

OECD NYCL HX
SY ZZ



OECD 农药残留化学 试验准则

农业部农药检定所◎ 编

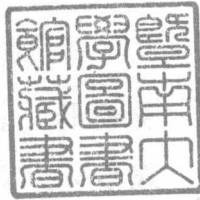


R155.5-65
20131

OECD 农药残留化学试验准则

OECD GUIDELINES FOR THE TESTING
OF CHEMICALS

农业部农药检定所 编译



中国农业大学出版社

• 北京 •

图书在版编目(CIP)数据

OECD 农药残留化学试验准则/农业部农药检定所编译. —北京:中国农业大学出版社, 2013.1

ISBN 978-7-5655-0671-0

I. ①O… II. ①农… III. ①OECD-食品污染-农药残留量分析-标准 IV. ①TS207.5-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 016710 号



书 名 OECD 农药残留化学试验准则

作 者 农业部农药检定所 编译

责任编辑 张 蕊 张 玉

责任校对 陈 莹 王晓凤

封面设计 郑 川

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62818525, 8625

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617, 2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail cbsszs @ cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京国防印刷厂

版 次 2013 年 2 月第 1 版 2013 年 2 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 12.25 印张 200 千字

定 价 32.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编译委员会

主 任 隋鹏飞 刘永泉

副 主 任 刘杰民 顾宝根 叶纪明 魏启文 刘 学 季 颖
乔雄梧 郑永权

主 编 单炜力 简 秋

副 主 编 段丽芳 郑尊涛 朴秀英 宋稳成 刘新刚 董丰收
徐 军 秦 曙

编译人员 (按姓氏笔画排序)

王 鹏	叶纪明	朴秀英	朱光艳	刘光学	刘新刚
刘 亮	孙建鹏	宋稳成	武丽芬	季 颖	周 力
郑尊涛	单炜力	段丽芳	秦 曙	秦冬梅	徐 军
柯昌杰	龚 勇	董 蔚	董丰收	简 秋	潘灿平

序

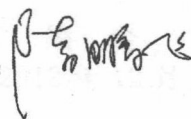
农药残留化学试验是对农产品中农药残留进行定量和定性的综合性技术和措施。微观上,它是指导农业生产中合理安全使用农药的技术基础。宏观上,它是政府实施农药安全管理和农产品质量安全的决策依据。研究和提高农药残留化学试验技术水平,提出控制、减少和解决农产品中农药残留的技术措施、管理办法,提高农产品质量安全水平,是政府部门和科学工作的责任。

为保证数据和结论的互认或普适,农药残留化学试验需要遵循一定的规范。经济合作与发展组织(OECD)制定的《OECD 农药残留化学试验准则》(以下简称《准则》)由 9 个独立的试验准则构成,分别规定了农药在农作物、后茬农作物、家畜、储存和加工过程的残留代谢和消解试验的操作规程和技术要求。该《准则》是经济合作发展组织(OECD)成员和国际粮农组织(FAO)在开展农产品中农药残留行为研究、评估农药安全性、建立最大农药残留限量中共同遵循的规范性技术文件。

目前,我国农药残留化学试验技术规范主要涉及农药在农作物体内的代谢和消解等技术要求,家畜、储存和加工过程的残留代谢和消解试验的技术要求基本是空白,需要借鉴发达国家的做法,完善我国农药残留化学试验的技术理论和实践措施。为此,经 OECD 授权同意,我们组织力量翻译了《OECD 农药残留化学试验准则》。

相信该《准则》的翻译出版,对帮助提高我国农药残留化学试验的技术水平,完善农药安全评估的技术要求,增强农药残留研究结果的国际认可度,为有关政府职能部门进一步增强农药风险管理能力以及为广大科技工作者加强农药残留学科的研究等提供参考。

农业部农药检定所所长:



2012 年 12 月 27 日

前 言

农药残留化学试验的目的是为确认和测定农产品中农药的残留物和残留量,其结果是制定农药安全使用措施、评价日常膳食中农药残留风险、设定最大农药残留限量的最重要基础数据。

