

农药残留分析技术

顾佳丽 赵刚 编著

中国石化出版社

///WWW.SINOPEC-PRESS.COM

农药残留分析技术

顾佳丽 赵 刚 编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书共分八章,主要介绍了农药残留的定义、类型、原因、测定的意义、来源、对人体的危害、残留量限量标准、农残检测技术的发展、农药残留样品的采集、制备和前处理方法、分析方法(包括提取技术、萃取技术、净化技术、浓缩技术和检测技术)、仪器和试剂以及注意事项等相关内容。本书引用的国家和行业标准均是现行通用的方法。

本书可作为分析部门检验人员、高校化学或食品专业学生以及相关企业、科研、管理人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

农药残留分析技术/顾佳丽,赵刚编著.
—北京:中国石化出版社,2014.5
ISBN 978-7-5114-2782-3

I. ①农… II. ①顾… ②赵… III. ①农药残留量分
析 IV. ①X592.02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 075391 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19.5 印张 485 千字

2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

定价:56.00 元

前 言

农业产业化发展使农产品的生产越来越依赖于农药、抗生素和激素等外源物质。我国农药在农产品的用量日益增长，而这些物质的不合理使用必将导致农产品中的农药残留超标，不仅造成了土地污染、环境污染、生态污染以及食品污染，而且严重危害到人体健康。农药残留检测的相关国家标准和行业检测标准也在不断修订中。为了限制农产品中农药残留量以及保障公民身体健康，加强农药残留的检验，我们编写了《农药残留分析技术》一书。

本书主要介绍了农药残留的来源和类型、对人体健康的影响、各国对农药残留量的限量标准、农残检测技术的发展、以及农药残留量的分析方法等相关内容。本书参考了大量有价值的行业书籍以及相关国家和行业标准，并结合多年的教学和科研经验编著而成。

全书由赵刚和顾佳丽担任主编，参加本书编写和整理工作的有王秀丽、包德才、赵芳、毕勇、刘玉静、夏云生、蔡艳荣。渤海大学陈宏教授为本书的编写提供了大量的资料和宝贵的建议，借此一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限，错误和疏漏之处在所难免，恳请同行专家和读者批评指正。

编者

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 农药的定义	(1)
1.2 农药的发展	(1)
1.3 农药的分类	(1)
1.4 农药残留的原因	(6)
1.5 农药残留的污染和影响	(7)
1.6 农药残留的限量	(9)
1.7 农药残留试验准则	(13)
参考文献	(24)
第2章 农药残留样品的采集	(25)
2.1 农药残留分析样本的采样方法	(25)
2.2 蔬菜农药残留检测抽样规范	(28)
2.3 茶叶样品的取样	(30)
2.4 农、畜、水产品污染监测技术规范	(32)
2.5 进出口粮油、饲料检验抽样和制样方法	(42)
参考文献	(50)
第3章 气相色谱法测定农药残留量	(51)
3.1 食品中有机氯农药多组分残留量的测定——毛细管柱气相色谱/电子捕获 检测器法	(51)
3.2 食品中有机氯农药多组分残留量的测定——填充柱气相色谱/电子捕获 检测器法	(54)
3.3 水果、蔬菜、谷类中有机磷农药多残留的测定	(57)
3.4 粮、菜、油中有机磷农药残留量的测定	(60)
3.5 肉类、鱼类中有机磷农药残留量的测定	(63)
3.6 植物性食品中辛硫磷、甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定	(65)
3.7 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定	(68)
3.8 植物性食品中二氯苯醚菊酯残留量的测定	(70)
3.9 植物性食品中二嗪磷残留量的测定	(72)
3.10 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定	(74)
3.11 粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定	(77)
3.12 动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯农药多组分残留量的测 定——气相色谱/电子捕获检测器法 (GC - ECD)	(79)
3.13 糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定	(82)
3.14 水质有机磷农药的测定——气相色谱法	(88)

3.15	粮食、水果和蔬菜中有机磷农药的测定——气相色谱法	(93)
3.16	进出口蜂王浆中有机磷和菊酯类农药残留量的测定——气相色谱法	(98)
3.17	进出口茶叶中9种有机杂环类农药残留量的检验方法	(103)
3.18	出口茶叶中多种氨基甲酸酯类农药残留量的检验方法——气相色谱法	(107)
3.19	出口茶叶中多种有机氯农药残留量检验方法	(110)
3.20	进出口茶叶和动物源食品中多种有机磷农药残留量的检测方法——气相色谱法	(113)
3.21	进出口蜂蜜中有机磷、杀虫脒农药残留量检验方法——气相色谱法	(118)
3.22	出口粮谷中除草醚残留量检验方法	(124)
3.23	出口粮谷及油籽中二噁硫磷、路咪啉、噻氨基灵残留量检验方法	(127)
3.24	进出口食品中抑草磷、毒死蜱、甲基毒死蜱等33种有机磷农药残留量的检测方法	(135)
3.25	进出口食品中多种菊酯类农药残留量测定方法——气相色谱法	(140)
3.26	进出口食品中生物苳呋菊酯、氟丙菊酯、联苯菊酯等28种农药残留量的检测方法——气相色谱/质谱法	(144)
3.27	进出口可乐饮料中有机磷、有机氯农药残留量检测方法——气相色谱法	(147)
3.28	出口坚果及坚果制品中匹克司残留量检验方法	(151)
	参考文献	(154)
第4章	气相色谱-质谱法测定农药残留量	(156)
4.1	食品中农药及相关化学品残留量的测定——气相色谱/质谱法	(156)
4.2	水果和蔬菜中多种农药残留量的测定	(163)
4.3	浓缩果汁中40种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定	(166)
4.4	动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯农药多组分残留量的测定——气相色谱/质谱法	(169)
4.5	水果和蔬菜中107种农药残留量的测定	(172)
4.6	茶叶中农药多残留测定——气相色谱-质谱法	(175)
4.7	进出口食品中有机磷农药残留量检测方法——气相色谱/质谱法	(179)
4.8	进出口食品中解草啉、莎稗磷、二丙烯草胺等110种农药残留量的检测方法——气相色谱/质谱法	(187)
4.9	出口食品接触材料纸、再生纤维材料37种有机氯农药残留的测定	(191)
4.10	出口食品中苯酰胺类农药残留量的测定——气相色谱/质谱法	(194)
4.11	进出口水果蔬菜中有机磷农药残留量检测方法——气相色谱和气相色谱/质谱	(197)
4.12	蔬菜中334种农药多残留的测定——气相色谱质谱法	(200)
4.13	蔬菜、水果中51种农药多残留的测定——气相色谱/质谱法	(203)
4.14	出口乳及乳制品中多种拟除虫菊酯农药残留量的检测方法——气相色谱/质谱法	(208)
4.15	出口食品中二缩甲酰亚胺类农药残留量的测定	(211)
	参考文献	(216)

