

金如琛 余沐雨 编著

农药质量快速鉴别手册



7-62

中国标准出版社

农药质量快速鉴别手册

金如琛 余沐雨 编著

中国标准出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

农药质量快速鉴别手册/金如琛, 余沐雨编著. —北京: 中国标准出版社, 2000. 10

ISBN 7-5066-2277-7

I. 农… II. ①金…②余… III. 农药-质量检查-手册 IV. TQ450.7-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 49159 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

电话: 68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 850×1168 1/32 印张 8½ 字数 240 千字

2000 年 12 月第一版 2000 年 12 月第一次印刷

*

印数 1—2500 定价 26.00 元

内 容 简 介

本书介绍了我国农药的法制管理体制、商品农药的主要技术质量指标,及通过商品农药的产品标识、外观、乳化性能、有效成分等物理化学指标,快速判断农药质量的方法。重点介绍了发明专利即国家标准“农药有效成分的气相色谱快速分析方法”、农药常规气相色谱分析方法和国际农药分析协作委员会组织制定的 CIPAC 方法。

书后附录列有有关农药的各项法令法规,便于读者查阅。

本书内容翔实、新颖、通俗易懂,实用性强。是我国基层农业部门、生产资料部门、技术监督部门及农药分析技术人员对农药进行快速分析的指南和指导性工具书。

序

该书不仅介绍了农药质量的鉴定技术,同时还介绍了农药质量管理的法律知识、商品农药的标识、产品“三证”(农药登记证、生产许可证、产品标准)的判断等。内容翔实、全面、通俗易懂、实用性强,是国内县、市级技术监督部门、基层农业行政管理部门、工商行政管理部门,执法检查商品农药质量的一本入门书、指导书。同时书中又介绍了“农药有效成分的气相色谱快速分析方法”,对农资供销部门判断伪劣农药,农药加工、分装厂快速检查农药质量,具有一定的作用。

总之这是一本全面介绍商品农药质量快速鉴别知识的普及读物,它的及早出版,对加强市县基层政府机构对农药质量的监督管理,阻止伪劣农药的销售,维护农民的利益,保护农业生产,将起到一定作用。

上海市农药标准化技术委员会 叶文炳

前 言

我国是世界上生产和使用农药最多的国家之一,全国约有 1000 家农药厂(点)生产杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂、植物生长调节剂 200 多个品种,500 多种制剂,年产原药 35 万吨左右,可加工成药 80 多万吨(1998 年统计数字)。全国每年使用农药防治农业、林业、牧业的病、虫、草、鼠害面积 30 亿亩次,保证了农业生产的稳定发展。为了减少传染病的发生,保障人民健康,每年也有相当数量的农药加工成卫生杀虫剂用于防治蚊子、苍蝇、蟑螂等卫生害虫。农药是重要的生产资料和家庭卫生用品,又是一类有毒物品,管理不严,使用不当,可能造成人畜中毒和死亡事故,污染食品和环境,破坏生态平衡。

我国 1982 年农业部、林业部、化工部、卫生部、商业部、国务院环境保护领导小组联合颁布《农药登记规定》,国务院办公厅 1989、1991 年先后颁布了《关于加强农药管理严厉打击制造、销售假劣农药活动的通知》和《关于加强农药、兽药管理的通知》,1997 年 5 月 8 日国务院第 216 号令颁布了《农药管理条例》,从农药登记、生产、销售、使用等环节加强农药的法制管理,保证农药产品质量,维护农民利

益,促进农药工业发展,保护农业生产。

本书就是为了贯彻国务院《农药管理条例》,加强市县级基层政府机构对农药质量的监督管理工作编写的。重点介绍了国家发明专利即国家标准 GB/T 16587—1996《农药有效成分的气相色谱快速分析方法》,便于基层进行农药有效成分的定性定量分析,与本标准方法配套的“GCT 农药检测专用气相色谱仪”,是专门为基层开展农药有效成分检测而研制、生产的,该仪器连续三年列入国家技术监督局科技推广计划,1999 年获国家质量技术监督局科技成果三等奖,在近几年的推广应用中发挥了应有的作用,取得了较大的社会效益。

