

农药分析化学

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

主要内容

- 农药标准品
- 商品农药采样
- 农药残留样品采样
- 样品的运输、储藏
- 用于农药MRL制定的作物分类

几个参考标准

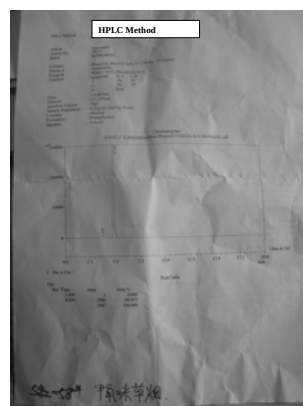
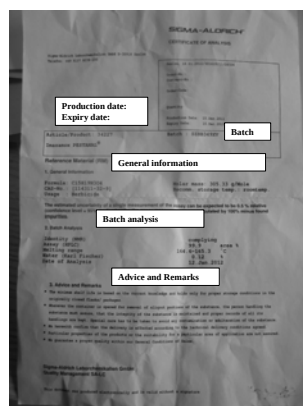
- GB/T 1605-2001商品农药的采样方法
- GB/T 8855-2008 新鲜水果和蔬菜 取样方法
- NY/T 762-2004 蔬菜农药残留检测抽样规范
- NY/T 789-2004 农药残留分析样本的采样方法
- GB 2763-2014 资料性附录A：食品类别及测定部位

农药标准品

- 农药标样是在农药分析中用于确定该同一农药量值的参比物质。
- 化学分析法、重量法、滴定分析法等，是利用农药有效成分中某原子团或元素与相应试剂的化学反应，作为计算有效成分含量的依据，不需农药标准品。
- 仪器分析法，如比色、紫外、红外、色谱等，测定样本中的农药含量是与参比物质相比较而得到的，其准确与否，与参比物质有很大关系。

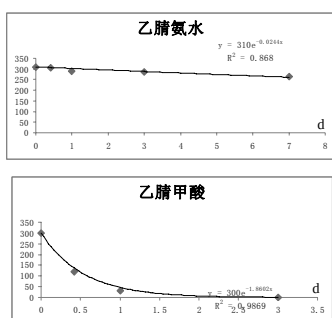
农药标准品

- 农药基准参比物，高度纯化的，具有对各项特性详细描述合格参比物。
- 工作标样，用于日常分析，具有一般纯度的参比物质。其纯度和理化性质是与基准参比物在相同条件下测试比较而确定的。
- 一般要求有证（COA）



但有些染料仍然不稳定,如草克死、丁草敌和乙拌磷在保存过程中,主要问题在于溶剂挥发,化学不稳定性是次要因素。甲苯、丙酮、乙酸乙酯等,一般挥发性低(沸点低)的甲苯更合适。

苯磺隆溶液的稳定性



农药标准和农药标准品

农药标准 (Pesticide specification)

农药产品达到预期防治效果所需要的质量指标与生产企业能够达到的质量指标的合理规定。

其内容包括产品的理化性状、有效成分、主要杂质、检验方法、检验规则、包装贮运要求等方面的质量指标。

方法标准和标准规范均归属于农药标准的范畴。

农药标准分类

农药标准按其等级和适用范围划分有国际标准和国家标准。国际标准有FAO标准和WHO标准。

FAO标准是由FAO农药标准、登记要求和应用标准专家委员会农药标准专家组制定的。

WHO标准是由世界卫生组织有害昆虫生物学及其防治专家委员会制定，在与FAO合作的基础上由WHO单独发布的。

区别：FAO标准适用于农用药剂，WHO标准适用于公共卫生杀虫剂；FAO标准中没有检验方法，它直接采用国际农药分析协作委员会（CIPAC）方法，WHO标准本身包括检验方法。

