

王增磊, 宋 健, 赵俊芳, 等. 果树农药残留消解特性与数学模型研究进展[J]. 江苏农业科学, 2023, 51(2): 28–35.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2023.02.004

# 果树农药残留消解特性与数学模型研究进展

王增磊<sup>1,2</sup>, 宋 健<sup>1</sup>, 赵俊芳<sup>2</sup>, 翟长远<sup>1</sup>

[1. 北京市农林科学院智能装备技术研究中心, 北京 100097; 2. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083]

**摘要:** 农药残留消解研究的关键是消解特性及数学模型。综述果树农药残留消解特性研究的现状, 阐述农药喷施剂量、农药喷施次数、果实套袋处理对农药沉积及农药残留的影响情况, 分析多种环境因素对农药残留的影响机制, 归纳果树不同部位及不同试验地域果树农药残留消解的差异。同时, 还分析了农药残留预测的一级动力学及改进动力学模型、多项式回归模型、多元回归模型、Rayleigh 模型、灰色预测模型及偏最小二乘回归模型的优缺点, 归纳了不同数学模型的适用场景, 指出建模方法应结合农药残留检测技术对农药残留的消解规律, 从而进行更加科学地拟合, 进而实现对农药残留变化值的合理预测。对果树农药残留消解特性与数学模型研究提出了 3 条建议: (1) 加强对农药残留多影响因素综合作用机制的研究; (2) 提高农药残留消解特性研究设计的综合性和合理性; (3) 建模方法适应农药残留检测技术的快速发展。

**关键词:** 农药残留; 消解特性; 数学建模; 果树

**中图分类号:** S481<sup>+</sup>.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2023)02-0028-08

2020 年, 我国果园播种面积为 1 264.6 万  $\text{hm}^2$ , 主要水果产量达 28 692.4 万  $\text{t}$ <sup>[1]</sup>。化学防治是目前防治果树病虫害的主要方式之一<sup>[2]</sup>。据统计, 果树 1 年内要喷施 8~15 次农药, 挽回损失约 10%<sup>[3]</sup>。化学农药的使用对于果树病虫害的防治和果树健康生长有重要作用。但农药喷施过程中存在药液飘移及过量喷施等问题, 对周围环境产生破坏; 作物上残留的农药通过食物链富集最终被人体吸收, 致癌、致畸、致突变的“三致”问题最终影响着人类自身健康。

随着农药对环境生态及人体健康威胁的日益加剧, 人们愈发意识到对农药进行管理的迫切性<sup>[4]</sup>。蕾切尔·卡森夫人早在 1962 年即著书《寂静的春天》讨论农业生产中农药的使用情况, 对农药的过度使用及给人类和自然带来的危害进行阐述, 给人类敲响了农药管制的警钟<sup>[5]</sup>。世界各国及国际组织也越发关注农药管理问题, 联合国粮农组织于 1985 年制定《国际农药供销与使用行为守

则》, 在国际范围上对农药的供销及使用进行约束, 并在此后不断修订完善<sup>[6]</sup>。世界卫生组织、北美自由贸易协定、亚太植保委员会等都对农药的安全问题给予了充分关注, 纷纷制定相应的法律法规对农药的使用进行约束<sup>[7]</sup>。宋俊华等指出世界各国对农药的管理呈现梯度态势, 以欧盟、美、澳、日等发达国家为代表的国家占据农药管理第一梯队, 通过立法严格管理农药使用<sup>[7]</sup>。我国位于农药管理第二梯队, 正在日益完善农药管理制度。我国制定并施行《农药管理条例》《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对农药残留问题进行约束, 并于 2021 年实行了新一轮修订, 农药残留问题向着更加规范化的方向发展。

果树农药残留消解特性试验及建模研究对于探究果树农药残留情况、掌握农药残留变化规律具有重要意义。本文针对果树农药残留消解特性试验及预测模型进行综述。

## 1 农药残留消解特性研究

果树农药残留消解特性研究对农药残留消解规律分析的影响较大, 包括农药沉积和环境因素对果树农药残留的影响、果树不同部位农药残留差异、不同试验地域果树农药残留差异等<sup>[8-9]</sup>。

### 1.1 农药沉积对果树农药残留消解的影响

果树农药初始沉积影响农药残留消解规律, 具

收稿日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 31971775); 2022 年度农业智能装备技术北京市重点实验室建设项目(编号: PT2022-37); 重庆市技术创新与应用发展专项(编号: cstc2019jcsx-gksbX0089)。

作者简介: 王增磊(1998—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事预测模型研究。E-mail: 1036813926@qq.com。

