

农药分析化学

- 刘丰茂 教授
- 62731978
- liufengmao@cau.edu.cn
- 理学楼130



课程教学安排

第一章、绪论

基本概念：农药分析、相关杂质、农药残留、农药残留分析、最高残留限量等。

第二章、农药采样方法

商品农药、田间实验、抽检样本的采样方法运输、预处理和储存

第三章 色谱法

GC、HPLC、TLC

常见农药的色谱分析条件。

柱前、柱后衍生化方法

课程教学安排

第四章 农药残留样品处理技术

农药多残留分析

样本前处理技术：

样本提取；样本浓缩；净化方法；其他新技术（SPE、SFE、CE、免疫分析、放射化学、ELISA等）

酶抑制法：1 原理；2 酶抑制法在农药残留筛选分析中的应用

课程教学安排

第五章 农药其他测定方法（4）

化学分析与电分析：

酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、重氮化滴定、非水滴定、电位滴定法、紫外分光光度法；

极谱法

第六章 农药定性分析与残留确证（4）

UV、IR、NMR、MS、色谱连用；定性方法及其确证

课程教学安排

第七章 农药登记资料要求

农药全分析、农药制剂分析、农药残留田间试验、风险评估、MRL制定流程、相同产品认定等

第八章、农药分析中的数据处理与统计基础

实验室内部、外部实验结果对比、参加能力测试和协作的实验数据对比、实验室质量控制手段。

第九章、农药标准、农药实验室规范、管理与认证

农药标准化历史与发展、标准样品及其分类、标准样品研究方法、农药标准的测定、绿色食品标准等。农药分析与残留分析GLP规范介绍。

实验安排

第二章 第一节 实验六 沉淀滴定法测定敌百虫
第二章 第二节 实验三 农药酸度的测定
第三章 第一节 实验五 分光光度法测定甲萘威
第三章 第一节 实验七 GC测定杀螟硫磷
第四章 第二节 实验五 SPE测定莠去津和西玛津
第四章 第二节 实验九 QuEChERS多残留
第四章 第三节 实验一 硫丹的ECD测定
第四章 第三节 实验二 有机磷的FPD测定

《农药质量与残留实用检测技术》（刘丰茂主编）

课程安排

考试方法:

农药分析 100分，平时成绩30%+闭卷考试成绩70%

农药分析化学实验100分，每个实验分别给分，占最终成绩的70%，另有笔试占30%，合并后为最终成绩。

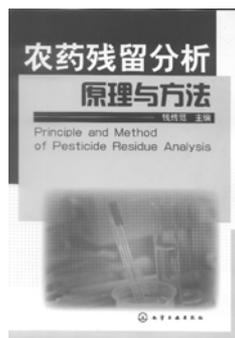
主要参考书目



钱传范主编 北京农业大学出版社

- 第1章 绪论
- 第2章 色谱法
- 第3章 薄层色谱法
- 第4章 气相色谱法
- 第5章 高效液相色谱法
- 第6章 可见紫外分光光度法
- 第7章 红外光谱法
- 第8章 核磁共振
- 第9章 滴定分析法
- 第10章 极谱分析法
- 第11章 农药理化性能测定法
- 第12章 农药分析中的标准样品制备、取样方法和数据处理

主要参考书目



钱传范主编，化工出版社

- 第1章 绪论
- 第2章 农药残留分析方法
- 第3章 样品采集与预处理
- 第4章 样品前处理
- 第5章 样品前处理其他技术
- 第6章 气相色谱法和气质联用
- 第7章 液相色谱法和液质联用
- 第8章 薄层色谱法
- 第9章 酶抑制法
- 第10章 农药免疫分析技术
- 第11章 毛细管电泳
- 第12章 农药多残留分析方法
- 第13章 茶叶中农药残留检测技术
- 第14章 残留分析结果的不确定度评价与实验室分析质量保证
- 第15章 农药残留有关法规、风险评估和最大残留限量

主要参考书目



- 第一章 农药检测技术基本知识
- 第二章 农药原药全分析实验技术
- 第三章 农药制剂质量分析实验技术
- 第四章 农药残留分析实验技术
- 第五章 农药环境行为与土壤性质测定实验技术

目的、原理、仪器与材料、测定方法、结果分析、基本理论点

主要参考SCI期刊

Anal Chem
Environ Sci Technol
J Chromatogr A

Anal Chim Acta
Environ Pollut
Water Res

Chemosphere
Food Chem
Food Chem Toxicol
J Agr Food Chem

其他文献

Anal Bioanal Chem
 Ecotoxicology and Environmental Safety
 J of Separation Science
 Food Additives and Contaminants
 J of AOAC International
 Chromatographia
 Food Control
 Biomedical and Environmental Sciences
 Environ Monit Assess
 Human and Ecological Risk Assessment
 Bull Environ Contam Toxicol
 Mycopathologia
 分析化学

分析测试学报
 分析试验室
 化学世界
 化学试剂
 农药
 农药科学与管理
 农药学学报
 农业与环境科学学报
 色谱
 食品科学
 现代预防医学
 药物分析杂志
 植物保护学报
 中国公共卫生
 中国农业大学学报



