5.); (5.6.); (5.7.); (5.8.); (5.9.); (5.10.); (5.11.); (5.12.); (5.20.)
f_E	a mérések eloszlásának egyenetlenségéből adódó hiba, eloszlási tényező	(5.16.); (5.19.)
f_n	a kevés adat, kevés mintavétel hibája	(5.16.); (5.19.)

Szennyező anyag: Kémiai komponens, amely szennyeződést okozhat, azaz van az a koncentrációja, ami már veszélyezteti a vizeink jó állapotát.

Elsőbbségi lista: a VKI X. melléklete, ahol az elsőbbségi és veszélyes anyagok kerülnek felsorolásra.

Elsőbbségi listás anyag: 33 db elsőbbségi komponens + 8 db veszélyes anyag együttes megnevezése. (2013-ban megtörtént a felülvizsgálata, újabb komponensek kerültek bevezetésre.)

EQS: A környezetminőségi határérték (Environmental Quality Standard) egy bizonyos anyag vagy az anyagok egy csoportjának koncentrációja a vízben, az üledékben vagy a biótában, amelyet az emberi egészség és a környezet védelme érdekében nem szabad meghaladni.

LOQ: Meghatározási határ (a mennyiségi mérés alsó határa, Quantitation Limit, QL, LOQ): az a legkisebb koncentráció (vagy mennyiség), amely még elfogadható megbízhatósággal határozható meg. Ennek értékét is a vak minta válaszele és szórása segítségével lehet megadni; a meghatározási határ a módszer jellemzőin kívül attól is függ, hogy az adott feladatban mekkora hiba engedhető meg. Általában az a koncentráció (-mennyiség), amelyre nézve a válaszele várható értéke = a vak minta válaszelenek várható értéke + a válaszele (a vak mintához tartozó) szórásának tízszerese.

Felszíni víztest: A felszíni víznek egy olyan különálló és jelentős elemét jelenti, amilyen egy tó, egy tározó, egy vízfolyás, folyó vagy csatorna, ezeknek egy része, átmeneti víz, vagy a tengerparti víz egy szakasza.

VGT: Vízyűjtő-gazdálkodási Terv

FEVI: Felszíni vizek információs rendszere, ebben tároljuk jelenleg az országos mérési eredményeket.

Teljesítmény kritérium: azok a mérési minimum követelmények, amelyeket a be kell tartani ahhoz, hogy a mérés kiértékelése megfelelő minőségű információt szolgáltatson.

WMONA: A Water Monitoring Analyser egy saját fejlesztésű, Excel makrók segítségével írt vízminőség elemző program, amely automatizáltan képes elvégezni a minősítést, és egy megbízhatóságra vonatkozó statisztikával jellemzi azt.

Megfelelő megbízhatóságú elemzés: Az elemzés megfelelő megbízhatósággal rendelkezik, ha adott (általánosan 90%-os) valószínűséggel az valós koncentrációk az elemzés által meghatározott tartományba esnek.

IRODALOMJEGYZÉK

Felhasznált jogszabályok:

VKI, 2000/60/EK: Az Európai Parlament és Tanács 2000/60/EK irányelve (2000. október 23.) a vízpolitika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról

2008/105/EK: Az Európai Parlament és Tanács 2008/105/EK irányelve (2008. december 16.) a vízpolitika területén a környezetminőségi előírásokról, a 82/176/EGK, a 83/513/EGK, a 84/156/EGK, a 84/491/EGK és a 86/280/EGK tanácsi irányelv módosításáról és azt követő hatályon kívül helyezéséről, valamint a 2000/60/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv módosításáról

2009/90/EK: Az Európai Bizottság 2009/90/EK irányelve (2009. július 31.) a vizek állapotának kémiai elemzésére és figyelemmel kísérésére vonatkozó műszaki előírásoknak - a 2000/60/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv szerinti megállapításáról

31/2004 KvVM: A környezetvédelmi és vízügyi miniszter 31/2004. (XII. 30.) KvVM rendelete a felszíni vizek megfigyelésének és állapotértékelésének egyes szabályairól

34/2008 KvVM: A környezetvédelmi és vízügyi miniszter 34/2008. (XII. 31.) KvVM rendelete a felszíni vizek megfigyelésének és állapotértékelésének egyes szabályairól szóló 31/2004. (XII. 30.) KvVM rendelet módosításáról

10/2010 VM: A vidékfejlesztési miniszter 10/2010. (VIII. 18.) VM rendelet a felszíni víz vízszennyezettségi határértékeiről és azok alkalmazásának szabályairól

Más felhasznált irodalom:

TGD, 2011: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27, Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, European Communities, 2011

VGT, 2009: Magyarország első Vízyűjtő-gazdálkodási Terve, Vízügyi és Környezetvédelmi Központi Igazgatóság, Budapest, 2010. április

VGT 5-3. háttéranyag, 2009: Háttéranyag az országos VGT 5. fejezetéhez, 5-3. háttéranyag Veszélyes anyagokból származó terhelések és vízminőségi hatások, Bácskai György, ENVI-QUA Bt., Budapest, 2009. március

IOW, 2010: Final report on Quality Assessment of the Chemical Monitoring Database in the Context of the Water Framework Directive, International Office for Water, July 2010.

EU VGT, 2012: (31 db dokumentum) Commission Staff Working Document, European Overview Accompanying the Document, Report from the Commission to the European Parliament and Council on the Implementation of the Water Framework Directive (2000/60/EC) River Basin Management Plans {COM(2012) 670 final}, Brussels, 14.11.2012, SWD(2012) 379 final

Pokol, 2011: Analitikai kémia, Pokol György, Gyurcsányi E. Róbert, Simon András, Bezúr László, Horvai György, Horváth Viola, Dudás Katalin Mária, Typotex Kiadó, Budapest 2011.

Hunyadi-Vita, 2008: Hunyadi László, Vita László Statisztika I-II., Aula Kiadó, Budapest 2008.

BREF dokumentum, 2003: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on the General Principles of Monitoring, European Commission, July 2003.

EQS dossier, 2005-2012: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheets, Priority Substance No. 1-33 (**33 dokumentum**), 2005-2012, forrás: CIRCABC/ENV/WFD, letöltés dátuma: 2013.01.13.

WFD Guidance #25, 2010: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 25, On Chemical Monitoring of Sediment and Biota Under the Water Framework Directive, European Union, 2010.

EQS manual, 2005: Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC), Peter Lepper, Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology Schmallenberg, Germany 2005.

PS monitoring, 2009: Implementation of requirements on Priority substances within the Context of the Water Framework Directive, Contract N° 07010401/2008/ 508122/ADA/D2, Prioritisation process: Monitoring-based ranking, International Office for Water, 2009.

CEN method, 2007: CEN/TC 230 N 585 revised "Water analysis", Common document of CEN/TC 230 and DG ENV Activity CMA-3 – Support to Standardisation, List of ISO and EN Standards Relevant to WFD Chemical Monitoring of Priority Substances, 2007.

Chemical Mon. Quality, 2010: Final report on Quality assessment of the chemical monitoring database in the context of the Water Framework Directive, International Office for Water, July 2010.

TNMN, 2009: Water Quality in the Danube River Basin – 2009, TNMN – Yearbook 2009, International Commission for the Protection of the Danube River, 2009.

NAT okiratok: A Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Mérőközpontjainak akkreditációs okiratai (**23 db dokumentum**), Nemzeti Akkreditációs Testület, 2006-2012, <http://nat.hu/adatbazis/index.php>, letöltések időpontja: 2012. 10. 24.