第5章 液相色谱-质谱法测定农药残留量 (218)

5.1 食品中农药及相关化学品残留量的测定——液相色谱/串联质谱 (218)

5.2 蔬菜中29种农药多残留的测定——液相色谱/质谱法 (228)

5.3 蔬菜和水果中多菌灵等16种农药残留测定——液相色谱/质谱联用法 (231)

5.4 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定——液相色谱/串联质谱法 (235)

5.5 进出口食品中氨基甲酸酯类、苯甲酰脲类、苯并咪唑类农药残留量的
检测方法——液相色谱/质谱/质谱法 (238)

5.6 出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量的检测方法——液相
色谱-质谱/质谱法 (258)

5.7 进出口食品中涕灭砒威、唑菌胺酯、腈嘧菌酯等65种农药残留量检测
方法——液相色谱-质谱/质谱法 (263)

5.8 进出口食品中吡虫啉、呋虫胺等20种农药残留量检测方法——液相
色谱-质谱/质谱法 (266)

参考文献 (268)

第6章 分光光度法测定农药残留量 (270)

6.1 茶叶、肉和蔬菜中有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的简易检验方
法——酶抑制法 (270)

6.2 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的检测——酶抑制率法 (274)

6.3 蔬菜上有机磷和氨基甲酸酯类农药残毒快速检测方法 (276)

参考文献 (278)

第7章 高效液相色谱法测定农药残留量 (279)

7.1 出口肉及肉制品中溴氯常山酮残留量检验方法 (279)

7.2 动物性食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留高效液相色谱测定 (282)

7.3 蔬菜水果中多菌灵等4种苯并咪唑类农药残留量的测定——高效液
相色谱法 (284)

7.4 水果、蔬菜中杀铃脲等七种苯甲酰脲类农药残留量的测定——高效液
相色谱法 (287)

7.5 进出口食品中四唑嘧磺隆、甲基苯磺安、醚磺隆等45种农药残留量的
检测方法——高效液相色谱-质谱/质谱法 (289)

参考文献 (293)

第8章 其他方法测定农药残留量 (294)

8.1 出口乳及乳制品中噻菌灵残留量检验方法——荧光分光光度法 (294)

8.2 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测 (296)

8.3 出口粮谷中调环酸钙残留量检验方法 (298)

参考文献 (301)

第 1 章 绪 论

1.1 农药的定义

依据《中国农业百科全书——农药卷》，农药(pesticides)广义指用来防治危害农林牧业生产的有害生物(害虫、害螨、线虫、病原菌、杂草及鼠类)以及有目的地调节植物生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。通常也把改善有效成分物理、化学性状的各种助剂包括在内。狭义是指在农业生产中，为保障、促进植物和农作物的成长，所施用的杀虫、杀菌、杀灭有害动物(或杂草)的一类药物统称。特指在农业上用于防治病虫以及调节植物生长、除草等药剂。

1.2 农药的发展

中国农药工业经历了创建时期(1949~1960年)，巩固发展时期(1960~1983年)，调整品种结构，蓬勃发展时期三个阶段，农药品种和产量成倍增长，生产技术与产品质量显著提高。世界上化学农药年产量已达数百万吨，品种超过1000种，常用的有250种左右。最早使用的农药为无机化合物。在1940年前后开始使用DDT和六六六等有机氯化合物农药，由于它们价格便宜，并具有长效杀虫能力，因而很快推广，成为最主要的农药品种。有机氯农药有积累性，不易降解，从20世纪60年代起许多国家开始禁止或限制使用，逐渐为50年代出现的有机磷农药所取代。但有些学者认为有机氯农药的毒性尚不能定论，有机氯除草剂还有应用。国务院决定1983年3月起停止生产六六六和滴滴涕(DDT)。1991年国家又决定停止生产杀虫脒、二溴氯丙烷、敌枯双等5种农药，为适应农业生产发展的需要，国家集中力量投(扩)产了数十个高效低残留品种，使农药产量迅速增加。到1998年，全国已能生产农药200种(有效成分)，农药总产量近400kt(以折100%有效成分计)，全国农药生产能力达到757kt。

