



云南省普通高等学校“十二五”规划教材

农药残留与 农产品安全

NONGYAO CANLIU YU
NONGCHANPIN ANQUAN

光映霞 魏忠华 主编

云南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

农药残留与农产品安全 / 光映霞, 魏忠华主编. --
昆明: 云南大学出版社, 2014
ISBN 978-7-5482-2015-2

I. ①农… II. ①光… ②魏… III. ①农药残留 - 高等学校 - 教材②农产品 - 食品安全 - 高等学校 - 教材
IV. ①S481②TS201.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第112064号

策划编辑: 张丽华 / 责任编辑: 张丽华
责任校对: 何传玉 / 封面设计: 刘文娟

农药残留与 农产品安全

光映霞 魏忠华 主编

出版发行: 云南大学出版社

印 装: 云南大学出版社印刷厂

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 20.5

字 数: 486千

版 次: 2014年9月第1版

印 次: 2014年9月第1次印刷

书 号: ISBN 978-7-5482-2015-2

定 价: 38.00元

社 址: 云南省昆明市翠湖北路2号云南大学英华园内

邮 编: 650091

电 话: (0871) 65031071 65033244

网 址: <http://www.ynup.com>

E-mail: market@ynup.com

前 言

“国以民为本，民以食为天，食以安为先”，农产品质量与安全已经成为世界和我国普遍关注的热点问题，也是现阶段我国实施农业和农村经济结构战略性调整、提高农产品国际竞争力必须着力解决的问题。农产品安全是我国现代农业发展的战略方向，已经成为促进农业可持续发展的主要内容。农药残留分析检测，农产品技术标准化、规范化和农产品质量安全评价是农产品安全生产的重要技术措施和保证。

本教材涵盖了农药残留分析和农产品安全生产两部分内容，具体包括农产品的农药残留、农药残留分析方法、残留分析数据处理、实验室分析质量保证、农药残留有关管理法规、风险评估和最大残留（限）量，以及我国制定的农药残留检测方法、国家标准等内容，有机地结合了农产品安全的标准体系，生产技术规程、实施使用技术和实施案例。从标准的角度阐述了无公害农产品、绿色食品和有机产品标准的差异性和特殊性；从种植技术角度，特别是投入品、生产环节和关键技术的控制，全面阐述了农产品安全生产的技术体系；从标准体系、认证体系、检验检测体系、追溯体系等系统说明了农产品质量安全管理体系。

全书共分九章。各章的编写人员为：第一、第二章魏忠华；第三、第四章左维刚；第五、第六章刘佳妮；第七、第八、第九章光映霞。全书由光映霞、魏忠华修改定稿，由云南省烟草农业科学研究院秦西云研究员，昆明学院农学院黄鹤平、何蓉教授审稿。本教材可供高等院校有关专业本科学生或高职高专学生使用，也可供农业、卫生、食品、环境、化工、贸易等行业从事农药残留分析和农产品安全生产的技术和管理人员参阅。

近年来，农药残留分析发展很快，新的技术不断出现。随着国际对质量污染物的监控越来越严格，对残留的分析的方法协同和确认研究，以及方法的不确定度等可靠性分析都显示了十分重要的作用。本教材尽可能反映本领域当前的进展，在行业内具有一定的领先性，但由于资料收集和撰写水平有限，也难免有遗漏。书中错漏之处，欢迎批评指正，以使本教材能够修改并加以完善。

编 者

2014年8月

目 录

第一章 农药及农药残留	(1)
第一节 农药销售和使用概况	(1)
第二节 农药残留和残留毒性	(3)
第三节 农药残留分析	(5)
第二章 农产品安全生产的内涵	(10)
第一节 概 述	(10)
第二节 农产品安全生产的基本概念	(16)
第三节 农产品安全生产的层次划分	(17)
第四节 农产品安全生产的基本原则与要求	(21)
第五节 农产品安全生产的生态学基础	(24)
第三章 农产品安全生产的技术规程	(30)
第一节 农产品安全生产环境控制	(30)
第二节 无公害农产品安全生产关键技术	(44)
第三节 绿色食品安全生产关键技术	(54)
第四节 有机产品安全生产关键技术	(68)
第四章 安全农产品产品标准	(85)
第一节 无公害农产品标准	(85)
第二节 绿色食品标准	(90)
第三节 有机产品标准	(96)
第五章 农药残留检测与分析方法	(107)
第一节 样品的采集	(107)
第二节 样品的前处理	(115)
第三节 农药残留测定技术介绍	(127)
第四节 农药残留分析质量控制	(144)