由于国际间农药残留化学试验技术要求的差异,影响到试验结果的可比性和膳食风险评估的结论。为协调和规范国际农药残留化学试验技术,2003年,经济合作与发展组织(OECD)成立了由澳大利亚、加拿大、德国、意大利、日本、荷兰、新西兰、英国、美国、欧盟、欧洲食品安全局(EFSA)、国际粮农组织(FAO)和国际作物生命协会、工商业顾问委员会(BIAC)组成的 OECD 农药残留专家组,在借鉴澳大利亚、加拿大、日本、美国、欧盟和联合国粮农组织(FAO)现行的农药残留化学试验技术要求的基础上,完成了《OECD 农药残留化学试验准则》。2006年,经国际试验准则合作协调计划工作组(WNT)第十八次会议批准,《OECD 农药残留化学试验准则》正式成为 OECD 成员和 FAO 评估农药安全性的规范性技术文件。

《OECD 农药残留化学试验准则》共有 9 章,分别规定了农药在农作物中的代谢、后茬农作物代谢、家畜体内代谢、农产品中农药残留的贮藏稳定性和加工农产品中农药残留的特性以及加工中农药残留量的研究方法、操作程序和技术要求等,对我国农药管理部门和科研工作者开展农产品中农药残留行为研究,具有很强的指导作用和参考价值。

由于工作量大,内容跨越多个学科,翻译和编写过程难免出现一些不足和疏漏,恳请读者对本书存在的问题提出宝贵意见,我们将在今后的工作中不断地加以修改,使之更加完善。

编 者

2012 年 12 月

目 录

第一章 农作物中的代谢试验	1
第一节 引言	1
第二节 目的	2
第三节 试验概述	2
一、概论	2
二、作物分类	3
三、收获后使用	4
四、转基因作物(GM)	4
第四节 试验方法	4
一、有效成分同位素标记	4
二、施药参数	5
三、试验设备	6
四、作物取样部位	6
五、结果分析	6
六、提取残留物的鉴定和描述	9
七、结合态残留物的释放与性质结构确定	10
八、储藏稳定性	11
第五节 试验报告	12
一、数据	12
二、研究报告	19
参考文献	20
附录	21
第二章 后茬作物中的代谢试验	22
第一节 引言	22
第二节 目的	23
第三节 试验概述	23

第四节 试验方法	24
一、有效成分的同位素标记	24
二、施药参数	25
三、轮作间隔期	25
四、代表性的后茬作物种类	26
五、作物的整个生长期	26
六、作物部分的取样	26
第五节 分析	27
一、可提取残留物结构与性质的确定	28
二、结合态残留的释放与性质结构确定	29
第六节 贮藏稳定性	31
第七节 试验报告	31
一、数据	31
二、研究报告	38
参考文献	39
第三章 家畜体内代谢试验	41
第一节 引言	41
第二节 目的	41
第三节 试验概述	42
概论	42
第四节 畜禽中残留物的特性	43
第五节 实验方法	44
一、放射标记农药的用药	44
二、屠宰时间	45
三、采集动物样品	45
四、分析阶段	46
五、确定代谢产物鉴定时间的方法	48
六、不可提取残留物的释放	48
七、储存稳定性	50
八、检测过程	51
第六节 数据报告	52
一、数据	52

二、试验报告	59
参考文献	60
第四章 后茬作物中的残留试验(限制性田间试验)	61
第一节 引言	61
第二节 目的	62
第三节 试验内容与参数	62
一、试验设计要点	62
二、样品分析	64
三、贮存稳定性	65
第四节 数据报告	65
一、数据	65
二、试验报告	68
参考文献	70
第五章 家畜体内残留试验	71
第一节 引言	71
第二节 目的	71
第三节 试验概述	72
一、不必进行残留试验的情况	72
第四节 试验实施	73
一、家畜饲喂试验	73
二、动物直接用药试验	78
三、家畜既直接处理又饲喂给药的情况	79
四、饲养设施用药的试验	80
五、奶和蛋的样品采集	80
六、样品的合并	81
七、屠宰及肉制品和可食用组织样品的采集	81
八、样品分析	82
九、贮藏稳定性数据	83
第五节 数据报告	83
一、数据	83
二、试验报告	87
参考文献	88

