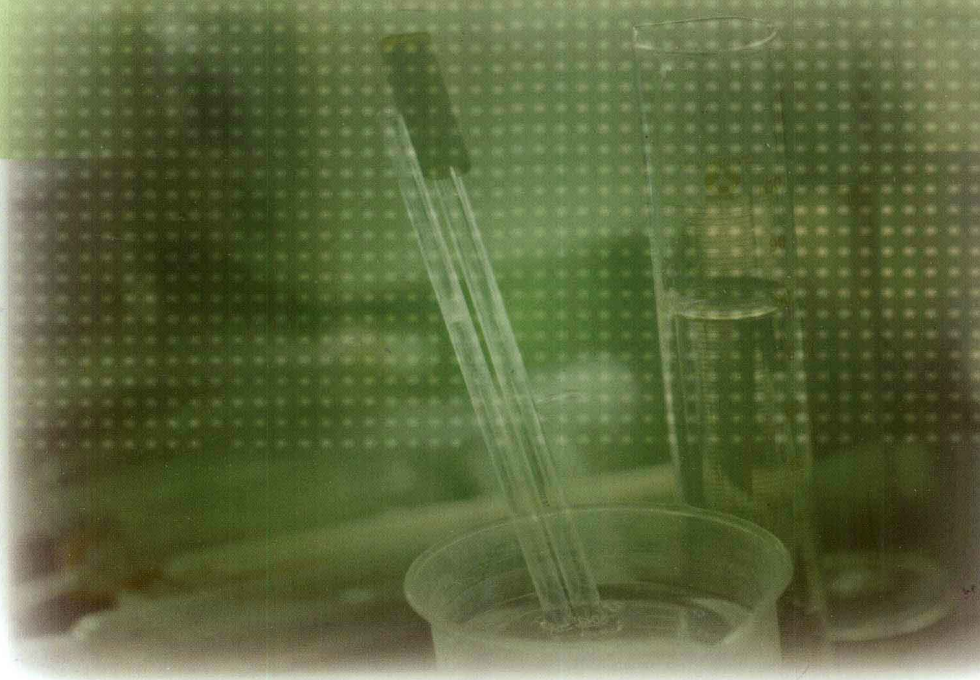


农药残留分析

原理与方法

钱传范 主编

Principle and Method
of Pesticide Residue Analysis



化学工业出版社

农药残留分析

原理与方法

第四版

Principle and Method
of Pesticide Residue Analysis

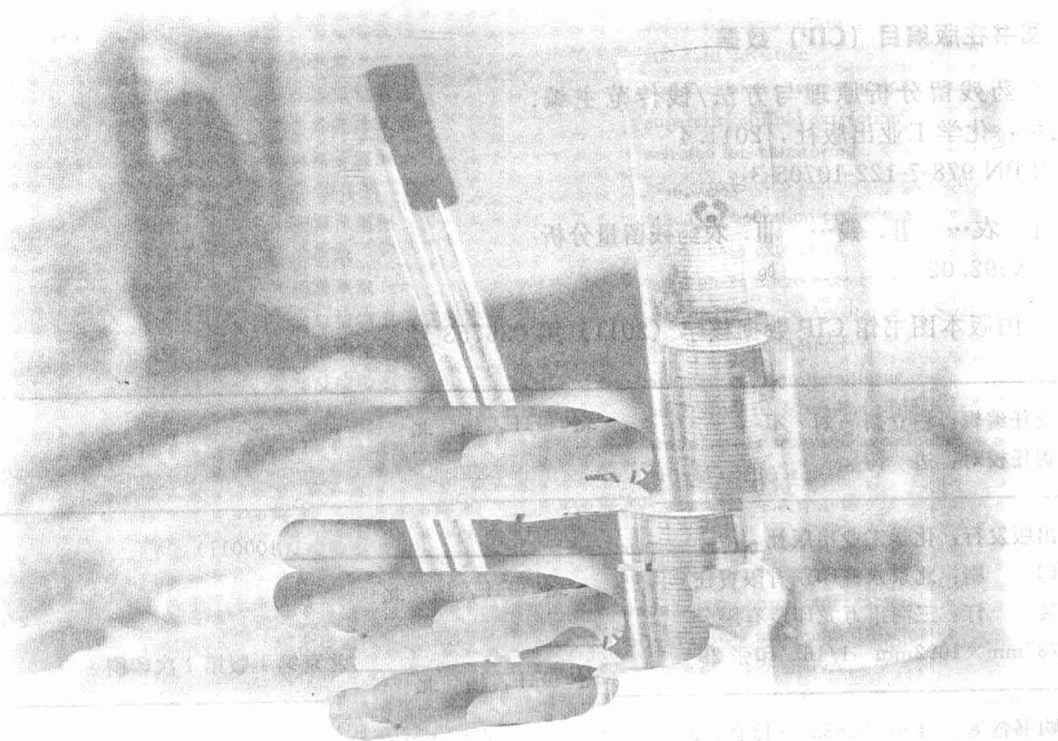


• • • • •

农药残留分析 原理与方法

钱传范 主 编
刘丰茂 潘灿平 副主编

Principle and Method
of Pesticide Residue Analysis



化学工业出版社
· 北京 ·

本书在简述农药残留分析的发展过程以及常用的采样、提取、净化、浓缩前处理技术的基础上,系统介绍了农药残留分析中的气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法、毛细管电泳法、酶检测法、酶联免疫法等检测方法,并涉及了农药多残留分析方法以及特殊基质茶叶中农药残留的检测方法。此外,还对农药残留的不确定度评价、实验室质量控制以及农药残留管理法规等内容也进行了详细介绍。

