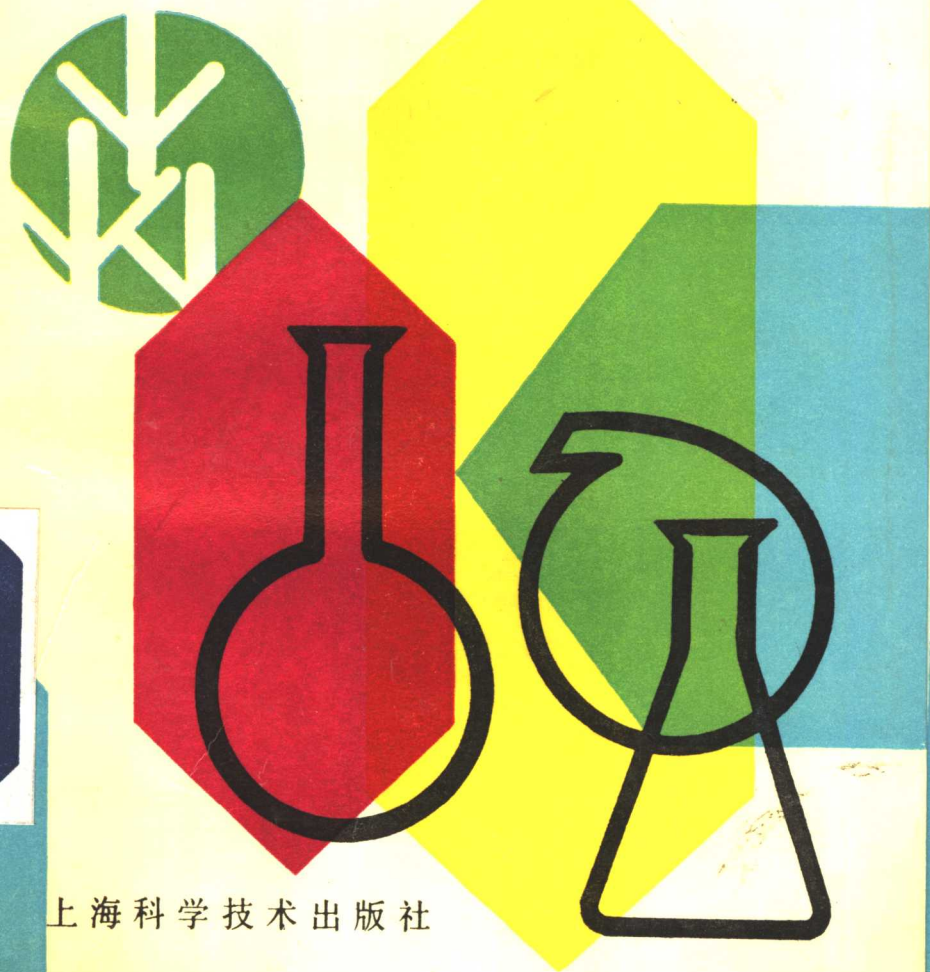


农药残留量分析方法

默涛 陈鹤鑫 陆贻通 等编著



上海科学技术出版社

农药残留量分析方法

默 涛 陈鹤鑫 陆贻通 等编著

上海科学技术出版社

农药残留量分析方法

陆贻通 等编著

每**科学出版社**出版

(上海瑞金二路450号)

上海发行所发行 **浙江农业大学印刷厂**印刷

开本787×1092 1/32 印11.5 字数252,000

1992年4月第1版 1992年4月第1次印刷

印数 1—3 600

ISBN7-5323-2754-X/S·302

定价：6.30元

编 写 人 员

默 涛 陈鹤鑫 陆贻通

徐 进 黄 欣 陈树欣

张少军 韩 农

前 言

随着农药工业的迅速发展,农药品种发生了很大的变化。我国自1983年停止生产和使用六六六、滴滴涕以来,农业上广泛使用有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类农药,这些农药对环境的影响,在作物和食品中的残留,越来越引起全社会的关注。农药在环境中的迁移、转化及其在生物体的残留、代谢,已成为农业、环保、卫生、商检部门科研和监测的重要任务。要完成这些工作,就必须确立高灵敏度的残留农药分析法。