1.3 农药的分类

农药的分类依据原料、对象、用途等的不同，可以分成如下几类：

1.3.1 根据防治对象和作用分类

根据防治对象和作用可分为杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀鼠剂、除草剂、脱叶剂、植物生长调节剂等。

1.3.1.1 杀虫剂

杀虫剂主要用于防治农业害虫和城市卫生害虫的药品。使用历史久远、用量大、品种多。但是几乎所有杀虫剂都会严重地改变生态系统，大部分对人体有害，其他的会被集中在

食物链中。因此必须在农业发展与环境及健康中取得平衡。杀虫剂根据作用方式可以分为：胃毒剂、触杀剂、熏蒸剂、内吸杀虫剂等；根据毒理作用可分为：神经毒剂、呼吸毒剂、物理性毒剂、特异性杀虫剂等；根据来源可分为：无机和矿物杀虫剂、植物性杀虫剂、有机合成杀虫剂、昆虫激素类杀虫剂等。

1.3.1.2 杀菌剂

杀菌剂是用于防治由各种病原微生物引起的植物病害的一类农药，一般指杀真菌剂。但国际上，通常是作为防治各类病原微生物的药剂的总称。随着杀菌剂的发展，又区分出杀细菌剂、杀病毒剂、杀藻剂等亚类。据调查，全世界对植物有害的病原微生物(真菌、强菌、立克次氏体、支原体、病毒、藻类等)有8万种以上。植物病害对农业造成巨大损失，全世界的农作物由此平均每年减少产量约500Mt。历史上曾多次发生因某种植物病害流行而造成严重饥荒，甚至大量人口饿死的灾祸。使用杀菌剂是防治植物病害的一种经济有效的方法。按杀菌剂的原料来源可分为无机杀菌剂(如硫黄粉、石硫合剂、硫酸铜、升汞、石灰波尔多液、氢氧化铜、氧化亚铜等)、有机硫杀菌剂(如代森铵、敌锈钠、福美锌、代森锌、代森锰锌、福美双等)、有机磷/砷杀菌剂(如稻瘟净、克瘟散、乙磷铝、甲基立枯磷、退菌特、稻脚青)、取代苯类杀菌剂(如甲基托布津、百菌清、敌克松、五氯硝基苯)唑类杀菌剂(如粉锈宁、多菌灵、恶霉灵、苯菌灵、噁菌灵)、抗菌素类杀菌剂(如井冈霉素、多抗霉素、春雷霉素、农用链霉素、抗霉菌素120等)、复配杀菌剂(如灭病威、双效灵、炭疽福美、杀毒矾M8、甲霜铜、DT杀菌剂、甲霜灵·锰锌、拌种灵·锰锌、甲基硫菌灵·锰锌、广灭菌乳粉、甲霜灵—福美双可湿性粉剂)、其他杀菌剂(如甲霜灵、菌核利、腐霉利、扑海因、灭菌丹、克菌丹、特富灵、敌菌灵、瑞枯霉、福尔马林、高脂膜、菌毒清、霜霉威、啞菌酮、烯酰吗啉·锰锌等)

1.3.1.3 杀螨剂

杀螨剂是指用于防治植食性害螨的药剂，一般只能杀螨而不能杀虫兼有杀螨作用品种较多，但它们的主要活性是杀虫，不能称为杀螨剂，有时也称它们为杀虫、杀螨剂。用于危害各种植物、贮藏物、家畜等蛛形纲中有害生物的一类农药。在杀螨剂中，有的品种对活动态螨(成螨和幼螨、弱螨)活性高，对卵活性差，甚至无效；有的品种对卵活性高，对活动态螨效果差；有的品种两种都可以杀死。常见的杀螨剂品种有螨死净、哒螨酮、尼索朗。

1.3.1.4 杀线虫剂

杀线虫剂用于防治有害线虫的一类农药。线虫属于线形动物门线虫纲，体形微小，在显微镜下方能观察到。对植物有害的线虫约3000种，大多生活在土壤中，也有的寄生在植物体内。线虫通过土壤或种子传播，能破坏植物的根系，或侵入地上部分的器官，影响农作物的生长发育，还间接地传播由其他微生物引起的病害，造成很大的经济损失。使用药剂防治线虫是现代农业普遍采用的有效方法，一般用于土壤处理或种子处理，杀线虫剂有挥发性和非挥发性两类，前者起重蒸作用，后者起触杀作用。一般应具有较好的亲脂性和环境稳定性，能在土壤中以液态或气态扩散，从线虫表皮透入起毒杀作用。多数杀线虫剂对人畜有较高毒性，有些品种对作物有药害，故应特别注意安全使用。杀线虫剂开始发展于20世纪40年代。大多数杀线虫剂是杀虫剂或杀菌剂、复合生物菌扩大应用而成。常用的杀线虫剂可分为复合生物菌类、卤代烃类、异硫氰酸酯类、有机磷和氨基甲酸酯类等。

1.3.1.5 杀鼠剂

杀鼠剂是用于控制鼠害的一类农药。狭义的杀鼠剂仅指具有毒杀作用的化学药剂，广义的杀鼠剂还包括能熏杀鼠类的熏蒸剂、防止鼠类损坏物品的驱鼠剂、使鼠类失去繁殖能力的不育剂、能提高其他化学药剂灭鼠效率的增效剂等。按作用方式可分为胃毒剂、熏蒸剂、驱避剂和引诱剂、不育剂4大类。