本书力图涵盖基本理论与当前的最新进展,可作为高等院校农药学、农产品安全、食品科学、环境安全等专业本科生、研究生课程选用教材,也可供农药残留检测及科研和管理的技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

农药残留分析原理与方法/钱传范主编.

北京:化学工业出版社,2011.4

ISBN 978-7-122-10705-3

I. 农… II. 钱… III. 农药残留量分析

IV. X592.02

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第036753号

责任编辑:杨立新 刘 军

装帧设计:杨 北

责任校对:边 涛

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张29 字数750千字 2011年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编：钱传范 中国农业大学

副 主 编：刘丰茂 中国农业大学

潘灿平 中国农业大学

参编人员：（按姓名汉语拼音排序）

陈宗懋 中国农业科学院茶叶研究所

贾桂芳 中国农业大学

韩丽君 中国农业大学

刘 丹 中国农业大学

刘曙照 扬州大学

罗逢健 中国农业科学院茶叶研究所

王素利 河北北方学院

张红艳 中国农业大学

周 利 中国农业大学

序 一

20 世纪 40 年代起化学农药在世界范围广泛应用至今已有六七十年的历史, 农药的应用对保证农作物的稳定高产、改善人民的生活质量、提高人类社会物质文明和精神文明起着极为重要的作用。但随着化学农药的发展和应用量的急剧增加, 它所带来的负面效应也显得日渐明显。1962 年, 一位美国女作家 Rachel Carson 发表了“Silent Spring”《寂静的春天》一书, 它像春雷般惊醒了沉睡的人们, 向世人敲响了警钟。这位瘦弱、身患癌症的女学者, 虽然在这本著作出版两年后与世长辞, 但她对人类的贡献是巨大的。农药残留这门科学可以说也是在这本著作的呼唤下发展起来的。将近五十年的历程, 农药残留这门科学逐渐发展成长, 成为农药学的一门重要分支学科。

由中国农业大学钱传范教授主编的《农药残留分析原理与方法》一书以当前世界农药残留科学的发展历史作为起点, 包括农药残留问题的历史、影响农药残留形成的因素、农药残留标准的制定方法和现状、农药残留的管理和风险评估等内容。全书的重点放在农药残留的分析方法上。农药残留这门学科从 20 世纪 40 年代中后期起引起关注。随着科学技术的发展, 农药残留科学, 特别是在分析技术上有着飞跃的发展。使用的仪器从比色计—薄层层析仪—GC、HPLC—GC/MS、HPLC/MS—GC/MS/MS, UPLC/MS/MS, 检测水平也由 10^{-6} g (ppm 级) 发展到 10^{-9} g (ppb 级) 再发展到 10^{-12} g (ppt 级), 从单个农药残留量的检测发展到多残留量检测、甚至包括一个样品中 500~600 种农药残留的检测。本书既有农药残留检测的基本理论和最新进展, 还重点介绍了各种检测方法, 包括从采样、提取、净化等前处理技术, 也包括有薄层层析法、气相色谱法、液相色谱法、毛细管电泳法、酶联免疫法、多残留分析法等。本书既有早期的技术和方法, 也包含有世界最新的技术及进展现状, 如在萃取前处理中的分子印迹技术、胶束介质萃取技术、手性农药残留的分析都是当前世界农药残留科学发展的前沿。在多残留分析中, 不但介绍了我国的发展, 还介绍了美国、德国、日本等国在这一方面的最新技术, 还分别对各类农药和各种农产品的多种农药的多残留检出进行了介绍, 这对我国当前日益发展的农药残留检测工作具有很大的实用性, 同时对食品安全工作具有很大的参考价值。本书最后还对实验室的质量管理控制、农药残留测定中的不确定度评价和农药管理法规等新的内容进行了介绍。因此, 本书是一本优秀的覆盖面非常广的专著, 既有理论, 又有实践; 本书既可作为当前高校、科研单位的重要专业参考书, 也是从事农药残留、农产品安全、食品安全、环境安全分析专业人员的优秀参考书籍。