通信作者: 翟长远, 博士, 研究员, 主要从事精准施药技术研究。

E-mail: zhaicy@nrcita.org.cn。

体表现在不同的农药剂量及喷施次数、果实套袋处理对农药残留消解造成的影响<sup>[10-11]</sup>。

农药残留消解特性研究中,对农药的不同处理表现为喷施剂量、喷施次数上的差异。喷施剂量与喷施次数影响着农药在果树上的沉积情况,进而影响果树农药残留消解的情况。

吴静娜等设置推荐剂量作为低剂量、2 倍推荐剂量作为高剂量,对荔枝果树喷施氯氰·毒死蜱乳油并进行残留检测,研究得到农药剂量越高,农药残留量越高的结论,其中低剂量、高剂量氯氰菊酯在荔枝果肉上的残留量分别为 0.114、0.340 mg/kg,低剂量、高剂量毒死蜱在果肉中残留量为 0.240、0.381 mg/kg<sup>[12]</sup>。张文等通过对葡萄果实喷施低剂量、中剂量、高剂量的 7 种外源植物生长调节剂并进行检测,结果表明高剂量农药降解速度最快,且不同剂量农药降解速度均呈前期快而后期慢的变化规律<sup>[13]</sup>。剂量不同使得农药在果树上的沉积量不同,表现为高剂量农药残留量高于低剂量农药残留量。农药喷洒次数影响果树上的农药沉积量,进而影响农药残留消解情况。Wang 等设置推荐剂量为低剂量、1.25 倍推荐剂量为高剂量,在不同喷施时间下采用相同浓度对葡萄喷施烯酰吗啉、吡唑醚菌酯混合制剂 3、4 次并进行采样检测,得到农药喷施剂量、喷施次数、采收间隔期共同影响农药残留的结论,表现为农药喷施剂量越低、喷施次数越少、采收间隔期越长,农药残留越少<sup>[14]</sup>。颜丽菊等研究农药不同喷施次数对杨梅果实农药残留情况的影响,通过对苯醚甲环唑等 6 种杨梅常用杀虫剂、杀菌剂设 1 次、2 次施药 2 种方式,并于不同采收时间前对杨梅果实进行农药均匀喷洒,2 次喷施处理方式中第 2 次喷施时间与 1 次相同且喷施浓度相同,采样检测对比果实中农药的残留量,结果显示喷施 2 次农药的果实中,农药残留量均高于喷施 1 次处理,其中喷施 1 次、2 次苯醚甲环唑的果实农药残留量分别为 0.034、0.230 mg/kg<sup>[15]</sup>。相同浓度下,农药喷洒次数越多则农药残留量越多,喷洒次数影响农药在果树上的沉积,从而影响农药残留量。

果实套袋处理通过阻隔果实与农药直接接触而减少农药沉积,从而影响果实农药残留量。陈茜茜等在试验区对桃果实用外黄内黑单层复合纸袋进行套袋处理,对套袋与不套袋果实进行相同农药喷施处理,证实果实农药残留与套袋处理有关<sup>[16]</sup>。Xu 等将试验园区中选定苹果树的部分果实用外黄

中黑内红的纸袋包裹,并对果树喷施阿维菌素、吡虫啉、多菌灵、苯醚甲环唑 4 种农药,经检测后发现套袋果实样品中 4 种农药的初始沉积量较未套袋果实分别降低 72.2%、95.3%、77.2%、89.0%<sup>[17]</sup>。套袋层数不同,果实农药残留情况也不同。李刚波等研究黄白袋、黄黑蜡 2 种双层果袋与复合黑蜡袋、条黑棉袋、花黑蜡袋 3 种 3 层果袋对早熟梨果实农药残留的影响情况,分别用相同数量不同种类的果袋包裹后喷施相同次数、浓度的毒死蜱农药并进行采样检测,结果表明 3 层纸袋包裹的果实农药残留低于双层纸袋,复合黑蜡袋与黄白袋降低农药残留的效果优于其他 3 类果袋<sup>[18]</sup>。果实套袋处理对内吸性农药与非内吸性农药的影响不同,非内吸性农药由于受到果袋的阻隔,导致果实与农药的接触减少,而使农药残留量降低,内吸性农药由于可从农药沉积处传导至植株全身,从而能降低套袋对农药残留的影响<sup>[19]</sup>。套袋处理通过阻隔果实与农药的直接接触、降低农药沉积从而降低农药残留;套袋层数与套袋材料共同影响果实的农药残留,且套袋层数越多农药残留越少。对果树开展农药残留田间试验时,应综合考虑套袋层数、材料、农药理化性质。

## 1.2 环境因素对农药残留消解的影响

农药残留消解受到环境因素影响<sup>[20]</sup>。Alister 等对苹果、葡萄中的啉虫脒、噻嗪酮、环酰菌胺 3 种农药的残留消解与温度、光照强度、湿度、降水量建立了皮尔逊相关性分析,结果表明环境因素与农药残留消解相关性高,且不同果实环境因素影响不同<sup>[21]</sup>。温度影响农药稳定性,从而对农药残留造成影响。轩燕设置 18~22℃ 室温保存环境与 4℃ 低温保存环境,保存喷施相同浓度的烯酰吗啉农药的葡萄样本,研究不同温度对农药残留降解的影响,发现低温保存环境中葡萄样本上的农药残留消解半衰期为 6.34 d,而室温保存条件下农药消解半衰期为 2.98 d,推测原因为低温抑制了农药内部分子运动<sup>[22]</sup>。陈丽霞等对香蕉果实中具有强内吸传导作用的 3 种三唑类杀菌剂丙环唑、戊唑醇、苯醚甲环唑在冷冻环境中的稳定性进行研究,结果表明 3 种农药在冷冻保存条件下具有较好的稳定性<sup>[23]</sup>。光照强度及光源条件影响农药降解,进而影响农药残留。刘相吾针对光照强度及光源条件影响农药残留消解的机制进行研究,分别采用 140、400、720 W 氙灯照射噻嗪酮溶液,研究光照强度对农药残留消解的影响,并采用氙灯、汞灯、自然光 3 种光源条件

对农药残留消解的影响进行研究,结论为光照强度越大,农药残留降解速率越快,且自然光由于昼夜交替使得农药降解速率在 3 种光源条件中最慢<sup>[24]</sup>。Xu 等研究喷施了克菌丹农药的苹果果树、树叶中的农药残留情况与降水量、湿度、温度之间的关系,结果表明降水量对于农药残留消解的影响最大,可能是雨水对残留农药的冲刷作用导致<sup>[25]</sup>。环境因素影响农药稳定性、农药沉积,进而对农药残留产生影响,且多种环境因素共同影响农药残留消解。

