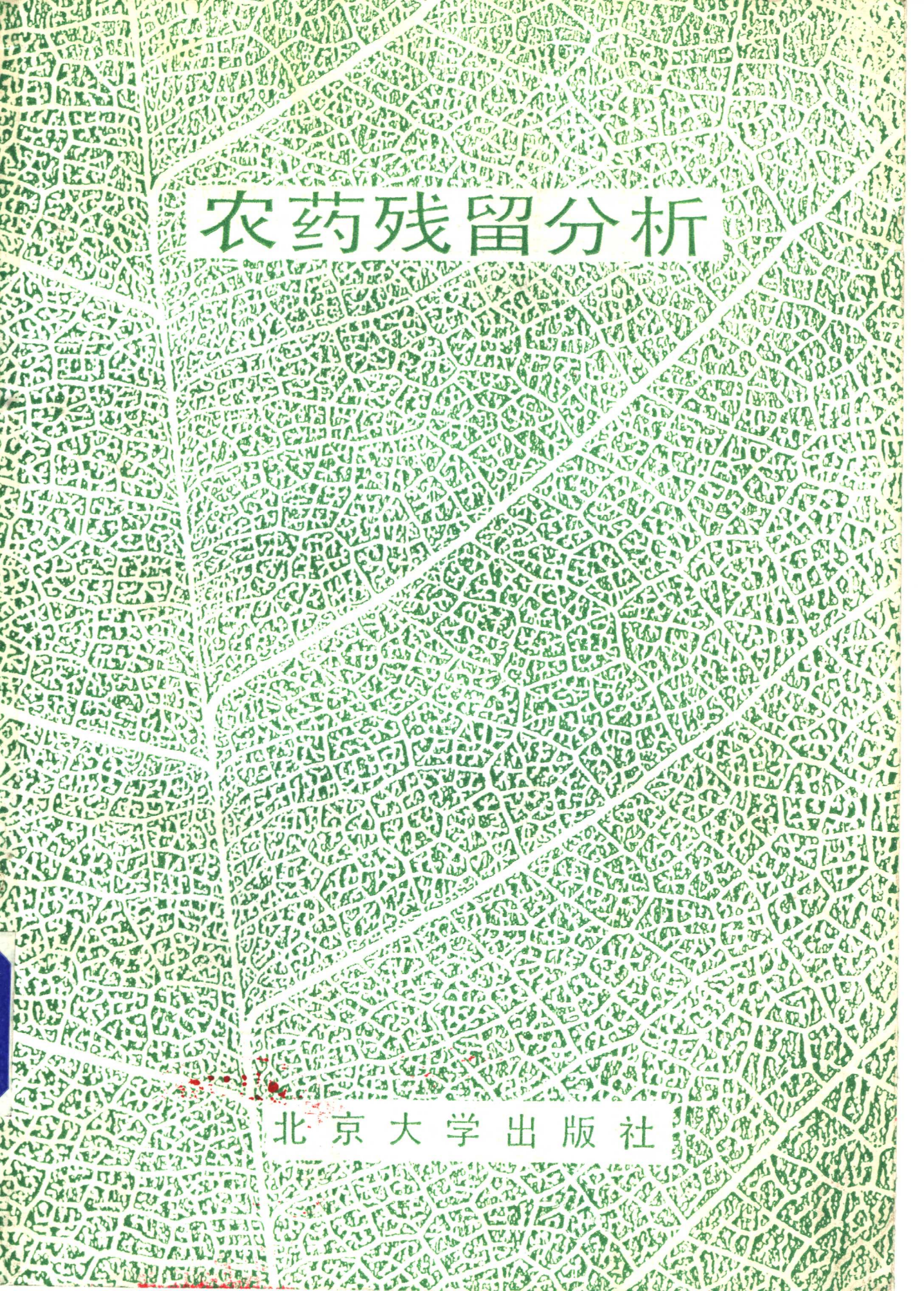




农药残留分析

北京大学出版社

《分析化学》译丛

第二集

农 藥 殘 留 分 析

〔匈〕 A. Ambrus 〔加〕 R. Greenhalgh 主 编

翻译和校译

金钦汉 邓 勃 李绍南 方鹏飞

钱国贤 胡永礼 李述信 孟广政

方锡义 鲁连胜 李力争 方 荣

北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书专论部分详细介绍了各类样品的前处理技术以及农药残留物分析中常用各种分析方法（薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法、色谱-质谱联用法和化学分析法等）的分析技巧。本书分析方法选编部分介绍了112种农药的分析方法。对从事农药残留物分析的有关人员具有一定的参考价值。

A. Ambrus R. Greenhalgh

Pesticide Residue Analysis

World Health
Organization

Food and Agriculture
Organization of The United Nations

分析化学译丛编委会

顾 问 梁树权 姚元恺 钱振彭

主 编 高小霞

副主编 孟广政 李维华 吴 毅 柯瑞华 孙德中

李述信（常务）

农 药 残 留 分 析

出版 北京大学出版社

发行 《光谱学与光谱分析编辑部》

（北京海淀区魏公村学院南路76号）

印刷 北京昌平百善印刷厂

1987年10月第一版 1987年10月第一次印刷

统一书号：83209·200

定价：7 元

缩 写 词

CC	柱色谱法
CCPR	残留农药法典委员会
ECD	电子俘获检测器
FID	火焰电离检测器
FPD	火焰光度检测器
FTID	傅里叶变换红外光谱法
GLC	气液色谱法
HPLC	高效液相色谱法
HPTLC	高效薄层色谱法
I. D	内径
IUPAC	国际理论与应用化学联合会
JMPR	残留农药联席会议
MDQ	最小检测量
MRL	最高残留界限
MS	质谱法
PHI	收获前间隔
PRA	残留农药分析
R _f Values	比移值
TID	热电离检测器
TLC	薄层色谱法