第六章 土壤农药残留与农产品安全	(151)
第一节 农药在土壤中的行为及对农产品的效应	(151)
第二节 农药在土壤环境中的迁移分配	(157)
第三节 农药残留对土壤微生物结构的影响	(173)
第四节 土壤结合态残留农药的生物效应	(187)
第七章 农产品质量安全管理体系	(196)
第一节 农产品质量安全管理体系	(196)
第二节 农产品质量安全标准体系	(202)
第三节 农产品质量安全认证体系	(207)
第四节 农产品质量安全检验检测体系	(243)
第五节 农产品质量安全追溯体系	(251)
第八章 农产品生产安全评价体系	(261)
第一节 农产品质量安全风险分析与评估	(261)
第二节 农产品生产安全评价	(270)
第九章 农产品质量安全法制建设	(285)
第一节 农产品质量安全标准方面的法律法规	(285)
第二节 农产品产地环境管理方面的法律法规	(286)
第三节 农产品生产管理方面的法律法规	(288)
第四节 农产品销售管理方面的法律法规	(290)
第五节 农产品质量安全监督管理方面的法律法规	(292)
参考文献	(295)
附 录	(298)
附录 1 中华人民共和国农产品质量安全法	(298)
附录 2 农业转基因生物安全管理条例	(303)
附录 3 中华人民共和国农药管理条例	(309)
附录 4 中华人民共和国认证认可条例	(315)

第一章 农药及农药残留

本章要点：

了解目前农药销售和使用情况，包括世界农药市场的特点以及我国农药使用存在的主要问题；掌握农药残留和残留毒性的含义、农药残留的来源、农药残留分析的目的和特点；熟悉农药残留分析的方法和程序、农药残留分析方法的选择、农药残留分析的发展和任务。

第一节 农药销售和使用概况

20 世纪 50 年代以来，化学合成农药在全世界的广泛应用，每年为人类在同作物病虫害等有害生物的斗争中挽回粮食和其他农产品损失达 30% ~ 35%，缓解了人类因人口迅速增长产生的粮食供应数量不足的压力；化学农药在农作物及其产品的生产、运输和贮存等过程中的应用，使人们得以实现农产品的多样性和提高农产品的品质，从而改善了人们生活的质量；而且通过应用化学农药控制人类传染疾病的媒介昆虫而挽救了上千万人的生命。毋庸置疑，化学农药的应用对人类社会的进步和生产力的发展起到了巨大的促进和推动作用。

一、世界农药市场的特点

(1) 目前欧洲是最大农药市场，亚洲上升为第二位。

(2) 杀菌剂市场迅速发展，促使三大类农药市场格局发生变化。新颖结构杀菌剂迅速发展（如甲氧基丙烯酸酯类）。

(3) 大型农药品种越来越占重要地位，20 世纪 90 年代后的品种成为中坚力量。销售上亿美元大型品种占总销售额的 80.53%。在 117 个上亿品种中，20 世纪 90 年代后的有 53 个，接近半数，达 45.5%。

(4) 新颖农药发展迅速，传统农药日趋下降。有机磷杀虫剂已从几十年来的第一位，跌落到第二位；有机氯、氨基甲酸酯呈负增长。一些新品种，包括近年刚上市的品种崭露头角。2002 年和 2001 年上市的甲基二磺隆在不到 10 年即排除草剂市场第 10 位，2002 年上市的噻虫胺杀虫剂市场第 5 位，2002 年上市的吡唑醚菌酯杀菌剂市场第 2 位。

(5) 新的结构或作用机理的品种不断诞生。杀菌剂中甲氧基丙烯酸酯类；杀虫剂新烟碱类、鱼尼汀受体作用剂类。

(6) 转基因作物将越来越影响农药市场。草甘膦、草铵膦、2,4-D、麦草畏等推动了价廉及灭生性除草剂市场。转基因棉花（抗虫棉）的种植，影响了杀虫剂市场。

(7) 生物农药及由此开发的仿生农药越来越受人们青睐。由于环境压力生物农药备受关注，尽管目前所占比例不大，约占 3.5% 左右，但发展前景可观。未来更注重仿生

农药的开发。

(8) 农药不再是农业的专用品, 其已广泛用于其他领域, 成为人类其他生产和生活乃至战备救灾中的重要物资。农药的非农业用途十分广泛, 用于各种材料制品, 灭鼠、灭蚁、公共与家庭卫生, 园艺、苗圃、草坪、林业、养殖业 (鱼、畜、禽、宠物), 道路、机场、球场、工业制品及场所, 通讯、仪器仪表、计算机, 医药品及医疗, 文物、工艺品、水处理, 建筑及建材等。

表 1-1 2002 年以来全球作物和非作物用农药市场销售情况

单位: 亿美元

年 份	作物保护市场	非作物保护市场
2002	251.5	42.7
2003	267.10 (+6.2%)	44.45 (+4.1%)
2004	307.25 (+15.0%)	46.75 (+2.3%)
2005	311.90 (+1.5%)	49.05 (+4.9%)
2006	304.25 (-2.5%)	51.50 (+5.0%)
2007	333.90 (+9.8%)	53.65 (+4.2%)
2008	404.75 (+21.2%)	56.55 (+5.4%)
2009	378.60 (-6.5%)	58.60 (+3.6%)
2010	383.15 (+1.2%)	58.80 (+3.0%)

(9) 其他。世界农药市场的特点还有: 寻求新的作用机理、抗性压力推动新药剂开发、水基型和颗粒型环保制剂将成为主体、生物控制技术进一步发展。

二、我国农药使用概况

随着科技的发展与进步, 完全依靠农药、单纯使用化学防治的方法正逐渐减少以至不复存在。但化学防治今后仍占据着重要地位, 在农业机械化过程中, 大面积使用农药更是不可缺少的。然而不合理地使用农药、滥用农药, 则会造成环境污染、毒害人畜、破坏整个农田生态系统等严重后果。因此, 正确、科学地使用农药, 应用新技术、新方法、新途径是现代化农业中不容忽视的一个重要环节。