### 1.3 果树不同部位农药残留差异

农药的理化性质及果树对农药的吸收传导作用,使得果树不同部位的农药残留情况存在差异。张莹等研究梨果实不同部位的农药残留情况,对试验果树喷施毒死蜱乳油并检测果皮、果肉、果柄、果梗洼 4 个部位的农药残留情况,发现农药残留量由多到少依次为果柄、果皮、果梗洼、果肉<sup>[26]</sup>。王亚等研究了桃树上常用的 9 种农药在桃果实果皮、全果、果肉、桃枝、桃叶中的残留情况,结果表明 9 种农药在桃果实中的分布由高到低依次为果皮、全果、桃叶、果肉、桃枝<sup>[27]</sup>。Gui 等于 2017 年在湖南、广西 2 省开展了柑橘农药残留消解特性研究,对喷施了噻虫嗪农药的柑橘果实不同部位进行农药残留检测,结果表明噻虫嗪农药残留集中于果实、果皮部位,其他部位农药残留相对较少,湖南、广西 2 个试验区柑橘果实果肉中噻虫嗪及其代谢物总的残留量分别为 0.020 ~ 0.156、0.070 ~ 0.250 mg/kg,果皮中农药残留量分别为 0.067 ~ 0.533、0.264 ~ 1.090 mg/kg<sup>[28]</sup>。张文等对湖南省多个基地、合作社 5 种猕猴桃的农药残留情况进行检测,得到不同品种猕猴桃农药残留情况不同的结论<sup>[29]</sup>。果树不同部位的农药残留情况不同,对果树喷施农药首先作用于果皮及枝叶,表现为果皮农药残留多于全果及果肉,而果树对农药的吸收传导及农药的理化性质使得农药可由沉积处传导至植株全身,导致果树不同部位的残留情况不同。农药理化性质、果树部位、果树品种对果树农药残留分布起到综合影响。

### 1.4 不同试验地域农药残留差异

农业农村部对农药残留田间试验制定了 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》行业标准,对试验地域的选取进行了规范化约束。刘茜等按照行业准则于 2016、2017 年在辽宁沈阳及四川成都开展了葡萄上啞菌环胺、异菌脉农药的残留消解试验,2 年试验结果表明,2 种农药在四川试验区葡

萄上的消解半衰期都高于辽宁试验区,其中啞菌环胺在四川试验区葡萄上的消解半衰期比辽宁试验区多 1.6 ~ 3.3 d,异菌脉在四川试验区葡萄上的消解半衰期比辽宁试验区多 4.9 ~ 9.3 d,分析原因主要与不同试验地域的环境、种植方式、水土成分不同有关<sup>[30]</sup>。陈勇达等按照行业标准于 2018 年在黑龙江、河北、陕西、广西 4 地开展葡萄上吡啶醚菌酯、氰霜唑农药的残留试验,采集葡萄果实样本并进行农药残留检测,发现 2 种农药在不同试验地点的残留消解半衰期不同,在黑龙江、河北、陕西、广西试验区,吡啶醚菌酯的残留消解半衰期分别为 14.1、24.9、18.9、17.7 d,氰霜唑及其代谢物 CCIM 的残留消解半衰期分别为 14.3、21.4、11.6、19.8 d<sup>[31]</sup>。庄红娟等通过冗余分析研究苯醚甲环唑等 9 种农药的残留情况与土壤环境的关系,指出农药残留与不同用地的类型、土壤环境指标存在相关性;其中,苯醚甲环唑在果园、菜地 2 种用地类型下,农药残留检出率分别为 80.95%、55.00%;苯醚甲环唑与土壤环境指标成极显著相关<sup>[32]</sup>。农药残留消解过程及半衰期的差异受到不同试验地域的果树栽培方式、果树种植品种、土壤品质、生态、气候等因素影响。

农药喷施剂量和次数、果实套袋处理通过影响农药在果树上的沉积从而影响农药残留。果实套袋技术能够阻隔农药与果实的直接接触,从而减少果实农药残留。多种环境因素影响农药稳定性及沉积,从而影响农药残留。果树不同部位农药残留分布不同,与农药直接接触部位的农药残留相对较高,果实农药残留最高处为果皮。不同试验区域农药残留的消解半衰期有所差异。

## 2 农药残留消解模型研究

通过对样品定量检测获取到农残值、运用数理统计方法对数据建立数学模型、把握农药残留消解动态规律、预测未来农残量是研究热点。农药残留传统数学模型主要有:一级动力学及改进动力学模型、多项式回归模型、多元回归模型、Rayleigh 模型、灰色预测模型等形式<sup>[33-34]</sup>,常应用于对色谱定量检测方法获取到的农药残留值进行建模分析上;而伴随光谱农药残留无损检测技术的发展,偏最小二乘回归模型占据重要地位。对传统数学模型的部分发展历史及应用和对偏最小二乘回归预测模型在当前的应用进行梳理,得到农药残留消解数学模型各自的优缺点(表 1)。