国家标准由各国自行制定。

农药标准分类

中国的农药标准分为三级，即国家标准、行业标准和国家标准。

国家标准、行业标准由中国国家标准化委员会审查通过。国家标准和行业标准是全国强制性实施标准。

企业标准由企业制定，经地方技术行政部门批准并发布实施。

低一级标准的技术指标不得低于高一级标准的技术指标。

商品农药采样原则

1 代表性原则：

所采集的样本应该能够真实的反应样本的总体水平，即通过对具代表性样本的检测能客观推测总体样本的质量。

2 适量性原则：

采集的样本量应视实验目的和实验检测量而定。



商品农药采样注意事项

有毒，注意安全

- 避免农药与皮肤直接接触，避免误食吸入粉尘和蒸气，避免污染个人用品或周围环境，不要在附近存放食品
- 避免液体农药泄露和溅出，防止固体农药粉尘扩散
- 取样时要确认已具备冲洗条件，以防万一
- 取样期间及未清洗前，不得进食、吸烟、饮水
- 保证设备及时安全清洗，并安全处理污染物品，如手套等。

商品农药采样规定

采样一般规定

每批次单独采样

采样设备、容器要清洁、干燥、惰性

随机采样

混合、缩分：四分法，通风橱进行

样品份数应至少3份：实验室样品、备样、存样

农药粉状样本采集



采样探子

GB/T 1605-2001商品农药采样方法

原粉：每批次开采样数，5%，至少5件；每件不少于100g。

液体原药：防止结晶。每批产品开采3-5件，每件取样不少于500mL。混合后不少于200mL

制剂：总件数 ≤ 10 ，取1件

总件数 ≤ 20 ，取2件

每增加20件，增开1件，不足20件按20件计
>260件，开15件

每件最终样品：液体不少于200mL，固体为300-600g

商品农药采样记录

- 生产厂名称、地址
- 产品名称、有效成分含量、通用名称、剂型
- 生产日期、批号
- 产品等级
- 产品总件数、每件中小包装数量和净含量
- 采样件数
- 采样方法、地点、日期
- 产品拥有人签字
- 其他

商品农药包装和储运

包装

密封、贴标签（产品名称、有效成分含量、通用名称、剂型、净含量，生产日期、批号、生产者名称、毒害等级、采样日期）

符合有关国家危险货物的包装、运输规定

储存在通风、低温、干燥的库房中，远离火源。不得与食物、种子、饲料混放，避免儿童接触。

农药残留相关样品

田间样品 field sample:

按照规定的方法在田间采集的样品



实验室样品 laboratory sample:

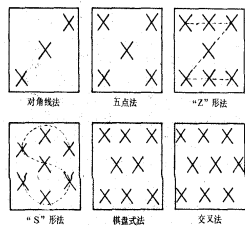
指田间样品按照样品缩分原则缩小以后的样品，用于冷冻贮藏、分析取样和复检。

分析样品 analytical sample:

按照分析方法要求直接用于分析的样品

农药残留田间样品采样方法

随机法：通过抽取随机数字决定小区中被采集的植株



采样法示意图
(据李本昌)

残留样品采样注意事项

- 采样应由专业技术人员进行
- 采集的样本应具有代表性
- 样本采集、制备过程中应防止待测组分发生化学变化、损失，避免污染
- 采样过程中，应及时、准确记录采样相关信息。

田间试验作物对应样品

小麦：植株、麦粒、土壤

玉米：青玉米（不测穗轴）、玉米、植株、土壤

豇豆：鲜豆荚、土壤

黄瓜：黄瓜、土壤。做动态试验时，可采集标记过的黄瓜；或每次采集样品大小应一致。

桃：桃（不测果核）、土壤

大豆：大豆（无豆荚）、毛豆（有豆荚）、植株（茎叶）、土壤

烟草：烟草植株、成品烟叶（经烘烤）、土壤

可食、可饲样品，（环境样品，植株样品）

样本包装和运输

不同处理样品同时采集时，应注意避免交叉污染，尤其进行田间处理时。

惰性包装袋(盒)，标签(包括内外各一个)和编号(伴随样本各个阶段，直至报告结果)

