

食品安全关键技术系列图书

农药残留检测 与监控技术

● 王大宁 董益阳 邹明强 主编



化学工业出版社

食品安全关键技术系列图书

农药残留检测 与监控技术

○ 王大宁 董益阳 邹明强 主编
○ 戴 华 邹明强 董益阳 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《食品安全关键技术系列图书》之一。结合国际农药残留检测技术的进步，本书对农药残留各种主要检测方法及相关最新技术作了较全面而深入的阐述；同时，对中国、中国台湾和其他国家/地区的农药残留监控技术作了较详细的介绍，也是本书的主要特色之一。

本书不仅有助于我国广大农药残留分析工作者全面了解现代农药残留检测和监控技术研究现状，还有助于在我国推动低成本、高通量、快速而灵敏的农药残留先进检测技术的相关研究，并建立有效的农药残留监控体系。

本书既有丰富的基本理论，又有大量的分析实例，不仅适合广大从事农药残留分析的研究人员阅读，也可供各级从事农药残留监控的管理人员参考。本书可作为各大专院校相关专业本科生和研究生的教学参考书，也可供专门研究机构的相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

农药残留检测与监控技术/王大宁，董益阳，邹明强主编。
北京：化学工业出版社，2006.5

(食品安全关键技术系列图书)

ISBN 7-5025-8681-4

I. 农… II. ①王… ②董… ③邹… III. 农药残留-食品
检验 IV. TS207.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 048846 号

食品安全关键技术系列图书
农药残留检测与监控技术

王大宁 董益阳 邹明强 主编
戴 华 邹明强 董益阳 主审

责任编辑：侯玉周

文字编辑：陈 雨

责任校对：宋 珮

封面设计：于 兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 34 字数 715 千字
2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8681-4

定 价：68.00 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

序

20世纪90年代后期，由于世界范围内“疯牛病、大肠杆菌O₁₅₇：H₇”等食品安全恶性事件的连续发生，引起了全球性的对食品安全问题的高度重视。在我国，随着国民经济的发展和人们生活水平的提高，一方面是新老食品安全问题此起彼伏，食物中毒频频发生、食品中农药和兽药残留超标、食品添加剂的滥用，如此等等，不一而足。另一方面是在解决了温饱后，消费者对食品安全性的要求越来越高。除了对消费者的人身安全和健康的影响外，食品安全还对食品的进出口贸易、国家的形象以及消费者对政府的信心有广泛的影响。所以，无论是对于发达国家，还是发展中国家，食品安全都首先是一个公共卫生问题，但也不仅仅是一个公共卫生问题。

在这样的国内外背景情况下，与世界上其他国家一样，近十年来，我国政府大大加强了对食品安全工作的重视。其最重要的标志之一是国家科技部在国家“十五”科技攻关重大项目中设立了食品安全项目后不久，又接着在“十五”期间设立了“食品安全关键技术”重大科技专项（2003～2005）。这一建国以来科技史上的重大举措，不仅仅政府投资力度大（1.5亿元人民币），而且课题设置紧扣当前我国食品安全监管工作的科技“瓶颈”。在组成这一重大科技专项的14个课题中，既突出了当前急需的各方面检测技术（包括农药、兽药、生物毒素、人畜共患疾病病原、环境污染物等）的攻关，也包括了涉及面较广的食品安全监管和控制技术以及食品安全政策和标准。在科技部农村与社会发展司的领导下，由科技部生物中心具体组织这14个课题的立题、招标（委托）、检查和验收。参加课题的单位主要涉及卫生、质检、农业部门和高等院校与中国科学院，以及相关企业，共约数十个单位，配套经费估计超过十亿元人民币。正是由于集中了我国食品安全领域中的“精锐部队”，所以才能在短短三年多的时间内获得众多高水平的、符合实际需要的科技成果。这个重大科技专项以食品安全监控技术研究为突破口，针对我国一些迫切需要控制的食源性危害进行系统攻关，在检测技术和设备方面取得突破。除了将国外已有的实验室检测技术引入我国，还建立了一批拥有自主

