普通高等教育“十一五”国家级规划教材

农药分析与残留分析

王　惠　吴文君　主编
钱传范　花日茂　张　兴　主审

化学工业出版社
·北　京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

本教材涵盖了农药分析和农药残留分析两部分内容，具体包括农药分析、残留分析、数据处理、农药制剂分析方法与农药残留实验室质量控制四个部分。

本教材反映了本领域的最新进展，可作为高等农林院校植物保护专业、应用化学专业和食品安全专业等本科生的教材，也可供农业、卫生、食品、环境、化工、贸易等行业从事农药科研和管理的技术人员参阅。

图书在版编目（CIP）数据

农药分析与残留分析/王惠，吴文君主编. —北京：化学工业出版社，2006.11
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-5025-8746-8

Ⅰ. **农…** Ⅱ. ①**王…**②**吴…** Ⅲ. ①**农药分析-高等学校-教材**②**农药残留量分析-高等学校-教材** Ⅳ. ①TQ450.7②X592

中国版本图书馆 CIP **数据核字**（2006）**第** 135560 **号**

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
农药分析与残留分析
王　惠　吴文君　主编
钱传范　花日茂　张　兴　主审
责任编辑：刘俊之　宋林青
文字编辑：昝景岩
责任校对：凌亚男
封面设计：张　辉

*

化学工业出版社出版发行
（**北京市东城区青年湖南街** 13 **号　邮政编码** 100011）
购书咨询：（010）64518888
购书传真：（010）64519686
售后服务：（010）64518899
http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印装
开本 787mm×1092mm　1/16　**印张** 12½　**字数** 336 **千字**
2007 **年** 1 **月第** 1 **版**　　2007 **年** 1 **月北京第** 1 **次印刷**
ISBN 978-7-5025-8746-8
定　价：24.00 **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

编写人员名单

主　　编：王　惠　西北农林科技大学
　　吴文君　西北农林科技大学
副 主 编：潘灿平　中国农业大学
　　张凤云　西北农林科技大学
　　慕　卫　山东农业大学
　　汤　锋　安徽农业大学
编写人员：（按姓氏笔画排序）
　　王　惠　西北农林科技大学
　　毛富春　西北农林科技大学
　　刘颖超　河北农业大学
　　汤　锋　安徽农业大学
　　杨顺义　甘肃农业大学
　　沈慧敏　甘肃农业大学
　　张　建　石河子大学
　　张凤云　西北农林科技大学
　　陈华保　四川农业大学
　　彭文文　江西农业大学
　　慕　卫　山东农业大学
　　潘灿平　中国农业大学
　　操海群　安徽农业大学
主　　审：钱传范　中国农业大学
　　花日茂　安徽农业大学
　　张　兴　西北农林科技大学

前　言

农药分析与残留分析包括农药产品质量控制涉及的分析和农药残留监督分析两部分。在农药分析方面，钱传范教授（1992 年）主编出版了《农药分析》一书；在农药残留分析方面，樊德方教授（1982 年）主编出版了《农药残留量检测与分析》一书。这两本书一直是我国农药分析和农药残留分析教学和科研中重要的参考书。进入 21 世纪后，由于一些发达国家对农产品中农药残留量做出了更为严格的要求，农药残留问题不仅成为我国农产品出口的重要障碍，也突出地成为消费者普遍关注的食品安全问题的重要内容。近年来，农药残留问题再度受到国家和农业部的高度重视，全国各省和许多地、市、县都建立了农药残留的检测机构，全国农药残留的监督检测体系即将形成。在对农药残留高度关注的同时，国家也采取了对高毒农药的限制使用措施，同时鼓励对新的高效低毒农药品种的开发研究措施，因此近年来农药新品种、新剂型不断出现，同时对分析方法和技术也有了新的和更高的要求。

面对新的形势，我国急需培养大批掌握农药分析和农药残留分析技术的专门人才。岳永德教授 2003 年编辑出版了《农药残留分析》一书，在残留分析方面具有指导意义。但多年来，我国高等院校一直缺乏一本《农药分析与残留分析》的系统教材。编者在与中国农业大学、山东农业大学和安徽农业大学等几所大学同行任课教师的交流中发现，很有必要出版一本新的集农药分析与残留分析为一体的高等学校使用教材。于是，就催生了这本《农药分析与残留分析》教材。

全书共分四个部分。第一部分（包括第一章至第七章）为农药分析部分；第二部分（包括第八章至第十章）为残留分析部分；第三部分（第十一章）为数据处理。第四部分（第十二章）为农药制剂分析方法与农药残留实验室质量控制。

各章的编写人员为：绪论　王惠，潘灿平，慕卫；第一章　王惠，彭文文；第二章　张凤云，张建，刘颖超；第三章　慕卫，刘颖超；第四章　慕卫，陈华保；第五章　毛富春，王惠；第六章　张建，毛富春；第七章　慕卫，陈华保；第八章　王惠，汤锋；第九章　汤锋；第十章　彭文文，操海群，沈慧敏，杨顺义；第十一章　张凤云，毛富春；第十二章　潘灿平；附录　慕卫，潘灿平。全书由王惠、张凤云、吴文君修改定稿；由中国农业大学钱传范教授、安徽农业大学花日茂教授和西北农林科技大学张兴教授主审。