1.3.1.6 除草剂

除草剂(herbicide)是指可使杂草彻底地或选择地发生枯死的药剂。常用的品种为有机化合物。可广泛用于防治农田、果园、花卉苗圃、草原及非耕地、铁路和公路沿线、河道、水库、仓库等地杂草、杂灌、杂树等有害植物。其中的氯酸钠、硼砂、砷酸盐、三氯醋酸对于任何种类的植物都有枯死的作用，但由于这些均具有残留影响，所以不能应用于田地中。选择性除草剂特别是硝基苯酚、氯苯酚、氨基甲酸的衍生物多数都有效。世界除草剂发展渐趋平稳，主要发展高效、低毒、广谱、低用量的品种，对环境污染小的一次性处理剂逐渐成为主流。除草剂可按作用方式、施药部位、化合物来源等多方面分类。

1.3.1.7 植物生长调节剂

植物生长调节剂，是用于调节植物生长发育的一类农药，包括人工合成的化合物和从生物中提取的天然植物激素。其特点为：①作用面广，应用领域多。植物生长调节剂可适用于几乎包含了种植业中的所有高等和低等植物，如大田作物、蔬菜、果树、花卉、林木、海带、紫菜、食用菌等，并通过调控植物的光合、呼吸、物质吸收与运转，信号传导、气孔开闭、渗透调节、蒸腾等生理过程的调节而控制植物的生长和发育，改善植物与环境的互作关系，增强作物的抗逆能力，提高作物的产量，改进农产品品质，使作物农艺性状表达按人们所需求的方向发展。②用量小、速度快、效益高、残毒少。③可对植物的外部性状与内部生理过程进行双调控。④针对性强，专业性强。可解决一些其他手段难以解决的问题，如形成无籽果实、防治大风、控制株型、促进插条生根、果实成熟和着色、抑制腋芽生长、促进棉叶脱落。⑤植物生长调节剂的使用效果受多种因素的影响，而难以达到最佳。气候条件、施药时间、用药量、施药方法、施药部位以及作物本身的吸收、运转、整合和代谢等都将影响到其作用效果。

1.3.2 根据化学结构分类

根据化学结构可分为，有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类等。

1.3.2.1 有机磷农药

有机磷农药是用于防治植物病、虫、害的含有机磷农药的有机化合物。这一类农药品种多、药效高，用途广，易分解，在人、畜体内一般不积累，在农药中是极为重要的一类化合物。但有不少品种对人、畜的急性毒性很强，在使用时特别要注意安全，近年来，高效低毒的品种发展很快，逐步取代了一些高毒品种，使有机磷农药的使用更安全有效。

1.3.2.2 有机氮农药

有机氮农药是被用作防治植物病、虫、草害的含氮有机化合物。这类农药品种多，范围广，既有杀虫剂，又有杀菌剂、除草剂。除有胃毒、触杀作用外，有些产品还有较强的内吸性能。多数品种对人、畜的急性毒性都不大，不易发生药害。有机氮农药主要是氨基甲酸酯

类化合物，也包括脘类、硫脘类、取代脘类和酰胺类等化合物。此类农药一般在环境中较易分解，但其慢性毒性正在引起人们的重视，部分产品被限用。

1.3.2.3 有机氯农药

有机氯农药用于防治植物病、虫害的组成成分中含有有机氯元素的有机化合物。主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂 DDT 和六六六，以及杀螨剂三氯杀螨砒、三氯杀螨醇等，杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、道丰宁等；后者如作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂等。此外以松节油为原料的茚烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。

1.3.2.4 拟除虫菊酯农药

一类仿生合成的杀虫剂，是改变天然除虫菊酯的化学结构衍生的合成酯类。天然除虫菊酯是古老的植物性杀虫剂，是除虫菊花的有效成分，其化学结构到 20 世纪 40 年代才被研究确定，此后，开始了类似物质的合成研究。1949 年，美国的 M. S. 谢克特等合成了第一个商品化的类似物丙烯菊酯。在 50 ~ 60 年代，又有一些类似化合物陆续研制成功，通称为合成拟除虫菊酯。这些早期品种与天然除虫菊酯一样，在光照下易分解失效，仅适用于室内条件下防治害虫。许多科学家为此进行了长期研究，以弄清分子结构中易被光分解的不稳定部位，其中包括英国化学家 M. 埃利奥特领导的小组。70 年代初，他们在结构改变中取得突破性的成功，合成了第一个适用于农林害虫防治的光稳定性品种氯菊酯。此后不断出现许多光稳定性品种，被称为第二代拟除虫菊酯，其中还包括了不含三元环的氰戊菊酯。80 年代以来，结构改变的研究仍在深入，并有了新的进展。例如结构中引入氟原子的品种兼具杀螨效能，又如把酯键改为醚键后，可大大降低对鱼的毒性等。

1.3.2.5 有机氟农药

70 年代以来我国开始了含氟农药的研究，先后开发了伏草隆、氟乐灵、乙氧氟草醚等除草剂和氟蚜蝗、除虫脲、含氟拟除虫菊酯等杀虫剂，其中氟乐灵实现了工业化生产，果尔、虎畏、除虫脲等也有批量生产。以杂环类化合物为原料的农药本身具有较强的性能，氟的引入使其性能更进一步得到了提高。如含氟吡啶衍生物制成的除草剂吡氟禾草灵(稳杀特)的性能提高了 1 倍多；杀虫剂氯氟脲(定虫隆)兼有杀虫和不育功能。目前国内含氟农药的品种、数量都满足不了市场需求，大量依赖进口。