知识产权的快速筛检方法。通过近四年的实施，专项已经圆满达到了预期目标，构建了共享的全国污染物监测网（含食源性疾病）、进出口食品监测与预警网；制（修）订国家标准 39 项、行业和地方标准 161 项，申请立项 357 项；牵头制订国际标准 2 项、已完成 1 项，参加制订国际标准 2 项；提出 595 个食品安全标准限量指标的建议值，58 个（套）生产、加工和流通领域的食品安全技术规范（标准）；初步形成了食品安全检测体系，建立了 219 项实验室检测方法，其中农药多残留检测方法可检测 150 种农药，兽药多残留检测方法可检测 122 种兽药；研制出 81 个检测技术相关试剂（盒）、现场快速检测技术。尽管目前还有一些课题没有结题，但已可看到硕果累累，丰收在望。为了使这些成果能够发挥更大的作用，参加这一重大专项的部分领头专家，根据所获得的成果，结合国内外这一领域的进展，编著了《食品安全关键技术系列图书》。希望这个系列出版物能为我国广大的食品安全工作者提供最新、最实用的食品安全知识和信息，从而对提升我国的食品安全水平做出积极贡献。

中国工程院院士 陈君石
2006 年 1 月

序　　言

21世纪，随着经济全球化进程的深入，配额、关税等传统贸易壁垒手段正逐步弱化或取消，而以技术标准、法规、认证和专利等形式表现的技术性贸易壁垒和反倾销等措施却在被部分发达国家/地区越来越多地使用，并直接影响我国的进出口贸易。最新统计数据表明，自加入世贸组织以来，我国每年约有三分之二的出口企业遭遇国外技术性贸易壁垒，有五分之二的出口产品受到不同程度的影响，我国受技术性贸易壁垒所造成的贸易损失每年约二百亿美元。目前，农药残留限量标准已成为各发达国家对我国技术性贸易壁垒的主要形式，农药残留的检测和监控技术研究，已成为我国进出口贸易和国民经济可持续发展的一个重要保证条件。另一方面，国内由于农药残留超标而造成的急性或慢性食物中毒的案例也时有报道，且在近年有不断增多的趋势，所以，农药残留的检测和监控技术研究，也是我国食品安全战略的重要内容。

在我国的农药残留检测和监控领域，国家质量监督检验检疫总局所属中国检验检疫科学研究院有长期大量的具体实践，也积累了很多宝贵的经验。2002年始，中国检验检疫科学研究院负责主持国家“十五”“农药残留检测技术研究”和“食品安全风险控制技术研究”等食品安全重大专项，并相继获得一系列阶段性重大成果，其中农药残留数十项行业和国家相关检测标准的建立、食品安全监测车的研制和农药多残留检测技术研究等部分成果均具有国际先进水平。

中国检验检疫科学研究院院长、国家中长期科技发展战略规划“公共安全科技问题研究”第九专题组副组长王大宁同志带领中国检验检疫科学研究院十几位博士及各地检验检疫局技术中心农药残留分析专家，在短短四个月的时间内，在繁忙的工作之余，不惜牺牲业余以及与家人相聚的时间，通过查阅大量最新文献并结合日常科研实践，同心协力，顺利完成了《农药残留检测与监控技术》一书的编写工作。

《农药残留检测与监控技术》一书的出版，将不仅有助于我国广大农药残留分析工作者全面了解现代农药残留检测和监控技术的现状，还将有助于在我国推动低成本、快速、高通量、高灵敏的农药残留检测相关先进技术的研究，并建立有效的

农药残留监控体系。

我国已进入实现社会全面进步的重要战略机遇期，改革、发展和对外开放的任务将愈加繁重。在巨大的挑战面前，我们有足够的理由相信，在广大的科技工作者的共同努力下，我国的农药残留检测和监控技术将一定会有整体进步，我国的食品安全和公共安全事业将得到充分的保障，我国的进出口贸易和国民经济将会有可持续的发展，我国也必将如期步入小康和谐社会。

国家质量监督检验检疫总局副局长



2006年1月

前　　言

我国是世界农药生产和使用大国，近年来，由于农药残留问题而引起的贸易壁垒问题和食品安全事件已引起社会各界的广泛关注以及各级政府的高度重视，因此，农药残留检测和监控相关工作，关系百姓生活安康和国家经济发展，具有极其重要的现实意义。