随着科学技术的发展，新的分析方法不断出现。本教材尽量反映本领域的新进展，但也难免出现遗漏和不足，对于书中的不足之处，欢迎批评指正，以便进一步完善。

编者

2006 年 6 月

目　　录

绪论 …… 1
第一节　农药分析与残留分析的任务与地位 …… 1
第二节　农药登记中对农药分析和残留分析的要求 …… 2
第三节　农药质量标准 …… 3
第四节　原药全分析 …… 4
第五节　农药残留分析概述 …… 6
第六节　农药分析和残留分析对方法的特殊要求 …… 7
第一部分　农药分析 …… 8
第一章　原药与制剂分析的采样 …… 8
第一节　概述 …… 8
第二节　采样技术 …… 9
第三节　抽取样品的包装、运输和贮存 …… 11
第四节　农药定量包装净含量的检查 …… 11
第二章　有效成分分析——经典方法 …… 13
第一节　薄层色谱法 …… 13
第二节　重量分析法 …… 16
第三节　滴定分析法 …… 18
第四节　紫外-可见分光光度法 …… 26
第三章　有效成分分析——气相色谱法 …… 31
第一节　气相色谱法在农药分析中的应用和特点 …… 31
第二节　基本原理 …… 31
第三节　操作技术 …… 34
第四节　农药的气相色谱分析实例 …… 45
第四章　有效成分分析——高效液相色谱法 …… 47
第一节　高效液相色谱法的特点 …… 47
第二节　基本原理 …… 47
第三节　高效液相色谱仪流程及操作技术 …… 49
第四节　实验技术 …… 55
第五节　农药高效液相色谱分析方法的建立 …… 55
第五章　有效成分分析——毛细管电泳技术 …… 58
第一节　仪器组成及原理 …… 58
第二节　分离模式 …… 59
第三节　在农药分析中的应用 …… 61
第六章　有效成分及杂质的定性分析——波谱法 …… 63
第一节　波谱的一般知识 …… 63
第二节　紫外光谱 …… 65
第三节　红外光谱 …… 66

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第四节　质谱 …… 70
第五节　核磁共振谱 …… 74
第七章　农药理化性状分析 …… 84
第一节　水分测定 …… 84
第二节　酸度测定（参照钱传范《农药分析》） …… 86
第三节　乳液稳定性测定（引自 GB/T 1603—2001） …… 88
第四节　悬浮率测定（引自 GB/T 14825—93） …… 89
第五节　润湿性测定（引自 GB/T 5451—2001） …… 90
第六节　细度测定（引自 GB/T 16150—1995） …… 90
第七节　贮藏稳定性测定 …… 92
第八节　悬乳剂分散稳定性能测定 …… 92
第九节　粒剂基本理化性能测定 …… 93
第十节　烟剂基本理化性能测定 …… 94
第十一节　其他物理化学性状测定 …… 96
第二部分　残留分析 …… 98
第八章　农药残留基本概念与田间试验 …… 98
第一节　基本概念 …… 98
第二节　田间试验 …… 100
第三节　采样 …… 104
第四节　分析样品的预处理 …… 105
第九章　农药残留样品制备 …… 110
第一节　提取溶剂的选择 …… 110
第二节　提取方法 …… 112
第三节　浓缩 …… 131
第四节　净化 …… 133
第十章　残留农药的检测 …… 141
第一节　气相色谱法（GC） …… 141
第二节　高效液相色谱法 …… 143
第三节　高效薄层色谱法 …… 143
第四节　色-质联用法 …… 150
第五节　酶抑制法 …… 153
第六节　酶联免疫吸附分析法 …… 156
第七节　生物传感器 …… 161
第八节　生物测定法 …… 162
第三部分　数据处理 …… 164
第十一章　数据处理 …… 164
第一节　准确度和精密度 …… 164
第二节　误差的来源及减免方法 …… 166
第三节　有限数据的统计处理 …… 167
第四部分　农药制剂分析方法准则与农药残留实验室质量控制 …… 173
第十二章　农药制剂分析方法准则与农药残留实验室质量控制 …… 173

第一节　国际农药分析协作委员会农药制剂分析方法准则 …… 173
第二节　农药残留分析实验室 GLP 指南 …… 176

参考文献 …… 179

附录 …… 182

附录 1　农药原药登记全组分分析试验报告编写的要求 …… 182
附录 2　某些农药产品中常出现的杂质（英文） …… 183
附录 3　某些农药及其杂质的毒性（英文） …… 187
附录 4　常用农药的气相色谱的测定条件 …… 187
附录 5　常用农药的高效液相色谱的测定条件 …… 189

绪　论

第一节　农药分析与残留分析的任务与地位

一、农药分析与残留分析的任务

农药分析主要指对农药产品质量指标的控制分析。农药产品分为原药和制剂两种类型。原药是农药合成单位通过工业化生产线直接合成的农药产品，一般为单一有效成分。原药一般不能直接使用，必须加工成制剂产品，才能用于农田。制剂是用农药原药加入一定的助剂（如溶剂、乳化剂、湿展剂、载体等）加工而成的农药产品。

农药分析是农药产品化学研究的主要手段，其中包括农药产品中有效成分的含量分析、理化性状分析、原材料的质量分析以及杂质的定性定量分析等。农药残留分析的内容是分析施于农田的农药在农田中的消解动态，最终在农副产品、相关环境（包括鸟类、鱼类、蜜蜂天敌、水生生物、家蚕、蚯蚓、土壤微生物以及后茬作物等）中的滞留情况以及各种施药因素对农药最终残留水平的影响等。