在农药残留问题初现的 20 世纪 40、50 年代开始, 钱传范教授从一开始就参与了农药残留的研究和教育工作。可以说, 钱教授参与了整个农药残留发展和研究的过程。即使到现在, 钱教授虽已年过八十, 但她仍然战斗在农药残留科学的最前沿。这本专著可以说是她一生科学工作的总结。在她的领导和栽培下, 年轻的一代——潘灿平教

授、刘丰茂教授等一批有卓越成就的科学家也已经茁壮成长、活跃在农药残留科研和教育的第一线。我热烈祝贺这本专著的出版，也向这本专著的主编、副主编和其他作者表示敬意。

钱教授和我在同一学科领域工作近 50 年，我从她那里不仅学习到很多业务方面的东西，也从她身上学到许多做人、做学问的道理，受益匪浅。她为人谦逊、待人和蔼、乐于助人，是我学习的好榜样。她邀我为书作序。我欣然同意。于是我便围绕钱先生的大作和钱先生本人受益、体会畅谈出来，是为序。

陳學禮
2010年11月

序 二

由我国农药残留和环境毒理领域著名学者钱传范教授主编，陈宗懋院士主审的《农药残留分析原理与方法》专著的出版是两位老一代科学家和多位参与此书编写的优秀中青年学者共同努力的成果。我向他们表示祝贺！

钱传范教授是我国农药残留和环境毒理领域的资深专家，她于1949年进入清华大学农化系就读，1950年院校调整后转入北京农业大学继续学业，1953年毕业以优异成绩留校任教。早在20世纪50年代她作为黄瑞纶教授的助手，已经开始了农药残留的研究工作，她是我国这一领域的开拓者之一。1957年她由国家派往前苏联列宁农业科学院植物保护研究所学习，于1961年获副博士学位，后返回北京农业大学继续任教。钱传范教授曾赴瑞士汽巴嘉基公司和美国加州大学Davis分校进修，并多次出国参加农药学术会议、考察和开展国际合作研究。几十年来钱传范教授始终工作在教学和科研第一线，参与了《农药安全使用准则》等国家标准的制定，并担任国内多个农药学术机构和组织的专家和顾问，为我国农药科学事业的发展作出了杰出贡献。

钱传范教授熟悉国内外农药残留和环境毒理领域的动态和最新进展，并不断将国外的先进技术和理念引入到教学、科研和研究生培养工作中。钱传范教授工作勤奋，著述颇丰。

钱传范教授从教几十年来，对青年教师和学生的培养倾注了很多心血。她是国务院学位委员会批准的农药残留和环境毒理领域国内最早的博士生导师之一，她培养的研究生如今分布在全国和世界各地，且大多已成为本领域的骨干。钱传范教授为人十分谦和，深受同事、学生和同行的尊敬和爱戴。

钱传范教授有着强烈的事业心和责任感，十年前她从学校的教学和科研工作一线退下来后，一直在关注着学科的发展和年青教师的成长，并以各种方式继续发挥自己的余热。这本书的编写出版就是一个很好的例证，本书是在钱传范教授直接领导下，在她的多位弟子以及兄弟单位同行们的参与下历经数年，并多次修改后完成的。

由钱传范教授主编的《农药残留分析原理与方法》一书共十五章，内容涉及农药残留研究的田间试验设计、样本采集、实验室前处理方法、检测方法以及实验室质量控制和农药残留的管理法规等，涵盖了农药残留分析的各个方面。本书不仅汇集了农药残留分析领域传统的经典方法，也反映了现阶段本领域的最新进展，而且还融入了一些参编者科研实践的成果。也是一本很好的教材。对于从事农药残留和环境毒理科研和农药残留管理工作的专业人员是十分有价值的专著，我相信这本书的出版发行将对我国食品安全工程建设起到积极的推动作用。

今年适逢钱传范教授八十华诞，这本书的出版也是对她生日的最好祝贺。作为钱传范教授的学生，我衷心祝福她健康长寿！并期待着 she 继续为我国的农药残留和环境毒理学科的发展作出进一步的贡献！

江树人
2010年10月

前 言

农药在防治作物病虫害上起了极为重要的作用,可提高农产品质量和单位面积产量。但随着农药的广泛使用,其在各种作物、土壤、水域和环境中的残留问题也显露出来,有时造成一些食品安全和环境污染事故,不仅危害了人体健康和环境、还会影响到国际国内贸易。研究和了解农药在农作物、食品和环境中的残留问题,提出控制、减少或解决的办法,以保证公众健康和保护环境,是政府部门和科学工作者的责任,也不断对农药残留的管理、检测和监控等方面提出了更高的要求。