<http://www.chinapesticide.gov.cn>



down.foodmate.net/standard/sort/5/index-1.html

农药分析化学的内容

依据分析对象，分为三大部分

- 原药分析** 有效成分、质量控制指标、理化参数、杂质
- 制剂分析** 有效成分、质量控制指标、理化参数、助剂
- 残留分析** 不同基质中的有效成分、代谢物、降解物、

P1

农药原药全分析

农药原药全组分分析

有效成分含量
 相关杂质含量
 其他添加成分含量
 酸度或pH
 固体不溶物
 水分或加热减量

农药原药的组成
 95%草甘膦

甲醛——0.08%
 亚硝基草甘膦——1 mg/kg
 NaOH不溶物——0.02%

除去以上，剩下的4.9%是什么？

P2

农药原药全分析

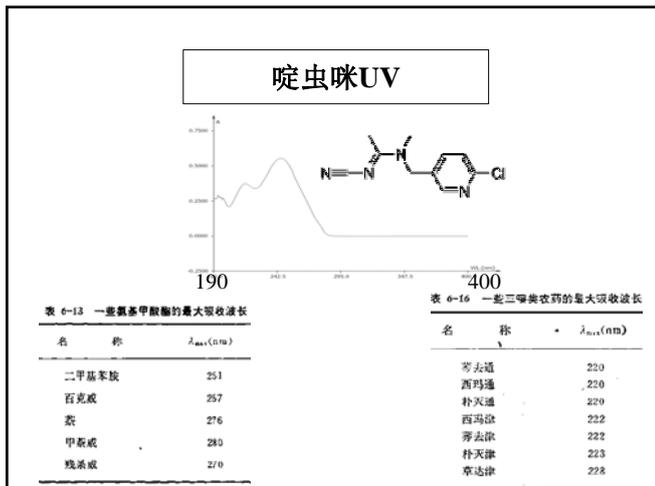
定性分析

有效成分和杂质
 红外光谱 (IR)
 紫外光谱 (UV)
 核磁共振谱 (NMR)
 色谱-质谱联用 (LC-MS, GC-MS)

定量分析

有效成分、杂质、固体不溶物、水分、酸碱度等

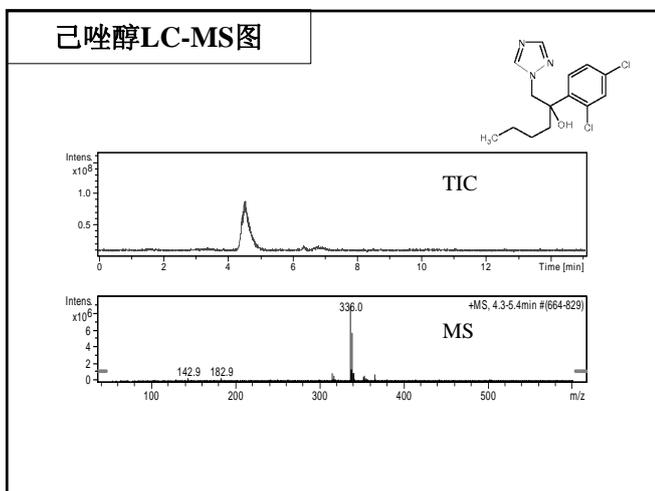
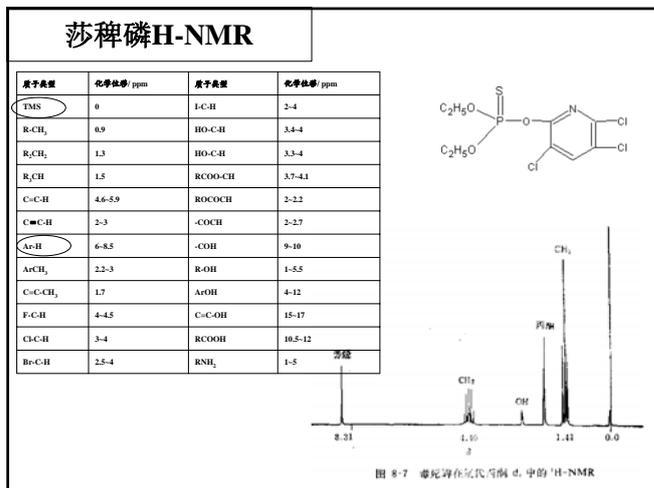
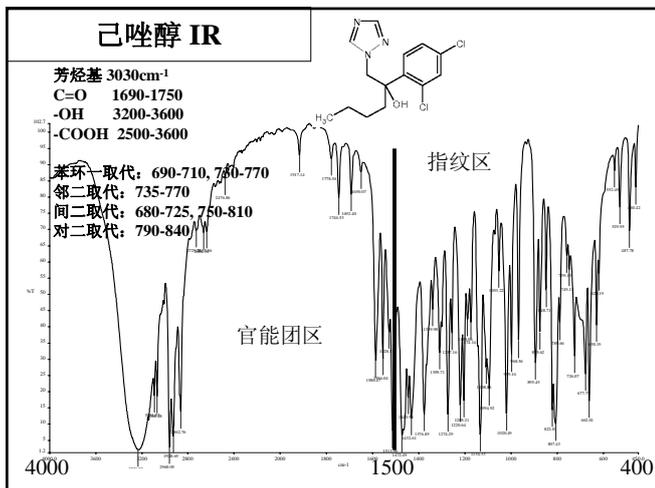
P2