21世纪，伴随科学技术的发展，农药残留的检测和监控技术也在不断进步并呈现一些崭新的特点。另一方面，自加入世贸组织以来，我国的食品安全和经济发展，也对农药残留的检测和监控提出了很高的要求。超灵敏、多残留、高通量的检测和“从农田到餐桌”等先进监控理念的实现，是对现代农药残留检测和监控技术的极大挑战。在这种形势下，广大的农药残留检控工作者，迫切需要在系统掌握传统农药残留检测和监控知识的基础上，及时增进对现代农药残留检测和监控新技术的了解并付诸于实践。

中国检验检疫科学研究院和国家质量监督检验检疫总局下属各地检验部门每年均承担我国大量的粮谷、茶叶和蜂蜜等出口产品的农药残留检测任务，具有几十年农药残留检测的丰富经历。近年来，国家质量监督检验检疫总局和农业部一起，致力于植物源性食品农药残留和动物源性食品兽药残留监控等相关工作，在实践中也积累了很多宝贵经验。本书编者均来自中国检验检疫科学研究院和国家质量监督检验检疫总局下属各地检验部门，多年来一直工作在农药残留检测和监控的第一线。

本书是《食品安全关键技术系列图书》之一，也是国家质量监督检验检疫系统的学术专著。

本书由王大宁、董益阳、邹明强主编，由戴华、邹明强、董益阳主审。全书共分十二章，第一章由邹明强、郑健编写；第二章由戴华、田世民编写；第三章由汪丽萍、李拥军编写；第四章由赵海香、李锦丰编写；第五章由彭涛、王美玲编写；第六章由仲维科编写；第七章由董益阳、郭飞马编写；第八章由邹明强、王楠编写；第九章由齐小花、刘彩红编写；第十章由李礼、李军、安蓉、蒋宏键、曹喆、平霄飞、姚家彪、牟峻、杨晓兵、王明泰编写；第十一章由邱月明、薛强编写；第十二章由戴华、傅英文编写；附录由张兴赢、雍炜整理。

全书由戴华负责统稿，赵海香和汪丽萍协助。

本书对广大农药残留检控工作者而言，具有较高的参考价值，也可作为各大专院校或专门研究机构相关专业本科生和研究生的教学辅导用书。本书编写过程中参考了国内外有关专家的论著，在此谨表谢忱。由于时间和水平所限，本书难免存在一些不足，期待各位读者提出宝贵意见。

编　者

2006年1月于北京

目 录

第一章 总论	1
第一节 农药概述	1
一、农药发展的简要历史	1
二、农药分类及主要杀虫剂	2
三、农药的加工剂型及使用	5
四、农药残留及其危害	5
五、农药残留的检测控制	6
六、农药的未来	7
第二节 农药残留与环境污染	8
一、农药的施用	8
二、农药的污染	9
第三节 农药残留与食品安全	11
一、我国由农药残留引起的食品安全问题不容忽视	12
二、农药残留与国际贸易	16
第四节 我国农药残留分析与监控概况	18
一、常见农药残留实验室分析技术	19
二、实际应用中的问题及我国现行农业生产体制对检测技术的要求	22
三、常见农药残留快速筛选检测技术	23
四、几种检测农药残留方法的比较	25
五、我国农药残留监控概况	26
参考文献	30
第二章 农药残留分析基础知识	32
第一节 农药残留分析基本原则和要求	32
一、农药残留的基本概念	32
二、农药残留分析的基本原理	33
第二节 样品采集、制备与保存	35
一、采样的基本要求	36
二、采样前的准备	37
三、采样类型	37
四、采样方法	38
五、样品制备	45
六、样品的传递与保存	46