农药分析对农药科研、生产和应用都有重要作用。农药工厂对中间体和产物的分析是控制合成步骤和改进合成方法的依据，农药分析是工厂保证出厂产品质量的主要措施，也是农药检定部门和农业生产资料部门质量管理的重要措施，还是检测农药在贮藏期的变化，改进制剂性能和改善农药应用技术等操作中不可缺少的手段。农药分析更是农药合成、加工、应用等科学研究工作的基础。

农药残留分析的目的是评价该农药在农田中使用后，除起到正常的防虫、防病、除草或促进作物生长等作用外，对环境可能造成的污染程度，对人类和非靶标生物的潜在毒性。由于部门职能的不同，农药残留分析的目的也有所区别。对农药科研单位和农药管理部门，其目的是判断农药的安全性（是新农药品种登记的必要资料之一）；对农产品市场管理和环保部门，其目的是判断利用农药为保护措施生产的农副产品的安全性，评价农副产品中农药残留是否超标，农产品可否食用；对农户来说，要判断自己生产的商品的安全性，评价自己生产的商品中农药残留是否超标，可否上市。

学习农药分析与残留分析课程的目的，是让学生掌握农药分析和农药残留分析的各种方法和技术，在农药研制、安全生产和安全使用等监控系统中熟练运用，保证农业生产在保障人类健康的前提下高速发展。

二、农药分析与残留分析在农药学研究中的地位

按照农药登记所需要资料分类，可以将农药学研究大致分为以下四个分支：

① 农药生物学的研究（主要是关于药效的研究）。

② 农药的产品化学（包括原药和制剂有效成分的理化性质、定性定量分析方法以及原药产品的杂质特性、含量等研究）。

③ 环境和残留的研究（包括原药的挥发性、土壤吸附作用、淋溶作用、土壤降解作用、水解、光解作用、生物富集作用和制剂对鸟类、鱼类、蜜蜂天敌、水生生物、家蚕、蚯蚓、土壤微生物以及后茬作物等的影响研究，还包括杂质和代谢产物对环境的作用研究等）。

④ 毒理学研究（包括对动物的急性毒性和皮肤及眼睛黏膜的刺激作用、蓄积毒性和致突

变作用、亚慢性毒性和代谢作用、慢性毒性、致癌作用等研究）。

以上四个分支中有两个与农药分析和残留分析直接相关。农药分析是农药产品化学的研究手段；残留分析是研究农药环境作用的主要手段。两者都是农药登记的必需和基础环节。事实上农药分析贯穿于农药研制到生产，以及产品销售过程的各个环节，残留分析是农药使用后的检测监督环节。所以农药与残留分析是农药研制和开发过程中必不可少的监控方式，在保障农药安全生产和合理使用方面意义重大。

第二节　农药登记中对农药分析和残留分析的要求

农药登记分为以下几种类型：①新有效成分农药登记（临时登记和正式登记）；②特殊有效成分登记（包括卫生杀虫剂、杀鼠剂、生物化学农药、微生物农药、植物源农药和天敌农药）；③新制剂登记；④相同产品登记；⑤分装产品登记；⑥新使用范围和使用方法登记；⑦特殊需要的农药登记。本节主要介绍新有效成分农药正式登记时，对农药制剂产品化学和对残留分析资料的要求。

一、产品化学资料

1. 产品标准

要登记的农药产品必须有产品标准（现行国家标准或企业标准），新有效成分农药需要编制新的产品标准。标准包含的内容如下：

（1）产品名称　产品名称包括中文通用名称（应采用国家标准 GB 4839—1998 规定的名称，国家标准中没有的，应向农药登记审批部门指定的有关技术委员会申请暂用名称或建议名称）；英文通用名称（应采用 ISO 通用名称，若无，可采用其他国际组织推荐的名称并注明出处）；商品名称（若有）；化学文摘服务登录号（CASRN）（若有）；国际农药分析协作委员会（CIPAC）数字代号（若有）；企业开发号（若有）；化学名称及其结构式。

（2）基本物化参数　基本物化参数包括相对分子质量、熔点（或沸点）、蒸气压（20℃）、溶解度（20℃）、密度（堆积度）、黏度（若有）、分配系数（正辛醇/水）、稳定性（对酸、碱、光、热等）、其他。

（3）适用范围

（4）产品组成和外观（颜色、物态、气味）、产品技术项目和指标　技术项目主要有有效成分含量、其他成分名称及含量、相关控制项目及指标要求。若有效成分以不同的化合物存在，必须注明其确切的结构形式；若化合物中有异构体存在，须注明各有效体的比例。

（5）试验方法　包括抽样、鉴别试验、有效成分含量测定、其他成分含量测定、相关理化指标测定等方法（通常包括方法提要、原理、仪器、试剂和溶液、仪器操作条件、测定步骤、结果计算、允许差等）及相关谱图（若有）、必要的仪器装置图等。

（6）产品的检验和验收

（7）规格、标志、标签、包装和贮运

（8）产品质量保证期

2. 产品标准编制说明

编制说明的内容应包括制定标准的目的、制定标准的依据和工作概况、技术指标确定的依据、有效成分的检验方法、试验方法的详细说明及评价。有效成分的检验方法应包括分析方法的线性关系、5 批以上精密度测定数据、5 批以上准确度测定数据、原始谱图；3 批以上热贮稳定性试验数据；2 年常温贮存稳定性试验报告（由所在省农药登记资料初审单位或国家农药登记主管部门认可的农药质量检测单位出具）。