电磁波谱

表 6-1 电磁波谱

光谱区	波长范围	能量 (eV)	跃形式
X-射线	0.1—10nm	10^4	原子内层电子跃迁
远紫外或真空紫外	10—200nm	124	分子中原子中层电子跃迁
紫外光区	190—400nm	4.1	分子中原子外层电子跃迁
可见光区	400—750nm	2.1	分子中原子外层电子跃迁
近红外光区	0.75—2.5 μ m	1.2	分子中涉及氢原子的振动
红外光区	2.5—25 μ m	0.12	分子中原子的振动及分子转动
远红外光区	50—1000 μ m	10^{-1}	分子的转动
微波区	1 600— 3×10^3 μ m	10^{-4}	分子的转动



- ### 农药原药定性综合解谱
- 确定相对分子质量: MS
 - 推测化学式并计算不饱和度:
 MS的分子离子峰、同位素峰;
 NMR的H、C原子数目;
 IR: 杂原子种类
 - 确定结构单元
 IR: 官能团
 NMR: 碳氢基团
 MS: 杂原子
 UV: 共轭双键
 - 推测结构片段及可能的分子结构
 NMR: 化学位移、自旋耦合裂分
 MS: 碎片离子

农药原药定量分析

有效成分及相关杂质：GC、HPLC等

固体不溶物

干燥减量：水分、挥发性溶剂等

水分

酸碱度

P2

固体不溶物

原药中不能溶解在特定溶剂中的物质，会使加工成的制剂施用而造成过滤网或喷嘴堵塞，或能够影响制剂物理性质。



CIPAC

MT 7 乙醇不溶物：杀螺胺乙醇胺盐

MT10 水不溶物：乙酰甲胺磷、乙烯利、久效磷

MT11 二甲苯不溶物：三氯杀螨醇、百菌清

MT27 丙酮不溶物：三环唑、敌百虫

MT71 氢氧化钠不溶物：草甘膦

三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基亚砷（DMSO）等

P46

农药原药全分析

相关杂质 指与农药有效成分相比，农药产品在生产或储存过程中所含有的对人类和环境具有明显的毒害，或对适用作物产生药害，或引起农产品污染，或影响农药产品质量稳定性，或引起其他不良影响的杂质。 **Relevant impurity**

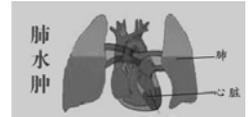
普通杂质 指存在于原药产品中，但并不属于相关杂质的痕量组分。含量较高时 (>0.1%)，也应该进行分析。

P1、235

有机磷农药中的三烷基硫代磷酸酯

O,O,S-三甲基硫代磷酸酯

乙酰甲胺磷、甲胺磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、亚砷磷、氧乐果、杀螟硫磷、稻丰散



O,O,S-三甲基二硫代磷酸酯:

迟发性肺水肿和呼吸衰竭

保棉磷、甲基嘧啶磷、乐果

有机磷农药

其他三烷基硫代磷酸酯

甲胺磷 马拉硫磷 O,O,O-三甲基硫代磷酸酯
甲拌磷 O,O,S-三乙基二硫代磷酸酯
灭蚜磷 O,O,S-三乙基硫代磷酸酯

治螟磷 (O,O,O',O'-四乙基二硫逐焦磷酸酯) :

毒死蜱、三唑磷

低含量相关杂质

农药	杂质	限量
印楝素	黄曲霉毒素	0.3mg/kg
苯菌灵	2,3-二氨基吩嗪	0.5mg/kg
	2-氨基-3-羟基吩嗪	0.5Xmg/kg
多菌灵	2,3-二氨基吩嗪	3Xmg/kg
	2-氨基-3-羟基吩嗪	0.5Xmg/kg
甲基硫菌灵	2,3-二氨基吩嗪	0.5Xmg/kg
	2-氨基-3-羟基吩嗪	0.5Xmg/kg
2,4,5-涕丙酸	2,3,7,8-四氯二苯对二噁英	0.01μg/kg
氟乐灵	亚硝酸胺	1mg/kg

P235

特殊相关杂质

农药	相关杂质	限量
高效氟氯菊酯	水	2g/kg
醚菊酯	水	5g/kg
	丙酮不溶物	1g/kg
毒死蜱	丙酮不溶物	5g/kg
碳酸铵铜	砷	0.1Xmg/kg
	镉	0.1Xmg/kg
	铅	0.5Xmg/kg
敌草快	二溴乙烷	0.01 g/kg
草甘膦	甲醛	1.3g/kgX
扑草净	氯化钠	2%
莠去津	氯化钠	2%
消螨通	氯化钾	2%
氟草津	无机氯	0.5%

农药制剂分析

制剂的成分分析：有效成分、杂质、**助剂**等
 质量控制指标（悬浮率、细度、润湿性等）
 理化性质指标（熔点、沸点、腐蚀性等）

农药制剂含量分析

农药有效成分、中间体、杂质、助剂含量。

- 1 化学分析法：不需特殊设备，没有特异性，操作步骤多
- 2 比色法和光谱法：操作简单，灵敏度高。UV、IR
- 3 极谱法：适用于具有可还原和可氧化基团的农药

