

大力推进高毒农药定点经营 积极探索低毒低残留农药补贴机制

叶贞琴

(农业部种植业管理司, 北京 100125)

摘要: 本文深入分析了推行高毒农药定点经营和低毒低残留农药示范补贴的必要性及其重要意义, 全面总结了高毒农药定点经营和低毒低残留农药使用补贴的实践基础、经验与做法, 指出了要按照“疏堵结合、分类指导”的思路, “试点先行、以点带面、稳步推进、全面实施”的原则, 大力推进高毒农药定点经营示范和低毒低残留农药示范补贴工作, 提出了今后推进农药管理重点工作, 即推进农药立法进程, 完善农药登记政策, 强化农药经营的管理, 加大查处打击力度, 推进农药科学安全使用, 加强管理能力建设。

关键词: 高毒农药; 低毒低残留农药; 定点经营; 补贴; 试点

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-01-06

近年来, 高毒农药违规生产经营和使用问题屡禁不绝, 农产品农药残留超标问题时有发生, 一度引起媒体和社会的高度关注, 韩长赋部长多次强调要加强农药管理、大力推行高毒农药定点经营, 今年中央1号文件提出启动实施低毒低残留农药推广补助试点。因此, 深入推进高毒农药定点经营, 探索低毒低残留农药示范推广机制, 是反馈社会关注和贯彻落实中央精神的需要, 对履行农药监管职责的需要, 对大力发展现代农业, 提高农产品质量安全有重要的意义。

1 推行高毒农药定点经营和低毒低残留农药示范补贴势在必行

农药是特殊的商品, 直接关系到农业生产安全、农产品质量和生态环境安全。高毒农药成本低、效果好, 深受农民欢迎, 但存在超范围违规使用问题, 需要控一把。低毒低残留农药对环境友好、有利农产品质量安全, 但成本高、效果慢, 农民不愿投入, 需要促一把。

对这两类农药实行差异化管理, 采取“疏堵结合”的管理方式, 是形势所迫, 是发展所需。

1.1 高毒农药定点经营十分必要 农药管理是农业部门的重要职责, 高毒农药监管是农药管理的重点, 实施高毒农药定点经营主要考虑以下三个方面: 一是农业生产仍离不开高毒农药。近年来, 随着全球气候变化, 病虫害呈多发频发重发态势, 在粮棉油等大宗作物重大病虫害应急防控上仍离不开高毒农药, 在地下害虫、线虫、储粮害虫防控方面还缺少理想的替代产品。从国际上看, 美国等一些发达国家也在使用高毒农药。如2011年我们禁用了苯线磷、特丁硫磷, 美国还在允许使用。据专家分析, 低毒低残留农药是发展方向, 但全面禁用高毒农药在短期内是不现实的。二是高毒农药是影响种植业产品质量安全的突出因素。高毒农药的急性毒性高, 有的残效期长, 使用中防护不当, 容易发生人身中毒, 使用时期、剂量和方法不当、特别是不按安全间隔期用药, 容易造成农

产品农药残留超标,因此,《农药管理条例》规定高毒农药不得用于蔬菜、水果、茶叶等鲜食农产品。但是由于我国农业生产组织化程度低,大多是一家一户农民自行用药防治病虫害,而许多农民科技文化水平低、安全用药意识差,超范围违规使用高毒农药问题比较突出,农产品质量安全事件时有发生。近年发生的“毒豇豆”、“毒韭菜”、“毒生姜”等疑似农产品质量安全事件均与高毒农药有关。三是农药经营环节十分关键。农药经营一头连着生产,一头连着使用,一方面从什么渠道进药、进谁的药、进什么样的药在经销商,农药产品质量和市场秩序也与经销商密切相关。从近几年基层调研的情况看,高毒农药经营泛滥,只要是经营农药的门店都可以买卖高毒农药,农民可以随意购买高毒农药。另一方面农民买什么药、用多少药、怎么用药也常常受经销商影响。为此,在高毒农药仍需继续使用、农民生产过程难以控制的情况下,必须紧紧抓住经销这个关键环节,控制高毒农药随意买卖的风险,强化高毒农药使用的监督和指导,从实行高毒农药定点经营入手。

1.2 低毒低残留农药使用补贴很有意义 一是推广使用低毒低残留农药是大势所趋。低毒低残留农药具有选择性强,对人畜安全、对环境友好等特点,是农药产业发展的方向。推广使用低毒低残留农药是从源头上保障农产品质量和农业生态安全、减轻农村面源污染的关键措施,是发展现代农业、实现农业可持续发展的根本要求,符合建设生态文明、建设美丽中国的基本方向。目前,发达国家研发推广的新农药基本是低毒低残留品种,我国低毒低残留农药比重也呈迅速上升趋势,登记产品数量的比例已达到15%。二是推广使用低毒低残留农药难度大。大多数低毒低残留农药见效慢、价格高,使用成本增加,农民购买使用的积极性不高。加之许多低毒低残留农药是新产品,农

民有一个了解和接受的过程,仅靠农民自发推广使用速度慢、难度大。三是实行补贴是推广低毒低残留农药的有效途径。实行补贴政策可以调动农民使用低毒低残留农药的积极性,使农民生产成本不增加的情况下,认知低毒低残留农药的优点,转变传统用药习惯,不断提高低毒低残留农药使用比例,对加快低毒低残留农药示范推广起到“四两拨千金”的作用。

1.3 高毒农药定点经营和低毒低残留农药使用补贴有实践基础 2010年农业部首次在山东召开了高毒农药定点经营现场会,三年来,各地大胆探索,勇于实践,高毒农药定点经营取得了较大进展和显著成效。实施的区域和范围逐年扩大,管理制度不断完善,定点经营门店逐步规范,一些园艺作物面积较大的县市已经从最初的高毒农药定点经营过渡到全面禁止销售使用高毒农药。据统计,今年800多个县实行高毒农药定点经营,200多个县全面禁止高毒农药销售使用。实施高毒农药定点经营的地区,限定了高毒农药销售渠道,减少了农民违规使用的机率,农药市场秩序和农产品质量安全水平明显好转。近年来,不少地方率先开展低毒低残留农药补贴的积极探索,2011年以来,农业部在10个省11个县组织实施了低毒生物农药示范补贴项目,通过价格补贴、技术指导、宣传培训等措施,在农民用药成本不增加的情况下,病虫害防治水平、农作物品质和农民收益得到提高,调动了农民选用低毒生物农药的积极性;探索形成了依托农药经营单位、以专业合作社为平台、与专业化统防统治相结合等三种行之有效的补贴模式,为大规模实施低毒生物农药补贴奠定基础。由此看来,深入推进高毒农药定点经营和低毒低残留农药使用补贴有经验、有基础,实践证明是可行的。

2 各地推行高毒农药定点经营和低毒低残留农药示范补贴的经验做法值得肯定

近年来各地开展高毒农药定点经营和低毒

低残留农药示范补贴的经验做法,主要有以下四个方面值得推广借鉴。

2.1 争取法规保障 法规制度是对历史经验的概括总结,是对现有事物的规范管理,法规的制修订遵循严格的程序,在一个时期内具有相对稳定性,难以随着形势的变化及时调整。现行《农药管理条例》已颁布15年,有些规定已不合时宜,从2009年即开始条例修订,目前修订草案已基本定稿,即将提交国务院审议。修订草案规定了经营许可和高毒农药定点经营制度,但尚未颁布实施,致使高毒农药定点经营存在法律障碍。对此,一些地方大胆创新,抓住各种机会,完善农药经营管理制度,寻求制度保障。海南、天津出台了农药管理的地方法规,浙江、湖北在《植物保护条例》中规定了农药经营许可制度,北京在《食品安全管理条例》中规定了农药经营单位备案制度,甘肃、山东等省将农药经营许可制度、经营登记备案制度、高毒农药定点经营制度写进了省委省政府文件,湖南、陕西农业厅会同工商部门下发了关于高毒农药定点经营的文件,辽宁、宁夏农业部门也下发了文件。河北廊坊、江苏南通、广东中山、重庆潼南、陕西太白等市政府下发文件,为高毒农药定点经营提供制度保障。目前,已有7个省(区、市)全面实施了农药经营许可制度。这些法规制度为推行高毒农药定点经营提供了保障条件。

2.2 强化资金支持 资金支持是推动工作的必要手段。各地积极争取财政等部门的支持,多方筹集资金,有力地推动了高毒农药定点经营和低毒低残留农药示范推广。浙江省采取“省财政补一点、市县财政配一点、企业自筹一点”的方式,结合实施农药许可制度,建设农药可追溯体系。江西省以实施农业部低毒生物农药示范补贴项目为契机,积极向有关部门宣传补贴试点取得的经验和成效,得到省财政的大力支持,每年投入500万元,扩大项目实施规模。

目前,项目实施范围扩大到18个县市,实施作物涉及水稻、蔬菜、柑橘、茶树等,建立低毒生物农药示范区20个,示范面积3.7万亩。上海、北京、江苏每年分别投入6 000万元、2 000万元和1 500万元用于低毒生物农药使用补贴。从项目示范情况看,初步探索出行之有效的补贴模式和管理机制,取得了明显效果,示范区低毒生物农药使用比例扩大1倍,高毒农药使用比例减少一半,农产品农药残留合格率提高2个百分点。

2.3 强化信息追溯 充分利用现代技术装备,建设农药经营管理的电子信息系统,既有利于管理人员对经营活动的监管,又便于经销人员自动购销台账,实现农药产品的可追溯管理,提高农药经营管理的科技水平和工作效率,起到倍增器和助推器的作用。浙江在全省建立农资追溯体系,通过产品编码、POS机扫描销售等手段,适时记载农药生产、批发、零售、使用等环节信息,为高毒农药购买实名化、台帐自动化、流向信息化提供技术支撑。四川彭州今年开展农药进销条码信息系统建设,市政府印发了《农药条码销售网络体系建设实施方案》,要求进入该市销售的农药产品都要粘贴条形码,通过追溯平台系统,实行扫码销售。市政府拨付一定资金补助经销商安装条码扫描设备。目前全市已有100余家经销商、约70%的产品进入了农药监管追溯平台。

2.4 强化示范引导 近年来,各地在推进高毒农药定点经营和低毒生物农药示范补贴过程中,注重总结经验、培养典型,充分发挥典型引路和示范带动作用。山东省农业厅针对农药经营门槛低、经营商户多、高毒农药分散、监管难度大的实际,2007年开始在总结青岛、潍坊、威海等市试点经验的基础上,强化农药经营环节的监督管理,探索实施农药经营登记备案管理和高毒农药定点经营管理两项制度,并写入了2012年省委省政府1号文件,同年2月省农业

厅制定印发了实施方案,明确要求全省所有农业县(市、区)当年实现全覆盖、无遗漏。今年,省农业厅继续深入推进,要求在蔬菜、水果主产区全面禁止高毒农药经销的地方,实行高毒农药贮备制度,以满足农林重大病虫害突发时对高毒农药的需求,保证高毒农药经营的源头清、过程明和可追溯,实现农药经营环节监管的制度化、规范化。广东省中山市农药经营实行分类管理,A证可经营高毒农药,B证只能经营中低毒农药。北京、上海、江西、陕西等省(市)结合低毒生物农药示范补贴项目,以“企业+专家+农户”的方式开展专题培训和技术指导,深受农民欢迎。

3 进一步加大高毒农药定点经营与低毒低残留农药示范补贴推进力度

尽管不少地方在高毒农药定点经营与低毒低残留农药示范补贴方面进行了许多有益探索,但是目前这两项工作发展还不平衡,主要问题是认识不到位,存在畏难情绪;领导不重视,认为缺乏法规依据;工作不创新,缺乏有力抓手。为此,农业部决定从2014年开始,按照“疏堵结合、分类指导”的工作思路,大力推进高毒农药定点经营示范和低毒低残留农药示范补贴工作。按照“试点先行、以点带面、稳步推进、全面实施”的原则,每年在5个省分别创建4~5个高毒农药定点经营示范县,每个县确定20个左右示范门店,同时,在10个省实施低毒生物农药补贴试点,通过典型引路,示范带动高毒农药定点经营全面开展,引导农民减少高毒农药使用。经过3~5年的努力,基本建立起规范化的高毒农药定点经营制度和低毒低残留农药使用补贴政策。各相关省市应高度重视,做好以下工作。

3.1 提高认识,加强领导 农药管理工作面广量大,涉及的主体多、环节多、头绪多,需要抓住突出问题、主要矛盾和关键环节。当前,高毒农药经营泛滥和超范围使用是影响农产品

质量安全和农业生态安全的突出问题。实行高毒农药定点经营和推广低毒低残留农药是加强农药管理的工作重点,是促进高毒农药科学合理使用的关键环节,也是从源头上解决农药残留、污染的重要措施。中央有要求,各地有经验,群众有期盼,既是世界各国的通行做法,也符合农业可持续发展的方向。对此,各级农业部门要高度重视、加强组织领导,把农药管理作为农产品质量安全的重点来抓,把这两项工作作为农药管理工作的重中之重。各省区市农业部门要成立工作班子,根据当地农作物布局、病虫害防治和农药管理等实际情况,认真制定高毒农药定点经营、低毒低残留农药示范推广的工作方案,积极争取政府和有关部门在法规依据、政策扶持和资金投入等方面提供相关保障,因地制宜地探索经营许可、经营备案、定点经营、追溯管理等高毒农药经营管理模式。同时,要探索总结低毒低残留农药推广补贴的政策模式和操作方式,为制定和实施全国低毒低残留农药示范补贴政策提供有利支撑,促进低毒低残留农药的推广应用。

