

农药残留量实用检测方法手册

第 二 卷

全国农药残留试验研究协作组 编

化 学 工 业 出 版 社

应用化学与“三农”读物出版中心

• 北 京 •

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

农药残留量实用检测方法手册. 第二卷/全国农药
残留试验研究协作组编. —北京: 化学工业出版社,
2001. 5

ISBN 7-5025-3212-9

I. 农… II. 全… III. 农药残留-检测-技术手
册 IV. S481-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 17553 号

农药残留量实用检测方法手册

第 二 卷

全国农药残留试验研究协作组 编

责任编辑: 杨立新

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 田彦文

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
应用化学与“三农”读物出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 18 字数 485 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3500

ISBN 7-5025-3212-9/TQ·1363

定价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

中国是个近 13 亿人口的发展中国家，是以占世界 7% 的耕地养活着占世界 22% 人口的农业大国，而耕地面积不断减少，人口却仍以每年 1279 万的速度在增长，农业生产面临着巨大压力。为发展农业，满足人们日益增长的农副产品需求，除了靠国家政策外，主要靠科学技术提高产量、质量和效益，如改良和培育新品种、提高栽培管理水平、合理使用农药和化肥等，而农药是农业丰收、提高农产品产量和质量的重要保证，它为我国达到年人均 406kg 粮食（1999 年）立下了汗马功劳。中国幅员辽阔，地理环境和气候差异大，农作物品种繁多，病虫害危害严重。随着中国农业结构调整步伐加快，经济作物规模化种植面积迅速增加，打破了原来农作物的生物多样性生态环境，加大了农作物病虫害防治的难度，也给农药生产、管理、使用提出了更高的要求。农药在发展高产、优质、高效农业中的作用更为突出。

中国是个农药生产和使用的大国，每年生产 35~42 万 t（以 100% 计），制剂 80~100 万 t，每年使用 25~30 万 t，常用 150 多种。农药工业“十五”规划中，到 2005 年农药生产能力将达到 60 万 t，年产 40 万 t（以 100% 计），270 种，农药为农业发展提供了可靠的保证。但是，农药也是“双刃剑”，若管理不好，使用不当会给人类带来危害。近年来，由于农药管理监督力度不够，高毒农药生产和使用没有得到有效控制，滥用农药现象较严重，因而造成农作物药害，环境污染，农产品中农药残留量超标，农药中毒等事件时有发生，不仅经济损失惊人，还严重威胁着人们的健康和安全。遏止农药污染，早日吃上“放心食品”的呼声越来越大，以引起各级政府和有关部门以及全社会的普遍关注。“绿色食品”、“有机食品”、“无公害食品”、“放心菜”的出现反映了人们对安全食品的渴

望和需求。

防止农药污染是个系统工程，应采取综合治理的方针，如建立健全管理法规，尽早出台《农药管理法》，依法管理和监督；调整农药品种结构，加快高效、低毒、低残留农药品种的研究和开发；大力推广综合防治，尽量采用非化学防治；使用化学农药时，必须科学、合理用药，严格遵守《农药合理使用准则》国家标准中规定的各项技术指标；建立健全农产品中农药残留量监测制度和体系等等。

为加强管理，指导科学、合理、安全使用农药，防止农药残留污染，从1982年开始，农业部农药检定所组织全国50多个科研单位和高等院校完成了400多项农药残留试验研究工作，根据其试验研究结果制定了六批《农药合理使用准则》国家标准，共包括160种农药（杀虫剂和杀螨剂60种，杀菌剂和杀线虫剂38种，除草剂和植物生长调节剂62种）在19种作物上351项标准。同时，根据1982~1990年完成的农药残留量检测方法，于1995年编辑出版了《农药残留量检测方法手册》第一卷，对于指导科学、合理、安全使用农药，加强和促进农药残留监测，防止农药污染环境和农产品，保障人体健康，发挥了重要作用。