表 1 农药残留消解数学模型及优缺点

模型分类	模型基本形式	模型因素	模型优点	模型缺点	参考文献
一级动力学及改进动力学模型	$\hat{c}_t = c_0 e^{-b_1 t}$	农药残留值与施药天数建模	计算简单,改进动力学模型通过增加影响因子使得模型适应范围更广,生物学意义更强	不能直观反映多种因素的影响,待估参数初值选择问题	[35-39]
多项式回归模型	$\hat{c}_t = c_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \cdots + b_m x^m$	农药残留值与施药天数或环境因素建模	计算简便,拟合效果较优,可建立与环境因素的函数关系	次数选择不当影响拟合效果	[40-43]
多元回归模型	$\hat{c}_t = c_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \cdots + b_m x_m$	农药残留值与施药天数,环境因素建模	形式更加完备,能够直观体现多种因素对农药残留消解过程的影响	因素选择,多种因素综合作用,共线性问题影响拟合效果	[47-48]
Rayleigh 模型	$\hat{c}_t = b_1 x^{b_2} e^{b_3 x^2}$	农药残留值与施药天数建模	误差小,拟合精度高,可变换为指数与线性模型	参数初值选择问题影响拟合精度	[49-52]
灰色预测模型	$\hat{c}_t(x) = \left( c_0 - \frac{b_2}{b_1} \right) (1 - e^{b_1}) e^{-b_1(x-1)}$	农药残留值与施药天数建模	小数据建模,可建立组合模型提高背景解释能力	要求数据波动小,不能进行长期预测	[52-60]
偏最小二乘回归模型	$\hat{c}_t = x \tilde{b}_1 + \tilde{c}_0$	多个光谱数据与多个农药残留浓度建模	能够拟合多因变量与多自变量之间的关系,拟合效果优良	需评估不同预处理算法对模型的影响,选取最优预处理方法,是一种农药残留检测的初筛方法	[61-63]

注:模型基本形式中 $\hat{c}_t$ 为 $t$ 时刻农药残留值, $c_0$ 为初始时刻农药残留值, $b_i(i=1,2,\cdots)$ 为模型待估参数, $x$ 为自变量, $x^i(i=1,2,\cdots)$ 表示自变量的第 $i$ 次方, $x_i(i=1,2,\cdots)$ 为第 $i$ 个自变量, $\tilde{b}_1$ 为系数矩阵, $\tilde{c}_0$ 为原始数据矩阵。

2.1 一级动力学及改进动力学模型

Hamaker 教授团队于 1972 年提出农药残留消解的一种基于微分方程的简单形式,将农药残留量看作喷药时间的函数,通过时间变化预测农残值。方程参数可通过对数变换,将方程转换为线性形式再由最小二乘法求得,进而可求得农药残留消解半衰期。由于计算简单、形式简便,很快成为研究农药残留消解动态的主流函数形式<sup>[35-36]</sup>。但一级动力学方程在农药残留建模中仅将预测值与初始浓度值建立负指数函数,而农药残留消解过程实际是呈现一种变速、震荡的形态,仅考虑时间对于农残值的影响而忽略其他的影响因素并不能够全面反映农残消解过程和存在的问题。针对农药残留消解一级动力学方程的缺陷,学者们对模型加以改进。刘爱国等基于前人参照逻辑斯蒂曲线建立灰色 Verhulst 模型的思想,建立一种适用范围更广的阻滞动力学模型,通过实例验证阻滞动力学对于有拐点的降解更加适用,且形式简便,生物学意义更加直观<sup>[37]</sup>。宋萍等考虑生物和非生物因素的影响,对动力学方程进行改进,引入影响因子使方程能够适用于具有拐点的曲线模拟,能够反映农作物和环境因子的作用<sup>[38]</sup>。通过实例数据,从残差平方和、复相关系数进行评估,证明改进的动力学模型具有

更优的拟合效果。华阳将环境胁迫因子设为与时间有关的参数,对模型进行改进,获得农药残留值方程新形式<sup>[39]</sup>。通过引入不同影响因子,改进动力学方程,在形式上考虑更多因素的影响,模型拟合效果及背景解释力较农药残留消解一级动力学方程有所提升,且模型适用范围更广,但模型参数估计问题会影响模型使用。

2.2 多项式回归模型

多项式对于拟合较复杂的曲线形式的函数通常具有优势,对于复杂曲线采用 3 次或 4 次多项式拟合即可获得较优效果。朱建等首次提出用多项式回归方程拟合农药残留的方法,并提出用计算机技术结合牛顿迭代法求解农药残留消解半衰期,引入农药残留多项式回归分析方法<sup>[40]</sup>。之后,王增辉等对此加以改进,提出等重复试验多项式函数,适用于为更好掌握农药残留规律而进行重复试验的情况下对农药残留值进行的拟合,通过最小二乘法求解参数即可得拟合模型并对正规方程组进行病态讨论,通过 $F$ 值检验与方差分析检验方程系数显著性及拟合效果,表明等重复多项式回归模型具有模型拟合优良、正规方程组不出现病态性的优点<sup>[41]</sup>。多项式回归模型除可表征农药残留消解与喷药天数的关系外,还可表征环境因素对农药残留

消解过程的影响。华阳等考虑环境因素中日均日照时长、温度、降水量对农药残留消解的影响,基于普通最小二乘法分别建立农残值与各环境因素之间的 1 次、2 次、3 次及复合多项式回归函数并对模型进行相关性检验,结果表明降水量为农残降解的主要因素,且 3 次函数形式的农药残留消解拟合效果最优<sup>[42]</sup>。农药残留降解过程除了用农药残留值进行表示外,也可通过农药浓度损失进行表示。Zaranyika 等将因变量设置为农药浓度损失,将自变量设置为施药天数,通过多项式回归曲线拟合农药浓度损失变化过程,对相邻线性拟合方程的回归系数进行  $t$  检验,验证模型拟合效果,表明通过选取合适系数,可用多项式回归模型对农药浓度损失变化过程进行表示,且拟合效果较优<sup>[43]</sup>。多项式回归模型对农药残留消解过程的拟合具有计算简便的优势,但多项式次数选取不当,容易出现欠拟合与过拟合现象,制约多项式回归模型在农药残留拟合中的应用。