第六章 农产品中农药残留贮藏稳定性	91
第一节 引言	91
第二节 目的	91
第三节 概述	92
第四节 测试程序	92
一、简介	92
二、测试物	93
三、分析方法	93
四、添加水平	93
五、样品形式	94
六、贮藏条件	94
七、采样频率和间隔	95
第五节 植物产品中农药残留的检测	96
第六节 动物性产品中农药残留的检测	97
第七节 其他相关因素	98
第八节 数据报告的要点	98
一、材料	99
二、试验方法	99
三、结果与讨论	100
四、结论	101
五、证明	101
六、表/图	101
七、附件	101
参考文献	101
附件 1	102
附件 2	103
第七章 加工产品中农药残留特性——高温水解试验	104
第一节 引言	104
第二节 目的	105
第三节 试验概述	105
一、概论	105
二、水解条件	106

第四节 试验方法	108
一、试验材料	108
二、试验条件	109
三、分析	110
四、可提取残留物的表征与鉴定	111
五、贮存稳定性	112
第五节 数据报告	113
一、数据报告需要因素	113
二、报告	117
参考文献	118
第八章 加工产品中农药残留量	119
第一节 引言	119
第二节 目的	119
第三节 加工处理研究的应用性	120
第四节 概论	120
一、定义	120
二、开展研究的判断	122
三、加工方法种类及外推法	123
第五节 试验实施	127
一、测试条件	127
二、测试物质	128
三、加工技术	128
四、所涉及的产品	128
五、采样	129
六、样品分析	129
七、储存稳定性数据	129
第六节 数据报告的考虑因素	130
一、概要	130
二、目标	130
三、测试材料	130
四、测试点/程序	131
五、加工的初级农产品	131

六、加工	131
七、分析方法	131
八、结果与讨论	132
九、结论	133
十、图表	133
十一、参考文献	133
十二、附件	133
十三、研究报告	134
参考文献	135
第九章 田间残留试验	137
第一节 目的和范围	137
第二节 概论	138
第三节 小区和试验设计	139
一、小区面积	139
二、作物品种	139
三、作物农艺措施	139
四、作物保护产品	140
五、土壤类型	140
六、温室使用	140
第四节 供试农药	140
一、供试农药的处置	140
二、剂型	141
三、稀释剂和载体	143
四、助剂	143
第五节 施药参数	143
一、喷雾量	143
二、施药剂量的表示	143
三、使用剂量、间隔和频次	144
四、残留消解试验	145
五、反向消解动态试验	145
六、施药器械和施药方式	145

第六节 田间采样	146
一、初级农产品(RAC)特征	146
二、每个试验采样数量(处理和对照)	147
三、混合样品和单个体样品	147
四、最小田间样品量(数量和重量)	147
五、一般采样过程	148
六、详细采样过程	149
第七节 残留分析	161
第八节 田间试验数量	162
一、给定商品的组合数据集	162
二、综合资料提交	162
第九节 作物分类和外推概述	164
一、外推和代表作物原则	164
二、不限于作物分类或更宽的外推法	165
第十节 数据报告	166
一、摘要和前言	166
二、数据表和其他图表	167
三、每个田间残留试验的信息和原始数据	167
四、试验过程	167
五、数据表格的组织结构	169
六、试验有关信息	169
七、分析方法	172
八、贮藏稳定性	172
第十一节 基本定义	172
参考文献	175