1.3.3 根据原料来源分类

根据原料来源可分为有机农药、无机农药、植物性农药、微生物农药、昆虫激素等。

1.3.3.1 有机农药

农药中属于有机化合物的品种总称，是以有机氯、有机磷、有机氮、有机氟、有机硫、有机铜等化合物以及含硝基、酰胺、腈基、均三氮苯等基团为有效成分的一类农药。英文名称 organic pesticide。这类农药有杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、除草剂、杀线虫剂及杀鼠剂，例如敌百虫、对硫磷等，是使用最多的一类农药。上述几大类有机农药中，有机氯农药应用历史最长，有机磷农药品种最多。中国使用的有机氯农药主要是六六六和 DDT。西方国家尚有环戊二烯类化合物艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等。这些化合物性质稳定，在土壤中降解一半所需的时间为几年甚至十几年。它们可随径流进入水体，随大气飘移至世界各地，然后又随雨雪降到地面。因此在南极洲和格陵兰岛也能检出有机氯农药。某些有机金属农

药，例如有机汞杀菌剂，性质稳定，且降解产物的残留毒性相当严重，大多数国家已禁止使用。

1.3.3.2 无机农药

无机农药是由天然矿物原料加工制成的农药，应用的品种已经很少。主要有砷酸钙、砷酸铅、磷化铝、石灰硫黄合剂、硫酸铜、波尔多液等，它们的有效成分都是无机化学物质。在一些地区使用的无机农药主要是含汞杀菌剂和含砷农药。含汞杀菌剂如升汞(氯化汞)、甘汞(氯化亚汞)等，它们会伤害农作物，因而一般仅用来进行种子消毒和土壤消毒。汞制剂一般性质稳定，毒性较大，在土壤和生物体内残留问题严重，中国、美国、日本、瑞典等许多国家已禁止使用。含砷农药为亚砷酸(砒霜)、亚砷酸钠等亚砷酸类化合物，以及砷酸铅、砷酸钙等砷酸类化合物。亚砷酸类化合物对植物毒性大，曾被用作毒饵以防治地下害虫。砷酸类化合物曾广泛用于防治咀嚼式口器害虫，但也因防治面窄、药效低、作用比较单一，品种少等原因，绝大多数品种已被有机合成农药所代替，但波尔多液、石灰硫黄合剂等仍在广泛应用。由于这类农药易溶于水，因此容易使作物发生病害。

1.3.3.3 植物性农药

植物性农药属生物农药范畴内的一个分支。指利用植物所含的稳定的有效成分，按一定的方法对受体植物进行使用后，使其免遭或减轻病、虫、杂草等有害生物为害的植物源制剂。各种植物性农药通常不是单一的一种化合物，而是植物有机体的全部或一部分有机物质，成分复杂多变，但一般都包含在生物碱、糖苷、有毒蛋白质、挥发性香精油、单宁、树脂、有机酸、酯、酮、萜等各类物质中。从广义上讲，富含这些高生理活性物质的植物均有可能被加工成农药制剂，其数量和物质类别丰富，是目前国内外备受人们重视的第三代农药的药源之一。

由于植物性农药物质性质的特殊性，有害生物难以对其产生抗药性。另外，植物性农药对受体植物相对于化学农药来说更不容易造成药害，而且也容易与环境其他生物相协调。植物性农药是非人工化学结构的天然化学物质，一般在自然界有天然的微生物类群对其进行自然分解，在保护生态平衡方面大大优于化学农药，特别是在无公害农产品的生产和保证农业的可持续发展中扮演着重要角色。

1.3.3.4 微生物农药

微生物农药(microbial pesticide)包括农用抗生素和活体微生物农药。为利用微生物或其代谢产物来防治危害农作物的病、虫、草、鼠害及促进作物生长。它包括以菌治虫、以菌治菌、以菌除草等。这类农药具有选择性强，对人、畜、农作物和自然环境安全，不伤害天敌，不易产生抗性等特点。这些微生物农药包括细菌、真菌、病毒或其代谢物，例如苏云金杆菌、白僵菌、核多角体病毒、井冈霉素、C型肉毒梭菌外毒素等。随着人们对环境保护越来越高的要求，微生物农药无疑是今后农药的发展方向之一。

1.3.3.5 昆虫激素

昆虫激素是昆虫的内分泌腺分泌的激素，属于一种新型农药。由昆虫激素和对昆虫生长发育有调节作用的植物性物质制成，或为人工合成的仿昆虫激素。昆虫激素是由昆虫自身分泌并影响其变态、发育、繁殖或互相传递信息的微量化学物质。当它的分泌受到抑制或增加时，昆虫的发育或正常活动即受阻碍、干扰。在多种昆虫激素中只有一部分可用作农药。其特点是活性高、用量少(一般在1微克以下的剂量即发生作用)、专一性强，且无公害。由

于这类药剂与传统杀虫剂毒杀害虫的致死作用不同，故也称作“软杀虫剂”或第3代杀虫剂。主要可分内激素和外激素两大类。

1.3.4 根据加工剂型分类

根据加工剂型可分为粉剂、可湿性粉剂、可溶性粉剂、乳剂、乳油、浓乳剂、乳膏、糊剂、胶体剂、熏烟剂、熏蒸剂、烟雾剂、油剂、颗粒剂和微粒剂等，大多数是液体或固体，少数是气体。