### 2.3 多元回归模型

农药残留消解过程是一个复杂的动态过程<sup>[44-46]</sup>。受喷药时间及其他外界环境因素的影响,农残值的变化呈“慢—快—慢”的特点<sup>[47]</sup>。因此,通过建立多元回归模型,对影响农药残留消解的多种因素进行探究是有意义的。王增辉等基于函数逼近理论建模思想,综合考虑喷药时间、初始用药量、日均气温、日均降水量、日均光照时间等多种变量对农药残留消解过程的影响,并通过正交多项式逼近函数得到模型次数,建立农药残留消解二元回归模型,首次将多元回归方程应用于农药残留预测,指出对农药残留消解过程建立多元回归模型具有一定意义<sup>[47]</sup>。之后,张大克等基于回归建模思想,提出一种改进形式的多元回归模型,通过参数变换即可转换为一级动力学模型、阻滞动力学模型、Rayleigh 模型形式,大大提高了模型的适用性,对模型进行残差平方和、判定系数检验,结果表明所提出的改进形式的多元回归模型对农药残留消解具有良好的拟合效果<sup>[48]</sup>。由于多元回归方程考虑多种因素对农药残留消解的影响,在模型形式上较一级动力学方程更完备,但在影响因素的选择、影响因素之间的综合作用、共线性等方面应作进一步验证。

### 2.4 Rayleigh 模型

Putnam 针对软件成本估算问题,于 1978 年提出 Rayleigh 模型, Rayleigh 模型具有概率密度函数尾部可逐渐逼近于零的特点<sup>[49]</sup>。方一平等首次将

Rayleigh 模型应用于农药残留消解过程的拟合问题中,并对模型加以改进,通过对数线性化将模型转化为线性函数,再由最小二乘法求解参数即得模型形式,对模型进行相关系数、残差平方和检验,表明通过选取合适初值的 Rayleigh 模型的相关系数较一级动力学方程更高,残差平方和更低,方程拟合效果更优<sup>[50]</sup>。Rayleigh 模型含多个参数,参数的选取影响了模型拟合效果。之后,朱成莲对农药残留消解模型拟合采用的改进 Rayleigh 模型参数估计问题进行了研究,将 Rayleigh 模型中参数的初值选择求解问题转换为求解初值与真值之差,通过麦夸尔特法算法对模型参数进行迭代求解,拓宽了 Rayleigh 模型在农药残留消解问题中的应用范围<sup>[51]</sup>。在农药残留消解多模型比较中, Rayleigh 模型仍表现出优良的拟合效果。经过 Rayleigh 模型与不同模型的对比,结果表明 Rayleigh 模型对农药残留消解具有良好的拟合效果<sup>[52]</sup>。Rayleigh 模型结合了指数的曲线拟合形式,又可通过对数变换转换为二元线性回归形式,对农药残留消解拟合具有优良效果,但参数初值的选取问题制约模型的应用,通过选取合适的参数初值,可充分发挥 Rayleigh 模型对农药残留消解的拟合优势。

### 2.5 灰色预测模型

邓聚龙于 1982 年提出的介于信息完全已知的白色系统和信息完全未知的黑色系统之间的灰色系统理论,对“少数据、贫信息”系统的预测具有优势,克服了时间序列建模在预测中的不足,即通过小数据即可实现建模并从全局方面作出预测,获得了大量应用<sup>[53]</sup>。灰色预测模型以灰色 GM(1,1) 模型为核心,衍生出许多模型,农药残留消解灰色预测模型的部分发展历史如表 2 所示。

灰色 GM(1,1) 模型是灰色预测模型中的基础及核心,通过采用一阶形式及一个变量,对小数据即可作出预测。我国最早于 1993 年将灰色预测模型应用于农药残留消解预测,之后不断补充发展,衍生出非等间距灰色 GM(1,1) 预测模型<sup>[54]</sup>、等间距灰色 GM(1,1) 模型<sup>[55]</sup>、等重复试验 GM(1,1) 预测模型<sup>[56]</sup>、灰色非线性增量动态模型<sup>[57]</sup>、反向 GOM(1,1) 预测模型<sup>[58]</sup>、基于免疫进化算法的灰色 GM(1,1) 组合模型<sup>[59]</sup>、灰色 Verhulst 预测模型<sup>[60]</sup>等模型形式。经验证,模型用于对农药残留消解过程进行拟合具有优良效果。吴长刚等对套袋与不套袋的桃果实上氯吡硫磷的浓度建立灰色预测

表 2 农药残留消解灰色预测模型的部分发展历史

年份	模型	模型特点	参考文献
1993	非等间隔灰色 GM(1,1)模型	灰色 GM(1,1)模拟农药残留消解的首次应用,时间间隔不同,拟合精度较经典方法有所提升	[54]
1996	等间隔灰色 GM(1,1)模型	时间间隔相等,拟合精度较非等间隔模型有所提升	[55]
1998	等重复试验灰色 GM(1,1)模型	将等间隔灰色 GM(1,1)模型应用于重复多次农药残留消解试验建模中	[56]
2000	灰色非线性增量动态模型	高阶增量灰色预测模型,能有效模拟数据的非线性变化	[57]
2002	反向 GOM(1,1)模型	适用于单调递减的数据列	[58]
2007	GM(1,1) - IEA 灰色组合模型	结合 GM(1,1)处理小批量数据的优势,通过组合提高模型背景解释能力	[59]
2014	灰色 verhulst 模型	适用于呈现 S 型变化趋势的数据模拟	[60]