本卷是根据1990~1997年完成的农药残留量检测方法，从1997年开始搜集、整理，现编辑而成。共包括80种农药及其代谢物、降解物（杀虫剂和杀螨剂39种，杀菌剂和杀线虫剂18种，除草剂和植物生长调节剂23种）在20种农产品中，如稻米、玉米、小麦、叶菜、果菜、蘑菇、苹果、梨、葡萄、香蕉、柑橘、棉籽、油菜、大豆、花生、甘蔗、甜菜和茶叶、烟叶、饲料（农作物植株）以及土壤、田水等105套检测方法。这些方法是由32个单位参考国外先进技术和方法，结合自己实验室条件和优势，经反复实验、研究而建立的。因此，方法科学、先进、实用、可操作性强。根据读者需要，本卷还收录了《农药残留试验准则》、《绿色食品农药使用准则》、《食品中农药最高残留限量（MRL）》国家标准、《食品中农药残留量检测方法》国家标准等，可供农业、环境保护、食品卫生、商品检验、化工、法检等行业和有关高等院校从事农药

残留试验、研究和检测以及产品质量监督管理人员参考。

由于撰稿人员多，专业性强，工作量大，尽管编者在编写时力求方法规范，文字表达简练、通俗，但限于水平，错误和不妥之处难免，恳请读者指正。

编者

2001年3月于北京

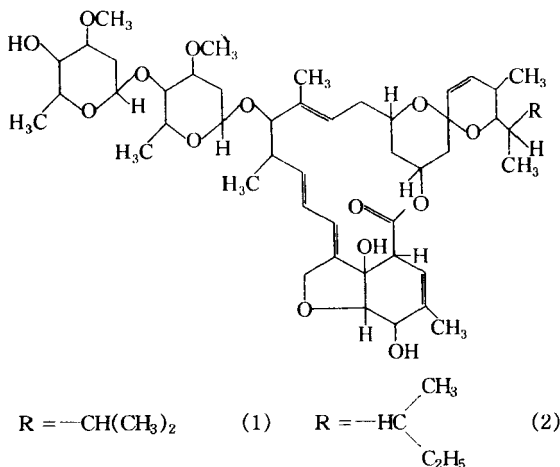
一、杀虫剂、杀螨剂

1. 阿维菌素 (abamectin)

浙江省农科院生态监测培训中心

通用名称：阿维菌素。商品名称：害极灭、Dynamec、爱力螨克、Agrimec 等。由 80% B_{1a} 和 < 20% B_{1b} 组成的混合物，分子式：(1) C₄₈H₇₂O₁₄ (B_{1a})，(2) C₄₇H₇₀O₁₄ (B_{1b})，相对分子质量：B_{1a} 872，B_{1b} 858。

化学结构式如下。



原药为白色至黄白色结晶粉，m. p. 55~57℃，蒸气压为 0.2μPa，无气味，水中溶解度为 7.8μg/L (21℃)，易溶于甲苯、丙酮、异丙醇、氯仿、乙醇、甲醇等有机溶剂。在常温条件下贮存稳定。在 25℃ 时在 pH5~9 的溶液中不水解。日光下光解迅速，半衰期约为 4h。

阿维菌素为高毒杀虫剂。原药对大鼠急性经口 LD_{50} 为 10mg/kg ，急性经皮为大鼠 $LD_{50} > 380\text{mg/kg}$ ， 2000mg/kg 。急性吸入 LC_{50} 为 5.76mg/L 。对鱼类和水生生物高毒，对蜜蜂高毒，对鸟类低毒。

害极灭 1.8% 乳油是瑞士诺华有限公司 (Novartis Ltd.) 产品，用于防治螨类和小菜蛾等害虫，已在我国柑橘、棉花、梨、叶菜上获得登记。

一、柑橘和土壤中残留量检测方法

浙江省农业科学院生态监测培训研究中心 李振 叶兴祥

样本用丙酮提取，液-液分配和酸性氧化铝柱层析净化，液相色谱法 (FD) 测定。

1. 主要仪器及设备

液相色谱仪 带荧光分光光度检测器 (Fluorescence Detector)

旋转蒸发器

振荡器

超声波清洗器

水浴锅

刻度试管 (经硅烷化处理)

玻璃层析柱 12cm (长) $\times 1.5\text{cm}$ (内径)

2. 主要试剂

石油醚 分析纯，重蒸馏 (b. p. $60\sim 90^\circ\text{C}$)

丙酮 分析纯

无水硫酸钠 分析纯

10% NaCl 水溶液 (自配)

甲醇 分析纯

乙酸乙酯 分析纯，重蒸馏

28%~30% 氨水溶液 分析纯

衍生制剂 A 在 10ml 刻度试管中加入 0.4ml 1-甲基咪唑，然后加入 3.6ml DMF (二甲基甲酰胺)，混匀后，将刻度试管放入冰水浴中冷却一会，然后慢慢地