3.2 分类指导,合理选点 各地农作物布局、经济发展水平、农药管理工作基础差别较大,推行高毒农药定点经营和低毒低残留农药示范补贴,要因地制宜,分类指导。根据病虫害防治需要,高毒农药定点经营应该重点在既有粮棉油大宗作物、又有蔬果茶园艺作物的地区实施,而低毒低残留农药示范补贴应该重点在园艺作物主产区实施。要精心组织、科学确定高毒农药定点经营示范县和示范门店。作为承担农业部项目的全国示范县至少要具备以下条件:一要政府重视,有法规制度或政府文件、资金支持作保障;二要有监管能力,农业部门有农药管理的机构和人员;三要有高毒农药使用需求,近年经营使用量较大;四要有较好的工作基础,农药经营门店大多具有计算机管理手段和熟悉农药基本知识的经销人员。每个示范县

要根据作物布局、行政区划和高毒农药使用需求筛选确定一批高毒农药定点经营示范门店,选定工作要尽量做到公开、公平、公正,示范门店数量不宜过多,布局要科学合理,原则上每个乡镇1~2个,既要满足粮棉油大宗作物病虫害防治的需求,又要便于监督管理。在蔬菜、果树、茶叶和中草药集中种植区域的乡镇一般不设高毒农药定点经营示范门店。高毒农药经营示范门店至少要做到“六个一”:一块“高毒农药定点经营示范店”铭牌、一套计算机管理的档案和追溯系统、一套公开张贴的法规制度、一份诚信规范经营承诺书、一名熟悉农药基本知识的经销人员、一个农药监管人员联系牌。实施低毒生物农药示范推广补贴项目的地区,要在总结经验、完善补贴模式基础上,逐步扩大补贴试点区域和补贴规模。

3.3 规范管理,强化服务 高毒农药定点经营工作政策性、技术性较强,涉及多方利益,目前还处于探索示范阶段,需要各级农业部门合力支持、共同推进。2014年农业部将安排专项经费开展高毒农药定点经营工作,重点支持示范县培训示范门店负责人和经营人员,为示范门店配备计算机、扫码器、可追溯软件系统。农业部统一印制发放高毒农药管理法规制度,统一设计示范店铭牌,统一规范承诺书内容。要对示范县和示范门店实行考核检查和动态管理,对不落实相关要求的示范县和示范门店,将取消示范县称号和示范店铭牌。各级农业部门要加强对定点经营示范门店的指导服务、业务培训和监督管理,重点做好门店负责人和经销人员的业务培训,确保其熟悉高毒农药管理规定和安全使用知识,指导购药者科学选购和使用农药,熟练操作计算机管理系统,确保示范门店达到“四化”要求,即内部经营管理规范化、购买高毒农药实名化、来源去向追溯信息化、定点经营管理动态化,实现三个“100%”目标,即高毒农药100%信息可查询、100%流向

可跟踪、100%质量有保证。低毒生物农药示范补贴项目县要结合当地实际,根据补贴名录科学选择补贴品种,采取切实可行的操作办法,探索补贴政策 and 长效机制,加速低毒低残留农药推广应用。

3.4 总结提升,宣传推广 善于总结经验是做好各项工作的重要方法,搞好舆论宣传是营造良好氛围、争取社会各界支持的重要手段。各级农业部门要深入调查研究,及时总结基层的好经验、好做法,并充分利用各种新闻媒体广泛宣传,尤其要调查总结高毒农药定点经营示范县和低毒生物农药示范补贴项目县的实施成效和经验,做到边实施边总结边宣传。要通过现场会、观摩会等多种形式加强宣传,既要向领导和有关部门宣传,又要面向社会宣传,争取党政领导重视、有关部门支持、社会舆论关注,促进成果和经验在全省、全国推广,转化为机制,上升为制度。同时,要善于借势用势,加强与其他项目结合,充分利用相关资源,特别是与粮棉油糖高产创建、园艺作物标准园创建、小麦“一喷三防”、农作物重大病虫害统防统治等项目的结合,加快低毒低残留农药示范推广和高毒高风险农药的替代。

推行高毒农药定点经营、开展低毒低残留农药示范补贴,目的是规范农药管理、保障农业生产,农业部门不能以赢利为目的,不能乱收费、乱设卡,要强化服务意识,提高服务质量。

4 开拓创新,扎实推进农药管理工作

近年来,各级农业部门认真履责,农药管理工作取得显著成效,农药登记不断规范,产品结构明显改善,监管能力不断提升,产品质量显著提高,农药残留监控成效明显,农产品质量安全水平不断提升。但我们也要看到农药管理工作中还存在不少问题,监管体系不健全,监管制度不完善,监管手段不适应,制假售假、非法添加隐性成分,跨作物、超剂量、不合理使用、违规使用农药等现象仍时有发生。这些

问题与发展现代农业、建设生态文明的要求不相适应, 加强农药管理工作任重道远。因此, 要进一步转变工作方式, 健全监管体系, 强化监管手段, 完善监管制度, 创新工作机制, 提高监管能力, 逐步建立农药登记、市场监管、风险评估、安全使用、残留控制等关键环节相互衔接、相互制约的一体化管理机制。在农药登记上, 要强化登记政策引导, 以农业需求引领农药产业发展, 更加注重安全、生态和环保。在市场监管上, 要利用现代信息手段, 根据监督抽检结果, 对生产经营企业实行差异化管理, 更加注重监管的针对性、时效性和权威性。在风险管控上, 要建立农药风险评估体系和预警机制, 从登记前风险评估向使用过程的安全性评价和残留控制拓展。在安全使用上, 要建立健全农药安全使用准则和规定, 加强农药抗性监测、药害监测和残留监测, 指导农民安全合理使用农药。今后重点抓好以下工作:

4.1 推进农药立法进程 这是从健全法制建设入手, 确保农药科学管理的前提条件。目前《农药管理条例》修订草案已基本成熟, 农业部将积极配合国务院法制办, 在国家部委新的“三定”方案确定后, 争取修订的《农药管理条例》早日出台, 同时制定相关配套规章, 确保各项法规制度落到实处。各地也要结合当地实际推动农药管理地方立法, 制定符合当地实际的切实可行的管理制度。

4.2 完善农药登记政策 这是确保农业生产有安全合法农药可用的关键。为促进国内农药企业创新、鼓励生物农药推广应用、解决小宗作物用药缺乏等问题, 农业部拟修订农药登记资料规定, 如在保障安全和公平的前提下, 认可国内研发企业的部分登记试验资料, 取消单方面认可国外GLP实验室资料的做法, 简化生物农药登记资料要求, 减免小宗特色作物用药登记材料等。各地要积极配合农业部工作, 同时加强调研, 特别是对小宗特色作物用药, 各地要按农业部要求, 完成对本地特色作物用药的调

研和登记资料的准备工作, 切实解决“无药可用”和超范围用药问题。

4.3 强化农药经营的管理 这是从完善制度入手, 实现农药有效监管的根本措施。各地要因因地制宜积极探索实施农药经营许可制度、农药经营备案制度和高毒农药定点经营制度, 利用信息化手段建立农药可追溯体系, 逐步实现农药从生产、销售到使用等环节的可追溯管理, 促进农药科学管理和规范使用。

4.4 加大查处打击力度 这是从规范市场入手, 打击制假售假行为的关键措施。加大农药监督检查力度, 建立生产经营企业“黑名单”制度, 实行检打联动, 严厉打击制假售假、隐性添加等违法行为, 依法吊销一批农药登记证, 增强市场监管针对性和威慑力。

4.5 推进农药科学安全使用 这是从保障“三大安全”入手, 促进管理和使用相结合的重要措施。要不断完善农药安全使用规定、准则和规范, 健全农药残留限量标准体系。要积极争取各级财政支持, 实施低毒低残留农药推广示范补贴项目, 降低农药残留超标风险。要强化安全用药宣传培训, 普及安全用药知识, 增强农民安全用药意识, 不断提高科学用药水平。

4.6 加强管理能力建设 当前农药管理体系不健全、经费严重不足、技术支撑力量薄弱。希望各地抓住机构改革的机会, 明确农药管理机构, 至少明确牵头单位, 要做到有专人负责本项工作; 要争取财政等部门支持, 保障农药管理经费, 至少要保证农药质量监督检查和执法检查经费; 要争取项目支持, 建立完善保障农药产品质量和农药残留检测体系; 要加强农药管理人员业务和作风培训, 提高人员素质。

(本文系农业部种植业管理司司长叶贞琴在全国高毒农药定点经营及低毒低残留农药示范补贴座谈会会议上的讲话, 发表时略有删减)

浅析目前我国农药监管的关键点

周喜应

(农业部农药检定所, 北京 100125)

Analysis of Key Points for Pesticide Supervision and Management in China

Zhou Xiyi (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of agriculture, Beijing 100125)

Abstract: This paper briefly describes the present situation of pesticide production, marketing, use and supervision in China, explains the important role of pesticides in the protection of agricultural products supply, analyses the harm caused by the improper use of pesticides, points out the emphases and difficulties of the supervision and management of pesticide at present stage, and put forward the current pesticide management “Number of Control”, “Governance Confusion”, “Manage Use” ideas.

Key words: pesticide; supervision and management; key point

摘要: 本文简述了我国农药生产、经营、使用和监管等方面的现状, 说明了农药在保障农产品供给等方面发挥的重大作用, 分析了农药使用的风险, 指出了现阶段农药监督管理的重点与难点。提出了当前农药监管“控量、治滥、管用”的思路。

关键词: 农药; 监督管理; 关键点

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-07-04

农药是现代农业发展的产物, 它的广泛应用, 大大减少了农产品的损失, 为保障人类粮食及农副产品的供应, 减轻农民的劳动强度作出了重大贡献。然而, 农药又是现代农业的特殊生产资料, 其特殊之处就在于农药存在着对社会对自然有毒有害的负作用, 比其它农业投入品对人畜和生态环境具有更大的风险性。改进与加强农药监管工作, 除了一些普通农业投入品的必要措施外, 关键是要管住农药对人畜和对自然的危害。为此, 笔者提出在农药监管“控量”、“治滥”、“管用”的思路和关键点。

1 农药产销与使用现状

1.1 农药是现代农业不可缺少的生产资料 现代农药, 自上世纪四十年代起, 发展非常之快,

已得到了广泛应用, 成为了现代农业不可缺少的生产资料, 在防治农作物病虫草鼠害, 挽回农产品损失, 保障人类基本生活条件和防治病媒生物, 预防传染病发生, 保护人类身体健康等方面作出了重大贡献。

我国农业生物灾害也严重发生, 目前能造成重大损失的病虫害有百余种。全国农业技术推广中心公布的资料显示, 我国有害生物年均发生面积近80亿亩次, 有害生物为害明显上升, 发生面积不断扩大, 发生程度逐年加重。据测算, 近些年, 通过防治病虫害, 每年挽回粮食损失2 000亿斤左右, 占总产量的15%以上; 棉花3 500多万担, 占总产量的三成半多。其它瓜果蔬菜等农产品总产量的20%也是靠防治有害生

收稿日期: 2013-09-09

作者简介: 周喜应, 男, 高级农艺师, 从事农药监督管理工作, 联系电话: 010-59194005。

物得来的。有的田地如不防治,就会绝产绝收。

农药中除草剂的应用,减少了大量农业用工。改革开放前,除草剂只在农垦系统有所使用,广大农村主要靠人工除草,需要大量人力。随着社会经济的发展,数以亿计的农村劳动力不断填补城市和乡镇经济高速发展所需要的劳动岗位,造成不少农村劳动力不足,除草剂的大量使用缓解了这一矛盾。

1.2 农药总产量增长猛 新中国成立后,为促进农业发展,国家从教育、科研,到技术引进与合作等方面对农药事业投入了大量人力、财力和物力。尤其是改革开放后,农药工业发展很快,农药产量增长迅猛。据国家统计局数据显示,上世纪七八十年代前,我国农药主要靠进口,到九十年代,农药年产量超过20万吨(折百量,下同),2005年农药产量突破100万吨,2011年生产农药265万吨,2012年农药产量355万吨,是我国农药年使用量的10多倍,成为全球农药产量第一大国。

目前,我国有农药企业2 700多家(包括卫生杀虫剂生产企业),但规模小,数量多,重复建设导致产能严重过剩、社会资源浪费、企业小而分散、产品同质化严重。近些年,农药行业前10大企业占全国总产量的比重不到20%,前20大企业占总产量比重只有30%左右。

1.3 农药出口量增速快 随着农药生产能力的迅猛扩大,农药出口增长强劲。1993年开始,农药出口量超过进口量,1994年出口量为6.1万吨。近几年,中国农药的年货物交易量超过150万吨,占全球总量的40%左右。中国农药出口基本覆盖了全球农药市场,涉及150多个国家和地区,已成为全球农药出口数量第一大国。据农业部农药检定所统计,2012年中国进出口农药总量166万多吨(货物量),同比增长近15%;其中,出口数量达161万吨,进口数量为5万多吨,出口国达到180多个。中国农药出口的技术含量和附加值不高,其平均单价每吨仅为三千多美元,只相当于进口农药平均单价的三分之一左右。中国农药出口贸易以原药为主,是世界农药的原药加工厂,至今还没有世界公认的优质

农药产品品牌。

1.4 农药经营秩序乱 农药经营单位多而散,条件简陋,素质不高。据调查,全国共有农药经营单位35万多个,经营人员60多万,九成人员的文化程度在高中及以下学历,大多数为小学或初中生,近八成经营单位在3人以下。乡以下主要为个体户向农民供药,农民基本上靠农药零售商推荐用药。相当多的农药经营人员“卖药不懂药,违法不知法”,不可能针对农民的防治需要而供药,更谈不上对农民进行科学、安全用药指导。还有一些生产企业擅自生产和销售国家明令禁用的农药,随意扩大宣传农药品种的应用范围等,给农药安全使用带来不少隐患。

