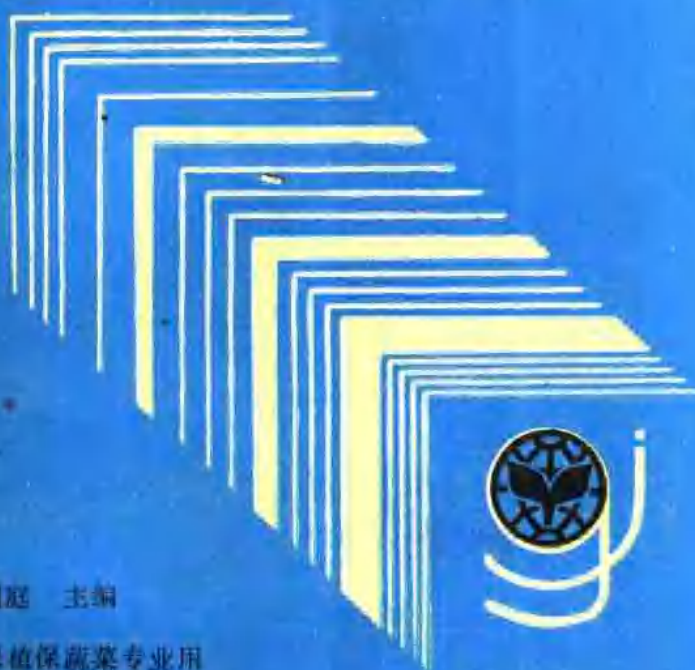


全国高等农业院校教学参考书

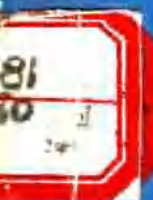


梁同庭 主编

环保植保蔬菜专业用

蔬菜中农药残毒 配套监测技术

北京农业大学出版社



全国高等农业院校教学参考书

蔬菜中农药残毒配套监测技术

梁同庭 主编

环保、校保、蔬菜专业适用

北京农业大学出版社

蔬菜中农药残毒配套监测技术

梁同庭 主编

·

朱长玉 责任编辑

·

北京农业大学出版社出版发行

(北京市海淀区圆明园西路二号)

北京农业大学印刷厂印刷

新华书店经销

·

787×1092毫米 32开本 4.75印张 120千字

1990年11月第1版 1990年11月第1次印刷

印数：1—4000

ISBN 7-81002-196-6/5·197

定 价： 1.00 元

主 编 梁同庭 (美国威斯康星大学)

编 著 王政国、姚建仁、焦淑贞、郑永权、赵静、
潘亚萍 (中国农业科学院植物保护研究所)
高希武 (北京农业大学)
杨蕴琴、杨德录 (北京市农场局东北旺农场)

主审人 卞绍庄 (农业部农药检定所)

参审人 孙耘芹 (中国科学院动物所)

序 言

农药残毒问题在举世瞩目的环境污染链条上，占有重要的一环。因之，经济与科学发达的国家无不制定法规积极发展农药残毒的管制工作。但是也有一些发展中国家，对此问题仍不甚重视，甚至全然忽视这一问题的存在。技术与业务领导单位对此问题的长年疏忽是造成农药残毒问题日趋严重的主要原因。

在许多种类的食品农作物中，蔬菜遭受农药污染的可能性最大，而且也最严重；在我国解决蔬菜上的农药残毒问题要从教育农民合理使用农药入手。残毒检验是监督农民注意用药安全的一种手段，也是防止或减轻蔬菜遭受农药污染的必要措施。沿袭这一思路，北京农业大学、中国农业科学院植物保护研究所和东北旺农场的工作人员组成协作组，在农业部及北京市农药管理局的资助下，从1987年开始，就此问题进行了深入的探索，经过1988及1989年两年的研究，提出了一种农药残毒的检测技术，定名为“适合中国蔬菜产销方式的农药残毒配套监测技术”。这项技术的要点是以生物测定法及生化法进行超毒蔬菜的筛选，并以理化分析进行残毒的定性、定量鉴定。该技术已于1989年12月23日由农业部主持进行了技术鉴定，依照程序这项技术已可进行推广。