往试管中加入 0.6ml 三氟乙酸酐，振荡摇匀（本试剂配制后均须马上使用）

衍生试剂 B 在 10ml 刻度试管中加入 3ml 甲醇，然后加入 0.2ml 28%~30% 的氨水溶液，混匀

酸性氧化铝 100~200 目，用前经 130℃ 烤 4~5h 后，在干燥器中保存，使用前加 6% H₂O 减活

阿维菌素标准样品 纯度为 0.896% B_{1a} 和 0.044% B_{1b}（保存于甘油中）

3. 检测步骤

3.1 提取 称取果皮、果肉各 20g 分别用组织捣碎机捣碎（20g 土壤样品，经粗筛），加入 2×50ml 丙酮振荡提取 30min，合并提取液。

3.2 液-液分配 提取液中加入 100ml 10% NaCl 水溶液。用 3×50ml 石油醚萃取，收集石油醚层经无水硫酸钠干燥，浓缩近干后，经超声波振荡，用丙酮溶解残渣并分数次转移至 10ml 刻度试管中，定容至 10ml，用移液管吸取 5ml 试液放入另外刻度试管，放于低温冰箱中保存（以备重复测定）。

3.3 柱层析净化 层析柱中上下两端各加 1cm 厚无水硫酸钠，中间加 5g 酸性氧化铝，用少量石油醚预淋后，将 5ml 试样用粗氮吹干后，用少量 9:1 (V/V) 的石油醚:丙酮溶液转移入柱上端，再用约 20ml 溶液预淋、弃去，而后用 30ml 石油醚/丙酮 (7:3, V/V) 淋洗，收集全部淋洗液并浓缩至近干，经超声波振荡，用丙酮分 3 次转移至 10ml 刻度试管中，在 70℃ 水浴中浓缩至干（吹氮）。

3.4 衍生化 刻度试管中加入 0.2ml 衍生试剂 A，超声波振荡处理 1min 后，置于 30℃ 水浴中反应 1h，取出，再往其中加入 0.1ml 衍生试剂 B，摇匀后，重新置于 30℃ 水浴上反应 0.5h，然后加入 2ml 甲醇，用超声波振荡处理约 1min 后取出，依次往其中加入 4ml 重蒸水和 4ml 乙酸乙酯，摇匀，静置分层，取上层清液进行液相色谱法测定。

3.5 液相色谱法测定

检测器 荧光检测器 (FD)，Ex (Wave Length) 为 365nm.

Em (Wave Length) 为 475nm

色谱柱 Dupont Zorbax ODS, 15cm (柱长) $\times$ 4.6mm (内径)

柱箱温度 40℃

流动相 甲醇/水 (90:10, V/V)

流速 1.0ml/min

保留时间 4min36s

4. 结果计算

外标 (峰高) - 标准曲线法定量。

5. 方法灵敏度、准确度和精确度

最小检测量 2.5×10^{-11} g。

最低检出浓度 0.001mg/kg。

回收率 橘皮、橘肉和土壤添加 0.005~0.1mg/kg 阿维菌素, 回收率分别为 78.70%~102.50%, 79.67%~99.42% 和 75.65%~92.98%。详见表 1-1。

表 1-1 柑橘和土壤中阿维菌素添加回收率及相对标准偏差实验结果

样本	添加浓度 / (mg/kg)	回收率/%			平均/%	相对标准 偏差/%
		I	II	III		
柑	0.005	91.57	99.42	95.30	95.45	3.36
橘	0.050	79.67	86.03	81.62	82.44	3.24
肉	0.100	86.61	88.07	83.58	86.09	2.17
柑	0.005	78.70	96.29	82.56	87.17	8.25
橘	0.050	81.91	102.50	93.71	92.72	9.11
皮	0.100	86.52	94.16	87.54	88.09	5.39
土	0.005	86.62	92.98	89.40	89.67	2.66
	0.050	80.95	75.65	79.76	78.79	2.88
壤	0.100	80.73	86.27	82.45	83.15	2.78

