

基于灰色模型的蔬菜农药残留量不确定度评定

Uncertainty evaluation of pesticide residues in vegetable based on gray model

程福安¹章家岩¹冯旭刚¹高文斌²钱牧云¹CHENG Fu-an¹ ZHANG Jia-yan¹ FENG Xu-gang¹ GAO Wen-bin² QIAN Mu-yun¹

(1. 安徽工业大学电气与信息工程学院, 安徽 马鞍山 243032;

2. 安徽工业大学机械工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(1. School of Electrical and Information Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China; 2. School of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China)

摘要:针对检测值的分布函数未知时,蔬菜农药残留量的不确定度存在难以评定的问题,提出了一种基于灰色模型的评定方法。采用气相色谱法测定蔬菜中9种有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留量;将农药残留量检测看作灰色过程,构建蔬菜农残量不确定度的灰色评定数学模型,并用该模型对9种有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留量的不确定度进行评定;与蔬菜农残量不确定度的统计评定结果进行对比。结果表明:基于灰色模型的评定方法能够较快计算蔬菜农残量的不确定度,与统计学标准差计算值之间无显著性差异,两者结果的相关性极强(相关系数为0.997)。该方法用于评定小样本、分布类型未知的蔬菜农残量的不确定度是科学可行的。

关键词:农药残留;灰色模型;标准差;不确定度;小样本;分布函数

Abstract: The uncertainty of pesticide residues in vegetables is an important indicator to judge whether the detection of pesticide residues is good or not in quality, which is too difficult to evaluate if the distribution function of the detected value is unknown. This study proposes an evaluation method based on the gray model to solve this problem. Steps are adopted as follows: first of all, detect the nine sorts of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in vegetables by use of gas chromatography; secondly, establish, taking the detection of pesticide residues as a kind of gray process, the mathematical model of gray evaluation

on the uncertainty of pesticide residues in vegetables; thirdly, use the model to evaluate the uncertainty of the above nine pesticide residues; and finally, make a comparison of the statistical result in the residues with that of the evaluation on the uncertainty. It is indicated that the evaluation by gray model is faster to calculate the uncertainty of the residues, and the correlation between those two results is 0.997 with high relativity if compared with the calculation value of the statistical standard deviation. And it is concluded that the method of evaluation is suitable for the detection of small samples and unknown distribution types with the advantages of fast, accurate and reliable in calculation, which has good effect in the application.

Keywords: pesticide residues; grey model; standard deviation; uncertainty; small sample; distribution function

农药的使用虽然确保了蔬果的增产,但同时也带来了一系列蔬果污染等负面问题^[1-3]。随着蔬果种植条件和气候因素的不断变化,病虫害种类逐年增多,致使过度使用农药,导致农药残留严重超标。近年来,因农药残留超标而引起的中毒事件时有发生。为此,相关政府部门制定的农药残留限量标准日趋严苛,农药残留检测技术也日益完善。但是假如农药残留检测结果准确度不明,其实际意义就会遭受质疑。因此,对农药残留检测结果的准确度进行评定,是蔬果农产品检测中必不可少的一个环节。蔬果农药残留检测数据的不确定度是评判农残量检测结果质量高低的一个重要指标。农残量的不确定度越小,则检测结果与被测量的真值也就越接近。

随着农业科学和计算机技术的发展,众多学者采用气(液)相色谱法对特定食品农药残留量的不确定度评定进行了深入研究^[4-6]。崔淑华等^[7]使用液相色谱法测定鸡肉中二氯二甲吡啶酚残留量,计算了合成标准不确定

基金项目:安徽省自然科学基金(编号:1908085ME134);安徽省重点研究与开发计划项目(编号:1804a09020094);安徽省高校自然科学研究重点项目(编号:KJ2018A0054, KJ2018A0060)