目 录

I . 专 论

1. 绪言.....	(1)
2. 农药残留分析中的取样问题.....	(4)
3. 分析样品的制备.....	(18)
4. 提取方法.....	(24)
5. 净化操作.....	(27)
6. 薄层色谱法的原理及应用.....	(39)
7. 气-液色谱法: 柱填料和载气参数选择的原理.....	(48)
8. 选择性检测器的应用.....	(65)
9. 高效液相色谱的原理及应用.....	(83)
10. 样品中起因不详的农药残留分析原则.....	(97)
11. 农药氧化代谢物的测定.....	(105)
12. 化学反应和农药残留物的测定.....	(111)
13. 农药残留量分析的实验须知.....	(119)

II . 实验方法

1. 植物样品的提取和净化方法.....	(129)
2. 动物性食品中有机氯残留量的测定.....	(131)
3. 洋葱提取液中 Vinclozolin 的测定	(134)
4. 顶空分析法测定苹果中的代森锰	(135)
5. 新鲜蔬菜和水果中噻苯哒唑和多菌灵的测定	(136)
6. 水果和蔬菜中农药残留量的测定	(137)
7. 实验室安全规则.....	(138)
8. 推荐读物.....	(139)

III . 农药残留标准分析方法选编

杀 虫 剂		7. 虱吸磷	(152)
		8. 久效磷	(153)
1. 甲胺磷	(143)	9. 甲拌磷	(154)
2. 二溴磷	(145)	10. 皮蝇磷	(157)
3. 高灭磷	(146)	11. 乙拌磷	(159)
4. 敌百虫	(148)	12. 毒死蜱	(162)
5. 乐果	(149)	13. 特丁磷	(163)
6. 扑杀磷	(151)	14. 地虫磷	(165)

15. 胺丙畏	(167)	52. 毒莠定	(235)
16. 倍硫磷	(168)	53. 灭虫威	(238)
17. 亚胺硫磷	(170)	54. 甜菜宁	(239)
18. 溴氯磷	(172)	55. 抑草威	(240)
19. 丰索磷	(173)	56. 杀草丹	(241)
20. 毒虫畏	(175)	57. 黄草灵	(244)
21. 克线磷	(176)	58. 莠灭净	(246)
22. 异丙胺磷	(179)	59. 密草通	(247)
23. 涕灭威	(186)	60. 西玛津	(249)
24. 硫双威	(188)	61. 氟草津	(250)
25. 混杀威	(190)	62. 阿特拉津	(251)
26. 抗蚜威	(191)	63. 扑灭津	(253)
27. 合杀威	(192)	64. 莠灭净	(254)
28. 氟菊酯	(194)	65. 异乐灵	(255)
29. 氟戊菊酯	(195)	66. 异丙甲草胺	(256)
30. 氟氟菊酯	(197)	67. 氟草胺	(259)
31. 杀虫脒	(199)	68. 草甘胺	(260)
32. 伐虫脒	(200)	69. 枯草隆	(262)
33. 双甲脒	(202)	70. 秀谷隆	(264)
34. 蒙515	(203)	71. 绿黄隆	(265)
35. 灭螨猛	(204)	72. 羧氟草醚	(270)
36. 三环锡	(207)	73. 消草醚	(272)
37. 丙酯杀螨醇	(207)	74. 除草醚	(273)
38. 克螨特	(209)	75. 禾草灵	(275)
39. 螨完锡	(210)	76. 治草醚	(276)
40. 敌螨普	(212)	77. 草甘膦	(277)
41. 驱蝇定	(214)	78. 地散磷	(282)
42. 增效胺	(215)	79. 地乐酚	(286)
43. 除虫脲	(216)	80. 草氯死	(287)
44. 二溴乙烷	(222)		
45. 伏蚊腺	(223)		

除草剂

46. 绿草定	(224)
47. 燕麦枯	(226)
48. 噻草平	(227)
49. 呋草黄	(229)
50. 百草枯	(231)
51. 灭草定	(233)

杀菌剂

81. 三唑二甲基酮	(289)
82. 克啉菌	(291)
83. 萎莠灵	(292)
84. 异菌脲	(294)
85. 氟唑灵	(295)
86. 氟甲基吡啶	(296)
87. 敌菌丹	(297)
88. 乙烯菌核利	(298)

89. 噻氨灵	(300)
90. 瑞毒霉	(301)
91. 甲基托布津	(303)
92. 乙磷铝	(306)
93. 抑霉唑	(307)
94. 氯硝铵	(308)
95. 涕必灵	(309)
96. 毒菌锡	(310)
97. 菌螨酚	(312)
98. 苯菌灵	(313)
99. 氨丁烷	(314)
100. 克菌丹	(316)
101. 苯噻清	(317)
102. 百菌清	(318)

植物生长调节剂

103. 脱叶磷	(319)
104. 增甘磷	(321)
105. 丁酰肼	(326)
106. 棉长快	(327)
107. 三碘苯甲酸	(330)
108. 脱叶脲	(331)
109. 伏草胺	(332)
110. 萘乙酰胺	(333)
111. 萘氧乙酸	(334)
112. 乙烯磷	(335)
113. 赤霉素	(337)