样本（冷冻条件下）及有关样本资料(样本名称、采样时间、地点及注意事项等)应尽快运送到实验室。

P123

样品储藏

对含性质不稳定的农药残留样本，应立即进行测定。

容易腐烂变质的样本，应马上捣碎处理，在低于-20℃条件下冷冻保存。

水样在冷藏条件下贮存，或者通过萃取等处理，得到提取液，在冷冻条件下贮存。

长时间贮藏时，应于-20℃冷冻保存。解冻后应立即分析。取冷冻样本进行检测时，应不使水、冰晶与样本分离，分离严重时应重新匀浆。

样品储存时应同时进行储存稳定性试验

样品储藏

呋虫胺



米糠（3月），葡萄及西兰花（4月），甜瓜（5月），蔓越橘（9月），苹果，西红柿，生菜，土豆及棉花（棉籽，棉粕及棉籽油）（12月）；稻粒（14月），豆腐菜（20月），绿洋葱（22月），洋葱（24月），桃子（26月）。

乙烯利

核桃上添加 0.20mg/kg 的乙烯利。在冷冻条件下稳定期至少为三个月，但是在室温下放置的冻干的样品中有轻微的降解，在去掉外壳的核桃肉上室温下降解很快，储藏一周后降解了超过 60%。



农药残留样品储藏稳定性研究

1 什么情况下进行储藏试验

农药不易挥发或不易分解，且残留试验样品能够在冷冻储存30天内分析时，可以不进行储存稳定性研究

2 储藏样本量大小的考虑

尤其在原状态储存时更应考虑，主要是**均匀性**的问题

3 储藏样品的状态

样品状态应尽量与实际残留试验中的样品状态相一致，匀浆状态比完整状态更易导致农药残留不稳定

农药残留样品储藏稳定性

4 储藏条件及时间设定

储存条件应尽量与实际残留样品相一致，包括容器、温度（-20℃或更低）、湿度和光照（黑暗环境）等；可以在两种温度下进行（例如-5℃和-20℃）。较高温度下稳定的样品，不需进行更低温度的分析。建议进行0，1，3，6及12个月，或0，2，4，8和16个星期等的储藏时间。

5 数据测定、稳定性判定标准及结果外推

应进行空白样品的同时储存，并进行添加回收试验。一般以损失30%作为稳定与否的判定依据。外推需要进一步研究。

6 现有资料的利用

JMPR评估报告

环境样品

作物残留土壤
消解动态土壤
稻田水
淤泥
地表水
地下水
雨水
浮沉
大气
。。。

土壤采样

土壤样品采集：最终残留采集0-15cm，消解动态样品采集0-10cm耕作层

空白样品应在施药前采集

采样时应准备一次性聚乙烯手套，每采集一个处理的样品后，应更换手套。

不穿被污染的实验服

土壤采样器



土壤样本缩分

不能风干，(过1mm孔径筛)

取约250g-500g样品保存待测

测试同时做水份含量，用于校正干土残留量。

不能过筛土壤样品去掉植物残枝和石砾后保存待测。

水稻田



淤泥采样



环境水样采样



桶式深水采样器



空气样本采集



粮食样本采样



样品的包装和运输

惰性包装袋（盒），用较厚的聚乙烯塑料袋包装，最好外面再加一层纸袋包装。样本的包装袋（盒）应是新的并且对样本分析没有干扰，还应有足够的强度，防止破损。

标签，应防潮，一般在样品包装内外各一个标签，每个样品赋予唯一编号，伴随样品各个阶段。

样本预处理、缩分



甘蓝样本采集



玉米样本采集



用于农药MRL制定的作物分类

以作物形态学、栽培措施、种植规模为参考，重点考虑作物可食用部位的农药残留分布情况，把具有相同残留行为特征的作物归为一类，选取其中残留量高、消费量大的作物为该组的代表性作物。

- 同组中残留水平最高的作物
- 同组中种植或消费主要作物
- 与同组其他作物具有相似的形态学特征、栽培措施、病虫害发生情况以及可食部位

作物组MRL

农药残留作物外推

是利用某一代表性作物的残留水平来估计同组或亚组中其他未进行试验的作物中残留水平的过程。

CAC作物分类体系

- A 来自于植物的初级作物产品 5 小类
- B 来自于动物的初级作物产品 5 小类
- C 初级饲料产品 1 小类
- D 来自植物的加工产品 4 小类
- E 来自动物的加工产品 4 小类