农药残留分析是综合性的学科、技术和方法,属于痕量分析,涉及的范围广。首先,使用的农药种类繁多,我国已登记的农药有效成分超过 600 多种,其生物活性各异。各类农药的性质有很大不同,测定时有时要包括有毒代谢物、降解产物和相关杂质等,检测对象的数量就更多;其次,农药残留测试的样品类型广泛,有各种农畜产品、食品和环境样品等,各类样品中的干扰杂质均不相同。为了保护人民的健康,我国和其他国家制定的农药在食品和农产品中的最高残留限量都比较低,质量分数一般在百万分之几 (mg/kg) 或亿万分之几 ($\mu\text{g/kg}$)。样品中农药残留量很少,即化学结构各异的痕量农药及其有毒代谢物存在于复杂的样品基质中。除规范田间残留试验等样品外,一般农药残留分析样品的待测组分是未知的,需要对待测组分进行筛选和确证。

实验室内的农药残留分析方法主要分为样品前处理和仪器分析两个部分,其中样品前处理时间约占整个分析方法的 60%。为了要从复杂的样品基质中检测痕量的未知农药及其代谢物,通常需要将农药从基质中提取出来,分离其中的杂质,再进行检测和确证。本书重点介绍了农药的提取和净化的技术和新进展,如少溶剂或无溶剂化、操作简单的前处理方法;在仪器分析方面以色谱、气/质和液/质联用新技术、酶联免疫吸附测定法等为重点,其他如毛细管电泳、薄层色谱法、酶抑制法等也作了介绍;在测定方法上主要集中在第十二章介绍了国内外农药的多残留分析,重点讨论了采用基质分散净化的 QuEChERS 法、日本的肯定列表制度及我国制定的各类标准,以及一些特殊类型的农药分析方法、特殊基质如茶叶中残留农药分析方法。在本书的前面部分介绍了农药残留分析方法的基本概念和对检测农药的确认;残留分析样品的采集、包装和运输。在农药残留问题上消费者的信心、食品贸易的决策及管理机构的调控等,都与农药残留分析工作的质量有关;在本书的最后两章介绍了残留分析结果的不确定度评价与实验室分析质量保证与质量控制的一般原则和良好实验室规范 (GLP);并介绍了几个主要国家的农药管理法规、国际食品法典委员会、农药残留联席会议、国际食品法典农药残留委员会组织等机构和职责,以及农药残留的农药风险评估等内容。

本书是在中国农业大学多年农药残留分析教学和科研的基础上,主要是由该校农药分析与环境毒理教研组的同事们和国内同行共同努力完成的,全书共十五章,第一、二章(刘丰茂),第三章(钱传范、刘丰茂),第四章(钱传范、刘丰茂),第五章(钱传范、潘灿平、刘丰茂、王素利、贾桂芳),第六章(刘丰茂、张红艳),第七章(潘灿平、周利),第八、九章(刘丹),第十章(刘曙照),第十一章(韩丽君),第十二章(钱传范、韩丽君、潘灿平、刘丰茂),第十三章(陈宗懋、罗逢健),第十四、十五章(钱传范、潘灿平),附录由刘丰茂整理。全书由钱传范、刘丰茂、潘灿平修改定稿;康澍、刘聪云、张荷丽等也参加了部分内容的编写

工作，在此一并表示感谢。

本书不仅可作为各高等院校有关专业的教材，也可供农业科研单位及农业、食品、卫生、质检、商检和环境等部门的农药残留分析工作者和管理人员使用和参阅。

近年来农药残留分析的前处理技术、仪器测定方面新技术、对实验室的管理及风险评估要求等方面国内外都有较大的发展，作者在编写过程中尽可能参考收集新技术和新进展，但是难免有遗漏与不足，欢迎读者批评指正。

全书由中国工程院院士、中国农业科学院茶叶研究所陈宗懋研究员审阅。特此致谢。

编者

2010年9月

目 录

第一章 绪论	1	第三节 样品的储存稳定性	40
第一节 农药残留	1	一、样品的储存	40
一、农药残留研究的历史背景	1	二、残留分析样品在储存期的降解和防止的措施	41
二、农药残留的定义	6	参考文献	42
三、非母体农药残留	8	第四章 样品前处理	43
四、影响农药残留的因素	10	第一节 样品提取	43
第二节 规范农药残留试验	12	一、样品提取技术	43
一、田间试验设计	12	二、提取溶剂	44
二、最终残留量试验	15	三、农药多残留分析方法的提取溶剂	46
三、消解动态试验	15	四、影响提取效率的因素	49
四、安全间隔期	16	第二节 样品浓缩	51
五、农药残留试验与最大残留限量	17	一、氮气吹干法	51
六、农药残留试验与农药合理使用准则	19	二、旋转蒸发器	52
第三节 农药残留分析	20	三、K-D 浓缩器	52
一、农药残留分析的特点	20	四、其他方法	53
二、农药残留分析的分类	21	第三节 样品净化	53
三、农药残留分析的步骤	22	一、液液分配萃取法	54
参考文献	22	二、常规柱层析法	58
第二章 农药残留分析方法	24	三、固相萃取	60
第一节 农药标准品	24	四、凝胶渗透色谱法净化	70
一、分类	24	五、吹扫共蒸馏	73
二、制备及纯化方法	24	六、磺化法	74
三、纯度确定	25	参考文献	74
四、有证标准品证书的主要内容	26	第五章 样品前处理其他技术	77
第二节 农药残留分析方法的确认	26	第一节 超临界流体萃取	77
一、方法的专一性	26	一、超临界流体萃取原理	78
二、线性范围	26	二、超临界流体	78
三、回收率	26	三、在农药残留分析中的应用	80
四、精密度	27	第二节 加速溶剂萃取	80
五、检出限和定量限	28	一、加速溶剂萃取装置	81
六、数据处理	30	二、加速溶剂萃取的原理	81
参考文献	32	三、加速溶剂萃取的影响因素	82
第三章 样品采集与预处理	33	四、加速溶剂萃取方法的应用	82
第一节 残留分析样品的采集、包装和运输	33	第三节 微波辅助萃取	83
一、田间样品的采集	33	一、微波辅助萃取原理	84
二、监测样品的采集	37	二、微波辅助萃取设备	84
三、样品包装、运输	37	三、微波辅助萃取的影响因素	84
第二节 样品预处理	38	四、微波辅助萃取的应用	86
一、样品缩分与混合	38	五、微波辅助萃取特点	86
二、样品预处理过程中农药的稳定性	39		