为了便于生产企业、科研单位参考,本书还介绍了一百多种农药常规气相色谱分析方法和 CIPAC 分析方法即国际农药分析协作委员会组织制定的方法。

在编写本书时,得到全国农药标准化技术委员会副主任王琴孙、叶文柄,化工部农药处处长林岩,农业部农药检定所高级工程师王以燕等专家的指导和帮助,在此谨致以诚挚的谢意。

由于编者水平有限,本书难免会有不妥之处和错误,欢迎批评指正。

作 者

2000. 8

目 录

第一章 概论	1
第一节 农药的概念.....	1
第二节 伪劣农药的概念.....	1
第三节 我国农药质量现状.....	2
第四节 我国农药质量检验机构的布局.....	4
第二章 我国农药法制管理体制	6
第一节 农药登记.....	6
第二节 农药生产许可制度.....	9
第三节 标准化管理	13
第三章 农药质量的快速鉴别	15
第一节 农药的主要技术质量指标	15
第二节 农药质量的快速鉴别	18
第四章 气相色谱分析方法简介	24
第一节 概述	24
第二节 气相色谱仪流程	25
第三节 色谱柱	28
第四节 检测器	37
第五节 常规气相色谱分析方法测定步骤	36
第五章 农药有效成分的气相色谱快速分析方法 (GB/T 16587—1996).....	39
第一节 概述	39
第二节 通用色谱柱	42

第三节	最佳色谱条件的选择	43
第四节	双柱相对保留时间定性	45
第五节	相对质量响应值 S_m 定量方法	46
第六节	气相色谱快速分析方法测定步骤	54
第七节	仪器常见故障排除	64

第六章 155 种商品农药的物化性能参数及气相色谱分析条件

.....	69
附录 1: 农药管理条例	232
附录 2: 农药登记规定	241
附录 3: 国务院办公厅关于加强农药、兽药管理的通知	244
附录 4: 国务院办公厅关于《加强农药管理严厉打击制造、销售 假劣农药活动》的通知	246
附录 5: 定量包装商品计量监督规定	248
附录 6: 农药信息表	252
附录 7: 参考文献	254
附录 8: 农药国家标准、行业标准目录	255

概 论

第一节 农药的概念

根据《农药管理条例》第一章第二条对“农药”的界定,从物质方面定义,农药是指用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其它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、其它天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。

从使用范围定义,以下几方面所应用的物质均属农药:

- (1) 预防、消灭或者控制危害农业、林业的病虫(包括昆虫、蜱、螨)、草和鼠、软体动物等有害生物的;
- (2) 预防、消灭或者控制仓储病、虫、鼠和其它有害生物的;
- (3) 调节植物、昆虫生长的;
- (4) 用于农业、林业产品防腐或者保鲜的;
- (5) 预防、消灭或者控制蚊、蝇、蜚蠊、鼠和其它有害生物的;
- (6) 预防、消灭或者控制危害河流堤坝、铁路、机场、建筑物和其它场所的有害生物的。

第二节 伪劣农药的概念

根据《农药管理条例》第六章第三十条,下列农药为假(伪)农药:

- (1) 以非农药冒充农药或者以此种农药冒充他种农药的;
- (2) 所含有效成分的种类、名称与产品或者说明书上注明的农药有效成分的种类、名称不符的。

下列农药为劣质农药:

- (1) 不符合农药产品质量标准的；
- (2) 失去使用效能的；
- (3) 混有导致药害等有害成分的。

第三节 我国农药质量现状

十年来国家监督抽查农药产品质量结果表明约有 1/4 以上不符合标准规定。流通领域合格率比生产领域合格率低得多。大中型企业合格率高，乡镇、个体承包企业、分装厂合格率低。

1995 年国家技术监督局组织了国家专项抽查，由沈阳和北京两个国家农药质检中心共同承担对 8 个农药品种的专项抽查任务。抽查结果如下：抽查的 17 个省市 153 个经销单位经销的 97 个生产企业的 207 个样品，146 个样品合格，合格率为 70.5%，见表 1-1。

表 1-1 1995 年国家农药专项抽查结果统计表

抽 查 品 种	抽 查 企业数	合 格 企业数	抽 样 总 数	合 格 样品数	不合格 样品数	样品合 格率，%
氰戊菊酯乳油	33	29	43	39	4	90.7
56%磷化铝片剂	16	14	17	15	2	88.2
氰马乳油	19	15	23	19	4	82.6
氯氰菊酯乳油	14	10	17	12	5	70.6
20%三环唑可湿性粉剂	27	16	28	17	11	60.7
多菌灵	49	28	58	35	23	60.3
甲氰菊酯乳油	11	6	13	7	6	53.8
氯马乳油	8	2	8	2	6	25.0

1996 年国家技术监督局组织的农药专项抽查结果如下：抽查 6 种杀虫剂，共 133 个企业的 184 个样品，合格企业 97 个，合格率为 72.9%，合格样品 141 个，合格率为 76.6%，见表 1-2。