3. 质量检验报告

产品质量检验报告和有效成分含量分析方法的验证报告由所在省农药登记资料初审单位或国家农药登记主管部门认可的农药质量检测单位出具。内容包括：①有效成分含量及其定性谱图（若有）；②0.1%以上及微量但对哺乳动物、环境有明显危害的杂质的名称、结构式、含量及必要的定性谱图（若有）；③结论。

二、残留资料

残留资料是在中国2个以上自然条件或耕作制度不同的省级行政地区、2年以上的田间残留试验报告，是农药安全性评价的重要内容。农药残留包括农药母体及其有毒代谢物，因此残留资料也应包括对代谢物的分析资料。具体内容包括：①样品提取净化步骤及其涉及的仪器和操作条件。②残留分析方法。包括方法来源、原理、仪器、试剂、操作步骤、结果计算、方法回收率、灵敏度、变异系数等。方法必须在中国可行，否则必须加以改进。③登记农药在申请登记作物的可食部分、土壤耕作层（0～20cm）、水（仅对水田）中的残留量和时间的关系（即消解动态）。

第三节　农药质量标准

农药的质量标准是评价各个农药产品质量的依据。前已述及，农药登记时必须要有农药标准，在申请生产许可证时也必须提供产品标准，而且农药产品标准编制完成后要由农药登记部门审定认可并同意发布。

一、农药标准分类

关于农药质量标准的类别，国际和我国的标准不同。目前国际上有联合国粮农组织（FAO）和世界卫生组织（WHO）两种农药标准。我国实行的农药标准目前主要为两级标准。一是企业标准，由企业提出草案，报省、自治区、直辖市有关部门审查、批准；二是国家标准（标有GB字样），由国家标准局制定。标准的产生顺序一般是先有企业标准，当生产同一产品的企业多了，为了统一检测标准，才需要制定国家标准。已经发布的标准，无论是企业标准还是国家标准，其中的各项指标企业均无权修改，如果发现问题可提出修订意见，报原发布和审批机关审查修订。

二、农药标准的内容

1. 原药产品质量标准的内容

原药产品标准包括的内容主要有以下几个方面：①组成。包括有效成分及异构体的名称、含量、比例，0.1%以上和微量但对哺乳动物、环境有明显危害的杂质名称、含量和结构式等。②物化参数。包括外观（颜色、物态、气味）、密度（堆积度）、熔点（或沸点）、蒸气压（20℃）、水和有机溶剂中的溶解度（20℃）、分配系数（正辛醇/水）、稳定性（对酸、碱、光、热）等。③规格。④试验方法。包括鉴别试验、有效成分含量测定、其他成分含量测定、辅助指标测定等方法（通常包括方法提要、原理、仪器、试剂和溶液、仪器操作条件、测定步骤、结果计算、允许误差等）及相关谱图（若有）、必要的仪器装置图等。附编制说明，说明检验方法的线性关系、5批以上精密度测定数据、5批以上准确度测定数据、原始谱图。⑤合成方法。简述工艺路线。⑥原药中有效成分的定性图谱。红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱等。⑦0.1% 以上及微量但对哺乳动物、环境有明显危害的杂质的名称、结构式、含量及必要的定性谱图（若有）。⑧包装。形状大小、净重或净含量。⑨运输和贮存注意事项。

2. 制剂产品质量标准的内容

制剂产品标准包括的内容主要有以下几个方面：①通用名称、商品名称、其他名称（如有）。②剂型。③组成。产品有效成分含量和其他成分（包括各种助剂）名称和含量。④物化参数。包括外观（颜色、物态、气味）、密度（堆积度）、黏度、可燃性（或闪点）、腐蚀性、

旋光性、爆炸性、与其他农药相混性。⑤规格。⑥试验方法。包括鉴别试验、有效成分含量测定、其他成分含量测定、辅助指标测定等方法（通常包括方法提要、原理、仪器、试剂和溶液、仪器操作条件、测定步骤、结果计算、允许误差等）及相关谱图（若有）、必要的仪器装置图等。附编制说明，说明检验方法的线性关系、5 批以上精密度测定数据、5 批以上准确度测定数据、原始谱图。⑦简单加工方法。⑧包装。包装材料、形状大小，外包装材料、形状大小，内衬垫物材料、净重或净容量。⑨运输和贮存注意事项。⑩境内国家级检验报告（应提供 2g 标样、100g 原药、250g 制剂）。

原药质量标准与制剂质量标准的区别主要表现在以下几点：①原药要求提供异构体的名称、含量、比例，0.1%以上和微量但对哺乳动物、环境有明显危害的杂质名称、含量和结构式及必要的定性谱图等。②原药要求有效成分的定性图谱等。③制剂要求境内国家级检验报告并提供标样、原药和制剂供检验。可见对原药特别强调其中杂质的定性定量数据。

第四节　原药全分析

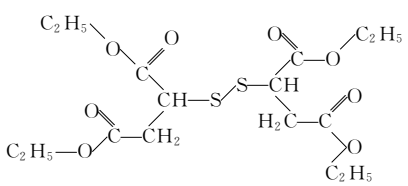
一、原药中杂质分析的目的

对农药原药进行全分析具有以下作用：①了解产品的稳定性，判断其药效和安全性。如果原药物理化学性质很差，所配制的制剂就不能充分发挥作用或对保护对象产生毒害。②确定所登记成分的真实性，保证进行药效、毒理学、残留、环境等一系列试验的可靠性：③保证原药有效成分含量，限制杂质（尤其是有害杂质）及其含量，以控制药效，降低对环境的副作用。