1. 农药种类繁多

目前市场上可选购的农药种类很多, 在稻麦区, 常见的农药有甲胺磷、杀虫单、扑虱灵、三环唑、三唑酮、井冈霉素、稳杀得等。在棉区, 常见农药有辛硫磷、Decis、呋喃丹、多菌灵等。1999—2000 年由于植棉区缩小, 蔬菜种植面积的扩大, 农药类型也发生了变化, 常见的有 Decis、天王星、甲霜灵等低毒、高效农药。同时, 农药类型也随时代变迁, 70—80 年代农户使用的农药主要是有机硫、有机氯等高毒、难分解、残效期长的农药类型, 到 80 年代后期, 随着人们对农药残留带来的危害的认识及环保意识的增强, 农药向易分解、无毒、无污染的类型发展; 如今, 农药则向着高效、低毒、低残留

或无线留的类型发展。

2. 农田用药次数多

用药时间间隔过短,这样虽然短时间内效果较好,但病虫产生抗药性的频率也相对加快。

3. 农药使用带来的问题多

广大农户文化水平偏低,农药专业知识较少,盲目地使用农药,造成事故常发生。

(1) 混淆农药类型。一些农药存放的时间稍长,瓶上标签脱落,在未辨清该药为何类时,部分农户盲目地使用,必然造成一定的药害,严重时可能造成作物颗粒无收,甚至影响下茬作物。部分农户,在使用农药时,贪图省事,经常擅自“复配”农药,使药剂效果降低或无效,有的甚至产生意想不到的药害。

(2) 施药方式与农药类型不相对应。一般除草剂可用喷雾方法来施药,例如精稳杀得、骠马等。而有一些农药须作土壤处理剂,如除草醚要用撒毒土的方法来除草,若作为叶面处理剂,则易造成药害。同时施药的时间也很重要,例如除草醚的撒施需光照条件好的天气,才能发挥其效用,在黑暗条件下除草醚几乎是无效的。

(3) 擅自增加农药用量。农户在农田用药时,由于没有计量工具,常私自增加药剂用量,认为“浓度越高,效果越好”,这不仅浪费了财力、物力,同时还造成污染残留、病虫抗性增强等一系列问题。有人调查过农作物中农药的残留量,严重时一些超标稻米每千克中所查农药(有机氯、有机磷、除草醚、绿黄隆)均超标100%。

(4) 用药不当造成中毒。1992年全国范围内调查了25个省,因农药中毒的人数为70810人,死亡620人,1993年调查27个省,中毒51263人,死亡6156人。据“全国劳动卫生职业病信息管理系统”的全国农药中毒报告数据库统计,1997年至2003年全国共报告农药中毒108372例,死亡率为6.86%。由于农资部门把关不严及不法商贩的见利忘义,假冒农药事件时有发生,使农民浪费了大量财力、物力等,并造成极大的“无形”损失。

(5) 农药乱混现象突出。一是经销商为了经济利益,指导农户重复配药;二是农户缺乏农药知识自己乱混农药,既使成本增高,又导致药害严重。

第二节 农药残留和残留毒性

伴随着化学农药的应用,不可避免地产生了农药残留问题。存在于食品、饲料和水体、土壤、空气等环境中的农药残留,与其他有害的环境化学品一起,造成食品安全和生态安全问题,既影响人们的身体健康,又影响生态平衡和生物多样性,已成为国际农产品贸易中的主要质量指标,受到世界各国政府和民众的普遍重视与关注。

一、农药残留的定义

农药残留(pesticide residues)是指由于农药的应用而残存于生物体、农产品和环境中的农药亲体及其具有毒理学意义的杂质、代谢转化产物和反应物等所有衍生物的总称。这里所指的农药杂质包括无效异构体和农药合成过程中产生的有害产物,如有机氯

杀虫剂六六六和滴滴涕的异构体、2,4,5-T 的杂质四氯代二苯并二噁英 (TCDD); 降解、代谢产物如对硫磷的氧化产物对氧磷, 代森类杀菌剂的降解产物乙撑硫脲等。凡具有毒理学意义的这些农药杂质和降解产物不仅包含在农药残留的定义中, 同样也包含在农药残留分析和管理的范畴内。

农药残留根据使用有机溶剂和常规提取方法能否从基质中提取出来, 分为可提取残留 (extractable residues) 和不可提取残留 (unextractable residues)。可提取残留是农药残留分析的对象。不可提取残留又分为结合残留 (bound residues) 和轭合残留 (conjugated residues), 前者指农药亲体或代谢物与土壤中的腐殖质、植物体的木质素、纤维素通过化学键合或物理结合作用牢固结合形成的残留物; 后者指农药亲体或代谢物与生物体内某些内源物质如糖苷、氨基酸、葡萄糖醛酸等在酶的作用下结合形成的极性较强、毒性较低的残留物。结合残留和轭合残留在一定条件下可以重新游离、释放出农药, 所以是特定条件下加以分析测定和考虑的农药残留部分。