1.4 农药残留的原因

农药残留是指在农业生产中施用农药后一部分农药直接或间接残存于谷物、蔬菜、果品、畜产品、水产品以及土壤和水体中的现象。施用于作物上的农药，其中一部分附着于作物上，一部分散落在土壤、大气和水等环境中，环境残存的农药中的一部分又会被植物吸收。残留农药直接通过植物果实或水、大气到达人、畜体内，或通过环境、食物链最终传递给人、畜。农药残留问题是随着农药大量生产和广泛使用而产生的。第二次世界大战以前，农业生产中使用的农药主要是含砷或含硫、铅、铜等的无机物，以及除虫菊酯、尼古丁等来自植物的有机物。第二次世界大战期间，人工合成有机农药开始应用于农业生产。到目前为止，世界上化学农药年产量近2000kt，约有1000多种人工合成化合物被用作杀虫剂、杀菌剂、杀藻剂、除虫剂、落叶剂等类农药。农药尤其是有机农药大量施用，造成严重的农药污染问题，成为对人体健康的严重威胁。

导致和影响农药残留的原因有很多，其中农药本身的性质、环境因素以及农药的使用方法是影响农药残留的主要因素。

1.4.1 农药性质

现已被禁用的有机砷、汞等农药，由于其代谢产物砷、汞最终无法降解而残存于环境和植物体中。六六六、DDT等有机氯农药和它们的代谢产物化学性质稳定，在农作物及环境中消解缓慢，同时容易在人和动物体脂肪中积累。因而虽然有机氯农药及其代谢物毒性并不高，但它们的残毒问题仍然存在。有机磷、氨基甲酸酯类农药化学性质不稳定，在施用后容易受外界条件影响而分解，但有机磷和氨基甲酸酯类农药中存在着部分高毒和剧毒品种，如甲胺磷、对硫磷、涕灭威、克百威、水胺硫磷等，如果被施用于生长期较短、连续采收的蔬菜，则很难避免因残留量超标而导致人畜中毒。另外，一部分农药虽然本身毒性较低，但其生产杂质或代谢物残毒较高，如二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂生产过程中产生的杂质及其代谢物乙撑硫脲属致癌物，三氯杀螨醇中的杂质滴滴涕，丁硫克百威、丙硫克百威的主要代谢物克百威和3-羟基克百威等。农药的内吸性、挥发性、水溶性、吸附性直接影响其在植物、大气、水、土壤等周围环境中的残留。温度、光照、降雨量、土壤酸碱度及有机质含量、植被情况、微生物等环境因素也在不同程度上影响着农药的降解速度，影响农药残留。

1.4.2 病虫害防治方法单一

农户们缺乏正确使用农药的基本知识。绝大多数农户仅用农药进行防治，还有部分农户

不讲究用药技术(如白粉病打叶的正面,霜霉病打叶的背面,不能在晴天正午打药),一旦认为防治效果不佳,就加大用药量,结果使病虫害产生了抗药性。当有了抗药性的病虫害又在危害田间的蔬菜时,就施用更大的药量来防治。如此恶性循环,蔬菜的农药残留就会大大增加。更严重的是有的农户还违章在蔬菜上使用禁、限农药,用药后,农药使用的安全间隔期还未到就忙于上市,这样对人体产生的危害就更大。

1.4.3 农药产品结构不合理

目前影响蔬菜质量的农药主要为杀虫剂类农药,在此类农药中又以有机磷类杀虫剂为主,有三个70%:使用农药中70%的为杀虫剂;杀虫剂中70%的为有机磷类杀虫剂;有机磷类杀虫剂中70%的为高毒、剧毒、高残留农药。部分农户认为使药后马上见效的农药就是好农药,而低度的、无公害的生物农药价格高、效果慢,浪费了人力和物力,这样对蔬菜的质量也产生了一定的影响。目前使用的农药,有些在较短时间内可以通过生物降解成为无害物质,而包括DDT在内的有机氯类农药难以降解,则是残留性强的农药(见有机氯农药污染)。根据残留的特性,可把残留性农药分为三种:容易在植物机体内残留的农药称为植物残留性农药,如六六六、异狄氏剂等;易于在土壤中残留的农药称为土壤残留性农药,如艾氏剂、狄氏剂等;易溶于水,而长期残留在水中的农药称为水体残留性农药,如异狄氏剂等。残留性农药在植物、土壤和水体中的残存形式有两种:一种是保持原来的化学结构;另一种以其化学转化产物或生物降解产物的形式残存。残留在土壤中的农药通过植物的根系进入植物体内。不同植物机体内的农药残留量取决于它们对农药的吸收能力。不同植物对艾氏剂的吸收能力为:花生>大豆>燕麦>大麦>玉米。农药被吸收后,在植物体内分布量的顺序是:根>茎>叶>果实。农药进入河流、湖泊、海洋,造成农药在水生生物体中积累。在自然界的鱼类机体中,含有机氯杀虫剂相当普遍,浓缩系数为5~40000倍。