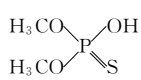
二、原药中的一些重要杂质及其影响

与农药原药生产和贮藏相关的杂质有：卤代苯并噁英或卤代苯并呋喃、氯代偶氮苯、亚硝胺类、亚乙基硫脲、联苯二醚、苯胺和亚苯胺类、联氨类、取代苯酚、异硫代磷酸酯、有机磷和氨基甲酸酯化合物的衍生产物等。有些杂质来自于农药生产的原始材料，有些是在贮存和使用过程中产生的。但这些杂质对环境的压力极大，有的比农药产品本身的毒性还大。

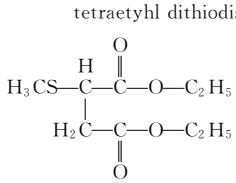
图 0-1 为工业马拉硫磷中的杂质结构。图 0-2 是马拉硫磷在贮存中的变化。可见马拉硫磷的稳定性较差，只有严格控制贮藏条件，才能保证药效和安全性。



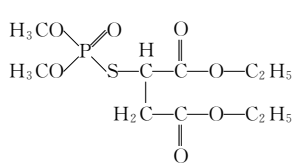
二硫代琥珀酸四乙酯
tetraetyhl dithiodisuccinate



硫代磷酸二甲酯
O,*O*-dimethyl phosphorothioic acid



2-硫甲基琥珀酸二乙酯
diethyl 2-methyl-thiolsuccinate



马拉松
malaoxon

图 0-1　工业马拉硫磷中的主要杂质

此外在某些情况下，地亚农在有机溶剂中含少量水（0.1%～2%）时可以变质产生有害物质。*S*-甲基杀螟硫磷是杀螟硫磷中的主要杂质，在长期贮存于外界温度下的杀螟硫磷中还常检测到杀螟硫磷的氧化产物和其他杂质，而且有些杂质的含量在贮存过程中不断增加。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

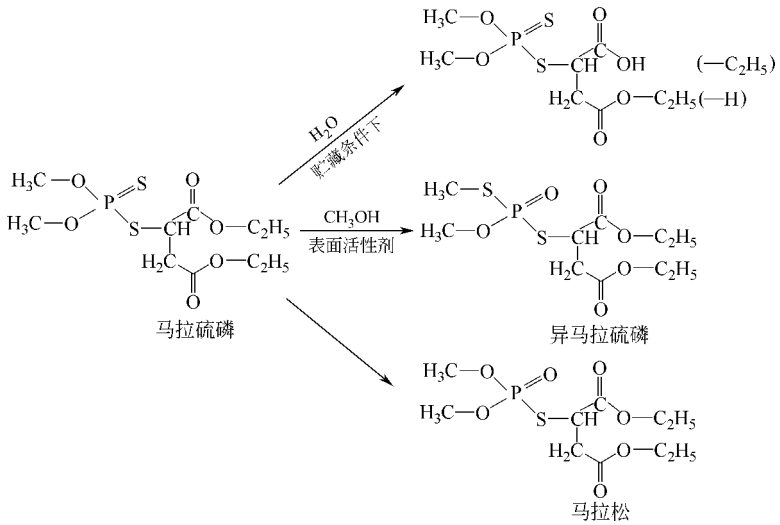


图 0-2　马拉硫磷在贮存中的变化

用于杀虫剂喹螨醚合成的试剂，有少量（大约 0.5%）存在于纯化后的工业产品中。这种杂质迁移到工业产品晶体的表面，大大降低晶体成团的熔点，使颗粒变大。由这种工业材料制备的悬浮剂不稳定，表现出低的生物学活性。

一些有机磷化合物，尤其是一些苯基硫磷酸酯可以使人类和动物产生迟发性神经毒性。如对溴磷的杂质脱溴磷，其毒性比对溴磷本身更强。毒死蜱是一种对哺乳动物有温和毒性的有机磷杀虫剂，硫特普是其中一种高毒性杂质。许多国家对硫特普的最大含量限制在 0.3%或 0.5%。但某些国家的检测数据表明，一些地区的农药生产者生产的毒死蜱，其硫特普的含量达到 17%。

多氯二苯并二噁英（polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins，PCDDs）**和多氯二苯并呋喃**（polychlorinated dibenzo-*p*-furans，PCDFs）**为二噁英类环境污染物，其急性毒性约为氰化钾的 1000 倍，在苯氧乙酸类除草剂（如 2,4,5-T，2,4-D）、杀真菌剂五氯酚和六氯苯等的生产过程中产生。目前大多数发达国家已经开始削减此类化学品的生产和使用。**

亚乙基硫脲（ETU）**是代森类农药（如代森锰、代森锰锌、福美双）的杂质或代谢产物，在贮存期或使用过程中常常出现。研究发现，大鼠经口或皮肤暴露在 ETU 中时，可导致畸胎，同时引起 CNS 和骨骼异常。大鼠、小鼠经口 ETU，可导致甲状腺癌发生率的升高。而代森类农药本身对人体无毒。因此对这些农药中杂质的控制才是农药产品安全性控制的主要内容。**

在残留方面，杀虫剂三氯杀螨砜和四氯杀螨砜中杂有 DDT 及其相关化合物，它们比三氯杀螨砜和四氯杀螨砜本身的残留期更长。因此，这些制剂的使用可能导致食品中 DDT 的残留超标。六氯苯（HCB）**是五氯硝基苯、百菌清中的杂质，因为 HCB 比五氯硝基苯的环境持效性更长，这种杂质在农产品中的残留远高于母体化合物。百菌清应用时有类似情况。**