近年来,随着我国农药残留研究的不断深入,农药残留检测方法日趋完善,并向简单、快速、低成本、易推广的方向努力,其中农药残留速测技术,农产品中有机氮和有机磷农药多残留检测技术均达到了国际先进水平。但是,有关上述方法的资料大都分散在国内外书刊、杂志和讲义中,迫切需要一本全面介绍残留分析的工具书。为此,我们在总结多年来从事农药残留分析工作经验的基础上,吸收国内外较先进的分析方法,编著了这本《农药残留量分析方法》,期望对广大科技人员和农药残留分析检测工作者有所裨益。

全书以我国目前广泛使用的农药为检测重点,按农药分类,分别介绍各类农药在主要适用作物上的残留量分析方法,每一方法包括适用范围、方法原理、仪器与试剂、分析步骤、结果计算和方法评估。在编著内容上力求详细、完整和实用。

鉴于编著者水平有限,本书尚有不足之处,恳请读者批评指正。

编 著 者

1991年10月

目 录

第一章 试样的采集与预处理

第一节 试样的采集	(1)
一、土壤	(1)
二、作物	(2)
第二节 试样的预处理	(3)
一、提取	(3)
二、净化	(6)
参考文献	(8)

第二章 杀虫剂残留量分析

第一节 有机磷类	(9)
一、甲胺磷	(9)
二、甲基对硫磷	(14)
三、敌百虫	(16)
四、二嗪磷	(18)
五、对硫磷	(20)
六、杀螟硫磷	(23)
七、甲基嘧啶磷	(26)
八、噻硫磷	(30)
九、久效磷	(33)
十、辛硫磷	(35)
十一、稻丰散	(38)
十二、倍硫磷	(43)
十三、甲基异柳磷	(46)
十四、水胺硫磷	(56)

十五、马拉硫磷	(59)
十六、地虫硫磷	(62)
十七、多残留分析(I)	(64)
十八、多残留分析(II)	(67)
第二节 氨基甲酸酯类	(73)
一、呋喃丹	(73)
二、速灭威	(78)
三、涕灭威	(84)
四、灭多威	(89)
五、多残留分析(I)	(92)
六、多残留分析(II)	(95)
第三节 拟除虫菊酯类	(98)
一、氰戊菊酯	(98)
二、顺式氰戊菊酯	(112)
三、氯菊酯	(114)
四、氯氰菊酯	(121)
五、溴氰菊酯	(125)
六、甲氰菊酯	(133)
七、戊菊酯	(136)
八、多残留分析(I)	(138)
九、多残留分析(II)	(140)
第四节 有机氯类	(143)
六六六、滴滴涕	(143)
第五节 其它杀虫剂	(153)
一、定虫隆	(153)
二、优乐得	(157)
三、杀虫环	(159)
四、杀虫脒	(162)
参考文献	(176)

第三章 杀菌剂残留量分析

第一节 有机杂环类	(178)
一、三环唑	(178)
二、丙环唑	(181)
三、异菌脲	(183)
四、粉锈宁	(188)
五、稻瘟灵	(195)
六、恶霉灵	(198)
七、多菌灵	(201)
第二节 取代苯类	(203)
一、百菌清	(203)
二、热必斯	(212)
三、杀毒矾	(214)
四、氟纹胺	(218)
第三节 有机硫类	(220)
代森锌、代森锰锌、福美双	(220)
参考文献	(224)

第四章 除草剂残留量分析

第一节 苯氧羧酸类	(226)
一、禾草灵	(226)
二、吡氟禾草灵	(229)
第二节 二苯醚类	(235)
一、除草醚	(235)
二、氟磺胺草醚	(238)
三、三氟羧草醚	(242)
第三节 苯胺类及取代脲类	(249)
一、氟乐灵	(249)
二、绿麦隆	(253)

第四节 酰胺类	(256)
一、丁草胺	(256)
二、甲草胺	(260)
三、胺草磷	(265)
第五节 氨基甲酸酯类	(269)
一、禾草特	(269)
二、野麦畏	(273)
三、禾草丹	(275)
第六节 三氮苯类	(281)
一、氰草津	(281)
二、噁草酮	(285)
第七节 有机杂环类	(289)
一、灭草松	(289)
二、喹禾灵	(293)
三、恶草酮	(297)
四、百草枯	(301)
第八节 其它除草剂	(304)
一、溴苯腈	(304)
二、稀禾定	(308)
三、草甘膦	(311)
参考文献	(315)