二、农药残留的来源

当农药直接用于农作物、畜禽或环境介质 (包括水体、空气、土壤等) 时, 或者间接通过挥发、飘移、径流、食物或饲料等方式暴露于上述受体时, 就产生了农药残留。过高的农药残留量一般是由于使用化学性质稳定、不易分解的农药品种, 或者是不合理地过量使用农药造成的。当用持留有农药残留的饲料饲喂家畜, 或者在农药污染的土壤上种植作物, 持留着的微量 (或痕量) 农药就会向家畜、作物体内转移和蓄积, 这是农药残留的间接来源。在农药施用结束或暴露 (包括转移) 停止时发生的农药残留程度称为初始残留量。初始残留量的大小取决于农药施用或暴露量的大小, 在此之后任一时间点的农药残留量则取决于初始残留量的降解速率。降解速率主要受农药的性质、受体的性质及环境因素三方面的影响。农药的性质包括蒸气压、稳定性 (可降解性)、溶解度和分散性 (施药方式) 等。例如溶解度影响农药在环境介质、生物体内的分配、转移, 尤其是向地下水的转移; 分散性影响农药在介质中的附着、分布、向大气的转移; 受体的性质影响农药的吸附、吸收、贮存和分布, 而植物的生长速率则对农药残留有显著的生长稀释作用; 环境因子如温度、降水、阳光、风等则影响农药的挥发、降解和转移等。农药残留降解过程表现为上述综合作用的结果。一般以残留半衰期, 即农药初始残留量至降解一半所需的时间来表示。

三、农药残留毒性

因摄入或长时间重复暴露农药残留而对人、畜以及有益生物产生急性中毒或慢性毒害, 称农药残留毒性 (pesticide residual - toxicity)。农药残毒的大小受农药的性质和毒性、残留量多少等因素的制约而表现极大的差异。因食物中的过量农药残留引起急性中毒的现象一般是高毒农药违规施用造成的。这类农药如有机磷杀虫剂甲胺磷、对硫磷、氧化乐果, 氨基甲酸酯杀虫剂涕灭威、克百威等。1970 年, 我国浙江金华、绍兴等地区的农民因食用有机汞杀菌剂西力生处理的小麦而发生群体中毒, 对这一事件的重视和调查揭开了我国农药残留研究的序幕。在 20 世纪 80 年代至 90 年代, 由于菜农违规使用甲

胺磷，使蔬菜中甲胺磷残留量严重超标，在上海、北京、浙江等地多次发生食用蔬菜中毒事件。一些国家和地区对这类高毒农药已陆续做出停止或限制使用的规定。除了高毒农药外，构成突出残留毒性的农药有以下一些类型：①化学性质稳定、难以生物降解、脂溶性强、容易在生物体富集的农药，有机氯杀虫剂的许多品种都属于这一类，如滴滴涕、六六六。②农药亲体或其杂质或代谢物具有三致性（致癌、致畸、致突变）的农药，如杀虫脒的代谢产物 N-4-氯邻甲苯胺，代森类杀菌剂的代谢产物乙撑硫脲，其他品种如敌枯双、2,4,5-T、三环锡、二溴氯丙烷等。在这一类农药中，有些品种在动物毒性实验中发现有明确或潜在的致畸作用，或具有类似生物体激素性质扰乱生物体内分泌系统的作用，近年来人们将这些农药称为“环境激素化合物”或“内分泌干扰化合物”（EDCs, endocrine disrupting chemicals）。1996 年美国环境保护局（EPA）确认提出 60 种环境激素化合物，其中包括除草醚等 39 种农药。一些有机磷农药还有迟发性神经毒性（delayed neurotoxicity）的问题，其症状为下肢麻痹、肌肉无力、食欲不振的瘫痪状。最早发现有此毒性的有机磷化合物是三邻甲苯磷酸酯（TOCP）引起的所谓“姜酒事件”——1930 年美国有 2 万多人饮用了掺有 TOCP 的牙买加姜酒，十几天后许多饮酒者下肢瘫痪。1975 年埃及使用溴苯磷防治棉花害虫时也发生类似人畜中毒事件，导致 EPA 撤消对其登记。迟发性神经毒性可由职业性接触、一次性摄入或长期摄入低剂量而引起。

为了防止食品中的农药残留危害人体健康，人们在农药残留的安全性评价的基础上，制定了每种农药在每种农产品中的最大残留限量（MRLs, maximum residue limits）。最大残留限量是指农畜产品中农药残留的法定最大允许量，其单位是 mg/kg。随着科学技术的发展和社会进步，消费者对食品质量和安全性的意识越来越强，各国政府管理部门对农药残留量最大限量标准，也在不断修改和降低，要求渐趋严格，这就对农药残留分析提出更高的技术要求和更迫切的社会需要。