1.5 农药使用技术落后 我国农药使用量随着使用面积的增加和病虫害抗药性增长而不断增加,上世纪七八十年代,全国农药年使用量10多万吨,上世纪末在25万吨左右,2009年以后,农药年使用量超过30多万吨。

我国农业生产主要是一家一户经营,农业用药基本是单家独户分散使用。农村的青壮年和稍有文化的农民大部分外出打工,务农的多为老弱妇幼,总体上文化水平较低,科学种田技术的掌握能力较差,滥用农药和盲目用药问题突出。他们购药从众,配药随意,施药水平低,自我防护差。片面追求防治效果而滥用农药,农药浪费很大,利用率很低。与此同时,施药机械也很简陋,80%的农民是手动施药,不仅质量差,跑冒滴漏问题也很突出。据基层调查反映,主要是不按产品标签和相关规定用药:一是不按防治指标盲目用药,看到别人施用农药也跟着用;二是不按规定擅自增加用药次数;三是随意增加用药品种、用药量和浓度。另外,错用农药的事件发生频繁:有将除草剂错当浸种杀菌剂使用,造成种子不发芽的;有将灭生性除草剂错当杀虫剂使用造成大面积绝产的;有将麦田除草剂错当油菜田除草剂使用造成大面积药害的;少数还将农药当饮料或人药误食误服。

2 农药使用的风险

农药使用不当,管理不善,对社会和大自然危害大。农药危害的主要表现:污染环境,破坏

生态,污染食品,造成人畜中毒或死亡,以及作物药害等。来自联合国粮农组织、世界卫生组织的相关报告说,农药的过度使用和滥用,造成的农药毒性危害、农药残留等问题,不仅危及全球的食品安全和公众健康,还将引发多种自然灾害,严重阻碍可持续农业和农村的发展。

2.1 对生态环境的危害 农药广泛使用,过度使用,长时期积累,使农药残留覆盖“水陆空”。近期,我国相关科研单位在一些农区采集土壤、附近水体和空气样本,对符合检测标准要求的农药进行检测。被检测农区的土壤、水和大气中农药检出数量分别高达检测品种的80%以上,超过半数的农药检出率为100%。

2.1.1 危害有益生物 国际有关生物保护机构调查研究指出,由于环境的污染,尤其是化学农药的广泛使用,全球上百种海鸟已经消失,另有两百多种也濒于灭绝。在我国,上世纪中旬麻雀多得让人们将其列为害鸟,当有机磷农药引进使用后,麻雀数量锐减。农药的广泛施用还会破坏害虫与天敌之间的生态平衡关系,使害虫再次猖獗。2008年意大利政府调查,蜜蜂大量死亡的原因是几种氯代烟碱类杀虫剂的使用,立刻禁止在油菜籽、向日葵以及甜玉米中使用噻虫胺、吡虫啉、氟虫腈和定虫隆。同年5月德国和斯洛文尼亚颁布了禁止销售噻虫胺和吡虫啉的法令。

2.1.2 危害土壤 我国单位面积耕地上农药的年使用量,是世界其他国家和地区农药平均使用量的3倍多。据测算,大量使用的农药仅有0.1%左右作用于目标病虫,99.9%的农药则进入生态系统,破坏土壤生态环境,伤害有益土壤生物,造成土壤肥力严重下降。有些杀虫剂能在短时期内将土壤中的蚯蚓杀死,杀菌剂对土壤微生物有极大负面的影响,而除草剂的普遍使用,不仅对一些非靶生物有毒害,也全面改变了我国传统用地和养地相结合的优良耕作方式,使土壤板结退化严重,对农业可持续发展造成严重阻碍。

2.1.3 危害水体 海洋受到化学农药的污染,可直接毒死鱼、贝类。海洋中的农药使得珊瑚

礁大面积崩坏,水生植物大面积减产,许多草食性动物,即使不被毒死,也被饿瘦饿死。目前,海洋中不同层次的生物,从很小的浮游生物到鱼类、贝类,从翱翔海空的鸟类到称王称霸的海兽,几乎都已经遭到了有机氯农药和PCB的侵袭。我国因农药污染水体造成相应水域大量鱼虾死亡的事例在许多地方屡见不鲜。一些水产养殖户遭遇农药污染水域,使养殖对象死亡或水产品有毒有害物超标,而造成重大损失的事件也时有发生。

2.2 对农产品质量安全的危害 美国曾经过百多年的努力,在密歇根湖养殖成功了娃娃鱼,可是1968年由于在湖的沿岸大量喷洒了DDT,污染了湖水,孵出来的鲑鱼苗几乎全部死去。大鲑鱼体内DDT含量超标40倍,被禁止出售。1970年,美国某罐头厂正准备把从洛杉矶附近海里捕来的大批金枪鱼加工成罐头,结果化验出鱼体内DDT含量超标,只好停产。

上世纪七八十年代,中国农副产品出口,因六六六、滴滴涕含量超标,每年都有多件受阻事项发生,货物不能上岸或就地销毁,且情况愈演愈烈,国际形象很不好。

近年来,“毒豇豆”、“毒韭菜”、“毒生姜”、“爆炸西瓜”、“催熟香蕉”、“不落黄瓜”、“立顿茶”等事件,因农药残留,在社会上反响十分强烈。2013年6月,绿色和平组织曾报道来源于我国九家大中药连锁企业的65个常用中药材样品,有48个样品发现农药残留,比率高达74%。

2.3 对人体的危害 农药可经消化道、呼吸道和皮肤三条途径进入人体而危害人身健康与生命安全,包括急性中毒、慢性中毒、致癌致畸致突变等。近十多年,我国因农药中毒死亡的事件在各地频频发生,政府为了保障广大人民群众的生命安全,开展了一系列的禁限用剧毒农药的行动。一些农药小剂量进入人体,短期内不产生明显症状,长期积累会损害大脑、肝肾、心脏、生殖系统等器官功能,造成免疫功能下降,诱发疾病,甚至造成青壮年不育不孕。欧美一些国家研究表明,经常食用从受到农药等化学物污染的水域捕捞上来的鱼类和甲

壳类, 对人身, 特别是胎儿和婴儿构成严重威胁。

3 改进与加强农药监管的基本思路

农药管理部门要淡化可由市场调控的管理内容, 将工作重点转移到必须由政府通过行政干预的农药安全管理上。采取有效措施, 加大监控力度, 控制和减少农药残留污染, 改善和保护好生态环境, 提高农产品质量安全水平, 增强农业竞争力和保障人民身体健康。

3.1 转变观念, 增强与大自然和谐的理念 保护大自然就是保护人类自己, 要坚决执行“预防为主, 综合防治”的植保方针。大力发展“绿色植保、公共植保”。彻底改变防虫要“断子绝孙”、除草要“斩草除根”、杀菌要“一扫光”的不科学不和谐的极端观念。不会给农作物造成重大损失的, 生态环境能自我调节的就尽量不要使用化学农药; 能用环保的物理方法或生物方法预防的就不要使用化学方法。要鼓励和发展生物防治, 大量削减化学农药使用量。利用天敌昆虫和昆虫病原微生物等来调节有害生物的种群密度, 通过生物防治维持生态系统中的生物多样性, 以生物多样性来保护生物, 使虫口密度能持续地保持在经济所允许的受害水平以下。

3.2 治理混乱, 从产品登记准入抓起 目前我国农药登记的有效成份650多种, 各类产品登记近3万个, 同质同成份的相同产品过多。而很多特殊作物和小宗作物所用的农药产品登记很少, 无药可用和随意用药的问题突出。因此, 农药登记必须全面执行国家的相关要求和规定, 根据实际需要, 将产量过剩、同质化严重的相同成份或相近产品逐步削减; 将风险高的产品, 提高门槛, 严加控制。对生产和使用过程中存在重大安全隐患的农药品种加强风险评估和再评价, 实行农药退出机制。

3.3 调整结构, 促进农药行业良性发展 当今农药品种越来越多, 品种更替更新步伐明显加快。我国1973年禁用有机汞杀菌剂, 1983年禁止了六六六、滴滴涕等有机氯农药, 2007年禁止甲胺磷等5种高毒农药, 2011年全面停止22种高毒农药新增登记, 撤销苯线磷等10种高毒农

药的登记和生产许可, 品种结构有了一定改善。

目前列入PIC公约中的农药品种有22种; 列入POPs公约清单的农药有9种; 列入欧盟禁用名单高达450余种, 其中包括氧乐果等60个在我国使用量较大的品种, 因此要加强国际和其它发达国家高毒高风险农药管理的研究, 采取措施, 使高风险农药在今后受到政策限制, 并被逐步淘汰。重点发展高效、安全、经济、环境友好的新产品, 促进产品结构优化升级, 促使农药行业尽快步入良性发展轨道。

3.4 创新机制, 踏踏实实管好农药市场 农药市场监管要先完善经营许可制度, 可借鉴发达国家的成功经验和国内农药管理较好的一些地方做法, 强化对农药经营单位的条件审核和经营人员的资质审查, 严格控制经营门店数量; 对高毒农药和杀鼠剂严格实行特许经营, 并建立销售可追溯制度, 实现对农药销售安全的全程有效管理。鼓励发展农药连锁经营, 规范经营行为。严惩各类农药违法违规分子, 坚决打击掺杂使假行为, 减少假冒伪劣产品、营造良好的农药经营市场环境。要推进农药产品质量标准的制修订, 提高农药产品竞争力。

3.5 管好使用, 从提高农药使用技术水平入手 管理好农药的使用, 对于充分发挥农药的积极作用, 减轻农药的危害具有极其重大意义。要大幅降低农药使用量, 采取切实有效措施提高农民使用农药的技术水平, 着力改进农药施用方式、施用器械、施用技术, 全面提高施药效率和农药利用率。引导和鼓励专业化统防统治, 解决农民一家一户防病治虫难的需求。

加强安全用药技术的研究和普及工作, 提高广大农民安全用药意识。充分调动基层各组织的积极性, 利用有线电视、广播、黑板报、新闻报纸及印发科普小资料等形式, 加强农药安全合理使用的宣传培训和技术指导, 向广大农民宣传普及安全用药知识, 增强对社会负责、对消费者健康负责的意识。使广大农民真正从内心认清违规、违章用药的危害性, 提高安全用药的意识和自觉性。

浙江省加快推进现代农药管理的思考

戴德江, 王华弟

(浙江省农药检定管理所, 浙江 杭州 310020)

Reflections on Accelerating Promotion of Modern Agrochemicals Management in Zhejiang Province

Dai Dejiang, Wang Huadi (Institute for the Control of Agrochemicals Zhejiang Province, Hangzhou 310020, China)

Abstract: In this article the effectiveness of agrochemicals management of Zhejiang Province in recent years was summarized and reviewed. And the significance of strengthening agrochemicals management for the development of modern agriculture was analyzed. on this basis, the countermeasures was proposed to Accelerate Promotion of modern agrochemicals management in Zhejiang province.

Key words: agrochemicals management; Reflections; countermeasure

摘要: 本文总结了浙江省近年来农药管理成效, 分析了加强农药管理对于服务现代农业发展的重大意义, 在此基础上提出了浙江省加快推进现代农药管理的一些对策措施。

关键词: 农药管理; 思考; 对策措施

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-11-04

浙江是农药生产、出口和使用大省, 年生产总量位居全国第三位, 单位面积使用量为全国最高省份之一。加强农药管理既是引领农药产业健康发展的客观需要, 也是保障浙江省农业生产安全、农产品质量安全、生态环境安全和公众消费健康安全, 促进现代农业发展的现实需要。本文根据浙江省农药管理实际, 就加快推进现代农药管理进行了思考并提出了对策措施, 以期供政府决策参考。

1 浙江省农药管理的初步成效

浙江现有农药企业117家, 其中农用药企业

78家, 卫生用药企业39家。2012年, 浙江省农药企业总销售量(折纯)26万吨左右, 其中出口占62.5%。近年来, 通过开展农药登记管理年活动、农药市场监管年等活动, 农药管理水平不断提高, 主要表现在以下4个方面。

1.1 农药管理服务能力得到提升 随着农药登记审批改革深入推进, 部省联动审批试点工作开展, 登记服务质量稳步提高。全年完成农药新增登记157个, 有效登记产品1477个, 正式登记1372个, 农药正式登记率92.8%。加强农药生产、经营和使用监管, 开展了蔬菜、水果、茶

收稿日期: 2013-07-31

作者简介: 戴德江, 男, 农艺师, 主要从事农药管理工作。联系电话: 13958041692; E-mail: 13958041692@163.com。

通讯作者: 王华弟, 男, 推广研究员, 主要从事农药管理工作。联系电话: 0571-86757001。

叶禁限用高毒农药专项整治行动,全省巡查农药生产企业72家、经营企业10 216家、农业企业及合作社18 350家,取缔无证经营单位118家。

1.2 农药产品结构质量得到改善 浙江省农药生产能力稳中有升。据对浙江省50家主要农药企业的产销情况统计,2012年共生产农药49.21万吨(折纯32.79万吨)。在产品结构上,除草剂产量占70.6%、杀虫剂占17.2%、杀菌剂占10.5%,除草剂等各大类农药的比例更趋合理。在剂型上,尽管乳油、可湿性粉剂仍是主要剂型,但是水剂、悬浮剂等环保剂型的比例明显上升。在产品质量上,农药质量和标签抽检合格率位居全国前列。