GM(1,1) 模型、指数负增长模型与 Rayleigh 模型,通过预测值与实际值之间的残差、方差分析、显著性检验等进行评估,结果表明灰色 GM(1,1)预测模型相较其他 2 种模型具有更优的预测结果<sup>[52]</sup>。

灰色预测模型在信息部分已知、部分未知的灰色系统的预测问题中发挥着重要作用,能够从总体单调性上把握农药残留降解规律,得到了广泛应用。但是灰色预测模型对拟合数据也有相应要求:数据波动小、异常突出点少,使用灰色预测模型进行拟合时有必要对数据进行初步整理,且不适合预测长期趋势。

2.6 偏最小二乘回归模型

偏最小二乘回归模型能够同时对多个因变量与多个自变量进行建模,适用于对矩阵形式的数据进行拟合,在光谱农药残留无损检测技术中发挥着重要作用<sup>[61-63]</sup>。王海阳等通过采用表面增强拉曼光谱对脐橙表面混合农药残留量进行预测,将 26 个涂有浓度范围为 10 ~ 60 mg/L 混合农药的脐橙表皮划分为 19 个验证集与 7 个预测集,通过偏最小二乘法与主成分回归法建立与 300 ~ 2 000 cm<sup>-1</sup> 范围的平均光谱波数的函数关系,结果表明偏最小二乘回归模型在相关系数、均方根误差方面都优于主成分回归法<sup>[61]</sup>。李文等通过使用乙酸溶液代替传统盐溶液,改进氯化钼比色光谱分析法,并获取氧乐果与毒死蜱农药的吸收光谱,与农药残留建立偏最小二乘回归模型与主成分回归模型,对农药残留进行预测,结果表明偏最小二乘回归模型在建模集与验证集的建模误差显著小于主成分回归模型,拟合精度更高<sup>[62]</sup>。Yazici 等采用偏最小二乘回归模型,对涂有不同浓度啶酰菌胺与吡唑醚菌酯农药的草莓果实建立与近红外光谱数据的模型,指出偏最小二乘回归模型能够成功应用于农药残留无损检测,并具有发展潜力<sup>[63]</sup>。偏最小二乘回归模型能够对光

谱数据矩阵进行建模,并对农药残留浓度进行合理预测,具有优良的拟合效果,是一种农药残留检测的初筛方法,并且受到预处理算法的影响。

2.7 小结

一级动力学方程计算简便,但无法体现综合因素对农药残留消解过程的影响,由此衍生出许多改进动力学模型,扩充了动力学方程在农药残留消解中的应用。多项式回归模型对于拟合复杂形式的曲线具有优良效果,但次数的选取制约模型的应用。多元回归模型能够体现出多种因素对农药残留消解的影响,但影响因素的选取、因素之间的交互作用、共线性等是模型应用中的问题。Rayleigh 模型在农药残留消解拟合中表现出优良效果,但需注意参数初值的选取。灰色预测模型对数据要求较少,使用小批量数据即可建立预测模型。偏最小二乘法适用于光谱法农残检测,能够对光谱获取到的数据矩阵进行建模及预测,但受到预处理算法的影响。选用适当模型对农药残留值进行拟合与预测,具有重要意义。

3 结论与展望

3.1 结论

农药残留消解受到环境因素、农药内吸性、果树种植品种、果树栽培方式、土壤品质等多因素的综合影响。温度、湿度、光照、降水量对农药残留消解起到正向促进作用。果树不同部位农药残留分布不同,果树枝叶、果皮作为与农药直接接触的部位,农药残留量较高。不同试验地域的农药残留消解半衰期及残留量存在差异。

农药喷施剂量和次数、果实套袋处理通过影响果树农药沉积从而影响农药残留量。农药喷施剂量、农药喷施次数、采收间隔期综合影响农药沉积量,喷施剂量越高、喷施次数越多、采收间隔期越

长,农药残留量越高。果实套袋处理通过阻隔果实与农药直接接触从而影响农药沉积,受到套袋材料、层数、农药理化性质的综合影响,套袋层数越多,农药残留越少,果实套袋对内吸性农药影响小于对非内吸性农药的影响。

不同农药残留消解预测模型适用背景不同,各有优劣。农药残留数学建模方法发展历史较长,由基本形式衍生出许多改进形式的模型,随着农药残留检测技术的发展,建模方法结合农药残留检测技术在拟合农药残留消解规律中发挥着重要作用。

### 3.2 展望

加强对农药残留多影响因素综合作用机制的研究。果树不同部位、不同试验地域下,农药残留情况受到环境因素、农药理化性质、土壤品质、不同果树品种的综合影响机制有待深入挖掘。农药残留田间试验的设计应考虑试验目的、试验园区作业情况、多种因素综合作用机制,进行合理设计。

提高农药残留消解特性研究设计的综合性和合理性。通过参考农药残留田间试验准则及 GLP 田间试验准则,依据农药残留田间试验目的、果园作业环境及果树形态特征,综合农药喷施次数、喷施剂量、果实套袋处理、施药机械、喷药技术等多因素设计,并开展农药残留消解特性研究。在果实套袋技术研究中可进一步探究套袋材料、套袋层数及套袋对果实生长微域环境的影响机制。不同施药技术及施药机械对果树农药残留田间试验的影响有待进一步研究。

建模方法适应农药残留检测技术的快速发展。农药残留检测新技术及计算机网络技术的发展为农药残留预测模型的改进及建立提供了新机遇,对新算法的开发、组合模型的建立、传统数学模型的改进成为农药残留消解建模的重点问题。结合统计学方法、计算机技术、生物学理论背景,对农药残留值数据趋势进行深入挖掘并选取适当模型进行预测分析迫在眉睫。