第三节 农药残留分析

一、农药残留分析的目的和特点

农药残留分析是应用现代分析技术对残存于各种食品、环境介质中微量、痕量以至超痕量水平的农药进行的定性、定量测定。其主要作用和目的是研究农药施用后在农作物或环境介质中的代谢、降解和转归，制定农药残留限量标准、农药安全使用标准等，以满足政府管理机构对农药注册以及农药安全、合理使用的管理的需要；检测食品和饲料中农药残留的种类和水平，以确定其质量和安全性，并作为食品和饲料在国际国内贸易中品质评价和判断的标准和依据，满足政府管理机构对食品质量和安全的管理的需要；检测环境介质（水、空气、土壤）和生态系生物构成的农药残留种类和水平，以了解环境质量和评价生态系统的安全性，满足环境监测与保护的管理的需要。

农药残留分析是分析化学中最复杂的领域之一，其原因有以下几点：①残留分析需分离和测定的物质是在 ng (10^{-9} g)、pg (10^{-12} g) 甚至 fg (10^{-15} g) 水平，一次成功的

分析需要有对许多参数的正确理解。例如提取和净化方法的成功与否取决于残留分析人员对操作条件的正确选择和结合。②样品使用农药历史的未知性和样品种类的多样性,造成了分析过程的复杂性。③农药品种的不断增多,对农药多残留分析提出了越来越高的技术适应性要求。

二、农药残留分析的方法和程序

农药残留分析在农业、卫生防疫、食品、质量检验、国际国内贸易、环境科学、农药化工等许多管理部门、企业、高等院校和科研机构均有广泛的应用。

农药残留分析方法可分为两类:一类是单残留方法(SRM, single residue methods),它是定量测定样品中一种农药(包括其具有毒理学意义的杂质或降解产物)残留的方法。这类方法在农药登记注册的残留实验、制定最大农药残留限量(MRL)或在其他特定目的的农药管理和研究中经常应用。另一类是多残留方法(MRM, multiresidue methods),它是在一次分析中能够同时测定样品中一种以上农药残留的方法。根据分析农药残留的种类不同,一般分为两种类型:一种多残留方法仅分析同一类的多种农药残留,例如一次分析多种有机磷农药残留,这种多残留方法也称为选择性多残留方法(selective multiresidue methods);另一种多残留方法一次分析多类多种农药残留,也称为多类多残留方法(multi-class multiresidue methods)。多残留方法经常用于管理和研究机构对未知用药历史的样品进行农药残留的检测分析,以对农产品、食品或环境介质的质量进行监督、评价和判断。

农药残留分析包括样品采集、样品预处理、样品制备以及分析测定等程序。样品采集包括采样、样品的运输和保存,是进行准确的残留分析的前提。样品预处理是对送达实验室的样品进行缩分、剔除或粉碎等处理,使实验室样品(laboratory sample)成为适于分析处理的检测样品(test sample)的过程。样品制备包括提取(extraction),指从试样中分离残留农药的过程;净化(clean up),指将提取物中的农药与共提物质(或干扰物质)分离的过程。在有些农药残留的分析中,为了增强残留农药的可提取性或提高其分辨、测定的灵敏度,对样品中该种农药进行化学衍生化处理,称之为衍生化(derivatization)。分析过程包括试样的测定和数据报告。试样的测定包括定性和定量分析。人们通常把从分析仪器获得的与样品中的农药残留量成比例的信号响应称为检出(detection)。把通过参照比较农药标准品的量(外标法或内标法)测算出试样中农药残留的量称为测定(determination)。人们习惯把这个分析过程合起来称为检测或简称为测定。数据报告不但是残留分析结果的计算、统计和分析,更是对残留分析方法的准确性、可靠性进行描述和报告,包括方法再现性、重复性、检测限、定量限、回收率、线性范围和检测范围等,更进一步则是方法的不确定度分析,以说明残留分析过程中的质量保证和质量控制。

三、农药残留分析方法的选择

在选择采用何种农药残留分析方法时,一般应考虑以下几个因素:

(1) 目标农药的理化性质、分析任务的要求、样品的性质及样品来源的用药历史。

残留分析人员首先应了解目标农药的重要理化性质，如化学结构、极性、溶解性、蒸气压及稳定性等。根据分析任务的目的、要求，选用适合的农药残留分析方法。而样品的性质对样品处理方法的选择是十分重要的。

(2) 单残留或多残留方法。如选择多残留方法，分析样品的用药历史未知，最理想的是结合用残留快速测定方法对样品进行筛选，以确定是否进行进一步的多残留分析。

(3) 考虑最大残留限量和方法检测限以及方法总误差。任何分析方法都有一个最小检出量 (limit of detection, LOD)，分析目标物的量在此限之下即使存在也无法检出。要考虑农药的最大残留限量与最低检测浓度 (limit of quantification, LOQ) 是否相适合以及分析试样的背景和仪器的灵敏度。