硫特普是存在于二嗪农（diazinon）**中的高毒杂质，比二嗪农有更强的抗水解能力，而水解是二嗪农在农田中的主要解毒途径。因此，硫特普就成为废物处理和降解过程中的残留难题。硫特普也可在其他有机磷农药商业化制剂如蝇毒磷、毒死蜱、对硫磷、内吸磷、乙拌磷、线虫磷、伏杀磷和特丁硫磷等中检测到。因此对原药中杂质的定性、定量十分重要。**

农药登记要求对于含量小于 0.1%但具有毒理学意义的杂质提供定性、定量资料，所以杂质的鉴定比较困难，除了常用的 UV、MS、NMR、IR 外，还需要几种分析技术的结合完成。

第五节　农药残留分析概述

农药分为化学农药和生物农药两大类。由于生物农药对环境相对安全，在讨论残毒问题时一般很少考虑，因此本书主要介绍化学农药的残留分析。

农药残留是指农药使用后残存于生物体、农副产品和环境中的微量农药单体、有机代谢物、降解物和杂质的总称。“农药残留”的初级概念产生于20世纪60年代。1962年，卡森（Carson）在《寂静的春天》一书中，阐述了农药对人类和环境带来的不利影响，在人们心目中萌生了农药残留的初级概念。之后通过对农药毒理作用的进一步深入研究，人们逐渐地认识到，除了农药母体的残留可以产生毒害外，农药在环境中发生一系列的化学变化（如氧化、还原、水解、酶解等），产生的降解或代谢产物同样存在着毒害问题，例如杀虫脒的代谢产物4-氯邻甲苯胺比杀虫脒本身的毒性更大，代森类杀菌剂的代谢产物亚乙基硫脲实际是该类农药产生毒害作用的主要成分。1975年，联合国粮农组织（FAO）和世界卫生组织（WHO）联席会议报告指出，“农药残留”一词应包括那些有毒理学意义的特殊衍生物，诸如降解或转化产物、代谢产物、反应产物以及杂质等。因此比较完整的农药残留概念是，农药使用后，残存于农作物和环境中的农药原体和具有毒理学意义的代谢物和杂质的总称。

随着农药残留概念的不断完善，对农药残留允许限量标准的制定也有相应的修改。例如，有些农药的允许残留量要求包括其氧化物；有些农药的允许残留量要求包括降解产物，如磷胺在食品中的允许残留量中，包括它的脱乙基衍生物；代森类农药的残留量只由亚乙基硫脲的测定量来决定，等等。因此在进行农药残留分析时，首先应了解该农药的性质，了解其代谢和降解产物的毒性以及杂质毒性，确定测定对象。

一、农药残留进入人体的途径

农药直接施于作物上后，除了杀虫、防病、除草等作用外，还可以通过内吸、传导等作用进入作物体内，进而传递到作物的可食部分。农药进入人体的途径可以大致归结为如下几种：

（1）直接残留　农药施于作物后残留在果实和植物茎叶上，在不合理采收期采收食用，或者直接食用贮藏期使用过农药（为了防止虫害和变质）的农副产品。

（2）土壤中的农药残留　农药施于土壤或作物上而洒落到土壤表面，通过传导等方式迁移到本茬或下茬作物的可食部分。

（3）水中的农药残留　土壤及田水中的农药，经雨水或灌溉水等冲刷，流向江、河、湖、海，在浮游生物体内蓄积，最后使可食用水生动物受到污染。

（4）空气中的农药残留　农田中的部分农药由于蒸发或挥发作用进入大气中，随空气中的尘粒飘逸下落至各种食物上。

二、农药残留对人体的危害

农药进入人体后，除了对人体内各种生理活性酶的影响外，还对人体神经系统、内分泌系统和生殖机能等有潜在危害，甚至会降低机体的免疫功能，有致癌、致畸形和致突变等危险。有机氯农药对许多动物的肝功能和再生过程具有不良影响，有些可能是直接或间接的致癌剂。有机磷农药虽然毒性较有机氯小，但在哺乳动物体内有使核酸烷化的作用，损伤DNA，具有诱变作用。氨基甲酸酯类农药的羟基化代谢物，对染色体有断裂作用，因而可能诱变或致癌。某些农药中的苯类衍生物，对人体的造血系统有明显的破坏作用，影响白细胞的增殖，使其发生突变，引起所谓的“白血病”。因此合理使用农药，对人类的健康具有十分重要的作用。

必须提醒的是，不是所有使用的农药都会造成严重的残毒问题。在20世纪40～60年代，有机氯农药曾经对环境造成了很大的污染，主要的原因是大量、超量地应用农药。从20世纪80年代开始，这些难分解的有机氯农药已禁止生产和使用。近年来各国也陆续对一些高毒的

有机磷农药提出了限用和禁用规定。一些有机磷农药、氨基甲酸酯类农药、拟除虫菊酯类农药及灭幼脲类等化学农药大多容易分解，只要严格按照安全使用规则施用，一般不会造成严重的残留问题。同时，目前针对各种农药出现了一些生物解毒剂或称农药残留降解剂等产品，也可以在一定程度上降低农药残留的危害。