六、微波辅助萃取与其他萃取技术比较	86	二、填充柱	136
第四节 固相微萃取	87	三、毛细管色谱柱	138
一、仪器和方法	87	四、色谱柱的老化	138
二、固相微萃取原理	87	五、农药异构体组分的分析	138
三、萃取方式	88	第四节 气相色谱检测系统	141
四、影响萃取效率的因素	88	一、检测器的性能指标	142
五、固相微萃取的特点与应用	90	二、常用检测器类型	143
第五节 液相微萃取技术	91	第五节 气相色谱-质谱联用分析技术	148
一、液相微萃取技术原理	91	一、质谱仪	148
二、单滴溶剂微萃取	92	二、气相色谱-质谱联用仪器配置	160
三、膜液相微萃取	93	三、农药残留气质联用分析技术	162
四、液液微萃取的参数优化	96	四、农药残留气质联用分析技术展望	167
五、方法验证	98	第六节 农药残留气相色谱分析技术的局限 性及解决办法	167
六、总结	98	第七节 气相色谱分析技术在农药残留分析 中的应用	170
第六节 基质固相分散	98	一、样品制备	170
一、原理	98	二、定性分析	171
二、萃取过程	98	三、定量分析	171
三、影响因素	99	参考文献	172
第七节 分散固相萃取	101	第七章 液相色谱法和液质联用	174
一、分散固相萃取原理	101	第一节 高效液相色谱法概述	174
二、分散固相萃取过程	101	一、液相色谱法发展简介	174
三、分散固相萃取技术的应用	101	二、高效液相色谱法特点与分类	174
第八节 低温冷冻法	102	三、液相色谱法分离基本理论	176
第九节 分子印迹技术	105	第二节 高效液相色谱仪简介	178
一、分子印迹技术的发展背景	105	一、高压泵及梯度洗脱装置	178
二、分子印迹原理与材料合成方法	106	二、进样器	179
三、分子印迹聚合物在农药残留分析中的 应用	109	三、色谱柱	179
四、挑战与进展	109	四、检测器	181
第十节 胶束介质萃取	110	第三节 高效液相色谱技术在农药残留 分析中的应用	182
一、胶束介质萃取的机理	110	一、高效液相色谱实验条件的选择	182
二、浊点萃取	112	二、HPLC在农药残留分析中的应用	185
三、凝聚萃取	115	三、UPLC超高效液相色谱在农药分析中 的应用	187
四、胶束介质萃取在农药残留分析中的 应用	118	四、手性农药分析	187
参考文献	120	第四节 液相色谱-质谱联用技术及其在 农药分析中的应用	190
第六章 气相色谱法和气质联用	127	一、液相色谱-质谱联用技术的特点与 概况	190
第一节 气相色谱法概述	127	二、液相色谱与质谱联用的接口和目标物 离子化	191
一、气相色谱法的特点	128	三、LCMS的质量分析器	193
二、气相色谱法基本原理	128	四、液质仪器的其他重要单元	196
三、气相色谱仪的构成	132	五、LC-MS在农药残留分析中的应用	196
第二节 气相色谱进样系统	132		
一、注射器取样方式	132		
二、进样模式	133		
第三节 气相色谱分离系统	135		
一、填充柱和毛细管柱的比较	135		