第一章 农作物中的代谢试验

当农药被直接或间接施用于农作物后,农药在农作物中的代谢研究主要是为确定农药有效成分的代谢途径并对代谢产物和(或)降解产物进行定性和定量鉴定。

开展农作物的代谢试验必须考虑的五种类型农作物组:块根类蔬菜、叶类作物、水果、油料籽以及谷物类,每一类型作物组都要进行此项研究。有效成分的代谢试验应该包括叶片、土壤、种子,或者收割后期处理使用的作物。为了量化进入作物体内的农药,农药有效成分应该被标记,首选的放射性同位素是 ^{14}C ,可以使用 ^{32}P 、 ^{35}S 。该研究通过使用放射性同位素标记物质处理过的沙壤土来完成。此项试验可以在温室内或者室外试验小区或植物生长大棚内进行,试验应当采用良好农业生产规范(GAP)建议的施用剂量的最大施用剂量。对描述和(或)鉴定农药残留和测定残留总放射剂量,需要收集所有初级农产品样本。

第一节 引言

农作物中农药代谢研究的预期目标是确认和描述每个初级农产品(RAC)中至少 90% 的放射残留总量(TRR)。在许多情况下,可能无法确认 TRRs 中的有效部分,尤其是在残留总量很低时;残留物与生物分子结合在一起或有效成分大量代谢成许多产物时。对于最后一种情况,申请者要明确说明代谢产物的存在及其代谢水平,这一点非常重要,如果可能,还要尽量对代谢物定性。

农作物中农药的代谢试验是复杂的。由于研究异生物质代谢和结合物的形成、植物大分子的分离和生成单体或低聚物的形成过程等试验方法是在不断发展的,因此试验人员应使用新的试验技术并给出引用出处。

第二节 目 的

农作物中代谢研究的目的是阐明农药被直接或间接用于作物后,其有效成分的降解途径和鉴定代谢产物或降解产物。

农作物代谢研究要实现以下几个主要目标:

(1)施药后,要对各种初级农产品(RACs)中残留总量的进行估计,需测定残留物在农作物中的分布,例如,农药是否是通过根或叶被吸收,是否有传导作用。

(2)确定各种初级农产品(RACs)中最终残留物的主要组成,因此在残留定量研究中应明确被分析物的组成(例如,残留定义要满足风险评估和制定限量标准的要求)。

(3)阐明施用过农药作物中有效成分的代谢途径。

第三节 试验概述

一、概论

农药在农作物中的代谢研究是要阐明有效成分在作物中的归趋。另外,环境数据可用来显示有效成分是否进行水解(酸解、碱解或酶解),氧化或还原,光解或其他形式的变化。一些辅助性试验有助于确认和描述残留特征。例如,有效成分在组织培养中的代谢、离体作物中的代谢或未成熟的作物或不可食部分(如苹果叶)。

本准则中,作物代谢研究的细节问题应向登记管理部门进行咨询。开始试验前需明确的几个问题,例如,试验代表性作物的确认,特殊作物的处理(不在5类作物之列)。对研究过程中的其他问题需要加以说明。

明确描述和鉴定残留物情况,主要取决于放射物残留量的确定,尤其是确认食品和饲料中的残留物有效成分和代谢物结构,并需确认结构相似未知代谢物的毒性。只要代谢产物或变更产品的结构与其他已登记的有效成分相似,并有公开相关信息,申请人员应该提供这些资料。

二、作物分类

每一类作物组都要提交农作物代谢试验。为进行农作物代谢研究,作物分为5类作物组:块根类蔬菜,叶类作物,水果,油料籽以及谷物类(见附录)。作物组中用于代谢研究的任何一种作物都应该能代表这个作物组。对那些不属于这五类作物的作物,试验人员应该参考附录中的“其他选项部分”进行。为了外推一种农药在所有作物组中的代谢情况,每类至少选3种代表性作物(从5种不同类别的作物组)进行研究。如果结果显示代谢途径相似,就不需要再进行其他试验。

