

农药残留量 气相色谱法

中华人民共和国国家进出口商品检验局



中国对外经济贸易出版社

农药残留量气相色谱法

中华人民共和国
国家进出口商品检验局 编

中国对外经济贸易出版社

农药残留量气相色谱法

中 华 人 民 共 和 国
国家进出口商品检验局

编

中国对外经济贸易出版社出版
(北京安定门外大街东后巷28号)
新华书店北京发行所发行
顺义县小店印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 19.25 印张 410 千字
1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷

印数1—3,000

统一书号: 16222·04 定价: 3.70元

前 言

自一九七七年以来，我们商检系统组织了全国二十一个商检局（处），对二十一个省（市）和五个主要口岸的十七类出口食品和农副土特产品中有机氯农药残留量进行了普查。从八万多数据的分析，总结和掌握了一些规律，基本上摸清了含量和分布情况，从而得出了十分重要的结论。在广泛普查的基础上，开展了一系列的科研工作，取得了很大的成绩。从过去只检验六六六、滴滴涕两种有机氯农药，发展到检验有机磷、有机氮、硫代氨基甲酸酯、杀菌剂、熏蒸剂等数十种残留农药。我们基本上有了一套比较完整的残留农药检验方法。

在荣获全国科学大会奖后，大家受到很大鼓舞，决定将我们系统的一系列研究成果加以总结和提高。对于气相色谱法分析残留农药的工作，进行全面系统的论述，编写《农药残留量气相色谱法》一书，将多年来的工作总结和体会奉献给广大读者。

本书编写工作由国家商检局主持，组织上海、天津、广州、青岛、福州、武汉等进出口商品检验局，进行了调查和收集资料的工作，得到全国商检系统的许多同志的大力支持和热情帮助，在此致以诚挚的谢意！

该书主编郑子厚同志、副主编邵俊杰同志、编写人员还有：卢康全、富恩承、陈余英、黎崇英、刘学悌、云大俊、陈英群、张福昌、胡永乐等同志。

本书所采用的农药名称均以科学出版社出版的《农药词
汇》（1981年版）为依据。

由于水平所限，其中错误在所难免，恳请广大读者批评
指正。

国家商检局

目 录

第一章 试样的采取和制备	(1)
第一节 试样的采取.....	(1)
第二节 几种取样方案.....	(7)
第三节 一次计量取样方案.....	(14)
第四节 样品的运送和保存.....	(19)
第五节 实验室试样的制备.....	(20)
第二章 常用仪器	(26)
第一节 制样工具.....	(26)
第二节 提取仪器.....	(27)
第三节 净化仪器.....	(33)
第四节 浓缩仪器.....	(38)
第五节 其他仪器和工具.....	(40)
第三章 试剂	(47)
第一节 提纯方法.....	(47)
第二节 试剂的要求和提纯.....	(55)
第三节 标准农药.....	(60)
第四节 处理试剂的注意事项.....	(71)
第四章 提取	(74)
第一节 提取溶剂的选择.....	(74)
第二节 提取方法.....	(99)

第三节	提取效果的判断·····	(106)
第五章	净化·····	(115)
第一节	柱层析法·····	(115)
第二节	化学处理法·····	(158)
第三节	液液分配法·····	(160)
第四节	扫集共蒸馏净化法·····	(165)
第五节	其他净化方法·····	(169)
第六章	气相色谱法·····	(173)
第一节	检测器·····	(173)
第二节	仪器的调试·····	(185)
第七章	常用载体、固定液和色谱柱填料的制备·····	(194)
第一节	载体·····	(194)
第二节	固定液·····	(200)
第三节	色谱填充柱的制备·····	(226)
第四节	典型色谱柱和色谱图·····	(230)
第八章	定性和定量方法·····	(241)
第一节	定性分析方法·····	(241)
第二节	定量分析方法·····	(245)
第三节	影响定量准确度的因素·····	(285)
第九章	实验数据的处理和计算·····	(300)
第一节	分析实验中有效数字的应用·····	(300)
第二节	误差原理与计算·····	(302)