A大类包含5小类，23组作物，再下设亚组

水果	6组
蔬菜	10组
草类	2组
坚果和种子	3组
香草和香料	2组

01 fruits水果

组	组代码	组名	亚组
001	FC	Citrus fruits柑橘类水果	001A, 柠檬与青柠类 001B, 柑桔类 001C, 甜橙、酸橙类 001D, 柚子类
002	FP	Pome fruits梨果类水果	
003	FS	Stone fruits核果类水果	003A, 樱桃类 003 B, 李子类 003C, 桃子类
004	FB	Berries and other small fruits 浆果和其他小水果	004A, 藤蔓浆果 004B, 灌木浆果类 004C, 大型灌木/乔木浆果类 004D, 小型攀援藤本类浆果 004E, 矮生浆果类
005	FT	Assorted tropical and subtropical fruits-edible peel热带及亚热带水果（皮可食）	005A 小型 005B 大型 005C 棕榈类
006	FI	Assorted tropical and sub-tropical fruits-inedible peel热带及亚热带水果（皮不可食）	006A 小型 006B 大型光滑 006C 大型粗糙或毛状 006D 仙人掌类 006E 藤本类 006F 棕榈类

02 vegetables 蔬菜

含食用菌

009	VA	Bulb vegetables鳞茎类蔬菜	009A, 鳞茎洋葱类 009B, 青葱类
010	VB	Brassica (cole or cabbage) vegetables, Head cabbages, Flowerhead cabbages芸苔科（油菜或者甘蓝类）蔬菜，结球甘蓝，开花芸苔	010A 头状花序芸苔 010B 结球芸苔 010C 茎类芸苔
011	VC	Fruiting vegetables, Cucurbits 瓜菜类蔬菜（葫芦科）	
012	VO	Fruiting vegetables, other than Cucurbits 果菜类蔬菜（除葫芦科）	012A, 番茄类 012B, 辣椒及辣椒类似作物 012C, 茄果及茄果类似作物
013	VL	Leafy vegetables (including Brassica leafy vegetables)叶菜类蔬菜（包括十字花科的叶类蔬菜）	013A 绿叶菜 013B 芸苔科叶菜 013C 块根块茎类叶菜 013D 树、灌木、藤本植物叶菜 013E 水生叶菜
014	VP	Legume vegetables豆类蔬菜	
015	VD	Pulses豆类	
016	VR	Root and tuber vegetables根和块茎类蔬菜	
017	VS	Stalk and stem vegetables茎类蔬菜	017A 茎及叶柄亚组 017B 嫩梢亚组 017C 其他

03 grasses 草类

020	GC	Cereal grains 粮食	
021	GS	Grasses, for sugar or syrup production 产糖或糖浆的草类	

04 Nuts and Seeds坚果和种子

022	TN	Tree nuts 树生坚果	
023	SO	Oilseed油料种子	023A, 油菜籽类 023B, 葵花籽类 023C, 棉籽 023D, 其他油料种子 023E, 油料果实类（棕榈树的果实类）
024	SB	Seed for beverages and sweets饮料或糖果用种子	

05 Herbs and Spices 香草和香料

027	HH	Herbs 香草	027 A, 草药（草本植物） 027 B, 木本植物叶子（灌木或树木的叶子）
028	HS	Spices 香料	028 A, 籽粒 028 B, 水果和浆果 028 C, 树皮 028 D, 根或根状茎 028 E, 芽 028 F, 花朵或花茎柱头 028 G, 种皮 028 H, 柑桔皮