过去在我国农药残毒检验之所以未能在蔬菜作业中发挥作用，其主要的原因是没有适合于我国蔬菜产销方式的检验技术。国际上所惯用的农药残毒理化分析方法，非但需要昂

贵的仪器设备，而且这类分析方法手续复杂，无法适应我国小农经营以及即采即售的蔬菜产销方式。我们针对这一问题，归纳了现有农药残毒的分析技术，将各种方法结合在一起，使其各展所长而能达到我国对于农药残毒检验的要求。这种配套技术简化了操作手续，从而提高了工作效率并减低了工作成本。

该农药残毒监测办法以监督农民合理使用农药为目的，因此该监测网点应该设置在场地上。以目前（1990年）的估价估计，每设一个“检验站”约需创办费人民币5 500元，以及大约15m²的工作室两间及具有高中程度的工作人员二人，此外约需年维持费4 000元。像这样一个“检验站”可以负担1 200—1 500亩菜田中农药残毒的检测工作。

技术、资金及人员是发展工作的三要素，该蔬菜上农药残毒的监测办法，既然在技术上找到了经济而有效的可行途径，次一步即应着手培育发展这项工作所需要的人才。为了此一目的，特编写了本教材供有关院校从事农药残毒检验工作的大学生、研究生以及专门技术培训班学员使用。

农药的种类很多，然而在目前残毒问题比较严重者首推杀虫药剂。为此，本教材即以杀虫药剂残毒为检验对象。将来检验的农药种类可能因事实的需要而有所不同，检验的技术也会因时代的进步而改变，然而这种所谓“配套”实施的构想，在我国将会永远留传下去，希望这项有益于国民健康的农药残毒监测工作，能够藉此教材的出版，在国内逐步推展开来。

这本教材由梁同庭（美国威斯康星大学）主编，并撰写第一章概说。王政国（中国农科院植保所）编写第二章以生物测定技术检验蔬菜上农药残毒方法。高希武（北京农业大

学)编写第三章以生物化学法检测蔬菜上农药残毒技术。姚建仁、焦淑贞、郑永权、赵静、潘亚萍(中国农科院植保所)编写第四章多农药残留气谱检验程序。杨蕴琴、杨德录(北京市农场局东北旺农场)编写第五章控制农药污染的技术措施。

由于编者水平所限,内容难免有不妥或错误之处,欢迎批评指正。

梁 同 庭

志于北京 1990年

目 录

第一章 概述.....	(1)
一、蔬菜上农药残毒检验的必要性.....	(1)
二、蔬菜上农药残毒监测及管制的基本策略.....	(3)
1. 必须拥有属于我们自己的残毒检验方法.....	(3)
2. 检验方法的选择.....	(5)
3. 农药残毒检验技术配套实施的构想.....	(6)
4. 本章内容总结及讨论.....	(13)
第二章 以生物测定技术检验蔬菜上农药残毒方法.....	(17)
一、家蝇的饲养.....	(18)
二、敏感家蝇的选育.....	(21)
1. 敏感家蝇的选育方法.....	(22)
2. 对农药敏感家蝇选育结果.....	(24)
3. 使用敏感家蝇对蔬菜上几种杀虫药剂残留的检出效果.....	(25)
三、蔬菜农药残毒生物测定检验技术.....	(27)
1. 快速农药残毒生物测定法.....	(27)
2. 含毒标准的制定.....	(27)
3. 区别农药类型.....	(23)
4. 在使用生物测定方法检验蔬菜中农药残毒时应注意的事 项.....	(29)
四、超毒或超标产品的处理.....	(29)
五、蔬菜上农药残毒生物监测站的设置.....	(30)
六、附录：生物试验结果的统计分析.....	(30)
第三章 以生物化学法检测蔬菜上农药残毒技术.....	(44)