六、液相色谱其他联用技术	198	第三节 农药免疫分析技术的建立程序	251
七、结语	199	一、半抗原的合成	251
参考文献	199	二、人工抗原(免疫原和包被原)的 制备	253
第八章 薄层色谱法	201	三、抗体的制备与纯化	253
第一节 薄层色谱法基本原理	201	四、标记物的制备与纯化	254
一、分离度	201	五、免疫分析技术的建立与条件优化	255
二、吸附薄层色谱固定相	202	六、免疫分析试剂盒的研制与应用	257
三、吸附色谱流动相	203	第四节 免疫亲和色谱与分子印迹技术	258
第二节 薄层色谱法的操作技术	205	一、免疫亲和色谱	258
一、薄层板的制备	205	二、分子印迹技术	262
二、点样	206	第五节 农药免疫分析技术的发展趋势	263
三、展开	207	一、具有优良性能的基因工程抗体	263
四、薄层斑点的定位方法	209	二、多组分免疫分析技术	263
五、检测	210	参考文献	264
六、薄层色谱法常出现的问题及解决 办法	212	第十一章 毛细管电泳	266
第三节 薄层色谱法在农药残留分析中的 应用	212	第一节 概述	266
一、常见农药类型的薄层色谱分析 方法	212	一、高效毛细管电泳技术的发展史	266
二、农药残留薄层色谱经典显色方法	214	二、高效毛细管电泳技术的特点	267
三、农药残留双波长薄层色谱扫描仪检 测方法	220	第二节 高效毛细管电泳技术的基本 原理	267
第四节 高效薄层色谱法	220	一、电泳淌度	267
参考文献	221	二、电渗流	268
第九章 酶抑制法	223	三、离子的表观淌度	269
第一节 酶抑制法原理及试剂	223	四、电渗流的控制	270
一、基本原理	224	第三节 高效毛细管电泳技术的分离 模式	271
二、酯酶种类及其活性	224	一、毛细管区带电泳	271
三、底物和显色剂	225	二、胶束电动毛细管色谱	271
第二节 样品中残留农药提取技术	226	三、毛细管凝胶电泳	272
第三节 检测方法及存在问题	226	四、毛细管等电聚焦	272
一、薄层-植物酶抑制法	226	五、毛细管等速电泳	273
二、速测卡法(纸片法)	227	六、毛细管电色谱	273
三、分光光度法	228	第四节 高效毛细管电泳仪器的基本 结构	274
四、酶抑制法中存在的问题	232	一、毛细管电泳进样技术	274
第四节 农药残留酶抑制法检测应用	233	二、毛细管电泳检测技术	275
参考文献	233	第五节 高效毛细管电泳在农药分析中的 应用与展望	278
第十章 农药免疫分析技术	235	一、高效毛细管电泳(HPCE)在农药 分析中的应用	278
第一节 农药免疫分析基础	235	二、新技术应用与展望	280
一、抗原	235	三、结语	282
二、抗体	237	参考文献	282
三、抗原-抗体反应	239	第十二章 农药多残留分析方法	284
第二节 农药免疫分析技术	242	第一节 Mills 农药多残留分析方法	286
一、免疫分析方法类型	242		
二、免疫传感器	250		

第二节 Luke 农药多残留分析方法	287	第十节 杀菌剂多残留分析	348
第三节 德国 DFG S19 农药多残留分析		一、有机硫杀菌剂的多残留分析	348
方法	289	二、苯并咪唑类杀菌剂的多残留分析	353
一、具体步骤	290	三、三唑类杀菌剂的多残留分析	356
二、方法的改进	293	第十一节 除草剂多残留分析	361
第四节 QuEChERS 农药多残留分析		一、苯氧羧酸类除草剂的多残留分析	361
方法	295	二、苯基脲类除草剂的多残留分析	366
一、QuEChERS 方法发展历史与特点	295	三、磺酰脲类除草剂的多残留分析	370
二、方法介绍与验证	296	四、三嗪类除草剂的多残留分析	374
三、QuEChERS 方法的优化	302	参考文献	378
四、QuEChERS 方法的拓展	305	第十三章 茶叶中农药残留检测技术 ...	382
第五节 日本肯定列表制度农药多残留分析		第一节 茶叶产品中农药残留分析的特殊	
方法	307	性和复杂性	382
一、肯定列表制度实施的背景和过程	308	第二节 茶叶中农药残留量分析的国内	
二、肯定列表制度中一律标准实施的		外进展	382
依据	308	第三节 茶叶农药残留检测技术应用	384
三、农药多残留分析方法	308	一、检测原理	384
第六节 我国多类型农药多残留国家标准		二、检测程序	385
方法示例(气相色谱-质谱法) ...	322	三、气相色谱检测技术	386
一、粮谷中 475 种农药及相关化学品残留		四、液相色谱检测技术	389
量的测定(GB/T 19649—2006) ...	322	五、色谱-质谱联用多残留检测技术	390
二、水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品		六、茶叶中农药残留的确证	394
残留量测定(GB/T 19648—2006)	325	参考文献	395
三、蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关		第十四章 残留分析结果的不确定度评	
化学品残留量测定(GB/T 19426—		价与实验室分析质量保证 ...	397
2006)	326	第一节 农药残留分析结果的不确定度及	
第七节 我国多类型农药多残留国家标准方		其应用	397
法示例(液相色谱-串联质谱法)	327	一、不确定度的定义	397
一、粮谷中 372 种农药及相关化学品残留		二、不确定度的组成	398
量测定(GB/T 20770—2006)	327	三、农药残留分析中不确定度计算实例	401
二、水果和蔬菜中 450 种农药及相关化		四、农药残留分析数据不确定度评估的	
学品残留量测定(GB/T 20769—		新进展	404
2008)	329	第二节 实验室质量保证与质量控制	405
三、蜂蜜、果汁和果酒中 420 种农药及相		一、实验室质量保证与质量控制的一般	
关化学品残留量测定(GB/T 20771—		原则	405
2006)	332	二、质量保证项目计划	406
四、果蔬汁和果酒中 512 种农药及相关化		三、农药残留分析的标准操作规程	407
学品残留量测定(GB/T 23206—		四、为农药登记提供数据而进行的残留	
2008)	334	试验应遵从的基本要求	408
第八节 杀虫剂多残留分析	336	参考文献	413
一、农药多残留快速筛查方法的特点	336	第十五章 农药残留有关管理法规、风	
二、NY/T 761 的制定过程	337	险评估和最大残留限量	414
三、NY/T 761—2008 方法的内容	337	第一节 农药残留管理法规	414
第九节 双甲脒和杀虫脒的残留分析	344	一、中国农药残留管理法规	414
一、双甲脒的残留分析	344	二、美国农药残留管理法规	416
二、杀虫脒的残留分析	347	三、日本农药残留管理法规	417