表 1-2 1996 年国家农药专项抽查结果统计表

抽 查 品 种	抽查企业数	抽样总数	合格样品数	样品合格率, %
甲氧菊酯	16	22	20	90.9
溴氰菊酯	48	64	51	79.7
氟氰菊酯	15	17	13	76.5
氰戊菊酯	34	57	43	75.4
氟马乳油	16	22	14	63.6
氟马乳油	4	4	2	50.0

1996 年烟台市产品质量监督检验所检查 23 个市场农药样品, 有效成分含量不合格的 6 个, 净含量不合格的 9 个, 无农药登记号的 11 个(假登记号 2 个), 无生产许可证(准产证)号的 7 个, 无产品标准代号的 6 个, 无生产日期的 10 个, 颜色标志不合格的 11 个。其中 20% 灭扫利有效成分仅 8.2%, 2.5% 功夫菊酯有效成分为 0, 25% 高效功夫菊酯乳油有效成分 0.8%, 2.5% 增效敌杀死乳油有效成分 0.6%。

国家禁止使用的六六六、杀虫眯, 仍在市场流通, 各种规格的六六六粉剂、可湿性粉剂都以林丹的标识出现, 其中某厂生产的 6% 林丹粉剂中丙体六六六含量仅 0.3%。

1997 年国家技术监督局安排专项抽查, 北京国家农药质检中心承担农药的抽查任务, 抽查情况如下: 抽查 77 个企业的 130 个样品, 合格企业 45 个, 合格率为 58.4%; 合格样品 91 个, 合格率为 70% (详见表 1-3)。不合格的 39 个样品中, 有 28 个样品的有效成分含量达不到标准要求, 占不合格的 72%, 见表 1-3。

表 1-3 1997 年国家农药专项抽查结果统计表

抽 查 品 种	抽 查 企业数	合 格 企业数	抽 样 总 数	合 格 样品数	不 合 格 样品数	样品合 格率, %
甲基对硫磷	13	11	28	25	3	89.3
草甘膦	26	17	43	31	12	72.1
甲霜灵	6	1	15	10	5	66.7
百菌清	31	12	44	25	19	56.8

1998 年国家农药专项抽查的农药是溴氰菊酯乳油,共抽查了 17 个企业的 19 个样品,其中合格企业 12 个,合格率为 70.6%;合格样品 14 个,合格率为 73.7%。农业部对山东、江苏等 12 个省(市)农资市场的农药进行了抽样检查,合格率为 78.9%,连续三年对种衣剂进行质量抽检合格率最高为 44.4%。

1999 年烟台市日常监督检查市场商品农药质量,共抽查了 13 个样品,有效成分合格率为 61.5%,有的有效成分未检出,有的仅占标识含量的 1/3;农药登记号不符合要求的占 31%;农药生产许可证不符合要求的占 31%。

从以上各级农药监督检验部门分析结果统计数字上看,生产原药的大中型农药生产企业是我国农药生产的主体,其产品质量是好的或者比较好的,而加工、分装的农药企业和流通领域问题比较多。

在流通领域伪劣农药问题比较严重,由于个别市县农资公司、供销社、各级植保站、农业技术推广站、植物医院,缺乏相应的技术人员和检测手段,一些基层管理部门对农药经营的依法管理不善,使一些不法分子得以销售假农药谋取暴利。

四年来国家农药专项抽查分析结果农药合格率为:1995 年 70.5%、1996 年 76.6%、1997 年 70.0%、1998 年 73.7%。四年来商品农药质量基本持平,提高商品农药质量是当务之急。

第四节 我国农药质量检验机构的布局

当前我国商品农药质量问题比较多,加强商品农药质量的监督检验是非常必要的。

我国的农药质量监督检验机构是 70 年代逐步建立起来的,目前有农业、化工、农资、技术监督、商检五大系统开展农药质量检验工作。

1986 年由国家经委、国家标准局审查认可在农业部农药检定所成立了国家农药质量监督检验中心(北京)。目前全国已建立了 30 个省级农药检定所。山东、湖南、上海、四川四所已建立了农业部农药产

品质量监督检验中心,承担农药产品的农药登记、监督检验、质量仲裁检验等工作。

为加强农药生产企业的质量监督和管理,在原化工部沈阳化工研究院建立了部级农药质量检验中心,该中心经国家技术监督局审查认可为国家农药质量监督检验中心。化工行业在部分省(市)的农药(化工)研究单位成立了农药质检站(所),承担农药产品的国家标准、行业标准的制定和农药生产许可证发放的质量检测,以及新产品检验方法的研究等工作。