七、采样时的注意事项	48
第三节 残留分析试剂	48
一、试剂的提纯方法	48
二、试剂的提纯	50
第四节 定性和定量方法	54
一、名词和术语	54
二、定性分析方法	56
三、定量分析方法	58
四、农药确证	62
五、残留分析方法的技术要求	68
六、分析方法的确认	69
第五节 分析质量保证	78
一、良好实验室规范	79
二、标准操作程序	85
三、农药残留分析方法的评价和选择	87
四、农药残留检测结果的测量不确定度	96
五、分析测试的质量评价	103
第六节 标准物质	108
一、标准物质在农药残留分析中的应用	108
二、选用标准参考物质的原则	109
三、标准物质的特点	110
四、标准物质的保证值	110
五、农药残留分析标准样品和标准溶液	111
参考文献	112
第三章 农药残留分析样品前处理技术	114
第一节 萃取技术	115
一、液液萃取	115
二、液固萃取	118
三、超声波提取	120
四、微波辅助萃取	121
五、加压液体萃取	124
六、其他	126
第二节 净化技术	131
一、柱色谱	131
二、固相萃取	133
三、凝胶渗透色谱	138
四、超临界流体萃取	139

五、固相微萃取	143
六、基质固相分散	144
七、其他	145
参考文献	146
第四章 薄层色谱法	149
第一节 概述	149
第二节 薄层色谱法的原理	150
一、薄层色谱法的分类和原理	150
二、薄层色谱法的技术参数	150
三、薄层色谱法的固定相	152
四、薄层色谱法的流动相	157
第三节 薄层色谱法的操作技术	158
一、薄层板的制备	158
二、点样	161
三、展开	163
四、薄层斑点的定位方法	167
五、定性方法	169
六、定量分析方法	170
七、薄层色谱法的进展	176
第四节 薄层色谱法在农药残留检测上的应用实例	178
一、薄层-溴化法	178
二、光密度扫描法	180
三、混合 2D-HPTLC 法	180
四、AMD 薄层色谱法	183
五、联用技术：SPE-薄层扫描	185
参考文献	187
第五章 液相色谱法	189
第一节 概述	189
第二节 液相色谱法的原理	190
一、液相色谱的速率方程	190
二、峰展宽的柱外效应	192
第三节 液相色谱法的分类	193
一、液液分配色谱法	193
二、液固吸附色谱法	194
三、离子交换色谱法	194
四、离子对色谱法	195
五、离子色谱法	196

六、空间排阻色谱法	197
第四节 高效液相色谱仪	198
一、泵	198
二、梯度洗脱装置	199
三、进样器	199
四、色谱柱	200
五、检测器	201
第五节 高效液相色谱的实验技术	204
一、高效液相色谱分离类型的选择	204
二、固定相的选择	205
三、流动相的选择	209
四、溶剂处理技术	213
五、梯度洗脱技术	214
六、衍生化技术	214
七、联用技术	216
第六节 液相色谱定性定量方法	216
一、液相色谱定性方法	216
二、液相色谱定量方法	220
第七节 液相色谱-质谱联用技术	222
一、接口技术	223
二、质量分析器	224
三、液相色谱-质谱定性确证要求	228
四、液相色谱-质谱联用技术的优化	228
第八节 液相色谱在农药残留分析中的应用实例	229
一、氨基甲酸酯类农药残留分析	230
二、除草剂残留分析	231
三、杀虫剂残留分析	232
参考文献	236
第六章 气相色谱法	238
第一节 概述	238
第二节 气相色谱仪原理	238
一、有关色谱理论的专业术语	238
二、气相色谱仪的基本结构和工作原理	244
第三节 气相色谱仪操作维护要点	249
一、气相色谱仪的日常维护要点	249
二、无分流进样技术中常见问题及处理措施	250
三、分流进样技术中样品失真问题的处理措施	250