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国统计局统计年鉴数据[Z]. [http://www. stats. gov. cn/tjsj/ndsj/2021/indexch. html](http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2021/indexch.htm).
- [2] 张富贵. 基于粮食安全的化学农药应用策略[J]. 现代化农业, 2021(6):11-12.
- [3] 翟长远,赵春江,Wang N,等. 果园风送喷雾精准控制方法研究进展[J]. 农业工程学报,2018,34(10):1-15.
- [4] 杨东旭,王晓光,张尚卿,等. 吡啶菌胺与不同杀菌剂复配对黄瓜白粉病的田间防治效果[J]. 安徽农业科学,2021,49(20):173-174,177.
- [5] 郑慧子.《寂静的春天》与现代环境运动的兴起——蕾切尔·卡森的著作出版 60 周年纪念[J]. 福建师范大学学报(哲学社会科学版),2022(4):20-29,169.
- [6] 雅克迪乌夫. 国际农药供销与使用行为守则[C]//张文君. 2004 中国农药发展年会——农药管理与高毒农药替代战略研讨会专题报告集. 北京:农业部农药检定所,2004:145-146.
- [7] 宋俊华,顾宝根. 国际农药管理的现状及趋势(下)[J]. 农药科学与管理,2020,41(1):8-13.
- [8] Dong B Z, Yang Y P, Pang N N, et al. Residue dissipation and risk assessment of tebuconazole, thiophanate-methyl and its metabolite in table grape by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2018, 260:66-72.
- [9] 贺敏,贾春虹,赵尔成,等. 80%代森锌可湿性粉剂在苹果和土壤中的残留安全性评价[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(16):4229-4234.
- [10] 赵小云,谢德芳. 套袋对水果中农药残留的影响研究进展[J]. 农业资源与环境学报,2018,35(2):104-110.
- [11] Feng X X, Pan L X, Jing J, et al. Dynamics and risk assessment of pesticides in cucumber through field experiments and model simulation[J]. The Science of the Total Environment, 2021, 773:145615.
- [12] 吴静娜,杨秀娟,邓有展,等. 荔枝中氯氰菊酯和毒死蜱的消解残留及膳食摄入风险[J]. 中国南方果树,2020,49(1):94-99,109.
- [13] 张文,闫君,彭涛,等. UPLC-MS/MS 测定葡萄中的生长调节剂及其中 7 种外源生长调节剂的残留消解动态[J]. 食品工业科技,2019,40(23):183-188,192.
- [14] Wang S Y, Zhang Q T, Yu Y R, et al. Residues, dissipation kinetics, and dietary intake risk assessment of two fungicides in grape and soil[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 100:72-79.
- [15] 颜丽菊,李学斌,尤建林,等. 农药使用次数对杨梅果实中农药残留的影响[J]. 农业科技通讯,2017(6):162-164.
- [16] 陈茜茜,王晓珊,赵洋洋,等. 桃果套袋对 6 种典型农药沉积分布和残留的影响[J]. 农药学报,2021,23(6):1205-1212.
- [17] Xu G F, Nie J Y, Wu Y L, et al. The effects of fruit bagging on residue behavior and dietary risk for four pesticides in apple[J]. Scientific Reports, 2018, 8:14348.
- [18] 李刚波,樊继德,赵林,等. 五种套袋对早熟梨果实糖酸和毒死蜱农药残留的影响[J]. 浙江农业学报,2018,30(8):1363-1368.
- [19] 洪文英,吴燕君,章秀梅,等. 套袋技术对长瓜病虫害、产量和商品性的影响[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(11):1968-1969,1972.
- [20] 蔡光辉,李萌,吴绪金,等. 吡啶醚菌酯在杨桃中残留检测及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(14):5531-5539.
- [21] Alister C, Araya M, Becerra K, et al. Preharvest interval periods and their relation to fruit growth stages and pesticide formulations[J]. Food Chemistry, 2017, 221:548-554.