相对标准偏差 橘皮 5.39%~9.11%, 橘肉为 2.17%~3.36%, 土壤为 2.66%~2.88%。详见表 1-1。

柑橘和土壤中阿维菌素高效液相色谱图见图 1-1。

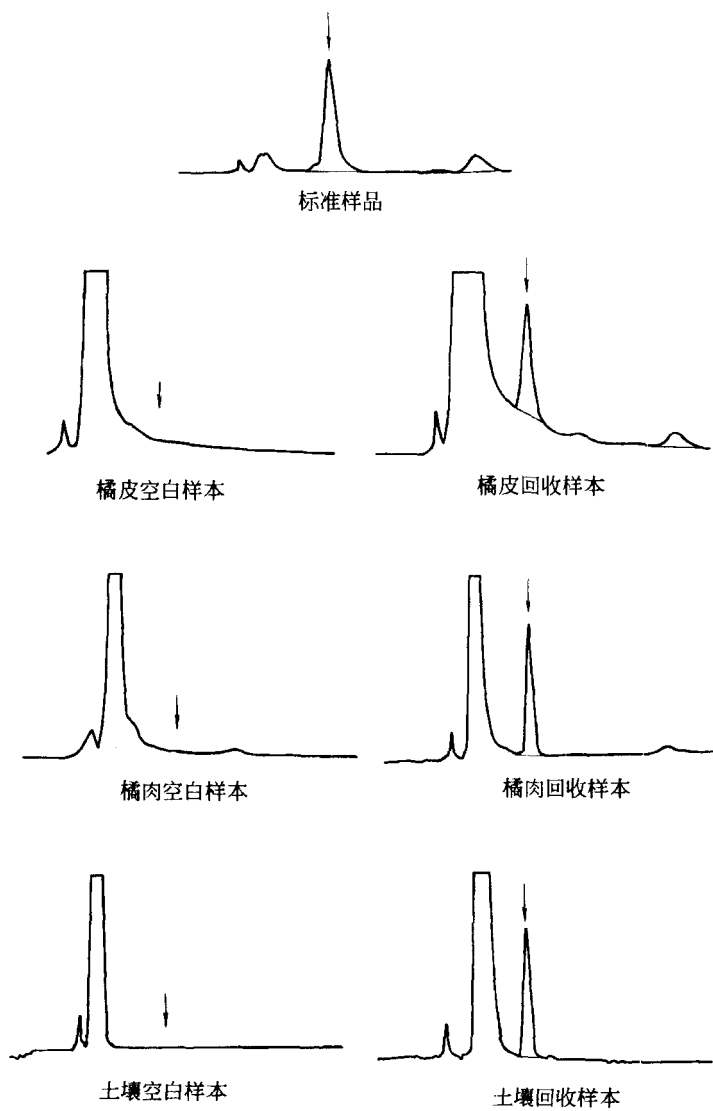


图 1-1 阿维菌素高效液相色谱图

二、叶菜、棉籽和土壤中残留量检测方法

黑龙江省农业环保监测站 高生 李利军

样本用丙酮/水提取，弗罗里硅土柱层析净化，经三氟乙酸酐衍生化后，液相色谱法（FD）测定。

1. 主要仪器及设备

液相色谱仪 带荧光分光光度检测器（FD）

往复式振荡机

旋转蒸发器

组织捣碎机

刻度试管（经硅烷化处理）

玻璃层析柱 20cm（长）×1.5cm（内径）

2. 主要试剂

丙酮 分析纯，重蒸馏

正己烷 分析纯，重蒸馏

乙腈 分析纯，重蒸馏

乙酸乙酯 分析纯，重蒸馏

氯仿 分析纯，重蒸馏

三氟乙酸酐

N，*N*-二甲基甲酰胺

1-甲基咪唑

阿维菌素标准样品

弗罗里硅土（Florisisl） 100～200 目，于 130℃ 烘干 4h，加

3% 蒸馏水减活

阿维菌素标准样品

3. 检测步骤

3.1 提取

3.1.1 叶菜、棉籽、棉叶 将样本绞碎，混匀，称取 10g，加 100ml 丙酮/水（1：1，V/V）于组织捣碎机上捣碎 2min，过滤到分液漏斗中，残渣用 100ml 丙酮/水（1：1，V/V）淋洗，收