1.3 企业的规模化水平得到提高 由于市场引导、政策激励、企业兼并重组,浙江省涌现了一批企业集团、上市公司和新兴企业。从工业销售产值看,有26家企业销售额在亿元以上,其中新安化工、金帆达、中山集团、上虞颖泰、浙江永农、升华拜克、禾本科技、浙江新农、乐斯化学、捷马化工等企业的销售额位居前10位。

1.4 农药应用技术研究得到推进 加强农药生测基地规范化建设,加强对技术人员的培训,切实提高药效试验报告的质量。2012年完成农药田间药效评估试验274项,开展了2种除草剂、3种植物生长调节剂和2种杀虫剂在水稻、黄瓜、杨梅等4种作物上的安全性监测评估,提出科学合理使用100多条。在生产上,坚持贴近基层、贴近生产、贴近农民的服务理念,充分发挥农药管理部门的技术优势,加强农药安全合理使用指导。

2 加强农药管理的重大意义

2.1 加快推进现代农药管理是主动适应现代农业发展的客观需要 一方面,浙江省农药管理中还存在不少问题与困难,与现代农业发展要求不适应。如农药新技术、新产品研发创新能力不强,特色优势小宗作物登记步伐需加快,高毒低残留农药推广任务繁重,农产品质量监测中禁限用农药残留常有检出,违法添加未经登记成分的现象屡禁不止,市县农药管理工作

体系和服务能力建设需要大力推进,科学用药知识宣传普及有待提高等等。针对这些困难和问题,必须高度重视,迫切需要加快推进现代农药管理,逐步加以解决。另一方面,农药的大量不合理使用,导致了“3R”问题,对环境增加了极大负面压力,在一定程度上影响了高效生态农业的发展。如何加强农药管理、趋利避害,是当前需要切实加以解决的重大课题。这就迫切要求加强农药管理,转变农药生产、经营和使用方式,推进规模化、标准化、生态化,推动农药企业对接统防统治服务组织、粮食功能区和现代农业园区,减少因农药整体质量和安全用药水平导致的生态环境问题。

2.2 加快推进现代农药管理是确保粮食安全及农产品有效供给的重要举措 粮食安全事关国家经济发展、社会稳定,保障粮食和主要农产品有效供给是农业部门首要任务。2012年我国实现了粮食“九连增”,浙江省水稻百亩方单产创全国新纪录,晚稻单产再创历史新高,蔬菜、水果、茶叶、食用菌、花卉、中药材等实现增产增收,这都与农药科学管理密不可分。当前,粮食作物上要实现农药使用减量化,特色优势小宗作物面临用药短缺、违规用药的尴尬困境。这也迫切要求加快推进现代农药管理,让农药研发与生产需求对接,加快新品种登记,确保农药在品种、数量和质量上充分满足农业生产和防灾减灾需要。

2.3 加快推进现代农药管理是确保农产品质量安全的有效途径 农药及农药使用不仅关系到农产品数量安全,也与农产品质量安全密切相关,农药残留超标问题常成为人们关注的社会热点焦点问题。如近年来我国相继发生的“毒豇豆”、“毒花生”、“毒生姜”等一系列农产品质量安全事件,在社会上造成极大的反响。确保不发生重大农产品质量安全事件,让老百姓“吃得放心、吃得安全”,是农业部门重大的社会责任。这就迫切要求加快推进现代农药管理,推广应用绿色农药等绿色防控技术和产品,从源头上降低农药使用风险,减少农药残留,

促进绿色消费,保障人民群众身体健康。

2.4 加快推进现代农药管理是履行农业部门职责的必然选择 农药管理涉及部门多、链条长,其中农业部门是农药管理的主要职能部门之一。要认真履行好《农药管理条例》赋予的职责。特别是随着生态文明和美丽乡村建设、现代农业快速发展,新形势、新任务对农药登记管理能力、风险评估能力、质量监管能力、科学用药服务能力等提出了新要求。因此,我们更要充分认识到农药管理工作的公益性、公共性特征。加快推进现代农药管理,加快建立责权明确、行为规范、监督有效、保障有力的体系队伍,协调生产、销售、使用和相关利益者之间的矛盾,履行好法定职责,提高管理服务效能。

3 对策措施

3.1 争取政府重视,切实优化政策环境 加强农药管理工作是各级政府和农业等相关部门的重要公共管理服务职能。要进一步加大宣传力度,积极争取各级政府重视和有关部门配合支持,切实加强对农药管理工作的领导,争取将农药管理经费列入同级财政预算,逐步完善农药管理工作目标责任制,加强目标工作的考核与激励。要鼓励和支持研制、生产、使用生物农药以及其他安全、高效、经济的农药,推进农药专业化使用,促进农药产业升级。在新农药研制、生产税收等方面,要及时研究出台扶持政策。根据《浙江省农作物病虫害防治条例》,进一步完善小宗作物农药登记补贴政策,加快制定出台高效低毒低残留农药特别是生物农药、诱虫灯、性诱剂、防虫网等绿色防治技术和产品的推广使用补贴政策。

3.2 完善管理体系,健全农药管理机构 健全农药管理机构是切实履行农药管理职责的组织保障。省级农药检定管理机构应做好全省农药管理的牵头协调工作。各级政府应根据工作需要,按照“有机构、有职能、有人员、有经费、有设备”五有标准,加快市县农药管理力量优化整合,建立健全农药管理检定机构。各市及有条件的县(市、区),应单独建站挂牌,充实

人员力量,加强检测设备配置。乡镇一级应明确农药监管的专门人员。各级农业部门要加强对农药管理人员的培训,建立健全岗位责任制和激励机制,明确职责。

3.3 加强源头治理,强化生产企业监管 认真落实农药登记制度,充分发挥其在农药管理中的全程化监督作用。要进一步优化农药登记管理和服务,继续深化农药登记部省联合评审改革试点,完善评审办法,确保审批质量。自觉坚持党的群众路线,强化服务企业,服务基层,健全完善农药生产企业联系制度。督促企业严格自律、守法生产、提高质量,指导农药企业制修订产品企业标准,引导企业开发高效低毒低残留农药和生物农药。按照属地管理的原则,及时掌握农药企业产品登记状况和生产动态,开展农药产品质量和标签检查,核查企业成品库、包装材料库、标签库是否与企业登记产品信息一致。主动与工商、质检、公安等部门配合协作,严厉打击无证生产、制售假劣产品和禁限用高毒农药的行为。

3.4 加强执法检查,强化经营环节监管 认真落实农药经营许可制度,严格农药经营许可证的核发把关。各级农业、工商部门对本辖区内的农药经营单位要进行全面清查,对无照经营和不符合经营资质的要依法取缔,对符合条件的单位进行登记造册。鼓励农药连锁经营、农药企业直销等新型农药经营业态,积极探索和推行诚信档案制度、高毒农药定点经营制度和实名购买制度,实行农药可溯源管理。要加强农药市场的日常监管,强化市场农药质量抽检和标签检查,坚持检打联动,省际联动、省内联动,建立农药监管协查联动机制。加大大案要案的查处力度,涉嫌犯罪的要及时移交司法机关。加大对农药经营人员的培训,提高从业人员的业务素质、法律意识和社会责任感。

3.5 加强技术指导,强化使用环节监管 安全合理使用农药是减轻农药及农药使用负面影响的重要措施。各级农业部门要根据病虫害发生特点及时推荐安全、高效、低毒农药,指导农

民正确选药、适期用药。加强对基地、种植大户及专业化统防统治组织等农药使用行为的监督管理,完善用药记录,建立可溯源制度。加强对分散用药的农户,特别是从事鲜食农产品生产的农户的技术指导和用药监督管理,严格执行农药使用安全间隔期制度。要建立健全废弃农药及农药废弃包装物制度,农药经营者和使用者应当妥善保管农药及农药废弃包装物,不得随意丢弃。要充分利用基层农技推广体系、农民培训工程等,加大对农民安全合理用使用农药的培训与指导。要充分利用“农民信箱”、电视、网络、报纸等渠道,宣传普及农药科学使用、安全间隔期、农药最大残留限量标准等知识。要充分发挥“粮食功能区”、“现代农业园区”和专业化统防统治组织等的示范带动作用,引导农民安全合理用药。

3.6 建立预警机制,提升农药管理水平 各级政府应根据实际,研究制定农药产业发展和推广使用规划,建立农药安全使用预警机制。创新农药使用再评价机制,完善农药使用风险评估和风险监测制度。省级农药检定机构要组织做好对已登记农药的安全性和有效性的监测,发现已登记农药对农业、林业、人畜安全、农

产品质量安全、生态环境等有严重危害或者较大风险的,要依法宣布禁用或限制使用。发生农作物农药药害和农药使用安全事故时,农业、卫生、环境部门应当会同有关部门及时进行调查并妥善处置,防止事故扩大。要认真做好农药管理的政务信息公开工作,及时公布办事程序和要求,推行阳光审批,提高行政审批效率;及时公布农药登记、质量监测、农药药效、安全风险等信息,为农药生产者、经营者、使用者提供优质服务,全面提高农药管理各个环节的服务水平。

参考文献

- [1] 陆剑飞,黄国洋,董卉,等. 浙江省农药产业现状和发展思考[J]. 农药,2012,51(10):771-773.
- [2] 殷琛. 浅议浙江农药发展机遇[J]. 农药科学与管理,2008,29(9):54-56.
- [3] 刘亮,陆剑飞,黄晓华,等. 浙江省农药可追溯管理[J]. 农药科学与管理,2013,34(2):1-3.
- [4] 殷琛,陆剑飞,白小宁. 浙江省农药管理长效机制的探讨[J]. 中国植保导刊,2011,31(10):52-53.
- [5] 王乐君. 对农药产业发展及管理政策的几点思考[J]. 农药科学与管理,2010,31(3):1-3.

巴西修改农药标签

巴西市售农药制剂产品将必须带有“原药品牌”。这里所指的原药是由原材料合成的,含杂质的有效成分及杂质。在7月份的农药技术评审委员会会议上,管理部门(全国健康调查机构-国家卫生监督局,环境保护机构-环保局,农业部)和企业对采取上述措施达成一致意见。

在6月份的临时会议上,各方决定,“登记机构应颁布制剂产品登记证,内容包括商标和原药登记证号,而非生产厂家地址”。

登记机构(农业部负责农用化学品,环保部负责“生态系统”应用,国家卫生监督局负责公共健康)将向企业发布官方公告,更新产品标签,包括各自的登记证号。该规定适用于正在

审批中的扩展使用申请。农药标签中增加新的原药和制剂生产企业,应先进行农药变更批准。

国家卫生监督局的毒理学总负责人, Ana Maria Vekic说,约43%已登记产品的修订申请是增加一个制剂生产企业。所有原药生产企业将继续由3个行政机关进行评估。6月的会议还决定,“如果一个新原药是标准物质或通过相同产品评审(巴西通用的农药审批制度)、或在农业部、环保部、卫生部3个部门拥有完整的资料档案,制剂中增加该新原药时才能被评估。”

(嵇莉莉 译自《Agrow》No.669)

关于限用农药经营、使用、监管之思考

周新建¹, 李霞¹, 刘亚¹, 齐琨¹, 刘艳平²

(1.石家庄市农药监督管理站, 河北 石家庄 050021;

2.石家庄市农业技术推广中心, 河北 石家庄 050021)

Reflections on Management, Use and Supervision of Restricted Highly Toxic Pesticide

Zhou Xinjian, Li Xia, Liu Ya, Qi Kun (Pesticide Supervision and Management Department of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050021, China)

Liu Yanping (Agricultural Technology Promotion Center in Shijiazhuang, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: The article analyses the management and use's status quo and problems of restricted pesticide in Shijiazhuang. It discusses the countermeasures of supervision and management of restricted highly toxic pesticide under new circumstances.