一、有机磷和氨基甲酸酯杀虫剂的作用机制.....	(41)
1.昆虫和哺乳动物中胆碱激性突触的正常传导.....	(41)
2.乙酰胆碱酯酶(AChE)活性的动力学原理.....	(44)
3.有机磷及氨基甲酸酯对AChE抑制作用及其抑制动力学.....	(45)
二、酶抑制法检测蔬菜中农药残留的原理.....	(48)
三、检验方法.....	(48)
1.乙酰胆碱酯酶的提取.....	(48)
2.蔬菜样品提取液的制备.....	(50)
3.乙酰胆碱酯酶(AChE)抑制率测定.....	(50)
四、以酶抑制法检验农药残毒的适用范围.....	(52)
五、抑制时间对检测灵敏度的影响.....	(54)
六、回收率测定.....	(55)
七、植物内源物对农药残毒测定结果的影响.....	(56)
八、农药的代谢对测定结果的影响.....	(56)
九、部分检验实例.....	(57)
第四章 多农药残留气谱检验程序.....	(60)
一、多农药残留气谱检测的可行性.....	(60)
二、农药残留理化分析基本操作技术简介.....	(82)
1.样品的采集.....	(82)
A.田间取样.....	(82)
B.市场抽样.....	(82)
C.样品规格.....	(83)
2.样品的制备.....	(83)
A.常用的提取方法.....	(83)
B.样品净化.....	(84)
a.柱层析净化法.....	(84)
b.薄层层析净化法.....	(92)
c.液-液分配净化法.....	(95)
d.吹气蒸馏净化法.....	(99)

e. 化学净化法	(99)
f. 低温冷冻净化法	(100)
C. 浓缩方法	(100)
a. 旋转蒸馏仪	(100)
b. K—D 浓缩器	(131)
3. 检测技术	(101)
A. 检测器的选择	(102)
a. 电子捕获检测器	(102)
b. 火焰光度检测器	(102)
c. 氮、磷检测器	(102)
B. 色谱柱的选择	(102)
a. 色谱柱	(103)
b. 载体	(103)
c. 固定液	(103)
C. 定量计算方法	(104)
a. 内标法	(104)
b. 外标法	(105)
4. 检测质量控制	(106)
A. 方法灵敏度	(106)
B. 方法的准确度	(106)
C. 方法精密度	(107)
三、杀虫药剂多残留气谱检测技术	(108)
1. 拟除虫菊酯与有机磷杀虫剂	(108)
A. 仪器和主要试剂	(108)
B. 样品的提取与净化	(109)
C. 气相色谱条件	(109)
D. 定量计算	(117)
2. 有机氯杀虫剂	(121)
A. 样品的提取与净化	(121)
B. 有机氯类农药的气象色谱条件	(121)

四、配套监测技术应用的用效果	(122)
五、检验标准	(123)
第五章 控制农药污染的技术措施	(130)
一、贯彻防治病虫害的农业技术措施	(132)
二、科学合理使用农药	(134)
三、实施农药残毒的田间监测	(134)

第一章 概 述

一、蔬菜上农药残毒检验的必要性

在当前蔬菜生产技术中，喷洒化学农药防治病虫害仍为不可不用的必要措施。长期大量的使用农药，使蔬菜上含有对人体有害的残留物，亦为无法避免的事实。严重的超量残毒可以造成急性中毒；而较轻微的残留量，也可导致多种慢性疾病。近年来肝病和癌症病例的普遍增加，农药残毒即为其致因之一。据报道，在印度尼西亚大约有五千万人口，患有农药的慢性中毒症（见《人民日报》1986.9.27 第7版）。这是在一个滥用农药地区的必然结局。在我国，1983年，张家口市甘蓝型蔬菜中有机氯类杀虫剂的残留含量超过了国家规定的最大残留限量的三倍有余；又1984年，西安一带产收的黄瓜、甜椒及番茄等，有半数以上附着有机磷类杀虫药剂的残留含量，超过了国家规定的最大残留限量标准（见《人民日报》1985.12.26 第5版“无公害蔬菜”一文）。此外，还有一些有关农药残毒所造成的重大事件，易齐先生已经作了综述报道（见《蔬菜》双月刊1987年第1期第1—7页），在此我们就无需重述了。

农药污染蔬菜的致因是多方面的，诸如：

1. 蔬菜的品种多，其在各种蔬菜上所发生的病虫害种类也不一样。因此，从事蔬菜病虫害的防治，原不是一件容易办好的工作。而且自从农业政策改变，实行承包责任制以

来，促进了农民的生产积极性，在这种情况下，农民对于所植蔬菜的品质求好心切，以致不惜投资，购买农药，以确保其蔬菜产品能够及时送入市场，并以高价出售。因此，错用误用农药或用药的次数多，便为时有发生的事。再者，更有些蔬菜，如若干瓜果及豆类等。其生长期短而采收期长，这类作物即使在采收期间，也需要喷洒农药。这些都足以导致蔬菜上附有超标的农药残量。