- [22] 轩 燕. 葡萄中烯酰吗啉的降解规律及去除方法的研究[D]. 阿拉尔:塔里木大学,2018:25–29.
- [23] 陈丽霞,陈 歆,许丽建,等. 冷冻储藏下三唑类杀菌剂在香蕉中的残留稳定性研究[J]. 热带农业科学,2021,41(5):64–69.
- [24] 刘相吾. 噻霉酮在水体和土壤中的环境行为以及在柑橘上的残留研究[D]. 贵阳:贵州大学,2020:35–43.
- [25] Xu X M, Murray R A, Salazar J D, et al. The temporal pattern of captan residues on apple leaves and fruit under field conditions in relation to weather and canopy structure[J]. Pest Management Science,2008,64(5):565–578.
- [26] 张 莹,师校欣,杜国强,等. 毒死蜱在梨果实不同部位的残留及消解动态[J]. 农药学报,2017,19(2):231–237.
- [27] 王 亚,申志慧,刘腾飞,等. 九种常用农药在桃树生长后期使用的安全性[J]. 农药学报,2020,22(4):617–626.
- [28] Gui T, Jia G F, Xu J, et al. Determination of the residue dynamics and dietary risk of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in Citrus and soil by LC–MS/MS[J]. Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes,2019,54(4):326–335.
- [29] 张 文,汤佳乐,程小梅,等. 湖南省猕猴桃农药残留及风险评估[J]. 江西农业大学学报,2021,43(1):42–51.
- [30] 刘 茜,张 宪,陈 敏,等. 啮菌环胺·异菌脲可湿性粉剂在葡萄和土壤中的残留消解动态及风险评估[J]. 农产品质量与安全,2021(2):30–35,41.
- [31] 陈勇达,张嘉坤,郑振山,等. 吡唑醚菌酯、氟霜唑在葡萄中的残留及消解规律研究[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(6):1758–1765.
- [32] 庄红娟,周鹏飞,陈弘扬,等. 农田 9 种农药残留特征及对土壤环境指标影响[J]. 环境化学,2021,40(8):2439–2449.
- [33] 闫亚杰. 农药残留降解动态数学模型的研究进展[J]. 甘肃农业科技,2005(7):57–59.
- [34] 赵红杰,叶 非. 农药降解与残留分析中数学模型的应用[J]. 东北农业大学学报,2007,38(1):68–72.
- [35] 高笑娜,钱 训,安立志,等. 高效氟氯氰菊酯在香蕉中的残留及其消解动态[J]. 中国南方果树,2021,50(2):69–73.
- [36] Liu S F, Kou H R, Mu B F, et al. Dietary risk evaluation of tetraconazole and bifentazate residues in fresh strawberry from protected field in North China[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology,2019,106:1–6.
- [37] 刘爱国,花日茂,卢 罡. 农药降解的阻滞动力学模型[J]. 安徽农业大学学报,2002,29(4):407–411.
- [38] 宋 萍,洪 伟,吴承祯,范海兰. 农药降解动力学模型的改进研究[J]. 中国生态农业学报,2005,13(2):68–70.
- [39] 华 阳. 农药残留值模型及风险评估研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2020:23–27.
- [40] 朱 建,胡庆永. 农药残留动态的多项式回归分析研究[J]. 农业环境科学学报,1988,7(5):25–27.
- [41] 王增辉,徐红敏,齐淑华. 等重复试验农药残留函数模型研究[J]. 吉林农业大学学报,1997,19(4):105–108.
- [42] 华 阳,吴湘棋. 敌敌畏在胡萝卜上残留值的相关性统计分析[J]. 应用数学进展,2019,8(10):1587–1591.
- [43] Zaranyika M F, Matimati E, Mushonga P. Degradation kinetics of DDT in tropical soils: a proposed multi – phase zero order kinetic model that takes into account evaporation, hydrolysis, photolysis, microbial degradation and adsorption by soil particulates[J]. Scientific African,2020,9:e00467.
- [44] 张怡宁,殷 丽. 温度、添加浓度和微生物对噻虫胺在稻田土壤中降解的影响[J]. 绿色科技,2019(8):53–55.
- [45] Guo J, Li M M, Liu Y G, et al. Residue and dietary risk assessment of chiral cyflumetofen in apple[J]. Molecules,2018,23(5):1060.
- [46] Liu T, Xu S R, Lu S Y, et al. A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: Performance, mechanism and influencing factors[J]. Science of the Total Environment,2019,651:2247–2268.
- [47] 王增辉,富 力,张大克. 农药残留量预测的数学方法研究[J]. 生物数学学报,1994,9(3):177–180.
- [48] 张大克,王玉杰. 农药降解规律模拟的一个回归函数模型[J]. 天津科技大学学报,2010,25(6):75–78.
- [49] 吴 琴. 软件成本估算技术研究综述[J]. 科技资讯,2013,11(18):201–203.
- [50] 方一平,张庆国. Rayleigh 模型在农药残留上的应用[J]. 安徽农业大学学报,1995,22(4):461–463.
- [51] 朱成莲. 农药残留降解模型的参数估计[J]. 安徽农业科学,2008,36(17):7053,7056.
- [52] 吴长刚,管 琳,周 静,等. 农药残留量预测数学模型[J]. 河北农业大学学报,2015,38(2):135–139.
- [53] 柯铭华. 标准化视域下福建特色农产品质量管理研究[D]. 福州:福建农林大学,2016:56–89.
- [54] 李春生. 灰色消解模型的研制[J]. 农业环境科学学报,1993,12(6):284–285.
- [55] 王增辉,刘宇红,贾红震. 农药降解的灰色预测模型[J]. 农业环境保护,1996,15(4):185–187.
- [56] 王增辉,韩宝琦,齐淑华,等. 等重复试验农药降解的灰色预测模型[J]. 吉林林学院学报,1998(2):103–105.
- [57] 孙全敏,王占礼,邵明安. 灰色非线性增量动态模型在农药残留量模拟中的应用[J]. 系统工程理论与实践,2000,20(9):125–129.
- [58] 刘金英,杨天行,王淑玲. 反向 GOM(1,1) 模型及其在农药降解分析中的应用[J]. 吉林农业大学学报,2002,24(4):91–94.
- [59] 杨怀金,叶芝祥,徐成华,等. 基于 IEA 优化的农药降解 GM(1,1) 预测模型[J]. 农业环境科学学报,2007,26(4):1469–1472.
- [60] 肖 涛,黄冬梅,周 旭,等. 灰色 Verhulst 模型在农药残留预测中的应用[J]. 河北农业大学学报,2014,37(5):135–138.
- [61] 王海阳,刘燕德,张宇翔. 表面增强拉曼光谱检测脐橙果皮混合农药残留[J]. 农业工程学报,2017,33(2):291–296.
- [62] 李 文,孙 明,孙 红,等. 基于比色光谱的氧乐果和毒死蜱农药残留快速检测[J]. 中国农业大学学报,2017,22(4):135–142.
- [63] Yazici A, Tiryaki G Y, Ayvaz H. Determination of pesticide residual levels in strawberry (*Fragaria*) by near – infrared spectroscopy[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture,2020,100(5):1980–1989.