Key words: restricted pesticide; management and use; supervision, reflections

摘要: 本文通过对石家庄市限用农药的经营、使用现状及存在问题的分析, 探讨了新形势下限用高剧毒农药的监管对策。

关键词: 限用农药; 经营使用; 监管思考

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-15-03

农药残留是影响农产品质量安全的主要因素之一, 而限用农药的超范围、超剂量使用又是影响农药残留超标的重要原因。随着人们对农产品质量安全的重视, 农药的合理、科学使用、及其监管也成了人们日益关注的焦点。

1 限用农药的经营、使用现状

1.1 限用农药品种 按照农业部发布的限用农药名录, 目前限用农药共有19种。在石家庄市有销售或在近几年农药质量抽检中较多被检测发现的有: 氧乐果、甲拌磷、克百威、涕灭威、

特丁硫磷、甲基异柳磷等10种左右。但随着石家庄市农业执法部门和植保部门多年来的培训和宣传, 以及植保统防统治面积的逐年增加(2013年已达到了200万亩次), 限用农药的超范围使用现象以及使用品种、使用量都在减少。近年来, 禁限用农药在农产品上的检出率逐年降低, 也证明了这一点。

1.2 限用农药的经营现状 河北省在2007年取消了农药经营许可, 经营限用农药和其它非限用农药一样, 农资经营者只要得到工商许可即

收稿日期: 2013-09-28

作者简介: 周新建, 男, 农艺师, 主要从事农药监管和植物保护工作。联系电话: 0311-83650348; E-mail: xjzhou6156@163.com。

可, 对此没有特别限制。

2 限用农药的监管现状

2.1 限用农药监管主要措施 一是开展对农药经营户的日常检查和质量抽检, 发现问题再处理; 二是重点开展对经销和使用者的用药知识培训, 提高他们的技术水平和科学用药自觉性; 三是在农产品质量检测中发现农药残留超标后, 再进行倒置追溯。个别县市为了保证当地农产品质量安全, 以地方政府的名义出台文件或通告, 在特色农产品种植区禁止销售使用高剧毒农药。如蔬菜种植大县藁城, 市政府出台了禁止在蔬菜区使用高剧毒农药的通告, 并规定了相应的处罚措施, 但这种情况不具普遍性, 各县农业执法大队仍依据《农药管理条例》进行行政处罚。另外, 《农药管理条例》规定农药经销者有义务告知农药用户相关的使用技术, 但对经销者不履行告知义务的行为没有规定相应的罚则, 不具强制性。因此, 大多数地区对限用农药的监管仍处在事后监管的状态。

2.2 限用农药的使用现状 在石家庄市限用农药的购买和使用一直处于农业部门主导宣传, 主要靠使用者自律的状态。

限用农药的违规使用主要分为两种: 一是主动性使用。这种情况主要是使用者为了追求防虫治病效果, 主动购买、主动使用, 明知故犯, 性质恶劣, 但所占比例少; 二是被动性使用。这种情况较多, 主要是使用者在不知情的情况下, 使用了含有限用农药(作为隐性成分存在)的普通农药所造成的, 其原因在于农药生产厂家为追求农药的速效性、持效性, 私自把限用农药作为第三组分掺加到常规农药中引起的, 经销者和使用者均不知情。

2.3 限用农药违规使用处罚情况 《农药管理条例》第二十七条规定: 使用农药应当遵守国家有关农药安全、合理使用的规定, 按照规定的用药量、用药次数、用药方法和安全间隔期施药, 防止污染农副产品。剧毒、高度农药不

得用于防治卫生害虫, 不得用于蔬菜、瓜果、茶叶和中药材。并在第四十条罚则中规定: 不按国家有关农药安全使用的规定使用农药的, 根据所造成危害的后果, 给予警告, 可以并处3万元以下罚款。实际运作中, 因农民属于弱势群体, 往往处罚不能完全到位。

3 限用农药的监管对策

3.1 加大法规政策宣传力度, 推广开发替代产品, 提高农民科学用药意识和水平。科学用药是减少农药残留的治本之策, 各级农业部门应当采取多种形式加大宣传力度, 普及科学用药水平, 尤其要加强对禁限用农药危害性的宣传。

3.1.1 加大法规宣传力度 使广大农民知晓超限量或超范围滥用农药是触犯刑律的严重违法行为 《农药管理条例》第四十六条明确规定了使用者的责任。

2013年5月4日起实施的《关于办理危害食品安全刑事案件适用法律若干问题的解释》将食用农产品纳入食品范畴, 对农药违法定罪量刑有了新规定, 弥补了《农药管理条例》、《农产品质量安全法》、《食品安全法》对违规使用农药的法律空白, 对农药违法生产、销售、使用禁限用农药处罚力度将明显加大。

3.1.2 多形式开展农民科学用药知识培训 针对不同受众可采取不同的培训方式, 例如: 对于农药经销商可由县级农业执法部门开展统一培训; 对于农民则可由农业技术部门采取科技赶集、田间指导、电视专家讲座等形式开展; 对于家庭农场、合作社、及植保统防统治专业队, 则应主要针对农药采购员、机手和专业防治人员, 重点培训农药识假辨劣、科学用药知识, 使他们真正明白严格按照农药标签说明科学用药的必要性。

3.1.3 农业技术部门要及时筛选推荐合适的替代农药 当前, 我国主要还是以农户为主体在从事农业生产, 这就决定了农药的使用者以家

庭个人为主,其中又以老人妇女为主。这些人文化水平偏低,施药容易盲从和因循守旧。各级农业植保部门要多筛选高效、低毒、低残留的农药品种,并及时向农民宣传推荐。

3.2 加大抽检力度,及早发现问题 加大农药抽检频次以及开展有针对性的专项抽检是发现问题农药最直接、最有效的手段。

3.2.1 加大隐性成分的检测 高剧毒限用农药作为隐性成分掺加在普通农药中是导致农产品农药残留超标的主要原因之一,销售者、使用者往往不知情,因此各地要把在农产品质量检测中常见的导致残留超标的农药品种纳入到检测范围。

3.2.2 重点抽检用量大的农药 在实际工作中农药监管人员要经常深入田间地头,了解农民施药后的药效反馈情况,尤其是使用者反映速效性明显好于或效期明显长于同类同含量产品的农药,这类农药往往含有隐性成分,要重点抽检,做到有的放矢。另外,对经销商定制的农药,也要加大抽样检测力度。

3.2.3 针对当地特色农作物连片种植区开展季节性用药专项抽检 农户在生产过程中,为了保证特色农产品的外观品相和产量,极易超范围、超量、超次数使用高剧毒限用农药或隐含限用农药的普通农药。此类农产品,一旦因农药残留超标而导致集体中毒事件,经媒体曝光后极易对当地特色种植造成毁灭性打击。各地农药监管部门要引起高度重视,针对当地特色农作物的用药关键环节,制定抽检计划,提前抽样检测,在用药季节到来之前,将问题农药清出市场,以免给农业生产造成危害。

3.3 农药行业设立举报奖励制度 从其它行业看,举报奖励制度是一项行之有效的办法。目前我国的农业生产现状,主要还是以家庭农户为主体开展农业生产经营。按照目前县级农药监管机构的人员数量和交通设备配置状况,要做到对农药使用者的全天候、全方位、及时监管,难度非常大。因此,开展各方互相

监督,更易及时发现违规生产经营使用农药的现象。另外,从多年的农业司法实践看,有奖举报可以明显提高举报者的积极性,能有效提高违法案件的发现和查除效率,值得在限用高剧毒农药的监管上推广借鉴。

3.4 多部门联合执法,开展倒置追溯,严惩、震慑违法者 目前,石家庄市已成立了农产品质量监管局、并设立了农产品质量检测中心,每年检测蔬菜样品不低于80万个,确保了我市农产品质量检测的时效性。近年来,我们农药监管部门根据检测中心提供的检测信息,对多起发现问题的农产品,及时开展了倒置追溯。对涉及本地生产的不合格农产品,对农户使用的农药进行检测,发现违法添加限用高剧毒农药成分的,按《农药管理条例》相关规定处罚农药经销商;属于农户超量、超次数使用所造成的农产品农药残留超标的,对其农产品进行公开销毁处理,并对农户进行教育、处罚;对于造成重大农药事故的,移交司法部门处理。总之,多部门联合行动,配合执法,可以对农药销售商违规经销、农户违规用药行为形成震慑,逐步强化农户的安全用药意识,提高其科学用药水平。

3.5 出台地方法规,规范经营行为 在农药新条例出台前,各地农药监管部门应尽量争取当地政府的重视和支持,出台规范农药经营使用的文件,有条件的地方可出台相应的法律法规。例如:2010年海南“豇豆事件”后,海南省即出台了《海南经济特区农药管理若干规定》,改农药为特许经营,零售商经营利润有了保障,失去了违法经营的动力。由于经营渠道减少,监管部门也容易及时有效的开展监管,海南农药经营秩序已明显好转。

另外,各地农业监管部门可根据当地情况,积极探索开展限用高剧毒农药的定点经营(局部或全面),以及其他行之有效的方法,确保当地农产品质量安全。

我国农药登记情况分析

嵇莉莉, 朴秀英, 宗伏霖*, 吕宁, 任晓东, 郑尊涛, 闫艺舟
(农业部农药检定所, 北京 100125)

Analysis of Pesticide Registration in China

Ji Lili, Piao Xiuying, Zong Fulin, Ren Xiaodong, Lv Ning, Zheng Zuntao, Yan Yizhou
(Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: The basic information on pesticide registration in China was introduced and the main characteristic and problem were analyzed and related suggestions were proposed in this article.

Key words: pesticide; registration; characteristics; problems; suggestions

摘要: 本文介绍了我国农药登记基本情况, 分析了主要特点及存在问题, 提出了相关对策建议。

关键词: 农药; 登记; 特点; 问题; 建议

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-18-05

为全面了解我国农药登记基本情况, 做好登记后农药再评价工作规划, 保证我国农业生产、农产品质量及食品安全, 笔者对我国农药品种登记信息进行系统梳理、归类统计和分析, 以期能对我国农药科学管理及行业健康发展提供参考。

1 农药登记基本情况

1.1 有效成分 截至2012年12月, 我国有效登记状态的农药有效成分共计627种, 其中, 正式登记567种, 临时登记60种。具体为, 杀虫剂184种(含杀螨剂), 杀菌剂168种(含杀线虫剂), 除草剂169种, 植物生长调节剂47种, 卫生杀虫剂44种, 灭鼠剂11种, 熏蒸剂4种。杀虫剂、杀菌剂、除草剂品种占登记有效成分总数

的83%。

1.2 制剂产品 截至2012年12月31日, 有效期内登记农药产品27 273个, 原药3 116个, 制剂24 157个。正式登记产品25 615个, 其中大田用产品23 765个, 卫生用产品1 850个; 临时登记产品1 162个, 其中大田用产品805个, 卫生用产品357个; 分装登记产品496个^[1]。

1.3 登记企业数量 截至2012年12月, 农药登记企业2 370家, 其中国内登记企业2 264家, 国外登记企业106家。具有原药生产能力的企业731家; 仅加工制剂产品的企业1 639家, 与2006年相比, 减少了733家^[2,3]。

1.4 残留限量及每日允许摄入量(ADI) 截至到2012年12月, 我国现有322种农药2 293项最

收稿日期: 2013-08-06

作者简介: 嵇莉莉, 女, 高级农艺师, 主要从事农药风险监测、再评价等工作。联系电话: 010-59194245; E-mail: jilili@agri.gov.cn。

通讯作者: 宗伏霖, 男, 高级工程师, 主要从事农药管理、风险监测、再评价等工作。联系电话: 59194091; E-mail: zong-fulin@agri.gov.cn。

大残留限量，其中，在登记状态的农药282种，占登记农药的45%^[4]。现有447种农药每日允许摄入量（ADI），主要来源于以下几个方面，我国境内登记产品登记资料、国际食品法典委员会、欧盟、美国、日本和澳大利亚等国际组织和国家的数据。

2 登记农药主要特点

2.1 近几年农药登记发展迅猛 1982年我国正式确立农药登记管理制度，1984年首个农药有效成分取得登记。从1984—2006年，每年农药有效成分登记数量不超过30种，2007—2012年，每年农药有效成分登记数量明显提高，仅2008年，有效成分登记数量达到94种。2006年以前取得正式登记的有效成分共238种，而2007年至今，正式登记的有效成分共329种，占总数的58%。近6年内正式登记有效成分数量超过前20多年的登记数量，表明近5年我国农药产业高速发展。分析其原因，一是近十年来，我国农药行业取得了长足的发展，农药企业数量、品种结构、生产能力都有了显著的发展；二是2001—2008年农业部对1999年7月之前取得临时登记累计超过4年有效期的农药品种进行分批清理，其工作成效从2006年开始逐步显现。1984—2012年我国农药有效成分登记数量（图1）。

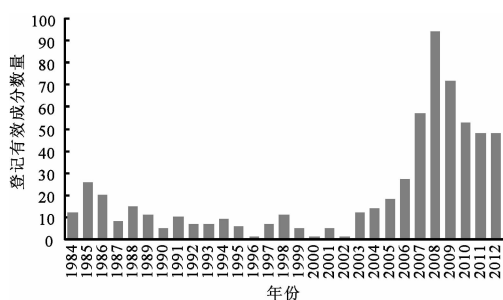


图1 1984—2012年我国农药有效成分登记数量

2.2 相同有效成分制剂产品多 汇总分析每个有效成分涉及的制剂产品数量，结果表明，1种有效成分的制剂产品数量超过1 000，10种有效成分的制剂产品数量为500~999，67种有效成分的制剂产品数量为100~499，近75%的制剂产品所涉及的有效成分仅占总有效成分数量的21%

（混剂产品重复计数）。26种有效成分登记为专供出口，故没有相应的制剂产品登记。有效成分对应的制剂产品数量（表2）。

表2 有效成分对应的制剂产品数量

序号	有效成分数量	制剂产品数量范围	制剂产品数量 (混剂产品重复计数)
1	1	>1 000个	1 280
2	10	500~999	8 245
3	67	100~499	15 185
4	53	50~99	3 825
5	134	11~49	3 247
7	331	1~10	1 100
8	26	0	0

2.3 企业集中登记部分农药品种 对于原药或母药，3种农药被50家以上的企业登记；90种农药被10~49家企业登记；88种农药被5~9家企业登记；174种被2~4家企业登记，只有1家企业登记的农药184种，没有或不需原药或母药登记的农药88种。登记企业数最多的是草甘膦，登记企业130家，其次依次为毒死蜱、吡虫啉、戊唑醇、丙环唑、烟嘧磺隆、高效氯氟氰菊酯、啶虫脒、乙草胺、百草枯。对于制剂产品，60种农药被100家以上的企业登记；189种农药被10~99家以上的企业登记；72种农药被5~9家以上的企业登记；只有280种农药被4家以下的企业登记。登记企业最多的是阿维菌素，被573家企业登记，其次依次为高效氯氟氰菊酯、辛硫磷、毒死蜱、吡虫啉、高效氯氟氰菊酯、氯氟菊酯、多菌灵、代森锰锌、福美双。

2.4 登记产品剂型局限 按照国家标准《农药剂型名称及代码》（GB/T 19378—2003）^[5]，共有190种剂型分类。目前，我国登记农药产品的剂型种类主要有16种，仅占国家标准中剂型分类总数的8.4%。其中，乳油剂型的农药产品数量最多，近9 500个，其次为可湿性粉剂，水剂、悬浮剂的农药产品数量均超过1 500个，这4种剂型的农药产品数量占登记产品总数的70%。我国登记农药主要剂型及产品数量（表3）。