方法总误差 (TE, total error) 表现方法的准确度和精密度，是二者之和。方法的准确度以相对误差 (RE, relative error) 表示：

$$RE = (100 - \text{回收率}\%) / 100 \times 100$$

方法的精密度以相对标准偏差 (RSD, relative standard deviation) 表示：

$$RSD = S / \text{平均回收率}\% \times 100$$

这里 S = 标准偏差

$$\text{总误差} = RE + 2RSD$$

在痕量分析中，总误差较易发生，一般总误差 < 50% 为好，50% ~ 100% 可以接受，总误差 > 100% 的方法，如果没有更好的方法仍可应用。

(4) 分析时间和费用。选择一种残留分析方法时，要考虑分析的时间和费用。一般说，分析时间越短费用越低，但是最快、最便宜的方法，按照其他标准并非就是最好的方法。所以选择方法经常要综合考虑分析的速度和质量。此外，在选择一种残留分析方法时，残留分析人员要考虑所需仪器能否获得。

(5) 分析方法的有效性。选择残留分析方法时，要尽可能使用经过国家或国际权威机构确认 (validation) 的标准方法，例如美国的 AOAC 官方方法。AOAC 官方方法的产生程序非常严格，特别是被它采用的先决条件是该方法必须通过相同条件的独立实验室之间的多实验室研究才能确认。这种确认的方法可以被政府管理机构、企业的产品检验实验室以及科研实验室放心地使用，从而作为政府管理的决定依据，用于满足维持质量控制和需求，用于确定合同的评价依据，用于国际国内贸易及其他的基础研究。

由农药登记者向农药管理机构提供并被接受的残留分析方法一般也认为是可靠的。因为注册者为了满足注册要求已经应用这些方法获得了大量的数据。一般来说，残留分析人员应首先选择一种经过确认的或普遍接受的方法。当缺少能满足分析指标的合适方法时，残留分析人员就理所当然地应该研究新的分析方法。

四、农药残留分析的发展和任务

20 世纪 50 年代以来，农药残留分析经历了巨大的变化和发展。农药残留痕量分析技术的需求推动了分析科学尤其是仪器分析的飞速发展。反之，仪器分析技术的高度发展，也是农药残留分析能够达到超痕量水平的前提条件。近 10 年来，农药残留分析的发展表现了以下突出的趋势：

(1) 总体上, 农药残留分析继续朝着安全、环保、高效、经济的方向快速发展, 表现为分析样品量的小型化和微型化、溶剂用量的减少、高毒性溶剂(如苯)和氯代烃类溶剂的限用或慎用以及随着分析时效的提高, 分析成本下降, 实验室的农药残留分析人员比过去有了更强的安全意识和环境保护意识。

(2) 样品处理出现了许多新技术, 如固相提取法(SPE)、超临界流体提取法(SFE)、固相微提取法(SPME)、微波辅助提取法(MAE)、加速溶剂提取法(ASE)、基质固相分散提取法(MSPDE)以及凝胶渗透层析(GPC)等。这些新技术集提取、净化和富集于一体, 表现了高效、快速、经济、安全、环境友好和自动化联用的发展方向。

(3) 在检测方面, 多残留分析方法已经成为残留分析实验室的主要方法, 分析范围扩大至数百种农药; 超临界流体色谱(SFC)、高效毛细管电泳(HPCE)、离子色谱(Ic)和高效薄层色谱(HPTLC)等新的分析技术不断涌现; 联用、自动化技术广泛应用, 气-质联用越来越多地进入残留分析实验室, 液-质联用、串联质谱等技术也已成熟。

(4) 以酶联免疫技术(ELISA)为代表的快速检测技术受到市场需求的刺激而发展迅速, 一些快速检测技术已进入市场, 满足了生产和生活实际中人们对农药残留现场和即时分析的要求。

(5) 农药残留分析方法的标准化步伐加快, 越来越多的农药残留实验室的质量控制获得认可, 农药残留分析的技术与结果在国际间的协同化(harmonization)应用已成为可能, 这将极大地提高农药残留分析的效率。

(6) 世界经济一体化的趋势和现代人们日益强烈的质量和健康意识, 农药残留已成为食品安全问题的重要构成, 政府管理机构对农药残留的监测和管理正在形成完善的监控和决策体系。

目前, 农药残留分析和管理的工作也面临着巨大的压力和挑战。国际上由于各国发展的差别, 发达国家对于农产品农药最大残留限量(MRL)标准的设立往往出于利益或技术考虑而过于严格。如何使各国制定的最大残留限量更加合理或趋于协同化, 如何缩小发达国家和发展中国家农药残留监测技术的差距和实现监测数据的资源共享, 我国在加入世界贸易组织之后, 无论从国际贸易还是从食品安全的角度考虑, 都需要尽快完成以下任务: ①加快农药残留分析和管理的人才培养; ②建立有关管理部门对食品中农药残留监测管理的有效合理分工, 实现管理部门和研究机构的高效合作; ③合理利用现有资源, 建立全国的农药残留监测体系, 开展及时、有效的残留监测和监督, 强化管理力度, 以维护国家利益和保障人民的身体健康。

本章小结

世界农药市场的主要特点是新颖农药发展迅速, 传统农药日趋下降; 新的结构或作用机理的品种不断诞生; 农药不再是农业的专用品, 已广泛应用于其他领域, 农药的非农业用途十分广泛。不合理地使用农药、滥用农药会造成环境污染、毒害人畜、破坏整