- 4 薄层色谱法：可有效地分离杂质
- 5 气相色谱法
- 6 液相色谱法

色谱法最常用，占90%以上

农药助剂分析

第47卷第9期 2008年9月 农药 AGROCHEMICALS Vol. 47, No. 9 Sep. 2008

综述

农药助剂及其危害与管理

马立利¹, 吴厚斌², 刘丰茂³

第48卷第12期 2009年12月 农药 AGROCHEMICALS Vol. 48, No. 12 Dec. 2009

农药分析

甲苯和二甲苯农药溶剂助剂分析

王素利¹, 董见南¹, 吴厚斌², 刘丰茂³

农药学报 2002, 26(1), 208-210
 Chinese Journal of Pesticide Science

· 综述 ·

农药乳油中7种助剂的顶空气相色谱测定方法

董见南¹, 王素利¹, 刘丰茂³, 吴厚斌², 赵长刚⁴

乳油中苯（1%）、甲苯（1%）、二甲苯（10%）、甲醇（5%）、NN-二甲基甲酰胺（2%）

农药制剂分析方法的要求

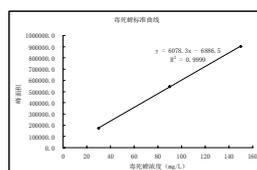
(1) 工作曲线

也称标准曲线

最小线性范围上限应为待测分析物最高浓度120%，下限应为最低浓度的80%；至少测定3个浓度，每个浓度应测定两次；一般要求相关系数 r 大于0.99。

(R^2) 是可决系数

待测样品浓度 700-900mg/L
 上限>1080mg/L
 下限<560mg/L
 线性范围：560-1080mg/L



P5



(2) 精密度

在指定的相同条件下，各个独立试验的结果接近一致的程度

可用重复性和再现性表示。

重复性：对于一种分析方法，在相同条件、相同地点，同一操作者，使用同一仪器和相同试材，在短时间内，不同试验结果相符合的程度。RSD_r 室内RSD

再现性：对于一种分析方法，不同人员在不同时间、地点、环境、仪器，使用同样试材，不同实验结果相符合的程度。RSD_R 室内RSD

P5

农药制剂分析的要求

一般用至少做5次重复样品的测定结果的RSD来评价。

Horwitz公式, $RSD_R (\%) < 2^{(1-0.5Igc)}$

分析物含量/%	100	50	20	10	5	2	1	0.25
室内RSD _R	2	2.22	2.55	2.83	3.14	3.60	4.0	4.93
室内RSD _I	1.34	1.49	1.71	1.90	2.10	2.41	2.68	3.30

P5

农药制剂分析的要求

(3) 准确度

有效成分标明值/%	> 10	1~10	< 1
平均回收率/%	98.0~102.0	97.0~103.0	95.0~105.0

回收率的测定:

$$r = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad r = m_1 / (m_0 + m) \times 100$$

$m_1 = 10.4\text{mg}$ $m_0 = 5.0\text{mg}$ $m = 5.5\text{mg}$ $r = 98.2\%$

$m_1 = 10.4\text{mg}$ $m_0 = 2.0\text{mg}$ $m = 8.5\text{mg}$ $r = 98.8\%$ $r = 99.0\%$

$m_1 = 10.4\text{mg}$ $m_0 = 8.5\text{mg}$ $m = 2.0\text{mg}$ $r = 95.0\%$

P5

农药制剂分析的要求

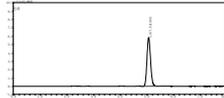
(4) 非分析物质的干扰

主要是助剂等成分的干扰。

分析时应同时测定不带农药有效成分的空白助剂样品, 或证明其无干扰。

(5) 特异性

对分析的特定样品产生特定信号
保留时间定性
通常再进行质谱鉴定。



P5

农药制剂质量控制指标分析

1 有效成分含量

标明含量x (%或g/100mL, 20°C ± 2°C)	允许波动范围
$x \leq 2.5$	± 15% x (对乳油、悬浮剂、可溶液剂等均匀制剂) ± 25% x (对颗粒剂、水分散剂等非均匀制剂)
$2.5 < x \leq 10$	± 10% x
$10 < x \leq 25$	± 6% x
$25 < x \leq 50$	± 5% x
$x > 50$	± 2.5%或2.5g/100mL

农药制剂质量控制指标分析

2 相关杂质及其他限制性组分 (渗透剂、安全剂等) 含量

3 储存稳定性:

常温储存稳定性 30°C 2年
低温稳定性 (液体制剂) 0°C 7d
热储稳定性 (固体、液体制剂) 54°C 14d
冻融稳定性 (微胶囊制剂) . . .