I. 专 论

1. 绪 言

1.1 本书的主要目的

本书的重点放在各种方法和技术的一般原理和对农药残留分析目的的统一解释以及对农药残留分析各步骤间复杂相互关系的说明和分类上, 这些步骤包括: 取样、分析、结果解释和作出决策等。另外, 主讲者们还希望通过指出误差的主要来源而使工作结果能有较好的重现性。

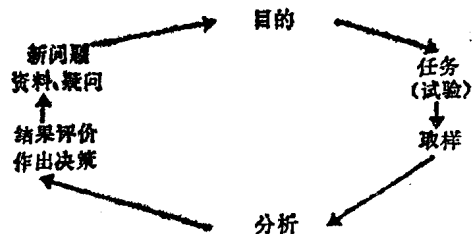
本书各篇文章对农药残留法典委员会 (CCPR) 的各特别工作小组所推荐的方法以及其它国际组织所推荐的方法的原理作了讲解。实验室实验则只涉及到了某些方法, 主要是用以说明文中论及的理论见解和为从文献中众多的方法中选择正确答案提供指导。对于匈牙利的主讲者则必须允许其谈“通用方法”, 这是因为他们最熟悉这类在匈牙利广泛使用着的方法。本培训班还包括一些实验室训练, 因为农药残留分析主要是在实验室中进行的, 且实践活动也可为说明基本原理和理论见解的实际用处提供最好的机会。

本书既对某些简单方法的应用作了说明, 也为解决同一问题提供了某些较复杂的技术。例如, 某些农药残留物的存在将用柱色谱 (CC) 预分离和气液色谱/薄层色谱 (GLC/TLC) 检测技术联用的办法及采用两台以上气相色谱仪或液体色谱仪的办法加以确证。显然, 这两种方法都有其优点和局限性。此外, 还介绍了一些老问题 (如含硫

萃取物的净化和二硫代氨基甲酸脂类的分析) 的某些有趣的新解决办法。

1.2 农药残留分析中各步骤间的关系

在实际工作中, 许多农药残留分析工作者都只做样品的实际测定。然而, 测定仅是整个分析过程中主要但不大的一部分。整个分析过程可图解如下:



如果出现某个新问题, 就会产生某些疑问, 因此就必须确定解决该问题的某些目标, 根据这些目标, 就可确定任务, 设计实验并计划作某些调查。随后则需要作一些试验, 同时采集样品并将其送到实验室进行分析。之后, 再对分析结果进行评价并作出决策。根据所求信息情况, 可能会进一步提出某些疑问而导致新的目标并确定新的任务, 而期望问题会得到解决。

很显然, 如果人们想得到这些疑问的答案, 上图中的每一步都必须与正确确定的目标相适应。这就是说, 每一步的负责人至少必须懂得该特定工作的目的, 且最好还能了解该问题的所有有关方面。因此, 较好的

办法是让各个领域的专家们都能参与制订整个过程（从问题和目标的科学定义到结果评价）的计划并最后提出推荐意见。其后，则应根据该实验的特定目标对每一步中所要用的方法和技术作出选择。本书提到了问题的许多方面，其中一个很容易被忽视的方面是在对某一特定问题提供解决办法时所需达到的精密度，因为平行实验和取样的数目、分析所用方法等等都将取决于所要求的精密度（或者说，结果的允许变差）。假定取样的变异系数（CVs）为30%，而分析的变异系数（CVa）为10%，则最后结果的变异系数（CV）将为：

$$CV = \sqrt{CV_s^2 + CV_a^2} = 32\%$$

如果非常严格地控制实验条件使分析的变差降至5%，则CV将为30.4%。但若在保持CVa为10%的同时使CVs降至25%和10%，则CV值将分别达到27%和22%。因此，我们可得出两点结论：

（1）任何时候都要把取样、分析和作出决策等步骤一起加以考虑，因为其中任一步骤发生变化都会影响到最后结果。

（2）如果分析方法的方差约为取样变差的三分之一，则没有必要进一步提高分析方法的准确度，因为这样做并不会使最后结果的准确度有明显的改善。但对此也不要误解，在日常检验中，仍应保证CVa=10%。

现在让我们更详细地考查一下从取样到定量确定结果的各个操作步骤。这一过程可根据操作人员在完成操作时所拥有的自由度而分成本质上不同的三部分（表1）。所谓操作人员所拥有的自由度是指对所述方法在不影响结果的情况下所能作的改进的类型。不同的操作类型可分成三组。

第一组：按惯例进行的操作 取样和分取一部分待分析样品（即制备好的分析样品的一部分）的操作都是按有关部门同意的某些惯例进行的。任何脱离为大家所接受或所

表1 农药残留物测定中的操作过程

操 作	分 组 / 类 型
取样	I
样品贮存	II
分析样品制备(萃取)	I
过滤	
蒸发	
色谱分离	
TLC检测	II
GLC检测	
其它检测方法	III

规定的操作都将难以控制地改变该分析的结果以至无法与其他已得数据相比较。

萃取方法在影响分析结果的各因素中起着重要作用。在分析中，萃取效率很难加以控制。加标样品的回收率并不能揭示野外样品的萃取效率，它只能给出分析过程中的损失情况。因此，在发展新方法或应用已知方法测定某种新化合物时，必须对萃取效率加以测量并把所得结果在叙述该方法时加以说明。