试验应明确农药的使用方式,例如,茎叶处理、土壤或种子处理、采后处理。对新增加的使用方式,应该补充相应的试验,例如,以茎叶处理方式进行3个试验,后来又增加了土壤处理(如种子处理、颗粒剂、土壤浇灌),则需补充土壤处理试验。如果土壤处理的试验结果与茎叶处理的试验结果相似,那么就不需要再补充试验。另外,当两个茎叶处理和一个土壤处理试验同时进行,且3种代表性作物来自不同的作物组,如果试验结果相似,那么就不需要再补充试验。

若代谢途径相同,仅仅代谢物残留量不同则没有必要再进行另外的试验。然而,如果在相同的试验条件下(例如,相似的安全间隔期(PHI),相同的生长阶段下茎叶喷雾)代表作物的代谢途径不同,则需要选择同组中的另外一种作物进行试验。以下几个例子可更好的解释这个问题。

例1 一种有效成分通过茎叶处理的方式喷施到叶类蔬菜、水果类和谷物类作物上,其唯一的代谢途径是苯环上的羟基化作用,然后再跟葡萄糖结合。在生菜上羟基化的代谢物与它的结合物各占放射残留总量(TRR)的10%。在小麦中,代谢物与结合物分别占TRR的20%和30%。在苹果中,羟基化代谢物占10%,而结合物占60%。因为在3类不同作物中发现了相同的代谢途径。因此,就不需要其他两类作物(根类蔬菜、豆类油籽)中进行另外的代谢试验。登记管理部门在制定最大残留限量(MRL值)和膳食风险评估时应考虑不同的羟基化代谢物与结合物含量的内容。上述过程执行的标准在“OECD对残留定义的指导文件(1)”上有规定。

例2 作物种植前用除草剂进行土壤处理,甜菜(一种块根类蔬菜)和番茄(水果类)中代谢途径是各种烷基基团的羟基化作用,且未发现芳环与分子的其他部分分离。然而,在小麦(谷类作物)的代谢中发现除草剂中大量的芳环消失,消失芳环化合物占TRR的30%~70%。这种情况下,需要在叶类蔬菜和油料籽两类作物中进行其他试验。

例 2 表明小麦中的代谢途径比较特殊。这种代谢途径仅仅在一种代表作物中发现,产生的代谢物在 TRR 中的比值小于 10%,或代谢残留物浓度为 0.05 mg/kg,无论哪个值较大,一般情况下不进行另外的试验研究,除非该代谢残留物的毒性比有效成分的毒性更高。以上这种情况在本准则不可能同时出现。

除了三种代表作物的代谢研究之外,若要扩大使用作物范围或改变生长条件需进行代谢试验。例如,如果扩大使用范围到水稻,需要在水稻上进行代谢试验,不需要其他试验。

三、收获后使用

如果在该作物上未进行茎叶代谢试验,采后用药可不进行代谢试验。如果已进行过茎叶处理,那么茎叶研究可以代替收获后研究。如果提议不同作物组的大多数农产品都是收获后使用某农药,那么应该进行另外的研究,最多选取 3 个代表性的农产品。

四、转基因作物(GM)

对于转基因作物(GM)只要不涉及通过代谢而使抗性基因片段插入,那么就不需要进行另外的代谢研究。但是,对于基因不改变代谢这个结论的基本原理应该详细的阐明。当由于农药的代谢而导致对有效成分具有抗性的基因插入时,那么每个转基因作物所从属的作物种类都应该进行代谢研究。如果某个这样的研究表明跟普通作物有类似的代谢,那么就不需要进行另外的试验。如果发现不同的代谢途径,那么应该进行另外的两个研究试验。

第四节 试验方法

一、有效成分同位素标记

同位素标记的有效成分可用于放射性残留物(可提取与不可提取)的定量。有效成分被标记可用来研究农药的降解途径。为了追踪重要的部分或降解物,同位素应标记在分子上。当存在多环结构或典型侧链时,如果推测这些基团可能发生断裂,那么通常要对每个同位素标记的环状化合物和侧链单独进行研究。如果推测没有基团断裂,原则上不进行多重同位素标记试验。然而,如果分子断裂明