作者简介:程福安,男,安徽工业大学在读硕士研究生。

通信作者:章家岩(1963—),男,安徽工业大学教授,硕士。

E-mail: jjayan@ahut.edu.cn

收稿日期:2019-03-01

度和扩展不确定度。郑怀东等^[8]建立气相色谱法测定河蟹中多氯联苯的不确定度评定的数学模型,并对多氯联苯残留量的不确定度进行了评定。潘城等^[9]采用高效液相色谱法对蔬菜中异菌脉残留量的不确定度进行评估,并对不确定度分量进行了量化和合成。然而,这些评定方法大多根据以往经验进行假设农药残留检测值的分布类型,并且多采用统计学的方法计算不确定度,其评定速度相对较慢。因此,为解决小样本蔬菜农药残留检测值的统计标准差^[10-11]计算速度相对较慢,以及获取检测值的分布类型困难等因素而使得对其不确定度难以准确评定的问题,本研究拟从计量学的角度出发^[12-14],提出一种基于灰色模型的不确定度评定方法,旨在为小样本、分布类型未知的蔬果农残量不确定度的评定提供参考。

1 检测方法及试验步骤

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

乙腈、正己烷:色谱纯,北京迪马科技有限公司;

丙酮:色谱纯,美国 TEDIA 公司;

氯化钠:色谱纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

有机氯农药标准品、拟除虫菊酯类标准品:上海安谱实验科技股份有限公司;

弗罗里硅土柱:美国 Agilent 公司。

1.1.2 主要仪器与设备

气相色谱仪:GC-2010 型,日本岛津公司;

组织捣碎机:FK-A 型,常州市金坛区环宇科学仪器有限公司;

高速匀浆机:FS-1 型,常州市金坛区环宇科学仪器有限公司;

机械振荡器:HY-2A 型,常州市金坛区环宇科学仪器有限公司;

旋转蒸发器:RV05basic2-B 型,德国 IKA 公司;

氮吹仪:NC-2012 型,山东鲁创分析仪器有限公司;

精密电子天平:AR224CN 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.2 检测方法

农残样品前处理过程要求在充分提取待测组分的前提下,尽量去除对目标物产生干扰的杂质,以实现下一步的准确检测。前处理过程主要包括提取、分离、净化和浓缩等环节。为此,首先采用乙腈对白菜中的农药成分进行提取,通过匀浆、过滤和浓缩,然后用弗罗里硅土柱进行分离、净化,获得的淋洗液经过浓缩后定容,再将其注入气相色谱仪测定。依据保留时间进行定性,按照标准溶液峰面积和样品溶液峰面积的比值进行定量。

1.3 试验步骤

精确称取 25.00 g 粉碎均质的待测样品(精确到小数

点后两位)置于高型烧杯中,然后加入 50 mL 乙腈,于高速匀浆机在 500 r/min 的条件下匀浆 2 min 后过滤,将滤液转移到装有 6 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,塞上塞子,剧烈振荡 1 min,在 25 °C 室温下静置 45 min,等待水相和乙腈相充分分层。从具塞量筒中吸取 10 mL 乙腈提取液,放入 25 mL 的圆底烧瓶中,在旋转蒸发器上(55 °C 水浴温度)蒸发近干,加入 2 mL 正己烷,待净化。依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷(体积比 1:9)、5.0 mL 正己烷对弗罗里硅土柱进行预淋洗,当溶剂液面上升到柱吸附层表面时,立即加入上述待净化溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5.0 mL 丙酮+正己烷(体积比 1:9)冲洗圆底烧瓶后淋洗弗罗里硅土柱,并重复上述操作一次。将装有淋洗液的离心管放置在氮吹仪上,氮吹蒸发至体积<5 mL,并用正己烷准确定容到 5 mL。混匀后分别移入 2 mL 自动进样器样品瓶中,供气相色谱分析。

1.4 农残量计算公式

$$X = \frac{c \times A \times V_1 \times V_3}{A_s \times V_2 \times m}, \quad (1)$$

式中:

X ——试样中 9 种有机氯和拟除虫菊酯类农残量, mg/L;

V_1 ——提取溶剂的体积, mL;

V_2 ——抽取用于检测的提取溶液的体积, mL;

A ——样品溶液中被测农残量的峰面积;

A_s ——农药标准溶液中被测农残量的峰面积;