尽管上述要求看起来是不言自明的，但在实际工作中却往往出现相反的情况。虽然已有证据证明某些很成熟的萃取方法其效率也会有大约35%的差别⁽¹⁾，但在文献中我们仍只能找到很少几篇文章论及萃取效率。另外，样品类型不同，结果也可能会不一样。本书将对第一组操作方法详加讨论，因此这里只给出几个例子。例如，如果人们

（1）分析：豆类，罐装或非罐装；

桔子，全桔或仅限于果肉；

胡萝卜，带或不带绿叶。

（2）萃取：用乙酸乙酯从植物材料或其酸水解样品中萃取 碳 呋喃残留物；

可溶于有机相的有机锡残留物或水解后的总锡残留物。

其结果就将会完全不一样。

由此可见，**第一组操作**并不能在样品分析期间方便地加以控制。因此，为了获得可重现和可比较的结果，这些操作**都应严格按书面规定的操作规程进行而不能作任何修改或偏离**。

第二组：可控制的操作 属于这一组的过程会受所用材料质量、样品类型和待分析农药残留物性质所影响。操作的效率和可重现性则可用通常的回收率研究加以控制。材料（即溶剂、吸附剂和滤纸等）和试剂可在适当控制下用合适代用品替换而不致影响最后结果。

第三组：需要单独加以优化的操作

不同仪器需要不同条件才能达到其最佳性能。例如，不同的热离子化检测器（TID）

由于盐源类型和条件不同，往往需用完全不同的氢、氮和空气流速。这种情况对其它检测器也适用，只是程度稍差而已。实际上，各种方法中所述的色谱操作条件几乎没有什么实用价值。应该给出分离所需的塔板数目和相对保留时间而不是给出气体的流速和柱子大小。为了表征GLC测定，也有必要说明进样器和柱子的温度、检出限、检测器的选择性和最小可检出量等。

与第一组操作相反，**第三组操作应在每种仪器各自的最佳操作条件下进行以保证达到最佳效能**

参考资料

- [1] J. A. Burke and M. L. Porter, *Assoc. Off. Anal. Chem. J.*, 49, 1157 (1966)



2. 农药残留分析中的取样问题

2.1 引言

取样、分析和作出决策是彼此密切相关的过程，因此应该始终都把它们放在一起加以考虑。这就是说，欲求的信息决定了取样和分析的方法。换句话说，取样方法应按照国家的具体目标而加以选择。

下述各种情况需要采用不同的取样方法。监控试验中作物所含最高农药残留水平的估价；测定某施用过农药的地块或土壤中农药残留的分布；降解研究；市场管理；总摄入量研究和监测环境中的农药残留水平。在大多数情况下不可能对所能得到的材料总量都进行分析，而是只取一小部分加以分析。

取样目的 农药残留分析中取样的目的是根据具体测定目标而取用材料的某一适当部分以测定其农药残留含量。例如，人们要想确定某一卡车苹果是否符合法定的最高容许农药残留水平（MRL），取样的目的是为了获得一个能代表该批苹果的样品以便测定其平均农药残留水平。相反，在监控试验中，则应取多个能代表该批作物最高农药残留水平的样品。

所用定义 文献中对同一表达式往往有不同的解释。因此，为了能由实验得出相用的结论，必须有一个正确的定义。本书所有术语的定义如附录 I 所示。这些术语包括批、次、初级样品、整体样品、最后样品和实验室样品等。此处再给出另外两个定义：

随机取样：总体的任一单元都有相等机会被选取的取样称为随机取样⁽¹⁾。

均匀材料：如果一批材料可被分成许多部分而每部分中农药残留物的平均值并不因该部分的大小而有明显差别（即等于总体的

平均值），就称该材料为均匀材料（J. A. R. Bates, General Purposes Sampling, Rome document for CCPR, the Hague, 1978）。在均匀材料中，每一部分都是该批材料的代表。

2.2 施过农药地块中 农药残留物的分布

为了选用正确的取样方法，必须知道有关待取样材料的均匀性状况。均匀性既指材料本身的特征，也指农药残留的浓度。

在施用过农药的地块里，农药残留物的分布受许多因素所影响，特别重要的几个因素是⁽²⁾，

施用因素：例如施用类型、施用次数、农药形式、施用体积（升/公顷）、施用器具类型、喷雾器大小和空间位置、雾滴直径和单位面积内雾滴数目等许多因素都互相关联，且可按施用目的加以选择以达到最佳的生物效应。

作物和环境因素：种植模式、植物类型和品种、行距、作物密度、高度和形状、土壤特性和施用农药时的气候条件等都会因地而异和因时而异。

消失因素：化学、物理和生物学因素都可使农药慢慢降解，从而使其在施用后会更加均匀地分布。

所需农药残留分布情况的资料可由以前的实验获得（例如，通过考查接连几批样品的分析结果来获得）。但若无现成的有用数据，就应做一些初步试验以获得有关农药残留水平的补充信息。为此，已有人作了许多试验以确定在同一地块里或不同地块里农药残留浓度的变动情况⁽²⁻³⁾。根据这些已发表的数据和我们的实验结果，可以构成一幅较

真实的农药残留在受施作物中(或其表面)的分布图。这些数据将有助于我们制定在大田里进行取样的正确操作方法。〔散装谷物的取样则完全不同。例如,在一个大的贮藏容器中,每个单元可能装有150000吨以上小麦。在这种情况下,自然偏析是样品变动的主要原因⁽⁹⁾。这点还会因采用移动散装谷物的方法而进一步加剧。本文将不讨论对散装材料的取样问题。〕