第三节	异常数据的发现和取舍·····	(313)
第四节	回归分析、方差分析与正交设计·····	(319)
第五节	农药残留量分析方法几项指标综述·····	(334)
第六节	名词解释及附表·····	(356)
第十章	确证试验·····	(372)
第一节	用于确证试验的方法·····	(373)
第二节	有机氯农药残留物确证示例·····	(377)
第三节	有机磷农药残留物确证示例·····	(390)
第四节	其他农药残留物确证示例·····	(411)
第十一章	有机氯农药残留量测定实例·····	(420)
第一节	试剂和仪器·····	(420)
第二节	分析方法·····	(422)
一、	茶汤中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(422)
二、	茶叶中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(424)
三、	茶叶中六六六和滴滴涕残留量的快速 测定法·····	(425)
四、	蔬菜中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(426)
五、	粮食中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(427)
六、	柑桔中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(428)
七、	中草药中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(430)
八、	冻兔肉中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(431)
九、	超声波提取法分析冻兔肉和猪肉中六 六六和滴滴涕的残留量·····	(433)
十、	鱼肉中六六六和滴滴涕残留量测定·····	(434)
十一、	水产品、鱼肉和畜、禽产品中六六六	

和滴滴涕残留量测定·····	(435)
十二、蛋和蛋制品中六六六和 滴滴涕残留量测定·····	(436)
十三、油和脂肪中六六六和滴滴涕 残留量测定·····	(437)
十四、酒和矿泉水中六六六和滴滴涕 残留量测定·····	(437)
十五、蜂蜜中六六六和滴滴涕残留量测定	(438)
十六、鱼、肉、蛋、乳粉中多种有机氯农 药残留量测定·····	(439)
十七、粮食中多种有机氯农药残留量测定	(440)
十八、肉和肉制品中多种有机氯农药残留 量测定·····	(442)
十九、肠衣中多种有机氯农药残留量测定	(443)
二十、奶和奶制品中多种有机氯农药残留 量测定·····	(444)
二十一、苹果中六六六、滴滴涕和三氯杀 螨砒残留量测定·····	(446)
二十二、动物性食品、植物油和谷物 中多种有机氯农药残留量测定··	(447)
二十三、水海产品中多氯联苯残留量测定	(454)

第十二章 有机磷农药残留量测定实例····· (458)

一、茶叶中有机磷农药残留量测定·····	(458)
二、茶叶中乐果、亚胺硫磷残留量测定··	(460)
三、蘑菇罐头中敌敌畏、二溴磷、地亚农、 马拉硫磷残留量测定·····	(461)

- 四、大米、面粉中的乐果、甲基一六〇五、
杀螟松和马拉硫磷残留量测定…………… (463)
- 五、苹果中一六〇五、敌敌畏和乐果残留
量测定…………… (466)
- 六、大米、蔬菜和水果中乙拌磷残留量测
定…………… (466)
- 七、大米、水果、蔬菜中安果残留量测定 (468)
- 八、大米和蔬菜中杀虫畏残留量测定…… (468)
- 九、水果、蔬菜、大米和茶叶中敌敌畏残
留量测定…………… (469)
- 十、大米、蔬菜和水果中敌百虫残留量测
定…………… (470)
- 十一、小麦、豆类、薯类、水果和蔬菜中
稻丰散残留量测定…………… (471)
- 十二、大米和水果中亚胺硫磷残留量测定
…………… (472)
- 十三、水果和蔬菜中多种有机磷农药残留
量测定…………… (472)
- 十四、农作物中多种有机磷农药残留量测
定…………… (477)

第十三章 其他农药残留量测定实例…………… (484)

- 一、大米中异丙威、呋喃丹和西维因残留
量测定…………… (484)
- 二、糙米和稻草中速灭威、异丙威、二甲威、灭杀
威、残杀威、丁苯威和西维因残留量测定 (488)

三、蔬菜中腈甲菊酯、二氯苯醚菊酯、腈二氯 苯醚菊酯和腈氯苯苯醚菊酯残留量测定	(491)
四、农作物中右旋顺溴腈苯醚菊酯残留量测 定	(494)
五、蘑菇罐头中烟碱残留量测定	(495)
六、水稻中叶枯净残留量测定	(497)
七、水稻中四氯苯酞残留量测定	(498)
八、土壤中五氯硝基苯残留量测定	(499)
九、蘑菇罐头中代森锌残留量测定	(499)
十、农作物中乙撑硫脲残留量测定	(502)
十一、水果和蔬菜中克菌丹残留量测定	(503)
十二、水果和蔬菜中抑菌灵残留量测定	(504)
十三、鱼肉中除草醚残留量测定	(505)
十四、农作物中2, 4-滴残留量测定	(507)
十五、农作物中多种均三氯苯类除草剂残 留量测定	(509)
十六、农作物中敌稗残留量测定	(514)
十七、粮食作物中杀草丹残留量测定	(515)
十八、粮食中氯化苦残留量测定	(516)
十九、粮食中溴甲烷、二硫化碳、四氯化 碳、氯化苦残留量测定	(517)
二十、核桃仁中环氧丙烷残留量测定	(518)
二十一、鱼肉中甲基汞残留量测定	(520)