V_3 ——样品溶液定容体积, mL;

m ——称取样品的质量, mg;

c ——农药标准液的质量浓度, mg/L。

2 农残量不确定度的灰色评定建模

2.1 理想的农药残留量检测过程

对于理想的农药残留重复检测过程,每一次检测值都是被测农残量的真实值,不存在检测误差(如图 1 直线 L_1)。则理想农药残留检测值数列为:

$$X^{(0)} = \{x^{(0)}(i), i = 1, 2, \dots, n\}, \quad (2)$$

式中:

$x^{(0)}(i)$ ——理想农残量检测值 [$x^{(0)}(i) = d$], mg/L;

d ——被测农残量的真值, mg/L;

n ——农残量检测总次数;

i ——第 i 次检测。

逐次计算式(2)数列 $X^{(0)}$ 的前 n 项和,得到理想的农残量累加数列 $X^{(1)}$:

$$X^{(1)} = \{x^{(1)}(i), i = 1, 2, \dots, n\} = \{d, 2d, \dots, nd\}. \quad (3)$$

被测农残量的真值 d 不能精确获得,通常采用重复

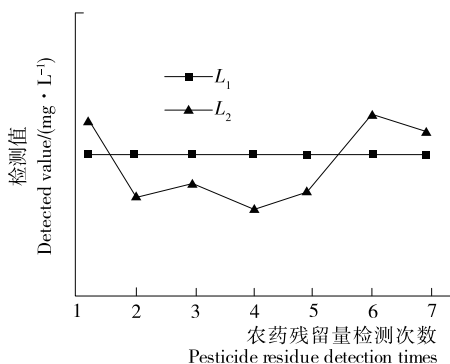


图 1 原始检测序列

Figure 1 Original detection sequence

检测的均值 $\bar{k}$ 来估计真值。故农残量累加数列 $X^{(1)}$ 又可以表示为:

$$X^{(1)} = \{\bar{k}, 2\bar{k}, \dots, n\bar{k}\} = \left\{ \frac{k^{(1)}(n) \times i}{n}, i = 1, 2, \dots, n \right\}. \quad (4)$$

由于不存在检测误差,则理论的农药残留检测过程是一条经过原点(0,0)的直线 S_1 ,如图 2 所示。

2.2 实际的农药残留量检测过程

在实际的农药残留重复检测过程中,由于环境和检测方法等各种影响因素的存在,导致检测值存在误差,使得每一次的农药残留检测值都接近于真实值,且在真实值上下波动(如图 1 曲线 L_2)。将农残量检测值中的离群值剔除后,按从小到大的顺序排列,可以得到实际农药残留检测值数列:

$$Y^{(0)} = \{y^{(0)}(i), i = 1, 2, \dots, n\} = \{d + \delta(i), i = 1, 2, \dots, n\}, \quad (5)$$

式中:

$y^{(0)}(i)$ ——实际农残量检测值, mg/L;

$\delta(i)$ ——检测误差, mg/L;

其中: $y^{(0)}(i) \leq y^{(0)}(i+1), \delta(i) \leq \delta(i+1)$ 。

逐次计算式(5)数列 $Y^{(0)}$ 的前 n 项和,得到实际的农残量累加数列 $Y^{(1)}$:

$$Y^{(1)} = \{y^{(1)}(i), i = 1, 2, \dots, n\} = \{y^{(0)}(1), y^{(0)}(1) + y^{(0)}(2), \dots, y^{(0)}(1) + y^{(0)}(2) + \dots + y^{(0)}(n)\} = \{d + \delta(1), 2d + \delta(1) + \delta(2), \dots, nd + \delta(1) + \delta(2) + \dots + \delta(n)\}. \quad (6)$$

如果将农药残留检测次数 i 作为横坐标,将前 n 项和 $y^{(1)}(i)$ 作为纵坐标作图,可得 $y^{(1)}(i) - i$ 曲线 S_2 ,如图 2 所示。

2.3 检测分散性及不确定度

在图 2 中,直线 S_1 和曲线 S_2 沿纵坐标轴方向上的差异 $\Delta(i)$,直观地反映了蔬菜农残量重复检测时由于各种误差因素的存在产生的被检测值的分散性,根据式(4)和式(6)可得:

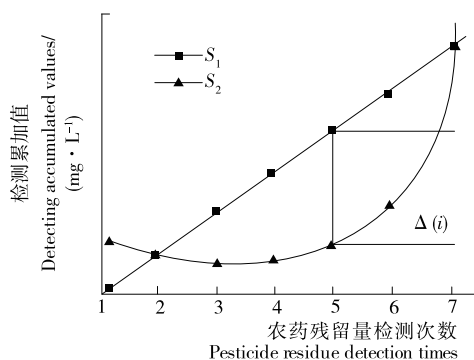


图 2 累加检测序列

Figure 2 Cumulative detection sequence

$$\Delta(i) = \left| \frac{k^{(1)}(n) \times i}{n} - y^{(1)}(i) \right| = |\bar{k} \times i - y^{(1)}(i)|. \quad (7)$$

通常以最大距离 $\Delta_{\max}$ 表示理想农药残留检测过程与实际农药残留检测过程的分散性:

$$\Delta_{\max} = \max[\Delta(i), i = 1, 2, \dots, n]. \quad (8)$$

假设与最大距离 $\Delta_{\max}$ 相对应的最小横向坐标为 m ,则 $\Delta(m) > \Delta(m-1)$,且 $\Delta(m) \geq \Delta(m+1)$,故 $y^{(0)}(m) - \bar{k} < 0$,且 $y^{(0)}(m+1) - \bar{k} \geq 0$ 。又由于 $Y^{(0)}$ 为递增数列,满足 $y^{(0)}(i) \leq y^{(0)}(i+1)$,则 $y^{(0)}(i) < \bar{k} (i = 1, 2, \dots, m)$,并且 $y^{(0)}(i) \geq \bar{k} (i = m+1, m+2, \dots, n)$ 。

则式(8)可转化为:

$$\Delta_{\max} = \Delta(m) = m \times \bar{k} - y^{(1)}(m) = m \times \bar{k} - \sum_{i=1}^m y^{(0)}(i), \quad (9)$$

其中 $y^{(0)}(i) < \bar{k}$ 。

一般地,最大距离 $\Delta_{\max}$ 越大,蔬菜农药残留检测数据越分散,相应的标准差越大,其不确定度也越大。

定义灰色标准差 $S_{\text{Grey}}, S_{\text{Grey}}$ 表示蔬菜农药残留检测数据的分散程度:

$$S_{\text{Grey}} = \frac{c \times \Delta_{\max}}{n}, \quad (10)$$

式中:

c ——灰色系数。

研究^[15]表明,农残量的分布类型与灰色系数 c 的相关性较小。通常灰色系数 c 为 2.5。可用灰色标准差近似代替蔬菜农药残留量不确定度:

$$U_{\text{Grey}} = \frac{2.5 \times \Delta_{\max}}{n}. \quad (11)$$

3 蔬菜农药残留量不确定度的评定

3.1 蔬菜中 9 种农药残留量的测定

通过气相色谱法进行 6 次重复测定试验并根据式(1),可以得到 9 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药残留量的测定数据,检测结果从小到大排序,结果如表 1 所示。

表 1 9 种农药的测定数据

Table 1 Measurement data of nine pesticides mg/L

农药名称	6 次的测定结果 $y^{(0)}(i)$						平均值
	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$\bar{k}$
百菌清	0.084	0.085	0.085	0.086	0.090	0.091	0.086 8
三唑酮	0.021	0.021	0.023	0.023	0.024	0.025	0.022 8
腐霉利	0.057	0.058	0.061	0.061	0.062	0.063	0.060 3
甲氰菊酯	0.056	0.057	0.058	0.058	0.063	0.064	0.059 3
高效氯氟氰菊酯	0.025	0.025	0.026	0.026	0.027	0.028	0.026 2
氰戊菊酯	0.055	0.056	0.058	0.058	0.061	0.062	0.058 3
氟氯氰菊酯	0.009 4	0.009 6	0.009 7	0.009 8	0.011	0.012	0.010 3
氯氰菊酯	0.024	0.026	0.027	0.028	0.028	0.030	0.027 2
溴氰菊酯	0.047	0.048	0.049	0.049	0.051	0.052	0.049 3