有一个实验研究了苹果园中 phosphamidon 残留的分布。该苹果园曾按通常农方法施用过农药⁽²⁾。该实验区域的草图和单株树上的取样点如图1所示。在施用农药后六天,采集了如下样品并用乙烯袋装好:

(1) 从图1中标有 I—Ⅷ 的 9 棵树上在 X_1 — F_4 位置取了 108 个样品,每个样品由取自同一位置的 3 个苹果组成。

(2) 随机地从整个实验区域内取 120 个样品,其中 30 个每一样品有 3 个苹果,30 个每一样品有 5 个苹果,30 个每一样品有 10 个苹果,30 个每一样品有 20 个苹果。这些样品记为 M 型样品。

(3) 以与 M 型样品类似的组合方式,但只从树的外围随机取 120 个样品,记为 Q 型样品。

(4) 从图1标有 E 的树上某些固定点取 7 个样品,每个样品由 10 个苹果组成。

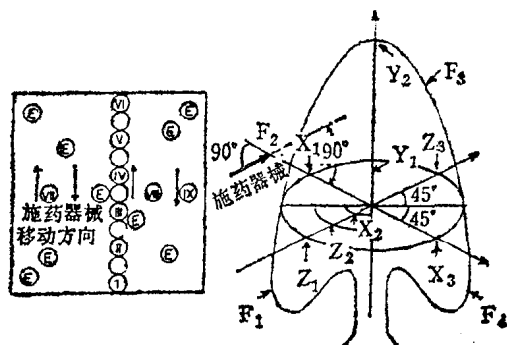


图1 phosphamidon 取样区域和树上选定取样点草图⁽²⁾

在分析前将样品深度冷冻。以总样品百

分数表示的农药残留相对出现频率如图2所示。平均农药残留及其变动系数和在苹果树上选定位置及单株树(I—Ⅷ)上测得的最低和最高农药残留水平则如表1所示。

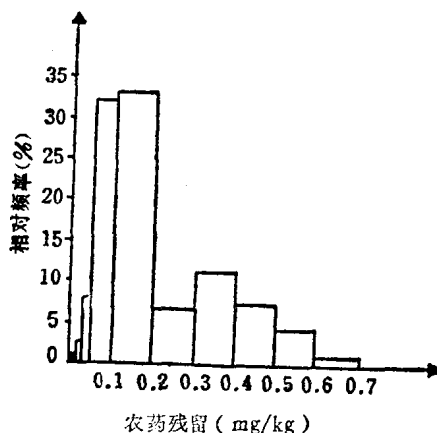


图2 苹果中phosphamidon残留的相对频率⁽²⁾

在用不同喷雾设备施用过代森锌和mancozeb的西红柿地里也进行过类似的实验。初级样品(每个样品由取自同一植物相同位置的3个西红柿组成)中二硫代氨基甲酸酯残留的相对频率与施用phosphamidon的苹果园所得结果十分相似,如图3所示。

在荷兰的几个苹果园中还进行过一些实验以确定农药残留物在同一地块内和不同果园间的变动情况。苹果树全按良好的农业方法施加过克菌丹。从一个果园中取了50个样品,又从几个果园中取了50个样品,其结果如表2所示。

从FAO(联合国粮农组织)每年出版的“食品中某些农药残留物的估计”一书所提供的农药残留随地块而变动的情况可获得某些有用的信息。该书中有不同年份在不同国家进行监控试验所得的结果。它们可能受到前述所有因素的影响,因此可以揭示出可在国际规模上预期的变动情况。表3所示为取自1978和1979年出版物^(1,10)的一些例子。必须注意,所选的例子并不系统且该表也并不完全。所给的这些例子是从一些监控试验

表1 苹果树上phosphamidon残留的平均值和变动系数a(2)

取样位置	X ₁	X ₂	X ₃	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Y ₁	Y ₂	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
$\bar{R}$	0.22	0.08	0.31	0.19	0.11	0.13	0.10	0.05	0.21	0.14	0.18	0.26
R,max	0.41	0.11	0.47	0.6	0.36	0.31	0.14	0.09	0.71	0.34	0.44	0.47
min	0.08	0.03	0.07	0.06	0.03	0.04	0.05	0.01	0.06	0.02	0.02	0.05
CV	0.53	0.3	0.45	0.85	0.94	0.6	0.35	0.58	0.95	0.8	0.84	0.68

单株苹果树	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	I-X
$\bar{R}$	0.19	0.14	0.13	0.13	0.15	0.1	0.11	0.25	0.28	0.16
R,max	0.43	0.45	0.45	0.24	0.35	0.36	0.34	0.71	0.6	0.71
min	0.08	0.07	0.03	0.07	0.03	0.01	0.02	0.02	0.06	0.01
CV	0.62	0.74	1.01	0.43	0.77	0.98	0.88	0.85	0.59	0.85

a 9个样品的平均值

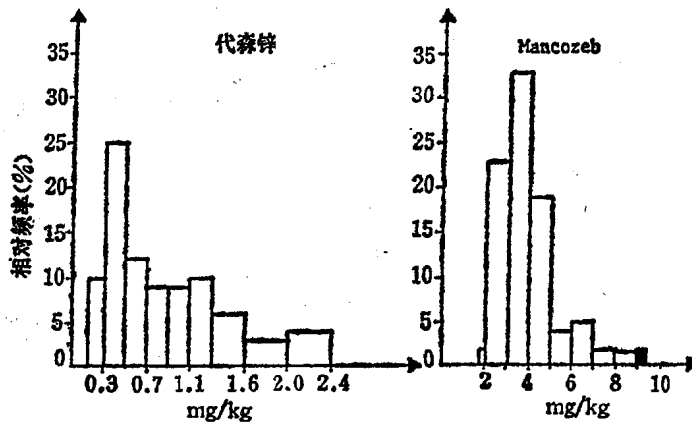


图3 西红柿样品中二硫代氨基甲酸酯的相对频率(2)