个农田生态系统等严重后果。因此，正确、科学地使用农药，应用新技术、新方法、新途径是现代化农业中不容忽视的一个重要环节。

农药残留是指由于农药的应用而残存于生物体、农产品和环境中的农药亲体及其具有毒理学意义的杂质、代谢转化产物和反应物等所有衍生物的总称。因摄入或长时间重复暴露农药残留而对人、畜以及有益生物产生急性中毒或慢性毒害，称农药残留毒性。

农药残留分析是应用现代分析技术对残存于各种食品、环境介质中微量、痕量以至超痕量水平农药进行的定性、定量测定。农药残留分析经历了巨大的变化和发展。农药残留痕量分析技术的需求推动了分析科学尤其是仪器分析的飞速发展。目前需要尽快完成的任务有三：①加快农药残留分析和管理的培养；②建立有关管理部门对食品中农药残留监测管理的有效合理分工，实现管理部门和研究机构的高效合作；③合理利用现有资源，建立全国的农药残留监测体系，开展及时、有效的残留监测和监督。

思考题

1. 目前世界农药市场有何特点？
2. 农药使用不当会带来哪些主要问题？
3. 什么是农药残留和残留毒性？如何预防？
4. 农药残留有哪些来源？
5. 选择农药残留分析方法时要特别考虑哪些问题？
6. 农药残留分析的复杂性体现在哪些方面？
7. 农药残留分析的任务和目的是什么？

第二章 农产品安全生产的内涵

本章要点：

了解影响农产品安全生产的主要环节及农产品安全现状、农产品安全生产的重要意义、目前的发展现状与趋势；掌握农产品与食品的联系与区别，农产品安全与安全农产品以及无公害农产品、绿色食品、有机产品的概念；熟悉安全农产品认证的基本原则、我国安全农产品的选择依据、农产品安全生产的基本原则与要求，影响农产品安全生产的生态因子。

第一节 概 述

一、农产品安全现状

20 世纪 90 年代后半期，我国农业和农村经济的发展已经进入了一个新阶段，主要农产品供求关系发生了重大变化，由长期传统农业型的食物短缺时代进入到食物相对剩余阶段，并正在由主要解决食物数量安全问题步入倾向于注重食品安全质量问题的发展时期。农产品安全质量问题日益成为公众关注的焦点，成为农业发展的主要矛盾之一。一方面，国内食用农产品中毒事件时有发生，特别是蔬菜农药残留的群体性中毒和生猪“瘦肉精”污染群体性中毒事件较为突出；另一方面，我国的农产品出口因安全质量问题被拒收、扣留、退货、销毁、索赔和中止合同的现象时有发生，许多传统大宗出口创汇农产品被迫退出国际市场。

从当时的情况看，农产品的安全质量问题，不仅直接危及到人民群众的身体健康，同时也是我国加入 WTO 后面临国际市场激烈竞争的一个巨大隐患，事关各级政府在广大百姓心目中的地位和形象，备受社会各界的关注，特别是连续数年人大、政协两会上关于农产品安全质量问题的建议和提案居高不下。从 1999 年开始，“两会”代表、委员关于治理餐桌污染和加强农产品安全质量管理的提案、建议成倍增长，其中，2001 年全国人大、政协有关“农产品安全质量”的建议、提案多达 70 多件，仅全国人大 30 位代表联名的议案就多达 9 件，促成了国家对农产品安全质量的重视。

二、农产品安全生产的重要意义

农产品是人类赖以生存和发展的重要物质基础，农产品安全问题是关系到人类健康和国计民生的重大问题。近年来，国际上一些国家和地区频发涉及农产品安全的恶性事件，如疯牛病、禽流感等，我国的农产品安全问题也相当突出，由于食用蔬菜、水果引起的农药中毒事件时有发生，据统计，我国由此引起的农药中毒人数平均每年在 10 万人以上；瘦肉精、多宝鱼、金华毒火腿、禽流感、苏丹红、阜阳奶粉、太仓鲜肉松等众

多的有毒食品案件不时经媒体曝光,让人们感到“无从下箸”。

民以食为天,食以安为先。农产品质量安全问题,是当前农业和农村经济工作中面临的一个新课题。农产品质量安全是指农产品从生产到餐桌全过程的安全。农产品安全是指农产品的质量要符合保障人的健康、安全的要求。农产品安全一般是指农产品质量安全。随着人们生活水平的提高,食物的安全卫生问题越来越引起全社会的关注,影响到社会的和谐、稳定,同时我国作为 WTO 的新成员,与各国的贸易往来会日益增加,农产品安全问题将会严重影响出口和我国的形象。因此,做好农产品安全生产的意义十分重大。

(一) 满足我国社会主义市场经济需要

随着我国社会主义市场经济体制的逐步建立和完善,对我国农业生产提出了更高的要求,不仅要保障社会上农产品消费供给,而且要面对市场,适应市场,寻求农业自身的发展。同时,我国经济的快速稳定增长,人民生活水平不断提高,对食品消费的要求也越来越高。回归大自然,消费安全食品,已成为新时期消费的潮流和市场走向。但是环境污染和化学污染对农产品的卫生质量造成了很大威胁,食物中毒事件不断见诸报道,已引起人们的广泛关注。人们对环境保护、消费安全食品的意识大大增强,迫切需要政府及有关部门采取措施,满足人们绿色消费的需要。发展安全农产品,不仅可以全面提高我国农产品质量,而且可以树立我国农产品的品牌,有利于扩大影响,增强农产品的市场竞争力,从而提高农业生产适应市场经济的能力。