3.2 百菌清农药检测值不确定度的灰色计算

以农药百菌清为例,采用灰色模型评定方法求其不确定度。

表格 2 呈现了 $\Delta_{\max}$ 计算的具体过程,然而步骤稍显繁杂。通常在蔬菜农残量平均值计算以后,相应的直接寻找小于平均值的全部检测值,并根据式(9)计算 $\Delta_{\max}$ 。

$$\sum_{i=1}^m y^{(0)}(i) = 0.084 + 0.085 + 0.085 + 0.086 = 0.340 \text{ mg/L};$$

$$\Delta_{\max} = \Delta(m) = m \times \bar{k} - y^{(1)}(m) = m \times \bar{k} -$$

$$\sum_{i=1}^m y^{(0)}(i) = 4 \times 0.086 8 - 0.340 = 0.007 2 \text{ mg/L};$$

则灰色不确定度: $U_{\text{Grey}} = \frac{2.5 \times 0.007 2}{6} = 0.003 0 \text{ mg/L}。$

不难发现在计算百菌清农药的 $\Delta_{\max}$ 时,仅使用了小于平均值的 4 次测定值,表明基于灰色模型的评定方法能够较快地评定小样本蔬菜农残量的不确定度。

3.3 9 种农药检测值不确定度的评定与比较

3.3.1 农残量不确定度的灰色评定 根据百菌清农药检

表 2 百菌清农药检测值不确定度的灰色计算

Table 2 Grey calculation of uncertainty of detection value of chlorothalonil pesticide mg/L

序号	测量值 $y^{(0)}(i)$	$i \times \bar{k}$	$y^{(1)}(i)$	$\Delta(i)$
1	0.084	0.086 8	0.084	0.002 8
2	0.085	0.173 6	0.169	0.004 6
3	0.085	0.260 4	0.254	0.006 4
4	0.086	0.347 2	0.340	0.007 2
5	0.090	0.434 0	0.430	0.004 0
6	0.091	0.520 8	0.521	0.000 2

测值不确定度的灰色评定步骤,采用灰色模型评定方法分别对 9 种有机氯类和拟除虫菊酯类蔬菜农残量不确定度进行评定,结果见表 3。

表 3 9 种农药检测值的不确定度灰色评定结果

Table 3 Grey evaluation results of uncertainty of nine pesticide detection values mg/L

项目	U_{Grey}	项目	U_{Grey}
百菌清	0.003 0	氟氯氰菊酯	0.002 6
三唑酮	0.001 5	氯氰菊酯	0.000 9
腐霉利	0.002 3	氰戊菊酯	0.001 9
甲氰菊酯	0.003 4	溴氰菊酯	0.001 8
高效氯氟氰菊酯	0.001 2		

3.3.2 农残量不确定度的统计评定 蔬菜农残量不确定度的统计评定方法,主要是根据式(12)、(13)和(14)计算农药残留标准差以表征其不确定度。

算术平均值:

$$\bar{k} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}, \quad (12)$$

残余误差:

$$v_i = y_i - \bar{k}, \quad (13)$$

农药残留检测值的标准差:

$$S_{\text{Bessel}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n-1}}, \quad (14)$$

式中:

n ——蔬菜农药残留量试验测定次数;

S_{Bessel} ——农药残留量试验数据的标准差,mg/L。

采用上述统计学方法计算 9 种有机氯类和拟除虫菊酯类蔬菜农残量的标准差,结果见表 4。

表 4 9 种农药检测值的标准差

Table 4 Standard deviation of nine pesticide detection values mg/L

项目	S_{Bessel}	项目	S_{Bessel}
百菌清	0.002 9	氟氯氰菊酯	0.002 7
三唑酮	0.001 6	氯氰菊酯	0.001 0
腐霉利	0.002 3	氰戊菊酯	0.002 0
甲氰菊酯	0.003 3	溴氰菊酯	0.001 9
高效氯氟氰菊酯	0.001 2		

3.3.3 两种评定结果比较 根据表 3 和表 4 的评定结果进行绘制对比曲线图,如图 3 所示。利用 Pearson 相关系数公式可计算得到两条曲线的相关系数为 0.997,表明采用灰色模型对 9 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药的不确定度评定值和统计标准差的计算值之间无显著性差异。