表2 同一果园内和不同果园间的克菌丹残留物含量(3)

克菌单	同一果园内	不同果园间
平均, mg/kg	2.00	2.27
标准偏差	0.58	1.81
CV	0.29	0.8

中选出的, 这些试验至少可提供按推荐的剂量率在两个以上国家使用所得的六个结果, 且样品都是根据JMPR推荐的方法在收割前 (PHI) 采集的。

对这些实验结果加以分析, 并记住某一特定的分布往往与许多因素有关且会随地块

而异, 我们就可得出一些一般性的观测结果:

(1) 尽管各分布曲线都不遵从正态分布, 但它们的特征都十分相近而与其总体的平均残留水平无关 (图2和图3);

(2) 农药在作物不同部位的沉积情况随农药施用方式和施用器械类型不同而有很大差别。

(3) 即便在植物的同一部位, 农药残留水平的差别也很大;

(4) 垂直于喷洒方向上农药残留水平的变动要比水平方向大;

表3 取自不同地块作物中农药残留物的变动情况〔7,10〕

化合物	作物	施用农药		PHI (天数)	样品数	R	残留水平, mg/kg			
		比率(%)	次数				R_{max}	R_{min}	S	CV
苹果		0.0048—0.012	1—12	7	12	0.58	1.20	0.10	0.40	0.69
桃		0.005—0.01	1—5	6—7	7	0.63	1.80	0.08	0.60	0.96
洋白菜		0.110—0.15 ^a	3—8	7	6	0.43	0.82	0.03	0.29	0.67
西红柿		0.110—0.22 ^a	1—3	7	10	0.21	0.47	0.02	0.21	0.81
苹果		0.022—0.025	1—10	13—16	6	0.23	0.43	0.10	0.11	0.48

a. 公斤活性组分/公顷。

(5) 农药残留水平的差别随时间而减小, 因此取样距最近一次施药的时间越短, 越难取得有代表性的样品;

(6) 由于受气候、植物品种、施药器械及土壤类型等因素的影响, 地块之间的变动总是大于地块之内的变动。

(7) 就所考查的几个例子而论, 并未观测到施药次数和作物内农药残留水平、之间有什么关系。

2.3 农药残留数据的统计处理

统计学已经证明, 如果随机取样的假定成立, 则由随机取样法从母体分布中导出的分布将比母体分布更接近于正态分布。这种情况的发生与母体分布形状如何(不必一定是正态分布)无关。

观测参数的分布称为取样分布。在这里, 观测参数是样品的平均农药残留物含量。在理论上母体分布和取样分布的平均值应相同, 但取样分布标准偏差则将降至母体分布的 $\frac{1}{\sqrt{n}}$, 其中 n 为某个样品的初级样品(随机观测值)数目〔11〕。图4说明了这种情况。

必须指出, 取样分布的变差(CV_s)总是包含了分析测量的变差(CV_a)。故所述取样分布的总方差(CV)可表述为:

$$(CV^2) = (CV_s)^2 + (CV_a)^2$$

$$(CV_s)^2 = (CV^2) - (CV_a)^2$$

为简单起见, 在下面的讨论中将不考

虑分析方法的变差, 即假定 $CV_a \ll CV$, 这在实际工作中是很少见的。

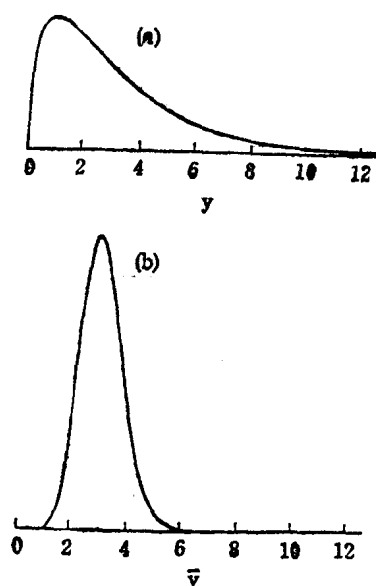


图4 由一不对称分布随机取样10次观测值平均值的分布〔10〕

(a) 不对称母体分布, $\eta=3$, 标准偏差 $\delta y=2.45$

(b) 10次随机观测值平均值的取样分布, $\eta=3$, 标准偏差 $\delta_s=2.45/\sqrt{10}=0.77$

假定取样分布几乎为正态, 就可用简单的统计方法去估计待测各批物资中农药残留物的水平。通常需要知道各批物资中的平均农药残留物含量和最大农药残留水平。对于最后样品或实验室样品也一样。

有许多因素会影响取样分布, 因此在讨论取样问题时需采用下述各方程式。

母体分布的表征

单个作物中农药残留物浓度:

$$y_1, y_2, \dots, y_N$$

N为任一大数的数目

总体平均值:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (1)$$

一个样品中的平均农药残留物:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (2)$$

n = 一个样品中作物的数目

标准偏差:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \eta)^2}{N}} \quad (3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (4)$$