第五章 杀螨剂、杀线虫剂 及植物生长调节剂残留量分析

第一节 杀螨剂	(317)
一、三氯杀螨醇	(317)
二、双甲脒	(323)
三、单甲脒	(326)
四、克螨特	(329)

五、溴蜻酯	(333)
六、苯丁锡	(336)
第二节 杀线虫剂	(338)
丙线磷	(338)
第三节 植物生长调节剂	(341)
一、多效唑	(341)
二、除虫脲	(345)
三、灭幼脲	(347)
四、复硝酚钠	(352)
参考文献	(356)
英文通用名称索引	(357)

第一章 试样的采集与预处理

农药残留测定数据可靠与否,取决于试样的采集与制备是否具有代表性,而分析结果的准确度又与样品的预处理有关。本章着重介绍土壤和作物试样的采集与制备。

第一节 试样的采集

一、土壤

1. 耕层土壤 农药残留量测定一般采集耕层土壤。为确保供试土样能代表大田土壤,应多点采集,均匀混合。采样点的选择、布设,视采样区面积、地形、地势、灌溉条件及施药状况而定。常用采样法有,对角线法、梅花形法、棋盘式法、蛇形法、交叉间隔式法等。

2. 根际土壤 根际土壤是指近农作物根系周围的土壤。根际土壤中农药残留与作物体内残留的关系更为密切。采样方法随不同作物、不同根系而异。通常以植株的髓部为中心,茎围为半径确定采样范围,而采样深度以植株根系纵向延伸端为限。采集须根作物(以水稻为例)时,用土铲沿水稻丛四周铲成一直径为15~20cm的圆形土块,然后将土块连稻株起出,剥下根际土壤,视需要可分别采集或多点混合为一土壤样品。采集直根系作物时,可沿植株四周铲成一倒圆锥形土块,取出后,处理同上。

3. 剖面土壤 为观察农药在土壤中的垂直分布、渗漏及

地下水受污染状况,常采集剖面土壤。在确定有代表性的采样点后,挖掘宽1m、长1.5m、深1~1.5m的土坑,然后由下至上逐层采样,一般每层取土壤1~2kg。

4. 风干土样的选取和贮存 剔去土样中动、植物残体、石砂等,充分混匀后,以四分法缩分,最后留取1~2kg,装入容器,附上标签,风干。风干的方法是,在阴凉通风处将土样全部摊开在聚乙烯塑料薄膜上,或干净的瓷盘(木盘)中,待半干时压碎土块,剔除杂物,再铺成薄层。经常翻动土样,直至风干。风干土碾细后过40~60目筛,充分混匀后取1~2kg装入广口瓶或塑料袋中备用。

二、作物

1. 禾本科类 包括稻、麦、玉米、高粱及杂谷类等粮食作物。整个试验区内采集10~24个点,取5~10kg混匀,四分法取1~2kg,风干、脱壳、粉碎过40~60目筛。可分别测定谷壳、糠、糙米、麸皮和面粉中的农药残留量。

2. 果树 至少采集试验区内10棵果树的果实,每棵树纵向四分,从上、下、内侧、外侧均匀采摘大小相近的1~5kg果实,混匀,四分法缩分,从中取3份试样,每份1~5kg,装入样袋,记录采样区、采摘日期,尽快检测或低温冷藏。分析时,可分果皮、果肉同步测定农药残留量。

3. 蔬菜 从试验区多点(大于12样点)采集5~10kg,混匀,四分法缩分,取3份试样,每份1~2kg,分析食用部位。烟草、茶叶的采集与分析可参照此法。

4. 秸秆 在试验区内多点(大于24个样点)采样,每点离地10cm处割取秸秆丛约500g,切成1~2cm长后,四分法缩分,从中取3份试样,每份1~2kg。

第二节 试样的预处理

农药残留分析样品预处理包括提取与净化二步骤。随着农药品种的不断更新,分析测试手段的提高,提取方法及净化技术日趋多样化。

一、提 取

1. 提取剂 为尽可能提取样品中的残留农药,提取剂是关键。提取剂的选择与农药特性、提取方法等因素有关,通常应综合考虑以下因素:

(1)极性: 农药的提取效率符合相似相溶原理,因此,一般极性农药选用极性溶剂,非极性或弱极性农药选用非极性或弱极性溶剂。为提高提取效率,去除杂质干扰,也可使用二种或二种以上的混合溶剂。常用的溶剂有正己烷、石油醚、苯、丙酮、乙酸乙酯、氯仿、二氯甲烷、乙醇、甲醇、二甲基甲酰胺、乙腈等。混合溶剂有,正己烷-二甲基甲酰胺、石油醚-丙酮、苯-丙酮、二氯甲烷-甲醇等。常用溶剂的介电常数与极性见表1-1。各种农药的极性及溶解性将在分析方法中分述。

(2)纯度: 农药残留量测定属痕量分析,因此对溶剂纯度要求较高,应尽量选用农药残留级或环境保护分析专用试剂。若无优级试剂,可用A.R级试剂进行提纯处理,经检验合格后方可使用。检验方法是,取分析用溶剂约300~500ml,浓缩并定容至方法允许的最小定容体积,用最大进样量注入气相色谱仪,以不出现杂质峰或根据仪器性能产生 ≤ 2 倍噪音或1~3mm杂质峰为合格,一般杂质在 10^{-12} g/ μ l以下。常用溶剂的处理方法有:

表1-1 常用溶剂的介电常数与极性

溶 剂	介电常数 (20°C)	溶 剂	介电常数 (25°C)
正 己 烷	1.890 非极性	乙酸乙酯	6.020
正 庚 烷	1.924	丙 酮	20.70
环 己 烷	2.023	乙 醇	24.30
四氯化碳	2.238	甲 醇	33.62
甲 苯		乙 腈	
苯	2.284	水	
乙 醚	4.340		
氯 仿	4.806		
吡 啶	12.30		

↓
极性

石油醚:取1 L石油醚(60~90℃沸程),加3~5g氢氧化钠(A. R)于水浴上回流1h,再经全玻璃系统蒸馏装置蒸馏,收集60~75℃馏分。

丙酮:加少量高锰酸钾回流至紫色不褪为止,再重蒸,收集55~57℃馏分。

乙酸乙酯:取1 L乙酸乙酯,加入50ml 乙酸酐和5 滴浓硫酸,加热回流2h,经碳酸钾干燥,过滤,再重蒸,收集76~77℃馏分。

苯:取500ml苯于1000ml 分液漏斗中,加入50ml 浓硫酸(苯与硫酸之比为10:1),振摇数分钟后,静置分层,弃去硫酸层,按上述步骤重复操作,直至分出的硫酸层不显黄色,最后用水洗至中性,经无水氯化钙干燥后蒸馏,收集 80~81℃ 馏分。

二氯甲烷:取500ml 二氯甲烷,加入20ml 浓硫酸,振摇数分钟,静置分层后,弃去酸层,重复上述操作,直至硫酸层不显黄色,用100ml 2%硫酸钠溶液洗2次,再经无水硫酸钠干燥,蒸馏,收集39~41℃馏分。

甲醇:全玻璃装置重蒸,收集 $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 馏分。

(3)其它:提取溶剂的沸点一般要求在 $45 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间,沸点过低,易挥发,不易操作;沸点过高,则不易浓缩,并会引起不稳定农药的分解。此外,应考虑溶剂对测定方法有无影响,如用电子俘获检测器(ECD)检测,则不能用电负性强的溶剂,如氯仿、丙酮、酯类、醇类,以防污染检测器。还应根据不同样品选用提取剂。对含水量较高的植物样品,应采用极性溶剂,如丙酮、乙醇等,但如果这时提取的是非极性农药,可在加极性溶剂的同时,加入适量非极性溶剂。如果试样中含水量不高,可先加入无水硫酸钠,释出水溶性较强的农药,以便提取。对干燥或低含水量的植物样品,为确保提取剂渗入植物体内,可先加入少量水浸润。土壤中农药往往与腐殖质形成络合物,提取效率较低,因此选择溶剂时应考虑络合物特性。

2. 提取方法

(1)浸渍-振荡法:将样品切碎或制成匀浆,加入适量溶剂,浸渍平衡 $12 \sim 24\text{h}$ 后,在振荡器中连续振荡1至数小时,经过滤或离心后,用提取溶剂洗涤残渣数次,合并提取液。果树、蔬菜等鲜样及土壤的提取常用上述方法。此法操作简便,但对一些与样品牢固结合的农药,提取不完全。