除外观、有效成分、相关杂质、储存稳定性外, 不同剂型
的其他质量控制指标。

1 粉剂

Dustable powder, DP

酸碱度或pH值范围

水分

细度

2 可湿性粉剂

Wettable powder, WP

酸碱度或pH值范围	水分
	悬浮率
	润湿时间
	细度

3 乳油

Emulsifiable concentrate, EC

酸碱度或pH值范围	水分
	乳液稳定性

4 颗粒剂

Granule, GR

酸碱度或pH值范围	水分
	粒度范围
	松密度和堆密度
	脱落率或强度

5 水分散粒剂

Water dispersible Granule, WG

酸碱度或pH值范围	水分
	粒度范围
	悬浮率
	湿筛试验
	分散性
	湿润时间
	持久起泡性

6 悬浮剂

Suspension concentrate, SC

酸碱度或pH值范围	悬浮率
	湿筛试验
	倾倒性
	持久起泡性

其他农药制剂类型

7 悬乳剂 suspension emulsion, SE	18 可溶片剂 water soluble tablet, ST
8 微囊悬浮剂 capsule suspension, CS	19 可分散片剂 water dispersible tablet, WT
9 水乳剂 emulsion oil in water, EW	20 可溶液剂 soluble concentrate, SL
10 水剂 aqueous solution, AS	21 种子处理悬浮剂 flowable concentrate for seed treatment, FS
11 微乳剂 microemulsion, ME	22 气雾剂 aerosol, AE
12 油剂 oil miscible liquid, OL	23 蚊香 mosquito coils, MC
13 超低容量液剂 ultra low volume concentrate, UL	24 电热蚊香片 vaporizing mat, MV
14 烟片 smoke table, FT	25 电热蚊香液 liquid vaporiser, LV
15 烟剂 smoker generator, FU	26 饵剂 bait, RB
16 可溶粉剂 soluble powder, SP	27 乳粒剂 emulsifiable granule, EG
17 可溶粒剂 soluble granule, SG	

GBT 19378-2003 农药剂型名称及代码

部分质量指标检测方法

农药外观	p47
农药酸度	p103
热储稳定性	p104
低温稳定性	p106
润湿性	p107
悬浮率	p109
细度	p111
倾倒性	p113
持久起泡性	p114

多虫灵浓悬浮剂热贮稳定性 及悬浮率测定研究

范志金¹⁾ 刘丰茂²⁾ 钱传范²⁾

(1) 四川师范大学化学系, 成都 610066; (2) 中国农业大学应用化学系, 北京 100094

1.3.2 热贮稳定性试验 将样品摇匀后量取 5 mL 于安瓿瓶中, 在苯灯上热封瓶口, 然后置于 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中放置 14 d, 测定其含量

1.3.3 悬浮率测定

(1) 标准硬水的配制: 按 GB/14825-93^[2] 准确配制 342 $\mu\text{g/L}$ 标准硬水

(2) 测定: 准确称取 1.2 g (精确到 0.0001 g) 样品, 用标准硬水将其全部转入 200 mL 具塞刻度量筒中, 放入 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中 (上下颠倒 15 次), 静置 30 min 后, 用吸管以抽气法在 10~15 s 内抽去量筒上方 9/10 的悬浮液, 将剩余的 1/10 全部转入到 100 mL 烧杯中, 120 $^\circ\text{C}$ 烘箱中过夜蒸去水分, 用 10 mL 乙酸乙酯将样品洗入 50 mL 容量瓶中, 再用异辛烷定容, 微孔过滤后进行测定, 按 (1) 式计算悬浮率:

$$\text{悬浮率}(\%) = \frac{111.1 \times (m_1 - m_2)}{m_1} \quad (1)$$

式中, m_1 为配置试样时有效成分质量(g); m_2 为留在量筒底部 1/10 有效成分的质量(g).

农药理化性质测定试验导则 NY/T 1860.1-36, 2014修订

1 pH	13 闪点
2 酸碱度	14 燃点
3 外观	15 与非极性有机溶剂混溶性
4 热稳定性	16 饱和蒸汽压
5 紫外/可见光吸收	17 固体可燃性
6 爆炸性	18 气体可燃性
7 水中光解	19 自动燃烧温度 (液体与气体)
8 正辛醇/水分配系数	20 固体的相对自然温度
9 水解	21 对包装材料腐蚀性
10 氧化-还原/化学不相容性	22 密度
11 氧化性质	23 比旋光度
12 气雾剂的可燃性	24 沸点/沸程

农药理化性质测定试验导则 NY/T 1860.1-36, 2014修订

25 熔点/熔程
26 黏度
27 有机溶剂溶解度
28 水中溶解度
29 水溶液的表面张力
30 电离常数
31 与水接触燃烧性
32 粒径分布
33 吸附/解吸附
34 水中形成络合物的能力
35 聚合物分子量和分子量分布测定 (GPC)
36 聚合物低分子量部分的含量测定 (GPC)

不同制剂的农药理化参数

粉剂、颗粒剂:
外观、密度或堆密度、爆炸性、腐蚀性、可燃性

可湿性粉剂、可溶粉剂、可溶剂剂、可溶片剂、水分散剂、可分散片剂:
外观、密度或堆密度、爆炸性、腐蚀性、可燃性

乳油、微乳剂、可溶液剂:
外观、密度、爆炸性、腐蚀性、闪点

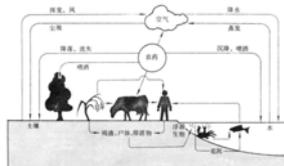
悬浮剂、悬浮种衣剂、悬乳剂、水乳剂、微囊悬浮剂:
外观、密度、爆炸性、腐蚀性、粘度、闪点

农药残留分析

农药残留

指农药施用后残存于生物体、农副产品和环境中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。

研究农药残留的最终目的是通过科学合理用药以减少对环境的污染及对人类和生态系统的不良影响。



农药残留分析

农药残留毒性

农药残留是施药后的必然现象，但如果超过最大残留限量（maximum residue limit, MRL），对人畜产生不良影响或通过食物链对生态系统中的生物造成毒害，则称为农药残留毒性。