表3 我国登记农药主要剂型及产品数量

序号	剂型种类	产品数量
1	乳油	9 471
2	可湿性粉剂	5 968
3	水剂	1 753
4	悬浮剂	1 720
5	水分散粒剂	846
6	水乳剂	678
7	微乳剂	660
8	可溶粉剂	538
9	气雾剂	500
10	蚊香	419
11	颗粒剂	370
12	饵剂及毒饵	237
13	电热蚊香液	209
14	可溶液剂	192
15	电热蚊香片	182
16	粉剂	155
17	烟剂	115
18	可溶粒剂	111
19	微囊悬浮剂	65
20	种子处理剂	58
21	片剂、防蛀片剂	72
22	大粒剂	25

另外, 同种有效成分的登记剂型种类偏少。具有10种以上剂型的有效成分有17种, 具有5~9种剂型的有效成分有93种, 具有2~4种剂型的有效成分有230种, 261种有效成分仅有1种剂型。胺菊酯、吡虫啉和氯菊酯的产品的剂型种类最多, 均为16种; 其次为戊唑醇和溴氰菊酯产品, 均为14种。

3 存在问题

3.1 部分登记农药数据缺口大

3.1.1 最大残留限量缺少 《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB2763-2012) 规定食品中2, 4-滴等322种农药2 293项最大残留限量, 其中在登记状态的农药282种, 占大田登记农药(不含卫生用农药)的50%, 仍有50%的农药没有残留限量数据。

3.1.2 残留资料缺失 据相关部门初步统计, 现登记产品中, 44种有效成分的部分剂型产品

在某些登记作物上没有相应的残留资料, 其中杀虫剂11个, 杀菌剂17个, 除草剂14个, 植物生长调节剂2个。无相关残留的部分产品名单(表4)。

表4 无相关残留资料的部分产品名单

序号	农药名称及剂型	作物
1	阿维菌素乳油	无任何资料
2	敌百虫乳油	无任何资料
3	敌敌畏乳油	无任何资料
4	高效氯氰菊酯微乳剂	苹果树
5	乐果乳油	无任何资料
6	氯氰菊酯微乳剂	十字花科蔬菜
7	马拉硫磷乳油	无任何资料
8	杀虫双水剂	水稻
9	杀螟硫磷乳油	无任何资料
10	四聚乙醛颗粒剂	甘蓝
11	辛硫磷乳油	甘蓝
12	百菌清可湿性粉剂	黄瓜
13	波尔多液可湿性粉剂	葡萄
14	代森锰锌水分散粒剂	黄瓜、葡萄
15	代森锌可湿性粉剂	苹果, 番茄, 黄瓜、葡萄
16	多菌灵可湿性粉剂	小麦
17	多菌灵悬浮剂	油菜、水稻
18	多抗霉素可湿性粉剂	黄瓜
19	噁霉灵可溶性粉剂	西瓜, 水稻
20	噁霉灵水剂	西瓜, 水稻
21	氟菌唑可湿性粉剂	梨
22	福美双粉剂	水稻
23	福美双可湿性粉剂	黄瓜、小麦
24	甲基硫菌灵可湿性粉剂	苹果, 黄瓜, 番茄
25	甲霜灵	黄瓜
26	甲霜灵粉剂	水稻
27	氯溴异氰尿酸可溶性粉剂	辣椒
28	咪鲜胺水乳剂	西瓜
29	啞菌酯悬浮剂	黄瓜
30	三氯异氰尿酸	烟草
31	霜霉威盐酸盐水剂	黄瓜
32	中生菌素可湿性粉剂	苹果
33	2, 4-滴丁酯乳油	小麦、玉米
34	2, 4-滴三乙醇胺盐水剂	小麦
35	240克/升乙氧氟草醚乳油	大蒜、水稻
36	2甲4氯钠可溶粉剂	玉米
37	2甲4氯钠水剂	水稻、小麦

表4 无相关残留资料的部分产品名单 (续表)

序号	农药名称及剂型	作物
38	30克/升二甲戊灵乳油	棉花
39	41%草甘膦水剂	果园
40	41%草甘膦异丙胺盐水剂	苹果
41	48%莠去津可湿性粉剂	玉米
42	74.7%草甘膦铵盐可溶粒剂	柑橘
43	8.05克/升精噁唑禾草灵乳油	大豆
44	矮壮素水剂	棉花、玉米、小麦
45	吡嘧磺隆可湿性粉剂	水稻
46	丁草胺水乳剂	水稻
47	灭草松水剂	水稻、小麦、茶叶、大都
48	乙烯利水剂	番茄、棉花、柿子、水稻、香蕉、烟草
49	异丙甲草胺乳油	水稻
50	莠去津水悬浮剂	茶叶、玉米、苹果

3.1.3 毒理学数据不完整 我国现有447种农药每日允许摄入量 (ADI), 主要来源于以下6方面, 即在我国境内登记产品提供的数据、国际食品法典委员会农药残留专家委员会联席会议 (JMPR)、欧盟 (EC)、美国 (EPA)、日本和澳大利亚等国际组织和国家的数据。豁免及建议豁免ADI的农药124种, 未定ADI的农药53种, 已定但需要进一步补充资料的3种。

3.1.4 环境资料极少 据相关部门反映, 2008年以前登记的产品绝大部分缺少环境数据, 其后登记的产品陆续有环境资料。所以, 目前环境数据缺口较大。

3.2 产品同质化严重 我国农药企业产品研发能力相对较弱, 集中反映在“好农药、新农药”“两多”, 即同一种农药登记企业多、登记产品多。市场上但凡出现开发前景好的新产品, 保护期刚过, 很多企业便蜂拥生产, 不同企业的相同产品充斥农资市场, 给农民使用及农药管理带来诸多困惑。同时, 一个产品多家企业生产的现状, 也使企业很难从质量、药效、人类健康、环境保护方面对自己产品切实负责。例如, 阿维菌素被573家企业登记, 登记产品共计1280个; 草甘膦原药130家企业登记。

3.3 登记剂量差别大在我国, 登记满20年的产品有118种, 但20年来, 我国农业种植结构、耕

作方式、病虫害的抗性及其种群、使用者等发生了很大变化, 造成最早登记产品的有效使用剂量与现登记产品的有效使用剂量差别较大。企业为了便于获得登记, 使其产品与已登记的相同产品使用剂量保持一致, 往往有意降低登记剂量, 这无疑给防治效果大打折扣。由此, 使用者为了达到理想的防治效果, 对标签上推荐剂量没有足够信心, 随意增加使用剂量, 有的甚至扩大使用范围和防治靶标, 加大了农产品质量安全风险隐患。例如, 1997年英国先正达有限公司登记的高效氯氟氰菊酯乳油防治茶树茶小绿叶蝉, 登记剂量为15~30g/hm² (a.i), 2003年登记的相同产品, 防治相同作物和靶标, 登记剂量达到30~37.5g/hm² (a.i), 农民实际使用中往往在推荐的高剂量基础上再扩大2倍。又如, 阿维菌素乳油产品防治水稻纵卷叶螟, 有推荐使用剂量3.78~4.86g/hm² (a.i), 也有推荐使用剂量7.5~15g/hm² (a.i); 防治水稻二化螟, 有推荐剂量7.5~15g/hm² (a.i), 也有推荐使用剂量24~38.4g/hm² (a.i)。据了解, 现行正式登记产品初次登记绝大多数为临时登记, 而由临时登记申请正式登记, 药效资料仅仅要求提供综合报告, 如果企业主动变更剂量, 会增加成本, 因此, 企业临时登记转正式登记时, 推荐使用剂量会多年不变, 与生产实际使用脱节。

3.4 传统剂型占比高 乳油、可湿性粉剂、粉剂、颗粒剂是我国传统农药剂型, 占60%左右。其中, 占制剂市场35%的乳油产品, 含有的大量芳烃类溶剂毒性大, 不仅污染环境, 也会危害人体健康, 许多国家已经限制了甲苯、二甲苯等芳烃溶剂在农药中的使用, 国内对传统芳烃类溶剂使用的限制也势在必行。悬浮剂、水乳剂、微乳剂、水分散粒剂等水基化农药新剂型占比不到全部制剂登记数的20%, 迫切需要加速推进中国农药制剂行业的产业升级。

4 有关建议

4.1 开展农药风险监测及再评价登记工作 2007年, 我国再次修订农药登记资料规定, 之后获得登记的329种农药可视为符合现行登记资料要求。然而, 2007年之前登记的农药, 其登

记资料可能不能完全满足现行的农药登记技术规范。随着农药登记政策的不断更新和技术水平的不断提高,农药登记资料要求、评估手段和技术不断完善。因此,首先要对具有潜在风险的农药进行跟踪监测、开展特殊再评价;其次要对生产上多年使用、其登记资料与现行技术要求不一致的产品进行再评价登记;第三,要进一步完善和细化续展登记资料要求,统一评审要求,切实发挥续展登记作用,降低登记后农药的使用风险。

4.2 鼓励企业进一步开发和优化农药产品 我国农药企业的净资产增值率5%左右,远远低于国外农药公司25%的水平,而且基本处于亏损边缘(与近几年的通货膨胀率比较)。因此,目前国内多数农药企业不可能像国外农药企业那样,投入大量人力、物力研发新产品,并进行推广宣传。为此,国内农药企业可转换产品开发思路,从剂型优化上加大投入,充分挖掘现有农药品种的潜力,开发安全、高效的新剂型产品,占领产品市场至高点。目前,全球农药剂型正向“安全、方便、省力”的方向发展,水基化和颗粒化是开发的重点,缓释化是农药新剂型研究的一个重要方向^[6]。据统计,目前登记少于2个(含)剂型的农药384种,占登记农药种类的61%,挖潜空间较大。

4.3 进一步完善沟通机制 现行农药登记的依据为《农药管理条例》、《农药登记管理办法》和《农药登记资料规定》,针对实际执行中出现的具體技术问题,农药登记技术审批人员经常会按照“农药登记评审委员会会议纪要”执行。由于纪要发送及公布范围有一定局限性,企业对评审技术要求和登记导向性要求了解不到位,可能会出现国内企业产品大量登记之时,即是该农药由于各种原因而被淘汰之际,造成了大量损失和浪费。氟虫腈禁用便是很好的案例。为此,登记管理部门和企业应加强联动,评价技术标准公开、透明,并做好农药登记技术指导。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所. 2013年农药登记产品信息汇编[M]. 中国农业出版社, 2013.
- [2] 农业部农药检定所. 2012年中国农药发展报告[M]. 中国农业出版社, 2013.
- [3] 成四喜. 我国农药企业数与分布[J]. 农药研究与应用, 2006.5.
- [4] 中华人民共和国国家标准. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量GB2763-2012[S]. 中国农业出版社, 2013.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 农药剂型标准GB/T 19378-2003[S]. 中国标准出版社, 2004.
- [6] 王腾飞. 加快环境友好型制剂研发成农药企业共识水基化、颗粒化、缓释化是转型方向[N]. 农民日报, 2012-05-04.

欧盟即将批准七种新有效成分

欧盟食品链和动物健康委员会投票赞同批准七种新有效成分:

石原产业株式会社杀菌剂磷酸二钠盐和pyriofenone, 先正达公司杀虫剂甲氨基阿维菌素苯甲酸盐以及该公司种子处理杀菌剂sedaxane, 拜耳作物科学有限公司杀菌剂氟吡菌酰胺, 澳大利亚Bio-ferm公司生物杀菌剂短梗霉菌株DSM14940和DSM14941, 德国Sourcon-Padana公司生物杀菌剂荧光假单胞菌菌株DSMZ13134。

磷酸二钠盐是葡萄园常用的杀菌剂pyriofenone应用于谷物和葡萄。甲氨基阿维菌素苯甲酸盐用于葡萄、辣椒、瓜类、西红柿、莴苣和黄瓜, sedaxane用于小麦的种子处理。氟吡菌酰

胺用于葡萄、西红柿和草莓。生物杀菌剂短梗霉菌株DSM14940和DSM14941是一种处理梨果类水果常用的杀真菌剂和杀细菌剂。荧光假单胞菌菌株DSMZ13134, 广泛应用于种薯、观赏植物、西红柿、黄瓜、辣椒、茄子、莴苣和卷心菜。

这项决定需要在欧盟的官方刊物上正式出版。上述农药除甲氨基阿维菌素苯甲酸盐外, 均计划于2014年2月1日添加到欧盟农药登记条例(1107/2009)中认可有效成分的名单中, 而后者将于同年5月1日添加。

(卢松玉 译自《Agrow》No.670)

二硫代氨基甲酸盐类 (EBDCs) 杀菌剂 残留检测及降解动态综述

孔祥吉^{1,2}, 马山山³, 单正军^{1,2}, 孔德洋^{1,2}, 吴文铸^{1,2}

(1.环境保护部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042;

2.国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042;

3.南京信息工程大学, 江苏 南京 210044)

Reviews of Research on Residue Determination and Degradation Dynamic of Ethylene Bisdithiocarbamates

Kong Xiangji, Shan Zhengjun, Kong Deyang, Wu Wenzhu (Nanjing Institute of Environmental Sciences, MEP, Nanjing 210042)

Kong Dexiang, Wu Wenzhu (Key Laboratory of Pesticides Environmental Assessment and Control, Nanjing 210042)

Ma Shanshan (Nanjing University of Information science & Technology, Nanjing 210044)

Abstract: Ethylene bisdithiocarbamates (EBDCs) residue was drawing more and more attention for the carcinogenicity and teratogenicity of its ethylene thiourea metabolite. Detecting methods of EBDCs and its metabolite in environmental samples, and degradation dynamics of EBDCs in soil, and crops were discussed in the paper. Headspace gas chromatography was empirical method for EBDCs detecting, with the shortcoming of no qualitativity, and at present improved derivatization-liquid chromatography/mass spectrometry was recommended for its low detection limit, and reliable precision. Direct liquid chromatography was rapid detection technic of ETU in water. It was indicated that the degradation half-times of EBDCs and ETU in soil or crops were both less than 30 days through plenty of field tests, which proved EBDCs being easily biodegradable. In the future, the residue research of EBDCs pesticides should be focus on migration and transformation of itself and its metabolite, and also the bioconcentration so as to providing its ecological safety basis.