三、农药残留分析的操作程序

农药残毒分析的操作程序因实验目的而不同。以研究农药安全性为目的的操作程序包括：田间试验设计—采样—样品前处理—检测—报告。以研究食品安全性为目的操作程序包括：样品初筛—采样—样品前处理—检测—报告。

第六节　农药分析和残留分析对方法的特殊要求

农药分析中涉及有效成分的分析，由于待测组分含量多大于1%或测定方法取样量多大于0.1g或10ml，属于常量分析的范畴；涉及乳油制剂中水分含量（国家标准要求＜0.5%）的分析属于微量分析。因此在农药分析中，为了获得样品中农药的准确含量，要求方法的准确度和精密度必须达到规定标准。而农药残留分析中，待测组分含量一般为mg/kg(＜0.01%)，属于痕量（超微量）分析。因此对残留分析，要求方法灵敏度高，对方法有最小检出限和测定限的要求。

习题与思考题

1. 区分农药原药和制剂的概念。
2. 新有效成分农药正式登记时，对农药制剂产品化学和对残留化学的资料要求有哪些？
3. 原药杂质分析的目的是什么？登记资料对杂质分析有何要求？
4. 评价农药产品是否合格的依据是什么？农药质量标准分哪几类？标准包括的内容主要有哪些？
5. 农药制剂的主要理化性状指标有哪些？
6. 简述农药残留分析的样品类型和操作程序。
7. 农药有效成分分析对方法的要求是什么？残留分析对方法的要求是什么？

第一部分　农 药 分 析

第一章　原药与制剂分析的采样

农药生产企业产品出厂检验、经销部门和用户进行进货验收检验、质量纠纷的仲裁分析以及国家授权机构的监督抽查检验等过程中，采样都是最重要的工作。采样方法是否科学，决定检验结果是否能够作为判定本批产品质量状况的依据。为了使商品农药采样方法标准化，联合国粮农组织（FAO）制定了适用于农药原药与制剂分析的采样方法标准，作为国际商业往来中通用标准采样方法。我国也制定了商品农药采样方法国家标准（GB 1605—79 和 GB 1605—2001）。本章主要介绍国家标准 GB 1605—2001 中对商品农药原药及加工制剂的取样方法以及对抽取样品的包装检验、运输和贮存等方面的要求。

第一节　概　　述

一、采样安全

农药是有毒化学品，如果处置不当会造成中毒。因此采样人员在遵循 GB/T 3723《工业用化学产品采样的安全通则》的同时，还应熟悉并遵守具体农药安全事项，并根据农药标签和图示的警示穿戴合适的防护服。

① 要避免农药与皮肤接触，避免误食吸入粉尘和蒸气，避免污染个人用品或周围环境，不要在农药附近存放食品。

② 避免液体农药泄漏和溅出，防止固体农药粉尘扩散；处置泄漏的容器或开口处已积累了一些农药的容器应特别当心。

③ 取样前要确认已具备冲洗条件，万一发生溢出泄漏事故，应立即彻底冲洗。

④ 取样期间和其后未完全清洗之前，不得进食、吸烟、饮水等。

⑤ 要保证可用设备及时安全清洗，并能安全地处理污染物品，如个人保护服、用具和手巾等。

二、采样工具

（1）一般取样器　长约 100cm，一端装有木柄或金属柄，用不锈钢或铜管制成（图 1-1）。

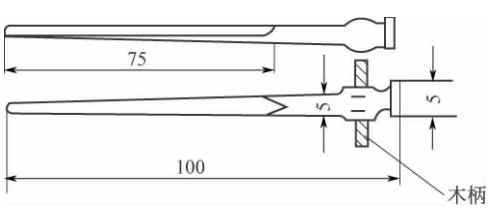


图 1-1　一般取样器

（2）双管取样器　采取容易变质或易潮解的样品时，可采用双管取样器（图 1-2），其大小与一般取样器相同，外边套一个（黄铜）管。内管与外管须密合无空隙，两管都开有同样大小的槽口。当样品进入槽中后，将内管旋转，使其闭合，取出样品。

（3）取样探子和实心尖形取样器　在需开采件数较多和样品较坚硬的情况下，可以用较小的取样探子（图 1-3）和实心尖形取样器。小探子柄长 9cm，槽长 40cm，直径 1cm。实心尖形取样器与一般取样器大小相同。

（4）取样管　对于液体产品，采用取样管采样。取样管为普通玻璃或塑料制成，其长短和直径随包装容器大小而定。

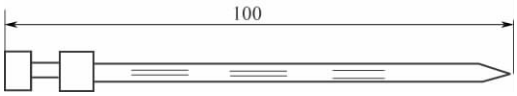


图 1-2　双管取样器

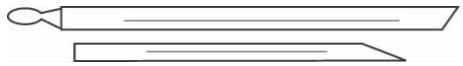


图 1-3　取样探子

第二节　采 样 技 术

一、采样的一般规定

1. 批次和批次采样的基本原则

对不同批次产品质量的检验一定要每批单独采样。批次的定义要根据具体情况确定，以质量相同为主要依据。对周期性生产流程的工艺，将生产加工和存放条件相同的一个工艺周期生产得到的农药产品视为一批；对连续性生产流程的工艺，视一个班次生产得到的农药产品为一批。