取样分布的表征

平均农药残留:

$$\bar{y}_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m y_i}{m}} \quad (5)$$

m = 平均样品的数目

标准偏差:

$$S_s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{y} - \bar{y}_s)^2}{m-1}} \quad (6)$$

通用方程式

方差: δ^2 或 S^2

变异系数: $\frac{S}{\bar{y}}$ 或 $\frac{S_s}{\bar{y}_s}$; δ/η

在可用 $\bar{y}_s$, S_s 和 m 描述的一批中, 其最高农药残留水平为:

$$y_{max} = \bar{y}_s + F_m \cdot S_s \quad (7)$$

式中 F_m 为一个与 m 有关的常数, 其值可由附录 I 查到或在条件不同时由其它资料中查到。总体的平均值所在的农药残留物范围为:

$$\bar{y}_{min}^{max} = \bar{y}_s \pm t \frac{S_s}{\sqrt{m}} \quad (8)$$

式中 t 为一个与 m^{-1} 有关的常数, 其值可由附录 II 查得。

初级样品和平行样品数目的影响

如果母体分布以 η 和 δ 表征, 对于取样分布, 则可有:

(a) $\bar{y}$ 的平均值与总体平均值 (η) 相同;

(b) $\bar{y}$ 随 η 而变, 其标准偏差为 $S_s = \delta/\sqrt{n}$ 。由方程式 (2) 可以看出, 如果组成一个样品的单个作物数目增加, ($\bar{y} - \eta$) 值将减小。

$\bar{y}$ 的离散程度 (方差) 也会因平行样品数增加而降低。重复次数的影响则可由图 5 看出, 这里示出了自由度 ($\nu = m^{-1}$) 为 1, 9 和 ∞ 时的 t 分布。请注意 10 个平行样 ($\nu = 9$) 的分布已十分接近于 $\nu = \infty$ 时的分布曲线。

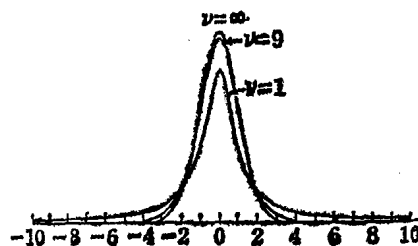


图5 $\nu=1, 9$ 和 ∞ 时的 t 分布 (10)

由于初级样品可含有从同一地方取来的一个或多个作物, 所以前述结果也适用于初级样品。因此:

(a) 初级样品的数目愈大, 估计总体平均值的误差 ($\bar{y}_s - \eta$) 愈小。

(b) $\bar{y}_s$ 的标准偏差仅比于初级样品数目的开方根且随平行样品数目的增加而减至某一程度。

最佳初级样品和实验室样品数目

我们在前一节中已经研究了初级样品和平行样品对取样分布的影响。但是这里仍然存在两个需要回答的问题, 即有关最佳初级样品数目和为求得某一给定总体农药残留物的可接受信息而必须做的最少重复样品数目问题。

平行实验室样品数目和同一实验室样品

中初级样品的数目都受实际条件和经济因素所限制。样品需要放在干冰上带到（或更多的是送到）实验室。容器大小、运输成本、材料价值和取样时间等都限制了样品的多少。另一方面，样品的量也不应低于分析的要求，并要考虑到有效混合，三重分析和回收率研究等因素。

为确定最佳初级样品数目，应在野外条件下进行实验。将初级样品增至20以上并不能使苜蓿和土壤的CV降低⁽⁵⁻⁷⁾。曾有人考查施用过磷胺的苹果和施用过代森锌和门柯

散的两种西红柿样品中的农药残留物。在两组各由10个和20个初级样品组成的样品所得的结果之间并未发现有什么明显的差别⁽²⁾。

表4总结了母体分布和取样分布的各个参数（平均农药残留 $\bar{R}$ 、S和CV）。其值分别由取自大田的3、5、10或20个初级样品求得。应该指出，为了测定母体分布，这些初级样品都应由地块中同一地点采集的3个作物组成。这就是说，尽管根据定义这个样品应被看作初级样品，但如果只分析各单个作物，则母体分布的变动系数可能较高。

表4 不同取样方法所得母体分布和取样分布各参数

初级样品数	平行样品数	磷胺(苹果)			代森锌(西红柿)			门柯散(西红柿)		
		$\bar{R}$	S	CV	$\bar{R}$	S	CV	$\bar{R}$	S	CV
1 ^a	— ^b	0.16	0.140	0.88	0.81	0.52	0.64	3.92	1.49	0.38
3	30	0.16	0.065	0.42	0.74	0.33	0.44	3.98	0.92	0.23
5	30	0.16	0.051	0.32	0.85	0.24	0.29	3.88	0.76	0.20
10	30	0.15	0.035	0.23	0.80	0.12	0.15	3.97	0.59	0.15
20	10	0.16	0.036	0.22	0.82	0.12	0.15	3.98	0.26	0.07

a 母体分布：每个初级样品都有3个作物以便有足够的材料供分析用。

b 平行样品的数目为：苹果108；西红柿，90和90。

根据已有的实验数据，我们可以得出如下结论：初级样品的最佳数目在10至20之间，实际上10个初级样品就足够。

为了回答第二个问题，研究了应从同一地块采集的最少平行实验室样品数目⁽²⁾。分析了从整个实验区域随机取样而得的许多样品，然后把总数达120个的每种作物和农药的结果按其初级样品数目分成几组。为了模拟平行样品数的影响，随机地把第三、第五和第七个合起来。用同样方法重复操作就可得到七个分组（各个结果在每个分组中只能用一次）。再计算出每个分组的平均农药残留（ $\bar{R} \equiv \bar{y}_i$ ）和 $\bar{R}$ 值的平均值（ $\bar{\bar{R}}$ ）。这一过程如图6所示。