农药残留分析

对待样本中微量的农药残留进行定性和定量分析的方法，涉及的样本有生物体、农副产品，也有土壤、大气、水等环境样品。研究农药残留的最终目的是通过科学合理使用农药以减少对环境的污染及对人类和生态系统的不良影响。

P9

农药残留

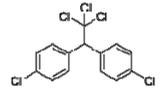
六六六（六氯环己烷、六氯苯、BHC、HCH）

含甲、乙、丙、丁四个同分异构体，其中仅有丙体（林丹）有强力杀虫作用，其他均效力极低或无效。但累积毒性均很高。



滴滴涕

p,p'-DDT, o,p'-DDT; p,p'-DDE; p,p'-DDD



北京地区农田土壤中的有机氯农药残留分布研究

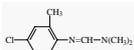
DDE/DDT, 值越小, 违禁使用可能越大

张红艳 刘丰茂 蔡 馨 江树人

农药残留

甲基对硫磷氧化为甲基对氧磷，毒性增强。

杀虫脒被禁用，主要是因为代谢物致癌。



杀虫脒



4-氯邻甲苯胺

涕灭威检测时涕灭威砒和亚砒

苯菌灵、甲基硫菌灵的代谢产物为多菌灵

测定克百威残留时，应测定3-OH克百威

农药残留控制

特殊农药在作物上的禁限用

PIC公约

POPs公约

EED

MRL标准

农药残留的控制

	鹿特丹公约	我国禁用时间	原因
醋酸苯汞	1992.12	1971	高毒、生物富集
艾氏剂	1991	20世纪80年代	高毒、生物富集
狄氏剂	1991.9	20世纪80年代	高毒、生物富集
二溴氯丙烷		1982	致癌、致突变
氯乙酰胺	1991	1982	高毒
六六六	1991.9	1983	生物富集
滴滴涕	1991.9	1983	生物富集
二溴乙烷	1992.12	1984	致癌、致突变
敌枯双		1986	致癌、致畸
毒鼠强		1991	剧毒
杀虫脒	1992.11	1993	致癌
除虫脲		1997	三致
毒杀芬	1995	2002	生物富集
汞制剂	1992.12	2002	高毒、生物富集
砷类		2002	致癌
铅类		2002	高毒
鼠甘伏		2002	剧毒
氰乙酸钠		2002	剧毒
毒鼠硅		2002	剧毒
甲胺磷	1995.3	2007	高毒
对硫磷	1995.3	2007	高毒
甲基对硫磷	1995.3	2007	高毒
久效磷	1995.3	2007	高毒
磷胺	1995.3	2007	高毒
八氯二丙醚		2008	高风险、危害

限用农药

高毒农药

甲拌磷、甲基硫环磷、治螟磷、内吸磷、克百威、涕灭威、等---蔬菜、果树、茶叶、中草药

磺酰脲类长残效除草剂

甲磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆---后茬作物药害

三氯杀螨醇、氰戊菊酯---茶叶

氟虫腈仅用于卫生、玉米等旱田种子包衣。

鹿特丹公约 / PIC公约

《关于在国际贸易中对某些危险化学品和农药采用事先知情同意程序的鹿特丹公约》简称《鹿特丹公约》或《PIC公约》

联合国环境规划署和FAO在1998年9月10日在鹿特丹制定的，于2004年2月24日生效。

迄今有92个国家和欧盟批准和加入

在我国于2005年6月20日生效。

鹿特丹公约 附件三

农药（18种）：

2,4,5-涕、艾氏剂、狄氏剂、敌菌丹、氯丹、六六六、滴滴涕、林丹、七氯、六氯苯、地乐酚（地乐酚盐）、环氧乙烷、二溴乙烷、杀虫脒、乙酯杀螨醇、氟乙酰胺、五氯苯酚、毒杀芬、汞化合物（无机汞化合物，烷基汞化合物和烷氧烷基及芳基汞化合物）、

极为危险的农药制剂（5种）：

久效磷、甲胺磷、磷胺(有效成份含量超过一定值的可溶性液剂)

对硫磷、甲基对硫磷某些制剂

工业用（5种）：

青石棉、多溴联苯(PBB)、多氯联苯(PCB)、多氯三联苯(PCT)、三(2,3-二溴丙磷酸酯)磷酸盐

POPs公约

POPs公约《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，2004年11月11日正式生效

持久性有机污染物 (POPs) 是一类具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和高生物毒性的特殊污染物。

至2009年5月，POPs禁用名单有21个

第一批：**滴滴涕、氯丹、灭蚊灵、狄氏剂、异狄氏剂、艾氏剂、七氯、毒杀酚、六氯苯、多氯联苯、二噁英和呋喃。**

我国除氯丹、灭蚊灵在建筑上有些应用外，在农业上基本不再使用。2009年5月17日起，我国全面禁止滴滴涕、氯丹、灭蚊灵和六氯苯的生产、流通、使用和进出口

紧急情况下用于病媒防治的滴滴涕（**滴滴涕-传播疟疾病的蚊子**）其生产和使用问题，由有关部门协商解决。

POPs公约

第二批：

2009年5月4日~8日，POPs公约同意减少并最终禁止使用9种严重危害人类健康与自然环境的有毒化学物质：

α -六氯环己烷； β -六氯环己烷；四溴联苯醚和五溴联苯醚；六溴联苯醚和七溴联苯醚；十氯酮；六溴联苯；**林丹**；五氯苯；全氟辛烷磺酸、全氟辛烷磺酸盐和全氟辛基磺酰氟。