集在同一分液漏斗中，以下步骤与土壤检测方法相同。

3.1.2 土壤 称取 20g 样本加 100ml 丙酮/水 (1:1, V/V)，浸泡过夜，于振荡器上振荡提取 1h，静止 20min，上清液滤到分液漏斗中，残渣再用 50ml 丙酮/水 (1:1, V/V) 提取一次，合并上清液，加 10g 氯化钠，再加 50ml 正己烷振荡提取 2min，分层后移出有机相，水相再用 50ml 正己烷萃取一次，合并有机相于分液漏斗中，加 50ml×2 乙腈提取正己烷相两次，合并乙腈相于分液漏斗中后加 200ml 水和 5g 氯化钠，再用 50ml×2 正己烷萃取两次，收集的正己烷经无水硫酸钠后，于 40℃ 水浴锅上用旋转蒸发器浓缩至干，用 5ml 正己烷分数次转移到 5ml 经硅烷化处理的试管内，待衍生化。

3.2 柱层析净化 将棉籽的萃取收集液浓缩近干后，转移到装有 8g 弗罗里硅土，2g 无水硫酸钠的层析柱中后，重复清洗烧瓶两次，用 5ml 氯仿淋洗柱子并弃去淋洗液，再用 50ml 氯仿/乙酸乙酯 (3:1, V/V) 淋洗，收集淋洗液，再于 40℃ 水浴锅上用旋转蒸发器浓缩至干，然后用 5ml 正己烷分数次转移到 5ml 经硅烷化处理的试管内，待衍生化。

3.3 衍生化

3.3.1 衍生化试剂的配制 用注射器吸取 0.4ml 1-甲基咪唑加到 3.6ml *N,N*-二甲基甲酰胺的试管中混合，随即置于冰水内冷却 1min，然后缓慢加入 0.6ml 三氟乙酸酐（该试剂在每次衍生化时，要重新配制）。

3.3.2 氨水/甲醇溶液的配制 准确吸取 28%~30% 的氨水 0.2ml 加入 3ml 甲醇内充分混合备用。

3.3.3 衍生化反应 将样品提取液置于 5ml 试管内，于 65℃ 油浴上蒸干，加 0.2ml 衍生化试剂，充分搅动，置 30℃ 水浴中反应 1h，并不时搅拌使之反应完全，然后加氨水/甲醇溶液 0.1ml，于 30℃ 水浴上反应 30min，反应结束后，冷却到室温，加 1ml 甲醇，2ml 蒸馏水，2ml 乙酸乙酯，充分摇动，待分层后，吸取乙酸乙酯层进液相色谱测定（阿维菌素标准溶液与每批试样同时衍生化）。

3.4 液相色谱法测定

检测器 荧光分光光度检测器 (FD), 激发波长为 365nm, 发射波长为 475nm

色谱柱 内装 SBC-ODS 柱, 15cm (长) × 4mm (内径)

柱箱温度 40℃

流动相 甲醇/水 (95:5, V/V)

流速 1.2ml/min

保留时间 9.9min

4. 结果计算

外标 (峰高) - 标准曲线法定量 计算公式见《农药残留量实用检测方法手册①》总论篇第二章定性定量方法 (1)。

5. 方法灵敏度、准确度和精确度

最小检出量 $1.0 \times 10^{-12} \text{g}$ 。

最低检出浓度 0.01mg/kg。

回收率 叶菜、棉籽、棉叶、土壤中分别添加阿维菌素 0.0015~0.0100mg/kg, 0.0010mg/kg, 0.0010~0.0100mg/kg, 和 0.0005~0.0050mg/kg, 回收率分别为 83.7%~97.3%, 79.0%, 79.5%~89.0% 和 88.3%~100.0%。详见表 1-2。

相对标准偏差 分别为 5.4%~8.7%, 9.7%, 9.2%~14.7% 和 5.6%~12.1%。详见表 1-2。

表 1-2 叶菜、棉籽、棉叶、土壤中阿维菌素回收率相对标准偏差测定结果

样 本	添加浓度 / (mg/kg)	平均回收率 / %	相对标准偏差 / %
叶菜	0.0050	83.7	5.6
	0.0025	96.0	8.5
	0.0005	97.3	12.1
棉叶	0.0100	88.2	9.2
	0.0050	79.5	11.5
	0.0010	89.0	14.7
棉籽	0.0010	79.0	9.7
	0.0100	100.0	5.4
土壤	0.0050	88.3	6.9
	0.0015	96.0	8.7