1.5 农药残留的污染和影响

人类从20世纪40年代起开始使用农药除虫除草,每年挽回农业总产量15%左右的损失。但是,由于长期滥用农药,使环境中的有害物质大大增加,危害到生态和人类,形成农药污染。造成污染的农药主要是有机氯农药,含铅、砷、汞等物质的金属制剂,以及某些特异性除草剂。有机氯农药,如六六六、DDT等,稳定性强,不易分解,大量使用不仅直接造成对农作物的污染,同时农药残留在水、土中,通过食物进入人体,危害健康。有机氯农药的化学性质非常稳定,在生物体内不易分解。它通过食物链进入人体后,在人体中日积月累,而人体又不能通过新陈代谢把它排出体外,因此,人体的有机氯农药含量会越来越高,达到一定程度就会发生中毒。有机氯农药由于具有不易分解的稳定性,已经污染了地球上的每一个角落,连南极大陆的企鹅体内也已发现有机氯农药。金属制剂的危险性也很大。喷洒过汞制剂的粮食、水果、蔬菜中都含有汞,可直接引起食物中毒。除草剂和杀菌剂本身的毒性往往不大,但它们分解后的产物有剧毒,因此危害也相当严重。多数农药对人和动物有毒害,大量接触以及误食后会造成急性中毒和死亡。据世界卫生组织报道,发展中国家的农民由于缺乏科学知识和安全措施,每年有200万人农药中毒,其中有4万人死亡,平均每10min有28人中毒,每17min有1人死亡!而这还不包括因农药污染而导致死胎、致癌、流产的受害者。根据对68个国家的调查,急性中毒的人有93%是由有机氯、有机磷和汞制剂

等农药所引起。少量农药在人体内的积累引起的慢性中毒也不可忽视。农药污染已在许多国家造成公害。许多国家已禁止使用 DDT、狄氏剂、氯制剂等农药，并积极研制和生产低毒高效农药，同时讲究农药使用的科学性，大力提倡生物防治，保护益鸟、益虫，做到“以鸟治虫”、“以虫治虫”。

1.5.1 土壤污染

农作物施用农药时，农药可残留在土壤中，有些性质稳定的农药，在土壤中可残留数十年。农药的微粒还可随空气飘移至很远方，污染食品和水源。这些环境中残存的农药又会被作物吸收、富集，而造成食品间接污染。在间接污染中，一般通过大气和饮水进入人体的农药仅占 10% 左右，通过食物进入人体的农药可达到 90% 左右。种茶区在禁用 DDT、六六六多年后，在采收后的茶叶中仍可检出较高含量的 DDT 及其分解产物和总六六六。茶园中六六六的污染主要来自污染的空气及土壤中的残留农药。此外，水生植物体内农药的残留量往往比生长环境中的农药含量高出若干倍。

1.5.2 环境污染

由于农药的施用通常采用喷雾的方式，农药中的有机溶剂和部分农药漂浮在空气中，污染大气；农田被雨水冲刷，农药则进入江河，进而污染海洋。这样，农药就由气流和水流带到世界各地，残留土壤中的农药则可通过渗透作用到达地层深处，从而污染地下水。据世界卫生组织报道，伦敦上空 1t 空气中约含 $10\mu\text{gDDT}$ ，雨水中含 $\text{DDT } 7 \times 10^{-12} \sim 400 \times 10^{-12}$ ，全世界生产了约 15MtDDT，其中约 1Mt 仍残留在海水中。中国南方某省 1994 ~ 1998 年，渔业水域受污染面积达 45 万多公顷，污染事故 800 多起。水域中的农药通过浮游植物—浮游动物—小鱼—大鱼的食物链传递、浓缩，最终到达人类，在人体中累积。

1.5.3 生态破坏

农药的不当滥用，导致害虫、病菌的抗药性。据统计，世界上产生抗药性的害虫从 1991 年的 15 种增加到的 800 多种，中国也至少有 50 多种害虫产生抗药性。抗药性的产生造成用药量的增加，乐果、敌敌畏等常用农药的稀释浓度已由常规的 1/1000 提高到 1/400 ~ 1/500，某些菊酯类农药稀释倍数也由 3000 ~ 5000 倍提高到 1000 倍左右。20 世纪 80 年代初，中国各地防治棉田的棉铃虫和棉蚜只需用除虫菊类杀虫剂防治 2 ~ 3 次，每次用药量 450mL/公顷，就可以全生长季控制为害；到了 90 年代，棉蚜对这类杀虫剂的抗药性已超过 1 万倍，防治已无效果，棉铃虫也对其产生几百倍到上千倍的抗药性，防治 8 ~ 10 次，甚至超过 20 次、每次用 750mL/公顷，防治效果仍大大低于 80 年代初。大量和高浓度使用杀虫剂、杀菌剂的同时，杀伤了许多害虫天敌，破坏了自然界的生态平衡，使过去未构成严重危害的病虫害大量发生，如红蜘蛛、介壳虫、叶蝉及各种土传病害。此外，农药也可以直接造成害虫迅速繁殖，80 年代后期，湖北使用甲胺磷、三唑磷治稻飞虱，结果刺激稻飞虱产卵量增加 50% 以上，用药 7 ~ 10 天即引起稻飞虱再猖獗。这种使用农药的恶性循环，不仅使防治成本增高、效益降低，更严重的是造成人畜中毒事故增加。长期大量使用化学农药不仅误杀了害虫天敌，还杀伤了对人类无害的昆虫，影响了以昆虫为生的鸟、鱼、蛙等生物。在农药生产、施用量较大的地区，鸟、兽、鱼、蚕等非靶生物伤亡事件也时有发生。世界野生动物基金会 1998 年发表报告说，若以 1970 年地球生物指数为 100，则