环境内分泌干扰物

环境内分泌干扰物 (Environment Endocrine Disruptors, EEDs)，是人工合成的最终在环境中形成污染物的化合物。

多氯联苯、二噁英、化学农药和其它一些有机物。

美国EPA在1998年选出了67种(类)。其中2/3是农药类(44种，包括2种代谢中间产物)。



环境内分泌干扰物

美国EPA版本：

除草剂：甲草胺、杀草强、莠去津、嗪草酮、除草醚、氟乐灵、2,4-D、2,4,5-T、利谷隆、禾草特、甲氧吡啶氧酚丙酸丁酯

杀菌剂：苯菌灵、多菌灵、六氯苯、烯菌酮、代森锌、代森锰锌、硫脲乙烯、嘧啶甲酰胺、亚乙基双二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸酯

杀虫剂(含杀线虫剂)：林丹、氯丹、硫丹、三嗪、甲萘威、三氯杀螨醇、狄氏剂、异狄氏剂、DDT及代谢产物、七氯和环氧七氯、灭多虫、甲氧氯、灭蚊灵、对硫磷、氧氯丹、毒杀芬、合成除虫菊酯、涕灭威、克百威、二溴氯丙烷

最大残留限量 maximum residue limit, MRL

在农畜产品中农药残留的法定最高允许浓度，又称最高残留限量，以每千克农畜产品中农药残留的毫克数（毫克/千克，mg/Kg）表示，也称允许残留量（Tolerance）。

国际食品法典委员会CAC

农药残留法典委员会 CCPR

FAO/WHO的农药残留联席会议 JMPR

农药残留分析特点

样本中农药的含量很少。每千克样本中仅有毫克（mg/kg）、微克（ $\mu\text{g/kg}$ ）、纳克（ng/kg）量级的农药，大气和地表水中含量更少，每千克仅有若干皮克（pg/kg）或飞克（fg/kg）。

农药品种繁多。目前我国经常使用的农药品种多达数百个，各类农药的性质差异很大，而残留分析方法要根据各类农药特点而定。

样本种类多，成分各异，各类农药的处理方法差异很大。

基于以上特点，测定样本时对方法的准确度和精密度要求比常量分析低，但特异性、灵敏度要求较高。

P9

农药残留分析与常量分析的比较

	农药常量分析	农药残留分析
研究内容	农药原药、制剂有效成分、中间体、杂质的定性、定量分析。	生物体、农副产品、环境中农药残留的母体、有毒降解物、代谢物、杂质的定性定量分析。
应用范围	农药产品登记材料，生产单位控制合成步骤、改进合成方法；药检、农资部门保证产品质量及储藏稳定性；科研部门改进制剂性能、改进施用技术。	农药产品登记材料，制定合理的使用准则；评价农药残留的危害性，保障身体健康；检测和监测环境中农药污染，为治理污染提供依据。
要求	准确度、精密度、线性要求高，灵敏度要求不高。	准确度、精密度、线性要求不高，但灵敏度要求很高。

农药残留分析环节

农药残留田间试验 field trial

为农药登记和制定农产品中农药最大残留限量标准或制定农药合理使用准则，提供残留资料而设计进行的室外（或模拟）试验



采样 sampling

随机、有代表性、充足。
田间残留试验样本为主观样品。
客观样品一般指监测样品。



田间样本制备 field sample preparation / sample pretreatment

P9

农药残留分析环节

样本储运 sample storage and transport



室内样本制备 lab sample preparation

从样本原始状态经过一定处理制成可用于提取操作样本的过程。切碎、捣碎、缩分



提取 extraction

要尽可能完全地提取出试样中所含的农药，而尽量少地提取干扰物质。

提取方法：振荡提取、捣碎提取、索氏提取、液液分配提取、固相萃取等。

农药残留分析环节

净化 clean-up

将农药与样本的杂质分离
方法：液液分配法、柱层析法、固相萃取法、磺化法、低温冷冻法和凝结剂沉淀法等

浓缩 concentration

保证方法灵敏度的必要环节。
旋转蒸发浓缩、K-D浓缩、氮气吹蒸浓缩法

农药残留分析环节

检测 detection

已有标准方法和自建方法

检测方法的评价：灵敏度（检出限LOD、检测限LOQ）、准确度（添加回收率）和精密度（相对标准偏差RSD）

薄层色谱法

气相色谱法：电子捕获检测器ECD、火焰光度检测器FPD，氮磷检测器NPD，质谱MSD

液相色谱法：紫外检测器UVD、二极管阵列检测器DAD、荧光检测器FLD，质谱MSD。

化学检测法、残留量活体生物测定法

酶联免疫法、酶抑制法等。

农药残留分析环节

确证 validation, confirmation

对样本中已测出的组分，用其他方法做进一步鉴定。改变色谱柱、检测器，采用GC-MS或LC-MS，或改变方法

P123-124

农药残留分析方法

FAO/WHO 或其他国家推荐的方法

根据自己实验室条件，针对样本种类和待测的有效成分确定相应的提取、净化方法和仪器检测条件，建立标准操作程序(步骤)。

确立的检测方法是否符合要求、可行，主要用方法的专一性、线性范围、灵敏度、准确度和精密度来衡量

灵敏度以方法的检出限或定量限来表示；准确度以方法添加回收率表示；精密度以相对标准偏差表示。

LOD

检出限：是指与样品测定完全相同的条件下，某分析方法能够检出的分析对象的最小浓度。Limit of detection, LOD

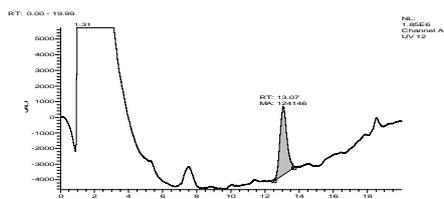
一般指使检测系统产生3倍噪音信号所需待测物的浓度或质量。强调的是检出，而不是定量。