第四节 质谱联用技术	251
一、MS 结构和工作原理	252
二、谱图类型	257
三、检测条件选择和操作注意事项	258
第五节 气相色谱法在食品安全分析中的应用	262
一、有机氯农药残留量的 GC 分析方法	262
二、有机磷农药残留量的 GC 分析方法	262
三、拟除虫菊酯农药残留的 GC 分析方法	263
四、用气相色谱法起草的部分检验检疫行业标准	264
五、持久性有机污染物的 GC-MS 分析方法	269
六、粮谷中 405 种农药多残留测定方法	271
参考文献	282
第七章 毛细管电泳	283
第一节 概述	283
第二节 原理	286
一、毛细管区带电泳	286
二、胶束电动毛细管电泳	289
三、毛细管凝胶电泳	290
四、毛细管等速电泳	293
五、毛细管等电聚焦	295
六、毛细管电色谱	296
七、毛细管电泳免疫分析	298
八、非水体系毛细管电泳	299
九、毛细管电泳手性分离 (capillary electrophoresis chiral separation)	300
第三节 毛细管电泳进样技术	309
一、电迁移进样	310
二、流体动力学进样	310
第四节 毛细管电泳的检测技术	311
一、紫外-可见检测器	311
二、光热折射检测器	312
三、激光诱导荧光检测器	313
四、示差折光检测	314
五、电化学检测	315
六、拉曼光谱检测器	317
七、质谱检测	317
八、其他检测方法	319
第五节 毛细管电泳在农药残留分析中的应用	321

一、概述	321
二、毛细管电泳在农药残留分析中的应用实例	322
参考文献	329
第八章 酶抑制法在农药残留检测上的应用	334
第一节 概述	334
一、有机磷农药中毒	334
二、氨基甲酸酯类农药中毒	338
三、农药残留检测控制中的“瓶颈”	340
第二节 酶抑制法及其应用	340
一、肉眼观察法（酶片法、试纸法、速测卡法）	341
二、目视比色法（检测箱法、酸碱指示剂法、试剂盒法、速测灵法）	343
三、pH计测量法	344
四、生物传感器法（光导纤维酶传感器法、安培型酶电极传感器法）	344
五、酶催化动力学光度法	345
参考文献	348
第九章 免疫分析法在农药残留检测上的应用	350
第一节 概述	350
第二节 免疫学基础知识	350
一、抗原	351
二、抗体	356
三、抗原抗体反应	358
四、免疫分析	359
第三节 酶联免疫	361
一、ELISA 法的基本类型	361
二、ELISA 法的发展	363
三、影响酶免疫分析的因素	365
四、酶免疫分析仪器	366
第四节 放射免疫分析法	367
一、放射免疫分析的特点	367
二、放射免疫分析的原理	368
三、标记物	368
四、标记方法	368
五、放射性标记化合物的鉴定	369
六、测定方法	369
七、放射免疫试剂盒	370
第五节 荧光免疫分析	371
一、荧光标记物	372

二、荧光免疫分析.....	373
三、荧光分析仪器.....	376
第六节 胶体金标免疫.....	376
一、胶体金在电镜水平的应用.....	376
二、胶体金在光镜水平的应用.....	377
三、胶体金在流式细胞仪中的应用.....	377
四、胶体金在免疫印迹技术(immunoblotting)中的应用.....	377
五、胶体金在肉眼水平的应用.....	377
第七节 应用实例.....	379
一、除草剂.....	380
二、杀虫剂.....	382
三、杀菌剂.....	385
四、问题与展望.....	385
参考文献.....	386
第十章 分析技术新进展与农药残留检测.....	389
第一节 分子印迹技术在农药残留分析领域的应用.....	389
一、分子印迹原理.....	389
二、分子印迹-固相萃取技术.....	393
三、MISPE在农药残留检测领域的应用.....	395
第二节 生物传感器在食品农药残留检测技术中的应用.....	399
一、概述.....	399
二、生物传感器的分类.....	400
三、生物传感器的原理.....	401
四、生物传感器的分类.....	402
五、生物传感器的特点.....	418
六、生物传感器在食品农药残留检测技术中的应用.....	418
七、生物传感器在食品农药残留检测中的应用前景展望.....	430
第三节 超高效液相色谱(UPLC)及其与质谱联用.....	431
一、食品安全的新课题.....	431
二、液相色谱-质谱相关解决方案.....	431
三、UPLC:重新定义液相色谱.....	431
第四节 进样技术.....	443
一、分流进样系统.....	443
二、不分流进样系统.....	444
三、大体积进样系统.....	445
第五节 质谱解卷积在农药残留分析中的应用.....	447
一、进行质谱解卷积分析的必要性.....	447