四、欧盟农药残留管理法规	419
第二节 国际食品法典委员会、农药残留联 席会议和国际食品法典农药残留 委员会	420
一、国际食品法典委员会	420
二、农药残留联席会议	423
三、国际食品法典农药残留委员会	424
第三节 农药残留限量标准制定方法及食品 中农药残留的风险评估	425
一、前言	425
二、毒理学评估	426
三、JMPR 对农药残留的评估	428
四、食品中农药残留的风险评估	433

第四节 我国农产品及食品中农药残留风险评 估和最大残留限量的制定方法	435
一、有关术语	435
二、我国农产品及食品中农药残留风险 评估方法	435
三、农产品及食品中农药最大残留限量 制定原则	437
参考文献	438
附录一 我国制定的农药残留检测方法国 家标准	440
附录二 本书中出现的缩写、中英文 对照	444

第一章 绪 论

第一节 农药残留

一、农药残留研究的历史背景

(一) 农药发展概述

农药在农业生产中具有非常重要的意义,农药已被广泛应用于农业的产前至产后的全过程,是重要的农业生产资料。据统计,我国每年重大病虫害发生面积为 4.0 亿~4.3 亿公顷,防治面积 4.2 亿~5.0 亿公顷。通过使用农药挽回粮食损失 5800 万吨、棉花 150 万吨、油料 230 万吨、蔬菜 5000 万吨、水果 600 万吨。我国既是农业大国又是人口大国,由于粮食产量与品质、保护生态环境和人民身体健康的需要,既要不断创制高效、低毒、环境友好的新农药,又要对其安全性、环境行为、毒理学、农药残留分析、残留标准等方面进行研究。农药的称谓在不同地区和不同时期也有所区别,美国早期称农药为“economic poison”,在欧洲被定义为“agrochemicals”。在 20 世纪 80 年代以前,农药的定义和范围侧重于对有害物质的“杀死”,但 80 年代以后,更加注重调控,“biorational pesticides”、“environmental acceptable pesticides and environmental friendly pesticides”、“crop protection chemicals”等概念应运而生。在中国,农药的内涵基本与国际上一致,《农药管理条例》中规定,农药是指用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。农药的发展经历了天然药物时代、无机农药时代和有机农药时代三个阶段,而农药残留研究的发展主要是随着有机农药的使用而开展起来的。

农药的使用可以追溯到公元前,早在古希腊就有用硫黄熏蒸杀虫防病的记载。1865 年,巴黎绿(亚砷酸铜与醋酸铜形成的络盐,原作颜料用)开始用于防治马铃薯甲虫,并于 1900 年在美国注册,成为世界上第一种正式注册的农药。德国化学家 O. Zeidler 合成了滴滴涕(DDT),但其杀虫活性却是由瑞士化学家 P. Müller 于 1939 年发现。这一发现成为大规模使用有机广谱杀虫剂的开端,滴滴涕也成了人类历史上第一个有机合成农药,它开启了有机农药的时代。六六六(BHC)是英国人 M. Farady 于 1925 年合成的,其杀虫活性在 1942 年才开始被科学家发现。随后,德国化学家 G. Schrader 等的研究作为有机磷农药的发展奠定了基础,1943 年,特普(TEPP)成为第一个商品化的有机磷杀虫剂,1945 年,对硫磷成为战后第一个大吨位的有机磷杀虫剂。20 世纪 50 年代瑞士 Geigy 公司首先研制了氨基甲酸酯类杀虫剂地麦威,并陆续研发了广泛应用的代表产品如甲萘威、涕灭威、克百威、灭多威等。有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类农药成为这一时期杀虫剂的三大支柱。