Key words: ethylene bisdithiocarbamates (EBDCs); determination; residue; degradation

摘要: 鉴于二硫代氨基甲酸盐类 (EBDCs) 农药的代谢物乙撑硫脲 (ETU) 具有致癌、致畸特性, 其环境残留性日益受到关注。本文主要综述了EBDCs和ETU环境残留检测方法, 及其在土壤和农产品中的降解动态。顶空气相色谱法是测定EBDCs的传统方法, 缺点是不能进行定性测定。改进的衍生化-液相色谱/质谱法检出限低, 精密度可靠, 为目前推荐的方法; 直接液相色谱法为水中ETU快速检出的方法。大量田间试验研究表明, 施药后EBDCs及其代谢物ETU在土壤和作物中降解半衰期<30d, 属易降解类农药。未来EBDCs类

收稿日期: 2013-08-14

作者简介: 孔祥吉, 男, 副研究员, 主要从事农药环境行为研究。E-mail: kxj125@sina.com。

农药残留研究应更多关注于原药及代谢物在不同环境介质中的迁移转化规律, 以及生物富集特性, 以为其生态安全性提供依据。

关键词: 二硫代氨基甲酸盐; 检测; 残留; 降解

中图分类号: S481⁺.8; S482.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2013)12-23-08

二硫代氨基甲酸盐类 (EBDCs) 杀菌剂是由母体化合物二硫代氨基甲酸衍生而来的有机硫类杀菌剂, 其诞生标志着杀菌剂从无机到有机的发展迈出了重大一步^[1]。EBDCs类杀菌剂主要产品包括代森联、代森锰、代森锌、代森锰锌、代森钠、代森环、代森铵等^[2], 由于具有高效、防治植物病虫害广等特点, 至今仍广泛用于谷物、蔬菜、果树、森林等植物的病害防治。自从报道EBDCs的代谢产物乙撑硫脲 (ETU) 有致畸、致癌作用以后^[3], 有关EBDCs的毒性、毒理和环境行为等方面引起诸多争议。根据杨桂强^[4]在EBDCs杀菌剂及代谢物ETU毒理学研究进展这篇文章, 代森锌用量在750mg/kg时, 可观察到雌雄鼠有遗传性肿瘤及甲状腺细胞腺瘤和癌的形成。

目前, 国内外对EBDCs安全性给予了很大的关注, 欧盟将此类农药的最大残留限量 (MRL) (以CS₂表示) 定为2~7mg/kg^[5]。鉴于EBDCs的环境影响, 本文对其环境残留的检测方法及降解动态进行了综述。

1 环境样品中EBDCs及ETU的残留检测研究进展

1.1 国内外EBDCs检测技术的研究进展

EBDCs农药不溶于水, 也不溶于大多数有机溶剂, 因此通常采用衍生化方式测定^[6]。目前国际上检测EBDCs农药的方法, 包括液相色谱法^[6-7]、分光光度法^[8-10]、原子吸收光谱法^[11]、气相色谱法和顶空气相色谱法^[12-13], 以及液相色谱-质谱联用法^[14]和伏安法^[15]。

在欧洲, 检测EBDCs农药最常用的方法是Keppel方法^[8], 这个方法是基于EBDCs在氯化亚锡存在下在酸性介质中生成二硫化碳, 再生成IV, IV-双(2-羟基乙基)-硫代氨基甲酸铜(II)的络合物, 在分光光度计上进行检测。

1999年, Denise改进了该方法, 在密闭的容器中已烷存在的条件下消化样品产生二硫化碳,

将其溶于有机相中被进样到一个流动进样系统中, 形成铜络合物后进行定量测定^[16]。

2002年, Yoshifumi H.等^[14]开发了衍生化-液相色谱-质谱法。建立了液相色谱-质谱测定环境水样中EBDCs (代森锰锌、代森锰和代森锌) 的方法。室温条件下, 利用碱性的EDTA溶液将EBDCs转换成易溶于水的钠盐, 然后用氯仿-正己烷 (3:1) 将其以季铵盐的形式萃取出来, 再用碘甲烷进行烷基化。衍生化产物采用负离子电喷雾电离接口的液相色谱/质谱仪进行测定, 以准分子离子定性, 峰面积定量。方法的平均回收率为79.1%, 变异系数为29.3%, 检测限可达0.043μg/L。Blasco C^[17]、Crnogorac等^[18]也采用了液质联用法测定了植物中EBDCs及其代谢物的残留浓度, 方法的检出限满足环境样品检测要求。

此外, Carcinuño R.M.等^[19]采用配备二极管-紫外检测器的液相色谱法同步测定西红柿中的代森锰及ETU等几种代谢物。采用3mL的1:1:1的乙腈, 二氯甲烷和氯仿混合溶剂提取蔬菜中的目标物, 之后C₁₈柱净化, 乙腈-甲醇-十二烷基磺酸钠混合液梯度洗脱, 原药及主要代谢物ETU的检测限在0.45和0.04mg/kg, 满足环境样品的残留测定要求。

Diana Amorello 等采用吸附-溶出伏安法对农药制剂中的EBDCs (包括代森锰锌、代森锰、代森钠, 代森锌等) 进行微量测定^[15]。不同于阴离子/阳离子溶出伏安法的电解浓缩测定, 该方法是基于二硫代氨基甲酸阴离子在阳极上的吸附积累。该方法对各种EBDCs的检测限可分别达到: 代森锰锌3.7μg/L, 代森锰2.0μg/L, 代森钠17μg/L, 代森锌7.4μg/L, 各代森类杀菌剂测定标准曲线方程线性相关系数在0.995~0.999, 方法的平均回收率在65%~100%, 相对标准偏差在2%~16%。

Chen C. H.等^[20]也采用了类似的伏安法—电位辅助表面氧化电极法测定水中的代森钠。该方法是利用亚铜离子对代森钠强烈的螯合作用,生成的螯合物从电极表面溶出,随后测定氧化层再生过程中的氧化电流,来反映代森钠浓度。最佳条件:工作电势-125mv, 50mM的磷酸盐缓冲

液, pH5.75, 代森钠浓度测定范围在0.2~10 μ M (或0.051~2.56mg/kg), 方法的检出限为0.063 μ M (或16.13 μ g/L), RSD为1.3%。

表1对比了几种国外EBDCs类农药的检测方法。相比之下,液相色谱-质谱联用技术在环境样品检测中的检测限最低,且方法的精度较高^[21]。

表1 国外几种EBDCs测定方法精确度的比较

检测方法	目标物	基质	线性范围	检测限	相关系数	采样速率/h	引用
分光光度法	代森锰	配方制剂和作物	0.2~3.0 μ g/mL	0.0033 μ g.cm ⁻²	NG	NG	10
二极管发射紫外检测 器液相色谱法	代森锰	西红柿	0.1~5mg/L	0.45 mg/kg	0.999 3	NG	22
紫外-高效液相色谱法	代森钠	自来水	20~600 ng/mL	10 ng/mL	0.942	NG	23
高效液相色谱-质谱法	代森锰	蒸馏水	0.05~2.0 μ g/mL	0.043 μ g/L	0.999 7	NG	14
	代森锌	自来水	0.05~2.0 μ g/mL	0.043 μ g/L	0.999 7		
傅里叶变换荧光光谱法	代森钠	水, 小麦, 大麦, 燕麦	0.25~2.56 μ g/mL	NG	0.999	80	24
火焰原子吸收光谱法	代森锰	水, 食物, 药品, 小麦	0.5~5 μ g/mL	2 μ g/mL	NG	NG	11
流动注射-化学发光法	代森锰	天然水体	0.01~4.0mg/L	10 ng/mL	0.998 7	100	25
	代森钠		0.01~4.0mg/L	8.0 ng/mL	0.999 8		
溶出伏安法	代森钠	水	0.051~2.56mg/L	16.13 μ g/mL	0.999	NG	20

注: NG, Not

在国内,测定EBDCs的常用方法是顶空气相色谱法,此方法将待测样品在密闭系统中与还原酸溶液反应,定量释放出二硫化碳,取液上气体用气相色谱测定其中二硫化碳含量,间接反映EBDCs的含量。进出口行业检验标准SN0139-1992《出口谷物中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》^[26]、SN0157-1992《出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》^[27]、SN0711-1997《出口茶叶中代森锌类农药总残留量检验方法》^[28]都是采用的这种方法。姚建仁^[29]采用该方法测定蔬菜中的EBDCs,朱鲁生^[30]等采用该方法检测黄瓜、大白菜和土壤中的代森环,谢宝民^[31]等测定了西洋参中代森锌残留量,陈鹭平^[32]等测定了茶叶中包括EBDCs的二硫代氨基甲酸酯的总残留量。石利利^[33]等人采用气相色谱法同步测定了荔枝中代森锰锌及ETU的残留量。

庞作正^[34]等采用顶空气相色谱-火焰光度检测器测定板蓝根、大青叶中代森锌的残留量。测定结果表明代森锌在0.1~5mg/kg范围内峰面积

和进样量成良好的线性关系 ($R^2=0.9985$), 样品测定残留量为: 1.19、2.18、0.32、0.26、0.22mg/kg, 回收率在80.6%~115.2%之间, 变异系数在4.8~9.0%之间。谭头云^[35]等建立了气相色谱法测定苹果与土壤中代森铵及其代谢物乙撑硫脲残留量的分析方法。当添加质量分数为0.05~0.5mg/kg时, 代森铵在苹果及土壤中的回收率分别为90.3%~93.2%, 83.0%~83.5%; 变异系数为1.0%~4.6%, 4.5%~5.1%。ETU在苹果及土壤中的回收率分别为106.6%~109%, 76.6%~92.2%; 变异系数为5.5%~10.8%, 5.5%~8.4%。代森铵及其代谢物在苹果和土壤中的检测限均为0.05mg/kg。

顶空气相色谱法操作简便,但其是通过酸解产生CS₂总量来反映EBDCs的总量,在施药种类未知的前提下,不能同时进行定性分析,因此,在环境样品检测中存在定性缺陷。

2011年,国家质量监督检验检疫总局发布进出口行业检验检疫行业标准SN/T0711-2011《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯类农药残留量的检测

方法液相色谱-质谱法》^[36],更新了EBDCs的检测方法,方法是将残留样品中的EBDCs在碱性乙二胺四乙酸二钠溶液中转化为水溶性钠盐,加入离子对试剂后,用碘化甲烷进行甲酯化反应,生成物再经净化浓缩后,进液相色谱-质谱/质谱测定。方法的回收率在70%以上,检测限为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。祝伟霞等^[37]采用该方法确证了茶叶中的6种EBDCs农药残留,检测限为10(20) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。线性范围在2~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率在79%~99%,RSD在4.7%~14.6%,验证该方法可行。

1.2 国内外ETU残留检测技术研究进展 乙撑硫脲(ETU)为EBDCs农药的代谢产物。目前,欧洲将ETU的最大残留量定为0.05mg/kg,已报道的ETU残留分析方法主要有薄层层柱色谱法(TLC)、气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)及放射性测定法,其中以衍生化-GC法和HPLC测定法为主。

ETU是极性、可溶于水的化合物,乙醇和甲醇常被用于生物样品中ETU的提取,混合溶剂如甲醇/氯仿、甲醇/丙酮,和三氯乙酸共同使用时效果更好。由于ETU的强极性,通常GC方法难以直接测定其残留量,主要是由于色谱峰严重拖尾和检测灵敏度达不到残留分析的要求,目前报道的GC测定方法主要是将ETU进行衍生,以衍生物的形式进行定量分析。用于衍生的化合物有1-溴丁烷,苄氯和三氟乙酸酐等。此外,采用毛细管柱气相色谱进行ETU的残留检测,可以提高检测灵敏度。Dubey^[38]等人将ETU用95%的乙醇重结晶,再用苄氯与三氟乙酸酐衍生,通过配有ECD和NPD的气相色谱测定了食品中ETU的含量。冯秀琼^[39]等人用GC法研究了ETU在苹果及土壤中的残留情况。

ETU衍生化后的GC测定法操作程序较复杂,效率低,而且衍生化不完全,导致分析误差较高。研究发现,可用紫外检测器-反相液相色谱法(UV-HPLC)直接测定样品中的ETU,紫外波长选择240nm时,ETU会有很强的吸收峰。Hogendoorn等人^[40]研究指出,用UV-HPLC分析水样中的ETU含量,如果水样中ETU浓度 $\geq 10\mu\text{g}/\text{L}$

时,则可直接进样,否则要用液液萃取法进行浓缩。

纪然^[41]等建立了以振荡提取-萃取净化-柱净化的提取,高效液相色谱仪测定的分析方法,检测乙撑硫脲(ETU)在西瓜、瓜叶和瓜田土壤中残留量方法的平均回收率为83.2%~90.7%,变异系数为1.7%~12.5%,样品中ETU的最低检出浓度为0.02mg/kg,结果符合农药残留分析的要求。

许允成等采用匀浆-层析净化-浓缩提取、高效液相色谱法测定人参茎叶中ETU残留量^[42]。结果表明在0.01~0.1mg/kg范围内,测定曲线方程线性良好,平均回收率在90.64%~95.60%,变异系数为2.16%~4.54%。人参茎、叶中的检出限分别为 $2.8 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{kg}$ 和 $2.9 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{kg}$ 。