各省技术监督局下属的省(市)质检所,对农药的质量监督检验,通常采取对农业、化工的实验室进行认可授权的方式开展工作的。

由以上可知,我国农药质量检验机构的布局基层较薄弱,大部分市以下的地区对农药的有效成分含量都不能开展监督检验。农村农忙季节,农药上市后,急需快速对农药的伪劣进行判断,以满足农业生产对农药的需求。

本书介绍的农药质量快速鉴别方法,就是为解决基层判断农药质量问题而编写的。

第二章

我国农药法制管理体制

为了加强对农药生产、经营和使用的监督管理,保证农药质量,保护农业、林业生产和生态环境,维护人畜安全,我国农药执行法制管理体制。

国务院农业行政主管部门负责全国的农药登记和农药监督管理工作。省、自治区、直辖市人民政府农业行政主管部门协助国务院农业行政主管部门做好本行政区域内的农药监督管理工作。县级人民政府和设区的市、自治州人民政府的农业行政管理部门负责本行政区域内的农药监督管理工作。

国务院化学工业行政管理部门负责全国农药生产的统筹规划、协调指导监督管理工作。省、自治区、直辖市人民政府化学工业行政管理部门负责本行政区域内农药生产的监督管理工作。县级以上各级人民政府其它有关部门在各自的职权范围内负责有关的农药监督管理工作。

第一节 农药登记

一、概述

国家实行农药登记制度。生产(包括原药生产、制剂加工和分装)农药和进口农药,必须进行登记。

农药登记,就是对农药产品质量、应用效果、毒性、残留、环境质量影响等五个方面进行全面审查,综合评价,以确保农药产品的安全有效。农药登记是农药管理的重要手段,是世界通行的农药管理模式。

从1982年我国开始农药登记制度截至1999年8月,国内农药产品登记总数已达9042个,批准正式登记的国外农药产品14个。批

准临时登记农药产品 2242 个,其中国外 111 个。10 多年来农药登记制度趋于完善,农药登记工作走上正规。

全国农药登记管理工作的负责机构为国务院农业行政部门,国务院农业行政管理部门所属的农药检定机构负责全国的农药登记具体工作。国务院农业、林业、化学工业、卫生、环境保护、粮食部门和全国供销合作总社等部门推荐的农药管理专家和农药生产、科研单位的技术专家,组成农药登记评审委员会,对申请登记农药的产品化学、毒理学、药效、残留、环境影响等作出评价。根据农药登记评审委员会的评价,符合条件的,由国务院农业行政管理部门发给农药登记证。

二、农药登记分阶段管理

国内首次生产的农药和首次进口的农药的登记按照下列三个阶段进行:

1. 田间试验阶段

申请登记的农药,由其研制者提出田间试验申请,经批准,方可进行田间试验;田间试验阶段的农药不得销售。

2. 临时登记阶段

田间试验后,需要进行田间试验示范,试销的农药以及在特殊情况下需要使用的农药,由其生产者申请临时登记,经国务院农业行政主管部门发给农药临时登记证后,方可在规定的范围内进行田间试验示范、试销。

3. 正式登记阶段

经田间试验示范、试销,可以作为正式商品流通的农药,由其生产者申请正式登记,经农药登记评审委员会评审,国务院农业行政管理部门发放登记证后,方可生产销售。

农药登记证和农药临时登记证应当规定登记有效期限;登记有效期限届满,需要继续生产或者继续向中国出售农药产品的,应当在登记有效期届满前申请续展登记。在登记有效期内改变剂型、含量或者使用范围、使用方法的,应当申请变更登记。

三、农药登记号的标记和编号

农药登记号的标记和编号规定如下：

1. 临时登记号：国内外农药登记时的临时登记号

LS XX XXX
 └── 农药产品代号
 └── 年代号

2. 正式登记、补充登记号

PD XX XXX-XX
 └── 厂家代号
 └── 农药产品代号
 └── 年代号

或

PD XX XXX
 └── 农药产品代号
 └── 年代号

或

PDN XX XXX
 └── 农药产品代号
 └── 年代号

3. 卫生杀虫剂登记号

临时登记号：

WL XX XXX
 └── 卫生杀虫剂代号
 └── 年代号

LS XX XXX （标记和编号同“1.”）

正式登记号：

WPN XX-XX
 └── 年代号
 └── 卫生杀虫剂代号

PD XX XXX
 └── 卫生杀虫剂代号
 └── 年代号