叶菜、棉籽和土壤中阿维菌素高效液相色谱图见图 1-2。

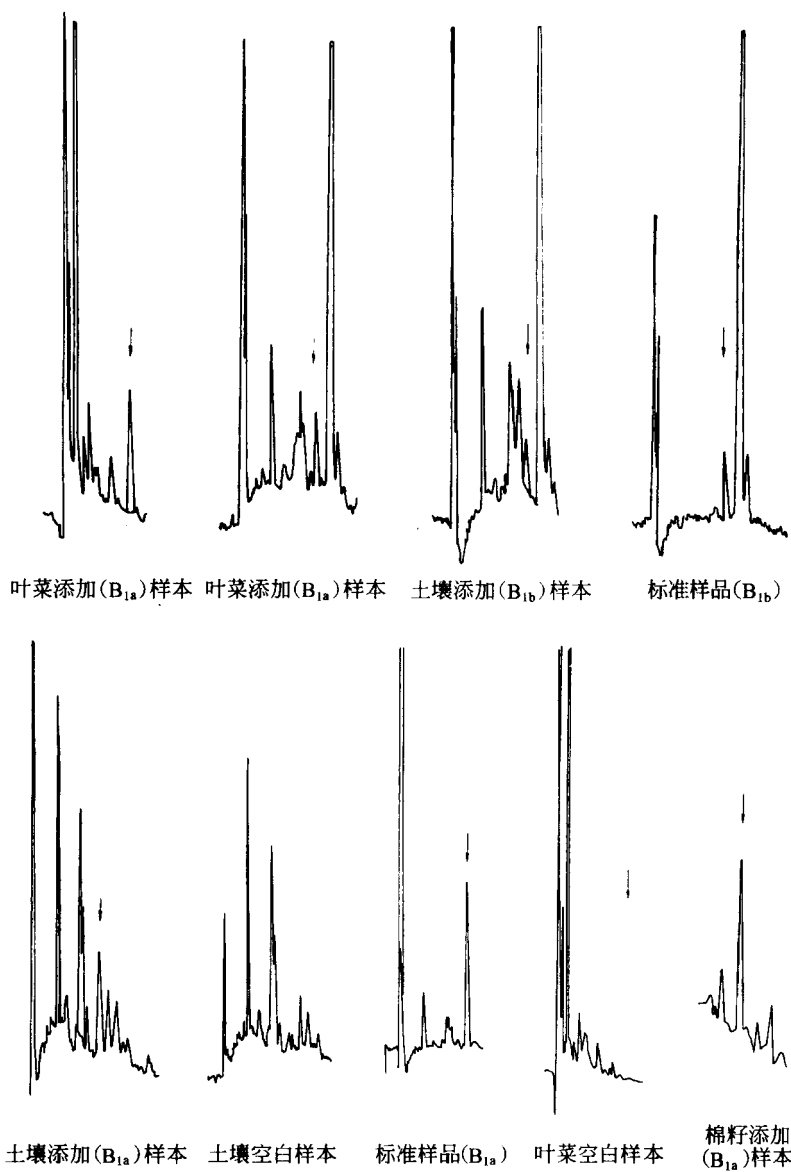


图 1-2 阿维菌素高效液相色谱图

三、梨和土壤中残留量检测方法（方法一）

中国农业大学应用化学研究所 梁渡湘 贾明宏 罗逢健

样本用丙酮提取，经液-液分配净化和衍生化反应后，用液相色谱法（FD）测定。

1. 主要仪器及设备

液相色谱仪 带可调式荧光检测器（FD）

振荡器

旋转蒸发器

匀浆器

2. 主要试剂

丙酮 分析纯

二氯甲烷 分析纯，重蒸馏

乙酸乙酯 分析纯，重蒸馏

衍生化试剂（A） 取0.4ml 1-甲基咪唑，加入含3.6ml N,N-二甲基甲酰胺的试管中，混匀，放入冰箱中冷却1min，然后缓缓加入0.6ml 三氟乙酸酐，摇匀，备用（每次使用前新配制）

衍生化试剂（B） 吸取0.2ml 28%~30%氨水，加入3ml 甲醇中，充分混匀后备用

阿维菌素标准样品 纯度

3. 检测步骤

3.1 提取

3.1.1 梨 称取50g样本，加100ml丙酮，匀浆提取3min，过滤，再用50ml丙酮洗涤残渣，合并提取液并蒸去大部分丙酮，然后转移至分液漏斗中，加100ml 10%硫酸钠水溶液，用50ml, 30ml, 20ml二氯甲烷萃取，收集二氯甲烷并浓缩至约1ml，再用氮气吹干，用4ml甲苯溶解残余物，定量取2ml加到经硅烷化处理的刻度试管中，在水浴（60℃）上用氮气吹干，待衍生化。