表5列出了由5个和10个初级样品组成的样品计算结果。这些结果说明，从实用的观点看，将平行样品数从5增至7并不能影响各分组平均残留物（ $\bar{R}$ ）的离散程度（ $R_{\max} -$

$R_{\min}$ ）。为了求得有关一批材料的平均残留物数据，看来分析3个平行样就足够了。为了作适当的统计评价，则应采用方程式（8）。

除了平均值，人们往往还得估计样品所取那批物资中的 $y_{\max}$ 值。为此可利用方程式（7）。

$$y_{\max} = \bar{y}_i + F_m \cdot S_i \quad (9)$$

在本式中，F与待分析样品数目和所选定的置信限及几率有关。上式说明 $y_{\max}$ 正比于 S_i 或 CV_i 。

前面已证明，取样分布的标准偏差 S_s 反比于初级样品数目的开方根。因此，知道了所用的取样方法后，应至少收集到最少数目的初级样品，而且在取样操作中应保持初级样品数不变。例如在监控试验中进行取样以便得到建立MRL所需的数据和为某种强制目的而对商品进行取样时，都需考虑上述几点。

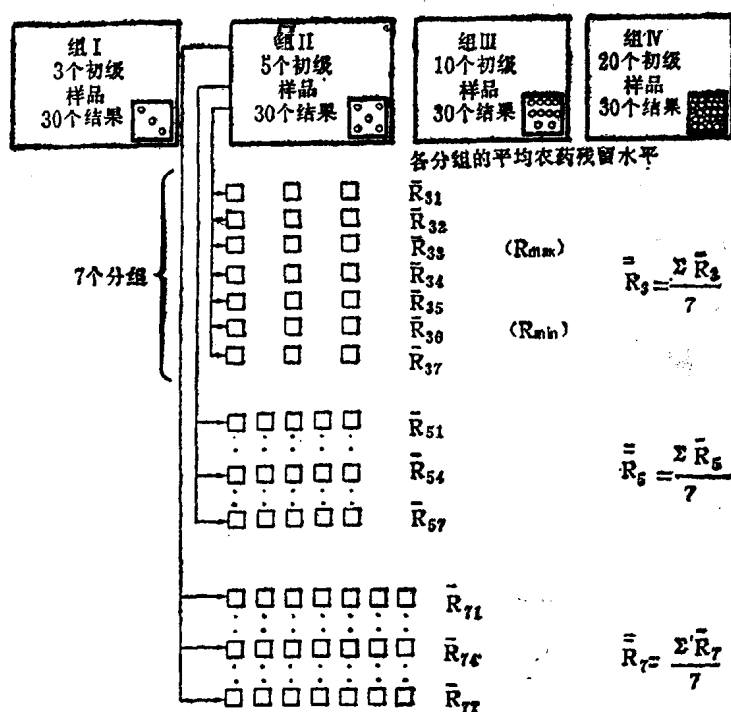


图6 平行取样的模拟

表5 重复取样结果

初级样品数	平行样品数	磷胺(苹果)			代森锌(西红柿)			门柯散(西红柿)		
		$\bar{R}$	$\bar{R}_{max}$	$\bar{R}_{min}$	$\bar{R}$	$\bar{R}_{max}$	$\bar{R}_{min}$	$\bar{R}$	$\bar{R}_{max}$	$\bar{R}_{min}$
5	3	0.16	0.25	0.10	0.85	1.25	0.49	3.84	5.45	2.95
5	5	0.16	0.23	0.10	0.85	1.19	0.55	3.82	5.23	3.02
5	7	0.16	0.22	0.11	0.86	1.15		3.90	5.02	3.07
10	3	0.15	0.22	0.10	0.82	1.02	0.63	3.96	5.16	3.16
10	5	0.15	0.20	0.11	0.80	0.98	0.66	3.93	4.97	3.25
10	7	0.15	0.19	0.12	0.80	0.95	0.69	3.97	4.82	3.33

方程式7还揭示了另一重要事实，即由于在所有实例中F值>4，S_s的差别对y_{max}的影响要远大于平均农药残留物差别所产生的影响。

表中结果说明：地块内各样品农药残留的变异系数大致都相同不管平行样品数目如何。因此，作为一级近似可以假定用取不同平行样数目的办法获得的 $\bar{y}$ 值的标准偏差都相同^①。根据这一假定，我们就可计算出平行样品对y_{max}估计值的影响。

在这一计算中，我们用了附录IV所列的F₂值以说明平行样品数不大时的影响。计算中还用CV=0.3和CV=1的值分别代表地块内和地块间的变差。这些计算的结果如表6所示。数据说明，当平行样品数少时结果的离散程度可能很大。

另外，用F₁以单侧容忍限法(附录I)计算y_{max}(这是一种正确的方法)所得结果的趋势也类似，如表7所示。

从表7可见，所需平行样品数目与取样

①根据3.3.1.节所讨论的理论，实际上S_s将随平行样品数目的增加而稍稍减小，这就意味着这一近似并不十分正确。所以仅能用于说明平行样品的影响。