我国用于农药MRL制定的作物分类 GB2763-2014 附录

（一）谷物

1.稻类 2.麦类 3.早粮类 4.杂粮类 5 成品粮（加工品）

（二）油料

1.小型油籽类 2.中型油籽类（棉籽）3大型油籽类（大豆、花生、葵花籽、油茶籽）4 油脂（毛油、植物油）

（三）蔬菜

1.鳞茎类 2.芸苔属类 3.叶菜类 4.茄果类 5.瓜类
6.豆类 7.茎类 8.根茎类和薯芋类 9.水生类 10.芽菜类
11.其他

（四）水果

1.柑橘类 2.仁果类 3.核果类 4.浆果和其他小型水果
5.热带和亚热带水果 6.瓜果类 7 干制水果

（五）坚果

1.小粒坚果 2.大粒坚果

我国用于农药MRL制定的作物分类 GB2763-2014 附录

- (六) 糖料
1.甘蔗 2.甜菜
- (七) 饮料
1.茶 2.咖啡豆、可可豆 3.啤酒花 4.菊花、玫瑰花等 5.果汁
- (八) 食用菌
1.蘑菇类 2.木耳类
- (九) 调味料
1.叶类： 2.干辣椒 3 果实类 4 种子类 5 根茎类调味料
- (十) 药用植物
1.根茎类： 2.叶及茎秆类： 3.花及果实类
- (十一) 动物源食品
哺乳动物肉类、内脏，禽肉类、内脏，蛋类、生乳、水产品

作物分级及代表性作物

蔬菜

叶菜类

(1) 绿叶类：

菠菜、普通白菜（小白菜、小油菜、青菜）、苋菜、蕹菜、茼蒿、大叶茼蒿、叶用莴苣、结球莴苣、莴笋、苦苣、野苣、落葵、油麦菜、叶芥菜、萝卜叶、茼蒿叶、菊苣等

代表作物：菠菜、普通白菜

(2) 叶柄类：

芹菜、小茴香、球茎茴香等

代表作物：芹菜

(3) 大白菜

农药残留分析样本的预处理

根茎类和薯芋类

马铃薯、萝卜、胡萝卜、茼蒿、甘薯、山药、甜菜、块根芹。采集块根或块茎，用毛刷和干布去除泥土及其他黏附物。采集至少6~12个个体，不少于3kg。



鳞茎类

韭菜和大葱：去除泥土、根和其他黏附物；鳞茎、干洋葱头和大蒜：去除根部和老皮。采集至少12~24个个体，且不少于3kg。



叶菜类

菠菜、甘蓝、大白菜、茼蒿、甜菜叶、花椰菜、萝卜叶、菊苣。去掉明显腐烂和萎蔫部分的茎叶。采集至少4~12个个体，不少于3kg。



农药残留分析样本的预处理

豆类蔬菜

蚕豆、菜豆、大豆、绿豆、豌豆、云豆、利马豆。取豆荚或籽粒。采集样本量鲜豆（荚）不少于2kg，干样不少于1kg。



茄果类、小型瓜类、黄瓜

黄瓜、胡椒、茄子、西葫芦、西红柿、黄秋葵。除去果梗后的整个果实。采集样本量为6~12个个体，不少于3kg。



大型瓜类

哈密瓜、南瓜、甜瓜、西瓜、冬瓜。除去果梗后的整个果实，测定时果皮与果肉分别测定。采集样本量为4~6个个体。



农药残留分析样本的预处理

仁果类

苹果、梨等。去除果梗后测定。至少12个个体，不少于3kg。



核果类

杏、枣、油桃、樱桃、桃、李子。除去果梗及核的整个果实，但残留计算包括果核。至少24个个体，不少于2kg。



浆果和小水果

葡萄、草莓、黑莓、醋栗、越橘、罗甘莓、酸浆、黑醋栗、覆盆子。去掉果柄和果托的整个果实，样本采集量不少于3kg。



农药残留分析样本的预处理

热带水果（果皮可食）

橄榄：分析除去果梗和核后的整个果实，但计算残留量时以整个果实计。
无花果取整个果实。
样本采集量不少于1kg。



热带水果（果皮不可食）

鳄梨、芒果、香蕉、番木瓜果、番石榴、西番莲果、新西兰果、菠萝
除非特别说明，应取整个果实。鳄梨和芒果：整个样本去核，但是计算残留量时以整个果实计。菠萝：去除果冠。采集4~12个个体，不少于3kg。



农药残留分析样本的预处理

谷物

稻类、麦类、旱粮类、杂粮类

对于稻谷，取糙米或精米。鲜食玉米和甜玉米，取籽粒加玉米穗轴（去皮）。样本采集至少12点，不少于2kg。

作业题

1. 水样品如何储存？
2. 土壤样品如何采集？
3. 苹果和桃样品如何进行预处理，计算残留量时应注意什么？
4. 我国作物分类中蔬菜、水果各有哪几类，代表性作物分别是什么？