二、质谱解卷积-农药残留分析实例	448
第六节 保留时间锁定技术介绍	453
一、保留时间锁定的优势	455
二、保留时间锁定应用举例	455
参考文献	457
第十一章 农药残留监控的基本原理	459
第一节 概述	459
第二节 农药残留及宿命研究	461
第三节 风险分析	465
第四节 最高残留限量	467
第五节 残留监控体系	469
第六节 质量控制	475
一、残留分析方法的规定	475
二、结果的定性定量规定 (criteria for the identification and quantification of residues)	480
三、残留分析数据的质量控制	483
第七节 安全间隔期	497
参考文献	498
第十二章 国际国内农药残留监控情况介绍	499
第一节 国际	500
一、美国	500
二、日本	503
三、欧盟	503
四、加拿大	503
五、新西兰	504
第二节 国内	504
一、中国	504
二、中国台湾	505
参考文献	508
附录	509
附录一 农药中英文名称对照	509
附录二 我国农药残留检验相关国家标准一览表	522

第一章 总 论

第一节 农药概述

农药是指在农业生产中用于防治农作物病虫害、消除杂草、促进或控制植物生长的各种药剂的统称。据了解，农药的正确使用可使粮食增产 10%、棉花增产 20%、水果增产 40%。农药对控制农作物病、虫、草、鼠危害，促进产品高产优质，保证农业丰产丰收具有重要的作用。据估计，全国粮食作物从生产到储藏过程中因病、虫、草、鼠的危害，损失至少 20%~30%；棉花损失约 15%；水果、蔬菜则高达 20%~30%。显然，21 世纪的农业仍将离不开农药，农药的研究、生产和使用将继续得到发展。

一、农药发展的简要历史

用化学药剂防治害虫可追溯到古希腊、古罗马时代。生于公元前的古希腊诗人 Homer 曾提到燃烧的硫黄可作为熏蒸剂。古罗马学者 Pliny 长老曾提倡用砷作为杀虫剂，并言及用苏打和橄榄油处理豆科植物的种子。早在 16 世纪，我国已开始有限地使用砷化物作为杀虫剂。此后不久，从烟叶中提取的烟碱（尼古丁）也成功地用于象鼻虫的防治。通常认为，农药用于植保的系统研究始于 19 世纪中叶。1867 年巴黎绿（一种不纯的亚砷酸铜）开始得到应用，该农药于 1900 年在美国注册成为世界上第一种正式注册的农药。1896 年，一位法国葡萄种植主将波尔多液（硫酸铜和石灰的混合液）用于葡萄藤时，结果观察到长于近旁的黄色野芥的叶子变黑了。这一偶然发现，导致了除草剂的应用与研究。两次世界大战期间及之后的一段时间，各国在新农药的研制开发方面开创了现代有机合成农药的新纪元。第二次世界大战期间，强力杀虫剂 DDT 诞生于瑞士，有机磷杀虫剂在德国得到开发，1945 年氨基甲酸酯类除草剂被英国人发现，而有机氯杀虫剂、氯丹在美国和德国首先得到应用，其后不久，氨基甲酸酯类杀虫剂在瑞士开发成功。

大规模农药工业的建立始于第二次世界大战末期，其主要标志是具有选择性的苯氧乙酸除草剂、有机氯和有机磷杀虫剂等进入商品应用阶段。其后，1955~1960 年瑞士开发了三氮苯类除草剂，英国发展了季铵盐类除草剂；1960~1970 年期间，继敌草腈（dichlobenil）、氟乐灵（trifluralin）和溴苯腈（bromoxynil）投入使用以后，还出现了几类新的作物保护药剂，其中最重要的是 1968 年出现的内吸杀菌剂苯菌灵（benomyl）以及不久之后在美国发现的除草剂草甘膦（glyphosate）。英国和日本的研究人员一直致力于拟除虫菊酯杀虫剂方面的研究，20 世纪 70 年代后期多种用于田间的高效拟除虫菊酯杀虫剂开始大量使用。70 年代以来，农药研究开始侧重于低毒、低残留的超高效农药新品种，同时作用机制、抗性机理以及其他