如果已经证明一个批号中不同包装的产品，由于种种原因质量不尽相同，不均匀，应视为多个批次进行采样。

2. 采样准备

采样器械应清洁干燥，由不与样品发生化学反应的材料制成。

准备清洁干燥的样品混合用具，如烧杯、聚乙烯袋、塑料布及开盖工具等。

盛放样品的容器应由不与样品发生化学反应和被样品溶解（而使样品质量发生变化）的材料制成。

样品瓶采用可密封的玻璃瓶。对光敏感的样品应用棕色玻璃瓶或高密度聚乙烯氟化瓶。遇水易分解的农药不应用一般塑料瓶和聚酯瓶包装。固体样品可用铝箔袋密封包装。

3. 随机采样原则

采样应在产品的不同部位进行。这些位置应由统计上的随机方法确定，如随机数表法等。如不能实现随机采样，应在采样报告中说明选定采样单元的方法。

4. 样品的混合与缩分

固体样品可在聚乙烯袋中进行混合。当样品占到袋子容积的 1/3 时，密封袋口，颠倒 10 次以上。固体样品的缩分一般采用四分法。液体样品在大小适宜的烧杯中混合。从混匀后的样品中取出所需部分，置于另一较小的烧杯中（样品不超过烧杯容积的 2/3）。按实验需要分装成所需份数。

混合分装应在通风橱中或通风良好的地方快速进行。

5. 样品份数

根据采样目的不同，可由按采样方案制备的最终样品再分成数份样品。一般至少 3 份，包括实验室样品、备考样品和存样。每份样品的数量与采样方法中要求的一致。

二、采样方法

工厂生产的未经加工的农药产品称为原药。原药在常温下是固体的称为原粉，如绿麦隆原粉；是液体的则称为原油，如禾草敌原油。制剂有液体制剂（包括乳油、悬浮剂、悬乳剂、微乳剂、水乳剂等）、固体制剂（包括粉剂、可湿性粉剂、水溶性粉剂、片剂、水分散粒剂和其他颗粒产品等）和其他类型产品如气体农药等。因此，本章将按照这四种类型分别介绍采样方法。

1. 商品原药采样

（1）农药原粉　原粉开采件数取决于被采样产品包装的总件数：小于 5 件（包括 5 件），

从每个包装件中抽取；6～100 件，从 5 件中抽取；100 件以上（不包括 100 件），每增加 20 件，增加 1 个采样单元。采样应从包装容器的上、中、下三个部位取出。每个采样单元采样量应不少于 100g（块状样品应破碎缩分后采 100g ）。最终每份样品应不少于 100g。对于 500kg 以上大容器包装的产品，应从不同部位随机取出 15 份样，混合均匀。

（2）液体原药　如有结晶析出，应采取适当的安全措施，温热熔化，混匀后再进行采样。每批产品开采 3～5 件，每件取样不少于 500ml，将所取样品混合均匀，最后取不少于 200ml 的样品，密封存放备检。

2. 液体制剂采样

（1）开采件数　采样时需打开包装件的数量一般应符合如下要求：

总件数≤10，开 1 件；

总件数 11～20，开 2 件；

总件数 21～260，每增加 20 件，增开 1 件，不足 20 件按 20 件计；

总件数≥261，开 15 件。

（2）注意事项

① 采样时在打开包装容器前要小心地摇动、翻滚，尽量使产品均匀；

② 打开容器后应再检查一下产品是否均匀，有无结晶沉淀或分层现象；

③ 对悬浮剂、水乳剂等贮存易分层产品，还应倒出农药，进一步确认容器底部是否还有不能悬浮起来的沉淀，如出现的沉淀不能重新混匀时，应在取样报告中加以说明。

④ 大贮罐和槽车等应从上、中、下不同深度采样，或在卸货开始、中间和最后时间分别采样，每个采样单元的样品量应不少于 200ml，最终每份样品量也应不少于 200ml。

3. 固体制剂采样

采样时，需打开包装件的数量一般应符合液体制剂的要求。从多个小包装中分别取出，再制备混合样，必要时进行缩分。

从较大包装中取样时，应选用插入式取样器或中间带凹槽的取样探头。所取样品应包括上、中、下三个部位。

如用取样管或取样探头取样时，应从包装开口处对角线穿过，直达包装底部。根据所需样品的量决定从每个包装中取出产品的量。一般根据均匀程度，每份样品量为 300～600g（必要时可根据实验要求适当增加样品量）。如粉剂、可湿性粉剂，每份样品量 300g 即可；而粒剂、大粒剂、片剂等，每份样品量应在 600g 以上。

4. 其他

对于特殊形态的样品，应根据具体情况，采取适宜的方法取样。如溴甲烷，应从每批产品的任一钢瓶中抽取。

三、采样报告和记录

每份样品应有采样报告。采样报告一式数份，采样方应保存一份。采样报告至少应包括以下内容（根据采样不同目的可增加内容）：

① 生产厂（公司）的名称和地址。②产品名称、有效成分含量、中文通用名称、剂型。③生产日期或（和）批号。④生产和抽样检验的执行标准。⑤产品等级。⑥产品总件数和每件中包装瓶（或袋）的数量和净含量。⑦采样件数。⑧采样方法。⑨ 采样地点。⑩采样日期。⑪其他说明。采样报告还应记录采样产品现场环境条件和采样当时天气情况等，记录产品异常现象，如结晶、沉淀、分层和无法混匀等，记录包装、包装标签破损和产品渗漏等。⑫采样人姓名签字。⑬采样产品生产销售或拥有者代表姓名签字。

四、注意事项

采样应严格按规定进行，以确保所采样品的代表性和人身安全。

需要全本请访问 www.ertongbook.com