2. 农药的种类多，而部分农民仍然缺乏关于使用农药的基本知识，以致用药不当，误用或滥用农药也会造成蔬菜上而附有超量的农药残毒。1985年，我国丹东市农民将呋喃丹颗粒剂用水浸泡后喷雾使用，致使大量大白菜遭受严重污染。1986年，天津市的一些果农，将涕灭威使用于桃园中，以致在桃子中留有涕灭威残毒。

1988年数次由广东运往香港的商品蔬菜在香港造成了集体农药中毒的案件，是由于农民误用甲胺磷所导致。这些都是农民滥用农药所造成的污染事例。

不实的广告或宣传，会影响农民对农药的正确认识。即如一般所宣传的所谓高效低毒的拟除虫菊酯类杀虫药剂，农民接受到这种不正当宣传对这类农药的使用显然疏忽大意。1988及1989两年夏季，我们在北京市西郊蔬菜零售市场的抽样检验结果，发现拟除虫菊酯类杀虫药剂，为几种蔬菜的主要污染源。

3. 由于长期使用农药的结果，导致抗性害虫的普遍产生。农民为求达到较好的治虫效果，就不断地提高农药的使用浓度及使用量。这也是造成蔬菜上附有超量农药残毒的另一原因。

4. 有些农药的质量差，农药制品的纯度不合标准，其中

杂质也是造成蔬菜污染的一个来源。如乙酰甲胺磷原是一种低毒性农药，可是由于质量差，在其制剂中含有高毒性的甲胺磷掺杂物，因而提高了其产品的实际的毒性。使用这种含有不纯物的农药便可造成蔬菜被剧毒物的污染。此外，三氯杀螨醇原为低毒性的常用杀螨剂，但是，由于其纯度不佳，在制品中含有一定成分的滴滴涕，这样便会造成滴滴涕污染。1983年在美国许多地区所发生有滴滴涕污染农作物的事例，即由这种原因所致。

自从推行农药专营制度以后，问题固然得到了好转。但是据说在南方某些蔬菜产区中，劣质农药仍然不能灭迹。

5.过去大量使用氯烃类杀虫药剂，如滴滴涕、六六六这类残效性长的农药，在某些类型的土壤中保留有一定程度的残留量，这种长年累积于土壤中的农药及其降解物也可能导致某些根菜类蔬菜中的农药残毒污染。

二、蔬菜上农药残毒监测 及管制的基本策略

1. 必须拥有属于我们自己的农药残毒检验方法

蔬菜上农药残毒的检验工作，在许多国家（尤其是西方国家）中早已制度化，在那些国家中，其残毒的检验方法多采用理化分析，其对各种农药残毒的理化检验方法亦极完备，而我国为何不能够全面模仿他们所制定检验方法呢？其主要的原因在于我国的蔬菜产销方式与他们不同。

在许多西方国家，商品蔬菜的生产集中，批发商将采收的蔬菜由产地转送到销售地以后，即贮存在仓库中，此时一

面向地方政府所属的残毒检验单位申报，请求检验。检验单位对于运到的蔬菜有充分的时间进行抽样化验；合格者，准许进入市场销售；不合格者则就地销毁。像这样的残毒检验工作，在许多国家，早已制度化，在那些国家中，对于蔬菜和各种食物上的农药残留量得以有效控制，不过，在我国，蔬菜的产销方式与上述国家不同，我国的蔬菜生产多较分散，而且蔬菜运销的体系，也与那些国家不同；菜农可将其所生产的蔬菜直接送到市场售卖。在这种制度下，一般蔬菜由采收到运至零售市场，其所经过的时间很短，以致市场上所销售的蔬菜无法得到充分的时间进行农药残毒的理化检验分析工作。因此，我们就必须发展符合于我国这种蔬菜产销制度的残毒检验体系及检验方法，以解决我国的农药残毒管制问题，为了这项需要，自1987年起，北京农业大学及中国农业科学院植物保护研究所会同北京市、东北旺农场的工作人员，就蔬菜上农药残毒的检验问题进行了研究，并依照试验所得的结果，草拟了“蔬菜上农药残毒的检验办法”一则。该检验办法系以快速生物测定法配合残毒生化检验法进行农药残毒的筛选，而以理化分析进行残毒的定性、定量鉴定。此项监测的基本精神与其他国家，尤其是西方国家对于蔬菜上农药残毒检验办法的不同点为：西方国家对于蔬菜上农药残毒的检验工作以市售蔬菜为检验对象；而我们所设计的残毒检验，系以即将采收的蔬菜为检验对象。前者，是一项“为检验而检验”的工作；而后者则是一项配合推行生产无农药污染蔬菜计划的检验工作。这是一项蔬菜病虫害综合防治中使用农药的监督工作，在其他国家所推行的残毒检验工作中，凡发现附有超量残毒的蔬菜，一律予以废弃处理。而在我们所草定的残毒检验中，其超毒蔬菜，则尽量以