在杀菌剂方面,早期使用铜、硫、砷等无机杀菌剂,20 世纪 40 年代之前有机汞、醌类及福美双等有机杀菌剂开始大量应用,随后,福美铁、克菌丹、百菌清、多菌灵等各类杀菌剂开始出现。有机除草剂也是在 20 世纪 40 年代以后开发的,首先是 2 甲 4 氯、2,4-滴等苯氧羧酸类除草剂的研发,随后,各种作用机制的除草剂也得到了快速发展。

可以说,从 20 世纪 40 年代中期开始,农药的发展进入了有机合成农药时代。随着这些

合成有机物的广泛使用,其在环境和生物体中的缓慢降解、累积、毒性以及残留危害也逐渐引起了人们的重视,农药残留研究也随之发展了起来。

(二) 分析技术的发展

农药残留研究是随着分析技术的不断改进、创新而发展的。农药残留分析前处理操作包括样品的处理、提取、净化和浓缩等环节,分析一般采用色谱和光谱等方法,可分为定性分析和定量分析。

传统的样品处理不仅使用对环境不友好的有毒化学溶剂,还存在费时、劳动强度大、难以实现自动化、精密度差等严重不足,例如液液分配 (liquid liquid extraction, LLE)、柱层析 (column chromatography)、凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography, GPC)、索氏提取 (Soxhlet extraction) 等方法。样品前处理方法的相对落后在一定程度上制约着农药残留分析方法的发展。为了克服这一不足,科研工作者开发了一些效果较好的新型样品前处理方法,如固相萃取 (solid phase extraction)、固相微萃取 (solid phase micro extraction, SPME)、超声波萃取 (ultrasonic extraction)、液相微萃取 (liquid phase micro extraction LPME)、基质固相分散 (matrix solid phase extraction, MSPE)、分散固相萃取 (dispersive solid phase extraction, DSPE)、浊点萃取 (cloud point extraction) 和微波辅助萃取 (microwave assisted extraction, MAE) 等。

在农药残留检测技术中,色谱法是一种非常重要的分离、分析并定性、定量技术。色谱理论经过 100 多年的发展,从技术到理论,到各种分离模式,以及在各个科学领域内的应用都已经比较成熟。其中在农药残留分析领域中应用比较广泛的主要是薄层色谱法、气相色谱法和液相色谱法。从分配机理上看,利用更多的是吸附色谱、分配色谱和凝胶色谱等。

在早期的色谱技术中,色谱柱比较简单,往往是一根玻璃柱或不锈钢柱,其中装进颗粒状的吸附剂填料,称之为填充柱。但这种填充柱的柱效很低,性能也差,难以满足对分离、分析越来越高的需求。随着对色谱理论与技术的深入研究,适用于气相色谱及高效液相色谱的现代色谱柱填料及固定液技术日臻完善。如弹性熔融石英毛细管柱 (flexible fused silica capillary column) 以及高效液相色谱柱,分离效能大大提高,也延长了使用寿命。另外,针对特殊研究开发出的手性色谱柱、免疫亲和色谱柱等,扩大了色谱法的应用范围。与色谱技术相联系的检测技术也有了很大发展,例如液相色谱法在紫外检测器的基础上又开发出了二极管阵列检测器,目前广泛应用的检测器还有荧光检测器、质谱检测器等。气相色谱法中检测器的种类更多,除了具有广谱性检测化合物的热导检测器 (TCD)、氢火焰离子化检测器 (FID) 外,一些特异性检测器,如火焰光度检测器 (FPD)、电子捕获检测器 (ECD)、氮磷检测器 (NPD)、脉冲火焰光度检测器 (PFPD)、质谱检测器 (MSD) 等都是针对低含量特殊化合物开发的检测器,它们在农药残留的研究中发挥了重要作用。

除了色谱技术,其他方法如酶联免疫法、毛细管电泳、酶抑制法等检测技术在农药残留分析领域也有比较广泛的应用。

(三) 社会关注的变化

20 世纪初期大量使用毒性很大的砷制剂防治苹果食心虫,为了限制其残留量,1905 年英国最早制定了砷化合物在苹果上的允许残留量。广泛使用有机农药以后,人们对农药的急性毒性给予了高度重视,但忽视了接触微量农药的长期危害。1962 年,美国海洋生物学家 Rachel Carson 撰写的《寂静的春天》一书出版,她在书中列举了大量事实,警示有关农药残留对人类、生物体和环境的影响,对农药残留的危害敲响了警钟。世界上有近 300 万种昆虫,其中只有 3000 种是有害的,其余则是无害或是有益的。而滴滴涕等有机氯农药由于其广谱性,在消灭害虫时,更多益虫也遭到了毒杀。同时,这些有机氯农药化学性质非常稳