1995 年已下降到 68，在短短的 25 年中，地球上 32% 的生物被毁灭。在此期间，海洋生物指数下降 30%。

1.5.4 食品污染

直接施用农药造成食品及食品原料的污染。给农作物直接施用农药制剂后，渗透性农药主要黏附在蔬菜、水果等作物表面，大部分可以洗去，因此作物外表的农药浓度高于内部；内吸性农药可进入作物体内，使作物内部农药残留量高于作物体外。另外，作物中农药残留量大小也与施药次数、施药浓度、施药时间和施药方法以及植物的种类等有关。一般施药次数越多、间隔时间越短、施药浓度越大，作物中的药物残留量越大。随着栽培技术的不断进步，蔬菜的生长期已越来越短，而随着环境污染的加剧，蔬菜的病虫害也越来越重，绝大部分蔬菜需要连续多次放药后才能成熟上市。农药污染较重的有叶类蔬菜，其中韭菜、油菜受到的污染比例最大。茄果类蔬菜如青椒、番茄等，嫩荚类蔬菜如豆角等，鳞茎类蔬菜如葱、蒜、洋葱等，农药的污染相对较小。粮食、水果、蔬菜等食品贮存期间为防止病虫害、抑制成长而施用农药，也可造成食品农药残留。例如粮食用杀虫剂，香蕉和柑橘用杀菌剂，洋葱、土豆、大蒜用抑芽剂等。

1.5.5 对人体健康的影响

农药残留进入粮食、蔬菜、水果、鱼、虾、肉、蛋、奶中，造成食物污染，或被一些生物摄取或通过其他方式吸入后累积于体内，造成农药的高浓度贮存，再通过食物链转移至另一生物，经过食物链的逐级富集后，若食用该类生物性食品，可使进入人体的农药残留量成千倍甚至上万倍的增加，从而严重影响人体健康。一般在肉、乳品中含有的残留农药主要是禽畜摄入被农药污染的饲料，造成体内蓄积，尤其在动物的脂肪、肝、肾等组织中残留量较高。动物体内的农药有些可随乳汁进入人体，有些则可转移至蛋中，产生富集作用。鱼虾等水生动物摄入水中污染的农药后，通过生物富集和食物链可使体内农药的残留浓集至数百至数万倍。由于农药残留对人和生物危害很大，各国对农药的施用都进行严格的管理，并对食品中农药残留容许量作了规定。如日本对农药实行登记制度，一旦确认某种农药对人畜有害，政府便限制或禁止销售和使用。

1.6 农药残留的限量

1.6.1 术语和定义

1.6.1.1 农药残留

指使用农药后，在农产品及环境中农药活性成分及其在性质上和数量上有毒理学意义的代谢(或降解、转化)产物。

1.6.1.2 农残限量

世界卫生组织和联合国粮农组织(WHO/FAO)对农药残留限量的定义为，按照良好的农业生产规范(GAP)，直接或间接使用农药后，在食品和饲料中形成的农药残留物的最大浓度。首先根据农药及其残留物的毒性评价，按照国家颁布的良好农业规范和安全合理使用农

药规范，适应本国各种病虫害的防治需要，在严密的技术监督下，在有效防治病虫害的前提下，在取得的一系列残留数据中取有代表性的较高数值。它的直接作用是限制农产品中农药残留量，保障公民身体健康。在世界贸易一体化的今天，农药最高残留限量也成为各贸易国之间重要的技术壁垒。

1.6.1.3 规范残留试验

指在 GAP 和良好实验室规范 (GLP) 或相似条件下，为获取推荐使用的农药在可食用 (或饲用) 初级农产品和土壤中可能的最高残留量，以及这些农药在农产品、土壤 (或水) 中的消解动态而进行的试验。

1.6.1.4 推荐剂量

指一种农药产品经田间药效试验后，提出的防治某种作物病、虫、草害的施药量 (或浓度)。

1.6.1.5 采收间隔期

指采收距最后一次施药的间隔天数。

1.6.1.6 安全间隔期

指经残留试验确证的试验农药实际使用时采收距最后一次施药的间隔天数。

1.6.1.7 田间样品

指按照规定的方法在田间采集的样品。

1.6.1.8 实验室样品

指田间样品按照样品缩分原则缩小以后的样品，用于冷冻贮藏，分析取样和复检。

1.6.1.9 分析样品

指按照分析方法要求直接用于分析的样品。

1.6.1.10 最小检出量

指使检测系统产生 3 倍噪音信号所需待测物的质量 (以 ng 为单位表示)。

1.6.1.11 最低检测浓度

指用添加方法能检测出待测物在样品中的最低含量 (以 mg/kg 为单位表示)。

1.6.1.12 最大限量

最大残留限量 (maximum residues limits, MRLs) 指在生产或保护商品过程中，按照农药使用的 GAP 使用农药后，允许农药在各种食品和动物饲料中或其表面残留的最大浓度。最大残留限制标准是根据 GAP 和在毒理学上认为可以接受的食物农药残留量制定的。

最大农药残留限制的标准主要应用于国际贸易，是通过 FAO/WHO 农药残留联席会议 (joint FAO/WHO meeting on pesticide residues, JMPR) 的估计而推算出来的。农药及其残留量的毒性估计：回顾监控实验和全国食品操作中监督使用而搜集的残留量数据，监测中数据产生了最高的国家推荐、授权以及登记的安全使用数据。为了适应全国范围内害虫控制要求的不同情况，最大农药残留限制标准将最高水平的数据继续在监控实验中进行重复，以确定它是有效的害虫控制手段。参照日允许摄入量 (ADI)，通过对国内外各种饮食中残留量的计算和确定，表明与“最大残留限量标准”相一致的食品对人类消费是安全的。