附录 十七个国家和地区的农药残留限量

标准 (摘录)	(522)
(一) 澳大利亚	(523)

(二) 比利时.....	(527)
(三) 加拿大.....	(531)
(四) 欧洲经济共同体.....	(537)
(五) 法国.....	(539)
(六) 联邦德国.....	(540)
(七) 意大利.....	(543)
(八) 日本.....	(546)
(九) 肯尼亚.....	(550)
(十) 荷兰.....	(555)
(十一) 新西兰.....	(558)
(十二) 秘鲁.....	(561)
(十三) 新加坡.....	(564)
(十四) 瑞士.....	(565)
(十五) 美国.....	(569)
(十六) 苏联.....	(578)
(十七) 南斯拉夫.....	(579)

第一章 试样的采取和制备

试样的采取和制备是残留农药分析中最基础的工作。试样的分析结果是否有意义，就要看采取和制备的试样能否有代表性。供分析的试样，必须具有代表性，否则，再先进的仪器设备、再精确的测试手段、再准确的分析结果，都将毫无意义。因此，在试样的采取和制备工作中，应该严格地按照试样的采取和制备的各项要求，认真地完成这项工作。

第一节 试样的采取

试样的采取（即取样）就是从原料或产品的总体（通常是从一批货品）中抽取一部分样品，通过检验一个或数个样品，对整批货品的质量作出估计。可见，对任何货品的质量检查，首先离不开试样的采取这一环节。这一环节的突出特点是，不正确的取样，事后很难察觉和检查，有时甚至无法补救。

一、基本要求

试样的采取至少应满足两方面的要求。其一，试样的采取要求具有代表性；其二，取样量应该满足测定的精度要求。与一般品质检验的取样比较，农药残留量检验的取样更为复杂。主要是农药残留量在食品和农副产品中分布的均匀性差。这方面的影响因素甚多，如气候、土壤、河流、施药、采集时间、饲料等条件的不同，残留量的多少就不一样。即使喂同一种饲料的家畜，肥瘦不等，残留量也不相同。同

时，与残留农药的性质有关，如脂溶性的农药，在脂肪较多的部位有较多的积累。植物的根、茎、叶各部位的农药残留量分布也不一样。我们从多年来的普查分析中，发现残留农药的不均匀性，大致上具有以下规律性。有机氯农药（六六六、滴滴涕）在肉、禽、蛋类等动物性食品中的残留量，高于粮谷、水果、蔬菜类植物性食品。植物性食品中，凡含有芳香油的，均高于粮谷、水果、蔬菜类食品，且与动物性食品中的残留量不相上下。除麻雀外，一般是家禽高于野禽。猪肉高于牛、羊、马、兔肉；肉高于肝；肠高于心、肚；心、肚高于肝。在水产品中，淡水的高于海水的；淡水中池塘、稻田的高于湖水、河水的。鱼头、鱼鳞、鱼卵高于鱼肉。虾、螺、贝蟹等甲壳动物一般低于鱼。在蛋及其制品中，蛋制品高于鲜蛋；蛋黄高于全蛋；全蛋高于蛋白。蛋加工成蛋粉过程中，六六六和滴滴涕总量可相应减少，而鸭蛋制成皮蛋时，残留量基本上不下降。罐头产品中，肉制品高于其它食品。其中，水果、蔬菜罐头，一般比较低。在粮谷类中，糠高于米；糙米高于精米。在水果中，果皮高于果肉。按地区分，西北地区低于其他地区；山区一般低于平原；粮区一般低于棉区；社队生产的低于国营企业的。因此。农药残留量检验的取样是一个复杂的问题。除上述的要求外，还应该了解货品的来源，批次组成和运输贮存条件，并要调查可能存在的污染情况。然后，由采样人员按照规定的取样方法采取代表性样品。农药残留量的限制，主要是因为它对人体有害的缘故，所以，一般取样采取食用部分。不过，国际上也有主张按全样计的。