3.1.2 土壤 称取20g样本,加100ml丙酮/水(1:1, V/V),浸泡过夜,振荡提取30min,静置后过滤,再用50ml提取剂洗涤残渣,合并提取液并蒸去大部分丙酮,加2ml凝结剂A和2ml凝结剂B,静置5min,过滤,用40ml丙酮/水(25:75, V/V)洗涤残渣,合并滤液并转移至分液漏斗中,加150ml 10%氯化钠水溶液,用50ml,30ml,20ml二氯甲烷萃取,合并二氯甲烷萃取液,并浓缩至约1ml,再用氮气吹干,用3ml丙酮溶解残余物并转移至经硅烷化处理的刻度试管中,用氮气吹干,待衍生化。

3.2 衍生化反应 向待衍生化反应的刻度试管中加0.2ml衍生化试剂A,超声振荡1min,置于30℃水浴上反应1h,不时摇动,反应完后取出,再加衍生化试剂B,摇匀,再置于30℃水浴上反应30min,冷却至室温,然后加1ml甲醇和2ml蒸馏水,2ml乙酸乙酯,充分振摇,静置分层后,定量吸取乙酸乙酯测定。

3.3 液相色谱法测定

检测器 带荧光检测器(FD),激发波长390nm,发射波长475nm

色谱柱 ehromegabond MC₁₈, 1.5cm(长)×4.6mm(内径)

流动相 甲醇/水(95:5, V/V)(梨), 甲醇/水(90:10, V/V)(土壤)

保留时间 梨5min27s, 土壤15min52s

4. 结果计算

外标-标准曲线法定量。

5. 方法灵敏度、准确度和精确度

最小检出量 1×10^{-10} g。

最低检出浓度 0.001mg/kg。

回收率 梨和土壤中添加阿维菌素0.010~0.100mg/kg,回收率分别为83.7%~90.0%和80.5%~89.6%。详见表1-3(1)。

相对标准偏差 梨为5.1%~9.0%,土壤为0.6%~13.5%。详见表1-3(1)。

表 1-3 (1) 梨和土壤中阿维菌素添加回收率及相对标准偏差实验结果

样本	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%				相对标准偏差/%
		I	II	III	平均	
梨	0.010	84.7	93.5	91.7	90.0	5.1
	0.050	79.9	82.6	88.5	83.7	5.3
	0.100	84.8	79.2	94.6	86.2	9.0
土壤	0.010	80.0	103.1	85.6	89.6	13.5
	0.050	81.2	83.2	98.3	87.6	10.6
	0.100	80.4	80.1	81.1	80.5	0.6

方法一，梨和土壤中阿维菌素高效液相色谱图见图 1-3 (1)。

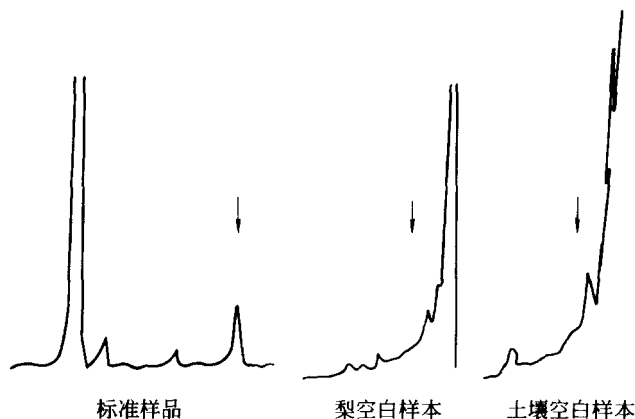


图 1-3 (1) 阿维菌素高效液相色谱图

梨和土壤中残留量检测方法 (方法二)

安徽省化工研究院 王美瑜 李占山 易秀成

样本用丙酮水提取，经衍生化反应后，液相色谱法 (FD) 测定。

1. 主要仪器及设备

液相色谱仪 带荧光分光光度检测器 (FD)

组织捣碎机

往复式振荡器

5 毫升具刻度的指形试管 (经硅烷化试剂处理)

旋转蒸发器