(二) 应对农产品的国际贸易

农畜禽产品是我国出口创汇的重要组成部分,近年来,出口创汇额不断增加。1980 年我国农畜禽产品出口创汇为 29.85 亿美元,1985 年为 38.0 亿美元,1990 年为 66.09 亿美元,1994 年达 100.17 亿美元。但是,目前在国际贸易中,环境管制措施越来越严,标准越来越高,以环境标志为代表的绿色贸易这一非关税壁垒正在构筑,并且已经对我国的农产品出口带来重大影响。正如我国《关于环境与发展十大对策》中所指出的:“国际市场上出现了绿色食品,这是一个信号,那些在生产、使用过程中危害环境的产品将日益受到抵制。”据外经贸部有关方面的信息显示,我国出口农产品和食品品种档次低、质量差,安全优质性能较为缺乏,常常因为有害物质残留超标而出现贸易纠纷、索赔等问题。因此,我国加快发展安全农产品生产,将有利于提高我国农产品质量档次,有利于冲破国际市场中正在构建的非关税贸易壁垒,有利于提高我国农产品在国际市场中的竞争能力,促进出口创汇。

(三) 树立环境保护的国际新形象

当前,环境问题已经成为国际政治的热点,国际社会和联合国有关机构已制定了范围广泛的国际环境公约和法律规定。控制污染、保护环境已成为国际合作的重要行为准则。我国政府已先后签署了包括关于保护臭氧层的《蒙特利尔议定书》在内的 30 多项保护资源和环境国际公约、协定,并率先制定出《中国 21 世纪议程》,提出发展安全农产品生产。通过发展安全农产品生产,有效地保护和改善生态环境,同时促进我国对国际环境公约、协定的贯彻和落实,表示我国对人类环境问题高度负责的政治态度,从而

有助于树立我国在国际上的良好形象。发展安全农产品生产,生产和消费安全、优质、营养的食品,是人类饮食文化的变革,提倡安全食品,也就是提倡一种新的饮食文化、一种新的消费观念、一种新的生活方式、一种新的与环境共处的依存关系,是人类文明进步的重要表现。

(四) 保护与改善农业生态环境

随着工农业的快速发展,工业“三废”的大量排放与农用化学物资的大量使用,导致农田污染的问题十分严峻,农产品质量受到影响,部分地区的农产品受到较严重的污染。因食用受污染食物引起中毒的事件屡见报端。进行安全农产品生产,首先要求产地环境必须符合质量要求,一旦产地受到污染,就失去了生产安全农产品的基本条件。因此要创建和保持安全农产品基地,就必须保护和改善农业环境。其次,就是要推广安全农产品生产技术,合理使用农用化学物质,树立环境保护的观念,形成安全农业产业体系。所以发展安全农产品生产的同时,可以加大生态环境建设与保护的力度,从而有效地保护和改善生态环境。

(五) 提高农业经济效益,促进农业可持续发展

国内外市场表明,安全、营养健康的食品比一般食品价格高5%~20%以上,而且市场需求旺盛。显而易见,开发安全农产品可以提高农业经济效益,具有较强的市场发展前景。目前我国正在实施西部大开发战略,充分发挥西部自然资源优势与生态环境优势,大力发展无公害农业,开发具有地方特色的无公害农产品,形成规模,促进农业产业化建设,既可以提高农业经济效益,增加农民收入,又保护了农业生态环境,促进农业的可持续发展。可以说,发展环保型农业是一项利国利民的“双赢”事业。

(六) 构建和谐社会,建设社会主义新农村

发展安全农产品生产,一方面保护环境,提高了农产品安全质量,可以更好地满足都市人们日益提高的消费需求,应对“消费结构升级”现状;另一方面安全农产品生产尤其是绿色食品和有机产品生产提倡使用农家肥,提倡生产体系内部物质循环,又可以有效解决农村的污染问题,改善农村的生产和生活条件。由此可见,进行安全农产品生产既是当前构建和谐社会的历史需要,又是建设社会主义新农村的具体实践途径之一。

三、农产品安全生产发展现状与趋势

(一) 无公害农产品

在解决农产品数量安全的同时,着力解决农产品安全质量问题。为全面提高我国农产品的安全质量水平,对农产品实施“从农田到餐桌”全过程的质量控制,2001年4月,经国务院批准,农业部启动了“无公害食品行动计划”,并率先在北京、天津、上海和深圳4个城市进行了试点工作。试点工作取得明显成效,并有力地推动了全国其他省(区、市)农产品安全质量工作的全面开展。

无公害农产品是在遵守国家相关法律法规的基础上,通过对生产过程农业化学投入品(化肥和农药)的控制和管理,保证农产品最基本安全要求的农产品类型,推行“标准化生产、投入品监管、关键点控制、安全性保障”的技术和管理制度,采取产地认定