二、一般方法

根据不同条件和地点，一般取样可以分为：田间、野外取样；加工过程取样；口岸、码头取样等。

（一）田间、野外取样

为了便于取样，Lykken等将农作物分成十三类（见表1—1），并详述取样方法和取样量（见表1—2）。

表1—1 农作物的分类

农作物分类	蔬菜或水果
1. 水果类	苹果、柑桔、桃、梨
2. 坚果类	栗子、核桃
3. 小粒水果	葡萄、杨梅
4. 豆类	豆角、大豆
5. 饲料豆类	紫苜蓿、三叶草
6. 谷物	大米、麦类、玉米
7. 饲料谷物	高粱、玉米
8. 叶菜	菠菜等
9. 块状蔬菜	包菜、花椰菜
10. 蔓生作物	黄瓜、南瓜
11. 多年生作物	龙鬚菜
12. 茄科作物	茄子、蕃茄、圆辣椒
13. 根菜	萝卜、土豆、洋葱

① 残留农药的分析，田道弘也著，1971年。

在不同场合取同种样品时，每一大样必须取自同一地点。一般，大样采取量为实验室样量的数倍。考虑到各方面的情况，根据农作物和实验条件的不同，大样量必须达到3~250公斤。如果取样量太少，其代表性就差，测定的结果

也不可靠。由于残留农药分析过程中，可能出现各种问题，需要反复进行试验，所以必须准备若干组预备试样，其数量的多少依经济价值和分析次数而定。通常，应该准备三份试样。一份供检验用，一份供复查或确证用，一份备用。

(二) 加工过程取样

加工过程中的取样，主要在工厂车间内进行。

注：

M&Q: 充分混合，四等份，取相对的两部分，如此操作，直到获得必要的试样量。

NPT: 不发生腐败的温度，有问题时，冰冻保存。蔬菜于1—5° C保存。

K: 牛皮纸袋，用于干燥样品。

P: 塑料袋或箱，用于湿的或水分多的样品。

W&C: 用水洗干净，除去水分后，风干。

F: 冻结。在冻结状态中保存。

RT: 绿色产物以外，在室温保存。绿色产物与NPT相同。

1. 原材料取样

当原材料由某处运往工厂加工时，可在运送前后采取分样。取样量和次数视具体货品而定。通常，一个作业班最多不超过15个分样。

2. 大堆食品取样

如果食品是存放在巨大的容器中或包装箱内，可在整堆食品的不同的平面和位置，随机抽取n个分样。

3. 生产线上取样

家禽、家畜、家兔等在屠宰线上，按一定时间或数量抽取分样。罐头食品可在生产线上未封盖前抽取分样。抽取分样的数量视残留农药分布是否均匀而定。分布不均匀的样品，应该适当增加分样数。

（三）口岸、码头取样

口岸、码头的取样对象，主要是进出口的和运往其他地方的食品、农副土特产品。这类货品，一种是有完整包装的，如箱装或袋装，另一种是散装的（如粮食、饲料等）。有完整包装的货品，按堆的上中下和四周的位置，随机抽取样品。散装货品的取样在输送带上抓斗中进行，按一定时间抽取分样。

三、大批样品的缩分

当采取大批样品（一般约为12~250公斤）后，首先剔除不要的部分。人们食用的水果（如苹果、梨等）就要去掉蒂、皮、核等。个体很大的作物，如西瓜，可在对称轴或对称面上分割或切成小块。有些作物要将个体适当切薄，或在个体上随机切取小片。在缩分过程中，应该注意，不要使残留农药和水分损失。尤其是水溶性的和易挥发性的农药，不要因为缩分而使样品丧失代表性。缩分过程中如图1—1所示。

四、注意事项

（一）取样后，对每件样品都要作好详细记录，贴上标签，注明：品名、批号、取样日期、地点、堆位、取样人。

（二）如果发现货品有污染的迹象，应将污染的货品单独取样，装入另外的瓶子内，分别化验。可能被污染的货品的堆位及数量要详细记录。

（三）不能用橡胶制品的容器装盛样品，可以用聚乙烯食品袋包装并放在清洁的容器内装运，在容器盖的下面衬一张铝箔，以防止各种可能的污染。

（四）在取样及其以后的操作中，必须注意防止外来杂