(2)组织捣碎法:将样品与提取溶剂一起置于捣碎机中,高速破碎($8000 \sim 12000\text{转/分}$) $2 \sim 5\text{min}$ 后,过滤或离心提取液。有时还在捣碎时,加入适量无水硫酸钠或一定量无机盐(如硫酸锌)、凝结剂,以提高提取效率。此法适用于新鲜水果、蔬菜、秸秆等样品,提取效率高,但提取液中杂质较多,当样品中残留农药含量较高或检测方法较灵敏时,可取用部分提取液作净化处理。

(3)索氏抽提法:这是一种提取效率高、操作简便的经典

提取方法,适用于谷物及制成品、干果、脱水蔬菜、茶叶、烟叶、土壤等样品。抽提时,将粉碎或磨细过筛的样品置于滤纸筒中,再放入索氏提取器内,滤纸筒的高度不应超过提取器的蒸汽入口,也不应低于回流管的弯曲处,将溶剂全部浸渍样品,连续抽提数小时,在一定温度的水浴上回流,速度控制在6~12次/h。

(4)消解法:用消化试剂将样品组织破坏分解,然后用适量的有机溶剂提取其中的残留农药的消解物。本法有局限性,一般仅用于动物组织样品。

(5)超声波提取法:这是目前广泛采用的提取方法。实践表明,该法提取效率比振荡法高,与索氏抽提法相当。一般提取在几十秒至数分钟内即可完成,且操作简便,是一种快速高效的农药残留提取方法。

二、净 化

净化又称纯化,是农药残留预处理过程中一项复杂而又重要的步骤。净化实际上是分离技术的应用,尽管分离技术不断发展与更新,但基本方法不外以下几种。

1.液-液分配净化法 利用农药和共提物在互不相溶的溶剂中的分配系数不同,达到分离目的。常用的液-液分配技术有两种。

(1)极性溶剂和非极性溶剂组成溶剂对进行分配。常用的溶剂对有丙酮-正己烷、乙腈-石油醚、二甲基甲酰胺(DMF)-正己烷等。

(2)调节水溶液pH值改变农药的溶解度。酸性或碱性农药先进行酸解或碱解,然后调节pH值,通过多次有机相-水相的反复分配而达到净化的目的。如杀虫脒、单甲脒、呋喃丹等

农药都采用此法净化。

2. 柱层析分离净化法 利用混合物中各组分在不相溶的两相中溶解、吸附、解吸或亲和作用性能的差异,当一相流过另一相时,各组分在两相中反复多次受到上述各种力的作用而达到分离。农药残留分析中应用最多的是吸附柱层析,吸附柱常有下列几种。

(1)弗罗里硅土柱:弗罗里硅土是一种合成硅酸镁,呈多孔状,表面积约 $150\sim 250\text{m}^2/\text{g}$,1g弗罗里硅土能吸附分子量为200的化合物100mg,对脂肪有强吸附力。市售弗罗里硅土须在 650°C 温度下加热 $1\sim 3\text{h}$ 活化处理,再贮于干燥器中。使用前于 130°C 烘箱中加热过夜,然后根据需要加入 $2\sim 10\%$ 蒸馏水脱活。净化时常采用长25cm,内径1.5cm的玻璃柱,内填充约 $8\sim 10\text{g}$ 弗罗里硅土,上盖 $1\sim 2\text{cm}$ 厚无水硫酸钠。用100ml 6%乙醚/石油醚淋洗样品提取液,可淋洗出六六六、DDT各异构体及三氯杀螨醇等;用15%乙醚/石油醚淋洗,可淋出马拉松、对硫磷、甲基对硫磷等。此外,还有二氯甲烷-正己烷(1:4)、三氯甲烷-乙腈-正己烷(50:0.35:49.65)、二氯甲烷-乙腈-正己烷(50:1.5:48.5)等淋洗体系。

(2)氧化铝柱:层析用氧化铝有酸性、中性和碱性三种。农药残留量分析中常用的是中性氧化铝。市售氧化铝先于 550°C 灼烧4h,使用前于 130°C 烘5h,然后加 $5\sim 10\%$ 蒸馏水脱活,储存于干燥器内备用。氧化铝柱能有效地吸附脂肪、蜡质,对有机磷农药样品的净化效果较好。主要淋洗剂为10%乙醚-正己烷或2%丙酮-正己烷等。

(3)活性炭柱:活性炭是一种非极性吸附剂,对非极性大分子吸附力强,对色素有较大的吸附容量并能吸住少量脂肪和蜡质,因此,主要用于非脂肪类样品中分离有机氮和有机磷