综上,基于灰色模型的评定方法具有一定的可行性,可用于蔬菜农药残留量的不确定度评定。

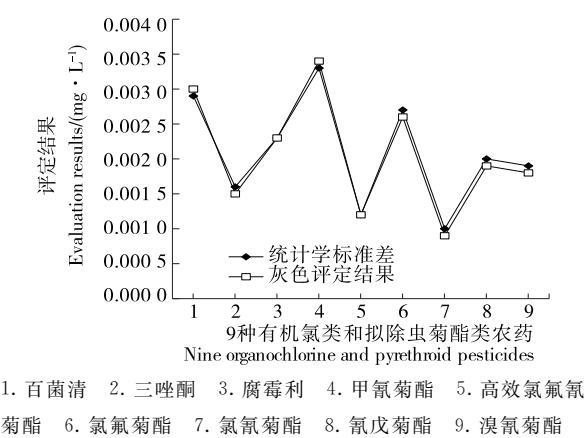


图 3 两种评定方法的结果对比
Figure 3 Comparison of the results of the two assessment methods

4 结论

本研究基于计量技术提出了蔬菜农残量不确定度的灰色模型评定方法,对 9 种有机氯类和拟除虫菊酯类农药的不确定度进行了评定,结果表明:蔬菜农残量不确定度的灰色评定值与统计学标准差计算值之间无显著性差异,两者相关系数为 0.997。验证了灰色模型在评定蔬菜农残量的不确定度问题是科学可行的。这种基于灰色模型的评定方法,解决了小样本、检测值的分布函数未知时蔬菜农残量不确定度的评定难题。通过对比评定过程可以发现,基于灰色模型的评定方法比前人给出的统计学方法计算速度更快。此外,通过其他先验信息和试验手段对检测过程的不确定度来源信息进行深入研究,可以合理有据地缩小检测结果的不确定度,进一步提升评

定方法的应用价值,这将是后续的研究工作。

参考文献

[1] GILBERTLÓPEZ B, GARCÍAREYES J F, MOLINADÍAZ A. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review[J]. Talanta, 2009, 79 (2): 109-128.

[2] 赵勇,李红娟,孙治强. 土壤、蔬菜 Cd 污染相关性分析与土壤污染阈限值研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22 (7): 149-153.

[3] HOU Bo, WU Lin-hai. Safety impact and farmer awareness of pesticide residues[J]. Food & Agricultural Immunology, 2010, 21(3): 191-200.

[4] 李晓婷,王纪华,朱大洲,等. 果蔬农药残留快速检测方法研究进展[J]. 农业工程学报, 2011, 27(S2): 363-370.

[5] 胡贝贞,蔡海江,宋伟华. 茶叶中氟虫腈等 8 种农药残留的液相色谱—串联质谱法测定及不确定度评定[J]. 色谱, 2012, 30(9): 889-895.

[6] 李文秀,徐可欣,汪曦,等. 蔬菜农药残留检测的红外光谱法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(10): 1 202-1 204.

[7] 崔淑华,郭庆龙,刘冰,等. 液相色谱法测定鸡肉中二氯二吡啶酚残留量的测量不确定度评定[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 397-400.

[8] 郑怀东,刘学光,关丽,等. 气相色谱法测定河蟹中多氯联苯残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 334-337.

[9] 潘城,胡朝阳,吴凌,等. 高效液相色谱法测定蔬菜中异菌脲残留量的不确定度分析[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 235-240.

[10] 王伟,宋明顺,陈意华,等. 蒙特卡罗方法在复杂模型测量不确定度评定中的应用[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(7): 1 446-1 449.

[11] 张福民,曲兴华,叶声华. 面向对象的大尺寸测量不确定度分析[J]. 光学精密工程, 2008, 16(11): 2 239-2 243.

[12] 赵志刚. 动态测量不确定度理论的拓展及其应用研究[D]. 北京:清华大学, 2009: 13-19.

[13] 黄琴,赵红玉,邓贤锋,等. 测量结果表示与 A 类不确定度的研究[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(11): 77-78.

[14] 王中宇,夏新涛,朱坚民. 测量不确定度的非统计理论[M]. 北京:国防工业出版社, 2000: 16-21.

[15] 朱坚民. 测量不确定度的非统计评定理论与方法[D]. 武汉:华中科技大学, 2001: 29-30.