P11

LOD

limit of detection (LOD)

一般采用最小添加回收水平得到的色谱图或者最小浓度基质标样的色谱图进行推算，得到3倍信噪比的浓度。



啉菌环胺在草莓中最低添加 (0.1mg/kg) 色谱图 LOD 0.03mg/kg

LOQ

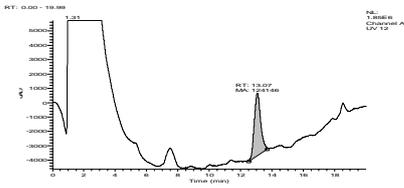
检测限、定量限

是指在与样品测定完全相同的条件下，某种分析方法能够检测的分析对象的最小浓度。limit of quantification (LOQ)

一般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)。在10倍信噪比水平。

P12

检测方法的评价指标



啮菌环胺在草莓中最低添加 (0.1mg/kg) 色谱图
LOQ 0.1mg/kg

不同的设备、技术和试剂，在实验室之间或同一实验室内不同时期，某一方法的LOQ会发生变化。过低的LOQ方法开发会导致不必要的成本（当MRL较高时）。

LOQ与MRL值的关系

LOQ (mg/kg)	0.00 1	0.00 5	0.0 1	0.0 2	0.0 2	0.0 4	0.1	0.1	0.2	0.5	1.0
MRL值 (mg/kg)	0.00 1	0.01	0.0 2	0.0 5	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10

添加回收率 fortified recovery

空白样本中加入一定浓度的某一农药后其样本中此农药测定值对加入值的百分率。

添加水平的确定:

原则上添加浓度应以接近待测样本的农药含量为宜。

未知样本，一般以该样本的MRL值和方法LOQ作为必选的浓度，再选一个二者之间的浓度或高于MRL的浓度，即添加回收率试验通常选3个添加浓度。

若没有MRL值参照时，以LOQ和10LOQ的浓度为参照做添加回收率。

添加回收率

添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)
>0.01	70-110
0.001-0.01	60-120
<0.001	50-120

添加回收率结果应以接近100%为最佳，添加回收率 70-110%，平均回收率>80%为满意结果。

P12

相对标准偏差(RSD)

标准偏差在平均测定值中所占的百分率，也叫变异系数。在进行添加回收率实验时，对同一浓度的回收率试验必须进行至少三次重复。平行实验结果偏差与添加浓度相关，添加浓度愈低，允许偏差愈大

添加浓度 (mg/kg)	相对标准偏差 (RSD) (%)
>1	10
>0.1 - ≤1	15
>0.01 - ≤0.1	20
>0.001 - ≤0.01	30
≤0.001	35

P12

数据报告

当残留量>LOQ，用具体数值表示，一般小数点后2位即可

<LOQ，用痕量表示

<LOD，用ND表示，或未检出，不能用“0”

数值不能用回收率校正

土壤用干重；水果、蔬菜等用鲜重

P12

结果计算和表述

残留量应为农药本体及其有毒代谢物、降解物的总和，以毫克/千克(mg/kg)表示。

当检测值低于最低检出浓度时，应写“未检出”，或ND (nondetectable)，并注明LOD，而不能写“0”。

检测值有效数位应与最低检出浓度有效数位一致，应真实记载实际检测结果，分别列出各重复试验检测值和平均值，而不能用回收率校正。

结果计算和表述

fresh weight basis Pesticide residues are reported on the laboratory sample as it is received, with no allowance for the moisture content. Maximum residue limits (MRLs) and pesticide residues in food commodities are expressed in this way.

鲜重基础：农药残留是根据实验室接收到的样本进行测定的，没有考虑其湿度；食品中最大残留限量和残留量就用这种方法表示。

结果计算和表述

dry weight basis Pesticide residue concentration reported as if the residue were wholly contained in the dry matter of the sample, i.e. analytical results are corrected for the water content of the test sample. Residues in soils and feeds, and maximum residue limits (MRLs) for feedstuffs are expressed on a dry weight basis.

干重基础：报道农药残留浓度时就好像残留农药全部存在于样品的干物质中一样，例如，分析结果要用试样中的含水量来进行校正。土壤、种子中的农药残留以及饲料中农药的最大残留限量都是以干重为基础进行表示的。

作业题

1. 农药原药全组分分析的主要内容有哪些？
2. 以毒死蜱乳油为例，给出其有效成分及相关杂质测定方法？
3. 如何进行低温稳定性、热储稳定性和常温储存稳定性测定？（博客-农药学资料分享）
4. 毒死蜱在苹果上的MRL为1mg/kg，给出相应测定方法的回收率、LOD、LOQ最低要求？