延期采收或其它可行的办法，待残毒减低至安全程度后才准予采售，非万不得已不采用废弃处理。

这项检验的另一重要目的为促进农民提高用药的警觉性。目前，我们所推行的无农药污染蔬菜生产计划，教育农民，提高了农民使用农药的知识，当然能够收到若干成效。然而在广阔的菜园中难免有部分农民不遵照安全用药的守则，因此，仅只依靠单纯的教育方式就无法全然保证蔬菜不遭受农药残毒的污染，故此，欲彻底推行无农药污染蔬菜计划，而使农民切实依照规定办法使用农药，必须设计一种办法，来检验田间的蔬菜，查出不依照指定办法用药的农民，再进行个别教育。这种附有考核办法的教育方式，将可能比较有效的控制农民，使其不在蔬菜上乱用农药。

施用杀虫药剂以防治农作物上的害虫，在我国由来已久。然而一些农民不注意使用农药的安全，是多年来累积下来的习惯，一时要全面更改这种习惯，并不容易。农民的求利心切，以致滥用农药的事故时有发生，因此蔬菜上的农药残留量已构成为一社会问题。农药残毒问题在世界各国普遍受到重视，科学先进的国家无不竭尽所能以谋求问题的解决办法。

蔬菜上农药残毒检验及管制在我国尚无前例，可能其主要的原因是拿不出适合于我国蔬菜生产及运销制度的残毒检验技术来，希望我们从技术上，摸索出来的一套办法，能够为这件残毒检验工作做出贡献。

2. 检验方法的选择

农药残毒的检验方法，大致可分为理化分析和生物测定两大类。生物测定，又因其操作方法的不同而分为：活体生

测、生化生测及免疫生测 (Immunoassay) 等三种。活体生测系以活体生物为供试材料 (我们所推荐的方法系以敏感性家蝇为材料); 生化生测系将生物体中的乙酰胆碱酯酶分离出来, 进行离体试验。至于免疫生测法, 系利用化学药物在动物体中有促进其产生免疫抗体 (Raise antibodies) 的原理, 将某种农药与大分子化合物的复合体注在动物 (一般用家兔为材料) 体中, 使其对该种农药的复合体产生抗体, 然后将这种抗体抽提出来, 用这种提取物与农药残毒的抽提物进行ELISA Enzyme-linked Immunosorbent Assay) 离体试验, 以比色法测定抽提物中该种农药的残毒含量。这种方法的优点是所测定的结果肯定而且灵敏度高; 其缺点是每一种免疫体只能用来测定一种农药的残毒。目前我国所用的农药种类繁多, 因此使用这种方法进行残毒的监测及管制, 实际上还有困难。在生物测定方法中, 我们采用活体生测及生化生测两种方法, 这两种方法的性能各不相同, 如何配合使用, 以发挥其优点而可有效达到农药残毒的监测目的, 是我们的研究目标。

至于农药残毒的理化分析是西方国家所惯用的方法; 在过去的许多年中, 为了农药残毒的管理, 我国也曾大量投资发展这方面的技术, 不过由于我国的蔬菜生产环境与西方国家不同, 以致多年来的投资及努力, 其成就不多, 关于这一点我们在以下章节中还要详细说明以及深入的分析。

3. 农药残毒检验技术配套实施的构想

我们所拟定的农药残毒检验技术包括有残毒筛选及残毒鉴定的二重检验步骤。

A. 利用生物测定法进行残毒筛选 快速残毒筛选, 是