2 作物/土壤中EBDCs残留及降解特性研究进展

在国外,对于EBDCs的研究更多关注于环境残留水平^[43-51]。1975-1976年,美国进行了一系列马铃薯试验,处理样品中很少检测到代森锰锌农药残留^[52]。

1993年,Mellet从西班牙田间试验的未处理的番茄样品中检测到0.23mg/kg的二硫代氨基甲酸盐类农药^[53],其原因可能是受到分析方法的干扰或在处理和运输样品的过程中污染所致。国外还对西红柿、黄瓜、马铃薯、南瓜、苹果等近百种的作物和食品进行了检测,其中以菠菜中的ETU含量最高^[5,54]。

2004年,巴西的Caldas等^[55]测定了各类果蔬样本中的二硫代氨基甲酸盐(DTCs)的残留情况,在对520份包括木瓜、香蕉、苹果、草莓、桔子、马铃薯、西红柿、稻米和干豆样本测试中,由于选择的衍生化-CS₂测试法只能反应DTCs的总残留量,不能区分每一种EBDCs的含量,因此,结果要比实际生态风险高。结果表明:样品中DTCs检出率达到60.8%,木瓜、草莓和香蕉中DTCs的最高残留水平在3.8mg/kg,主要存在于果浆中。稻米样品中未检出DTCs,仅一个干豆样品中检出DTCs。通过该研究表明,在巴西,包括EBDCs在内的DTCs摄入量要比限量

值低, 不必对每一种EBDCs单体进行定量分析。

2010年欧盟制定的各类蔬果中EBDCs残留(以CS₂计)标准为: 5mg/kg(苹果、葡萄、生菜); 10mg/kg(草莓); 0.1mg/kg(辣椒); 3mg/kg(西红柿)。Fernández O. L.等^[56]对西班牙150份蔬菜水果样品中氨基甲酸酯(DTCs)类农药(包括代森锰锌、代森锰、代森联等农药)的残留量进行了调查, 样品包括苹果、葡萄、生菜、辣椒、西红柿、草莓等, 检测中以CS₂量反映样品中DTCs类农药总量。结果表明, 除草莓外, 其余样品中均有DTC检出, 其中以EBDCs贡献最高(78%~97%); 检出率由高至低的顺序依次为辣椒(96.9%), 西红柿(87.5%), 生菜(71.9%), 葡萄(33.3%)和苹果(15.6%); 以mg/kg表达样品中EBDCs的残留浓度高低次序为生菜(0.06~22.5) > 葡萄(0.11~0.61) > 辣椒(0.02~0.34) = 西红柿(0.02~0.29) > 苹果(0.03~0.19) > 草莓(<LOD(5)); 以ng/cm²表达残留浓度高低次序为生菜=西红柿>葡萄>辣椒>苹果>草莓。除生菜和辣椒的残留浓度超出最大残留标准12.5%和15.6%, 其余样品的残留浓度均低于标准。

2012年, 印度的S.M.M.Deepa研究了在印度不同的农业种植区, 喷洒咪唑菌酮和代森锰锌复合制剂后黄瓜中的残留动力学^[57]。喷洒剂量分别为150+750ga.i/ha和双倍剂量。结果表明, 第1种施药浓度下2个种植区代森锰锌的残留水平是0.383和0.428mg/kg, 双倍剂量下的残留水平分别为0.727和0.626mg/kg。黄瓜中代森锰锌的消解半衰期在1~2d, 喷药20d后2个种植区土壤样品中代森锰锌的残留量低于检测限。

国内学者对于EBDCs的研究更多关注于原药降解性。范志先^[58]等对代森锰锌、ETU在大棚、露地黄瓜上的残留动态进行了对比研究。结果表明, 代森锰锌在大棚黄瓜上的降解速度要慢于露地黄瓜, ETU在大棚黄瓜上的降解速度要稍快于露地黄瓜。金怡等人^[59]研究了代森锰锌及ETU在荔枝和土壤中的残留动态, 结果表明施药后主要残留于荔枝果皮中, 母体半衰期为4.02~5.14d, ETU衰解半衰期为2.52~3.24d, 土壤中的

消解半衰期为5.63~9.88d和4.95~14.2d, 末次施药后10d~30d的果实中原药残留量小于1mg/kg, 代谢物<0.02mg/kg。

秦冬梅^[60]等采用田间试验方法, 研究代森锰锌及ETU在马铃薯和土壤中的残留动态。样品分析结果表明: 代森锰锌和ETU在马铃薯茎叶中消解较快, 在合肥市和天津市2地其消解半衰期分别为6.41~7.89d和6.16~7.15d; 在土壤中的消解半衰期分别为5.26~7.71d和9.80~10.16d。在马铃薯上使用了锰锌·霜脲72%可湿性粉剂, 按照推荐剂量(1 620g/hm²)的2倍最多施药4次, 采收期距最后一次施药7d, 马铃薯中代森锰锌残留量<1.0mg/kg, ETU<0.05mg/kg。

罗敏^[61]等研究了代森联及其代谢产物乙撑硫脲(ETU)在柑橘和土壤中的残留状况。结果表明代森联70%水分散性粒剂施用于柑橘地后, 其有效成分代森联在柑橘和橘园土壤中的消解较快, 代森联在柑橘园土壤中的半衰期在7.16~27.61d之间, 平均为15.31d; 在柑橘中的半衰期在7.63~11.23d之间, 平均为9.20d。代谢物ETU的消解更快, 在土壤、橘皮、橘肉和全果样品中均未检出ETU残留。

简韬^[62]等采用气相色谱法研究代森锰锌在辣椒及土壤中的残留动态。代森锰锌在辣椒和土壤中消解较快, 其半衰期分别为2.29~4.65d和4.01~4.65d。在辣椒上使用精灵霜灵·代森锰锌水分散粒剂, 按照推荐使用剂量(1 800g/hm²)最多施药3次(每次间隔5d), 最后一次施药3d后, 采收的辣椒中代森锰锌的残留量<2mg/kg。

杨周宁^[63]等采用田间试验方法, 研究了代森锰锌在黄瓜及土壤中的消解动态和最终残留。采用气相色谱法定量分析代森锰锌的残留量。结果表明, 代森锰锌在黄瓜和土壤中消解较快, 其半衰期分别为1.57~3.51d和3.85~11.44d。在黄瓜上使用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂, 按照推荐使用剂量(1 800g/hm²)最多施药3次, 最后一次施药2d后, 采收的黄瓜中代森锰锌的残留量均<2mg/kg。

3 总结与展望

综上所述,顶空气相色谱法是测定EBDCs的传统方法,但不能同步进行定性分析;改进的衍生化-液相色谱/质谱法检出限低,精密度可靠,为目前推荐的方法;直接液相色谱法为水中ETU快速检出的方法;实际样品测试发现,大多数果蔬等粮食作物中EBDCs残留量低于限值标准。EBDCs类农药在作物及土壤中为易降解农药(降解半衰期 $<30\text{d}$),代谢物ETU降解半衰期 <1 个月。因此,该药在土壤环境中属低残留、易消解性,土壤环境中的生态安全性较强。

同时,目前国内外关于二硫代氨基甲酸盐类农药的研究,主要集中在土壤、作物中的检测方法及残留动态,对于原药在水环境中的残留动态和迁移转化规律、生物富集等研究较少;其他环境行为特性,如水解、水中光解、土壤光解、吸附、淋溶等研究也鲜有报道。由于EBDCs代谢物的潜在危害,在今后研究中,应更多关注于该类农药在不同环境介质中的迁移转化,及其在水生动物、禽畜体内的残留及代谢机制,以提供该类农药的生态安全性数据,采取针对性的环境风险防范措施。

参考文献

[1] MILES C. J., ZHOU M. Determination of nabam fungicide in crops by liquid chromatography with postcolumn reaction detection[J]. *Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1991, 74: 383-488.

[2] 唐除痴,李煜昶,杨华铮等. 农药化学[M]. 天津:南开大学出版社,1998,361-368.

[3] Graham S L, Hansen H, Davls K J, et al. Effect of one year administration of ethylenethiourea on the thyroid of the rat[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1973, 21: 324-329.

[4] 杨桂强. EBDCs杀菌剂及代谢物ETU的毒理学研究进展[J]. *现代农药*, 2005, 4(1): 6-9.

[5] Cesnik H B, Gregorcic A, Bolta S V, et al. Monitoring of pesticide residues in apples, lettuce and potato of the slovene origin, 2001-2004 [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2006, 23(2): 164-173.

[6] Miles C J, Zhou M. Determination of nabam fungicide in

crops by liquid chromatography with postcolumn reaction detection[J]. *Assoc Off Anal Chem*, 1991, 74: 384-488.

[7] Lehotay J, Holotik S, Brandsteterova E. Identification and determination of some degradation products of mancozeb by HPLC and MS[J]. *Liq Chromatogr*, 1992, 15: 2397-2405.

[8] Keppel G E. Modification of the Carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residue [J]. *Assoc Off Anal Chem*, 1969, 52: 162.

[9] Keppel G E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution methodology[J]. *Assoc Off Analyt Chem*, 1971, 54: 528-532.

[10] Malik A K, Faubel W, and Kapoor J, et al. A new spectrophotometric method for the determination of maneb in commercial samples[J]. *International Journal Environ. Anal. Chem.*, 2000, 78(3-4): 241-248.

[11] Turker A R and Sezer B. Indirect determination of maneb(manganese ethylenebisdithiocarbamate) in some foods by flame atomic absorption spectrometry[J]. *G.U J Sci*. 2005, 18(1), 93-101.

[12] Shan L M, Iuan J B, Leu H J, et al. Trace measurement of dithiocarbamate based pesticide by adsorptive stripping voltammetry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 388(1): 111-117.

[13] Maini P, Boni R. Gas chromatographic determination of dithiocarbamate fungicides in workroom air[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1986, 37: 931-937.

[14] Yoshifumi H, Teizi T, Minoru, K, et al. LC/MS studies on characterization and determination of N, N' - Ethylenebisdithiocarbamate fungicides in environmental water samples[J]. *Analy Sci*, 2002, 18: 441-444.

[15] Diana A, Santino O. Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry[J]. *Microchemical Journal*. 2013, 110: 334-339.

[16] Denise B, Paulo C. Improvement in the determination of mancozeb residues by the carbon disulfide evolution method using flow injection analysis [J]. *Agfic Food Chem*, 1999, 47: 212-216.

[17] Blasco C., Font, G., Picó, Y. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography -mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1028(2): 267-276.

[18] Crnogorac, G., Schmauder, S., and Schwack W. Trace

- analysis of dithiocarbamate fungicide residues on fruits and vegetables by hydrophilic interaction liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22 (16): 2539–2546.
- [19] Carcinuño R.M., Fernández H.P., Cámara C. Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1043: 225–229.
- [20] Chen C.H., Wang J. S., Lin Y.T. et al. News strategy for amperometric determination of nabam pesticide by using potential assisted surface oxide regeneration method [J]. *Sensors and Actuator*. 2012, 173: 197–202.
- [21] Crnogorac, G., and Schwack, W. (2009). Residue analysis of dithiocarbamate fungicides [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(1): 40–50.
- [22] Garcinuño R M, Fernández P, Hernando, C. Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection [J]. *Journal of Chromatography A*. 2004, 1043(2): 225–229.
- [23] Aulakh J S, Malik A K, and Mahajan R K. Solid phase microextraction –high pressure liquid chromatographic determination of nabam, thiram and azamethiphos in water samples with UV detection. Preliminary data [J]. *Talanta*, 2005, 66: 266–277.
- [24] Ruiz T P, Lozano C M, and Tomas V. Flow–injection fluorimetric determination of nabam and metham [J]. *Talanta*, 1996, 43, (2) : 193–198.
- [25] Amir W, Mohammad Y, and Abdul N. Photodegradation and flow–injection determination of dithiocarbamate fungicides in natural water with chemiluminescence detection [J]. *Anal Sci*, 2009, 25: 395–400.
- [26] SN0139–1992. 出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社, 1993.
- [27] SN0157–1992. 出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社, 1993.
- [28] SN0711–1997. 出口茶叶中代森锌类农药总残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社, 1997.
- [29] 姚建仁,郑永权,焦淑珍.蔬菜中有机硫杀菌剂残留量气相色谱检测方法[J].*中国农业科学*,1989,22(5):76–80.
- [30] 朱鲁生,王明林,胡庆永.代森环在黄瓜、大白菜及土壤中的残留分析[J].*农药*,1993,4(32):30–31.
- [31] 谢宝民.顶空取样测定西洋参中代森锌残留量[J].*农药*,1994,33(2):23.
- [32] 陈鹭平,邹伟,吴敏,等.气相色谱法测定茶叶中的二硫代氨基甲酸酯总残留量[J].*检验检疫科学*,2004,14(增刊):22–25.
- [33] 石利利,单正军,金怡,等.荔枝中代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定[J].*分析测试学报*,2005,24(3):92–94.
- [34] 庞作正,薛健,孙晖,等.代森锌在板蓝根和大青叶中的残留分析[J].*分析科学学报*,2012,1(28):133–135.
- [31] 谭头云,蔡磊明,王立冬等.气相色谱法测定苹果、土壤中代森铵及其代谢物的残留量[J].*农药*,2009,8(48):592–597.
- [36] SN0711–2011. 出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯残留量检测方法液相色谱–质谱/质谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [37] 祝伟霞,杨冀州,刘亚凤,等.固相萃取净化–液相色谱串联质谱确证茶叶中的6种乙撑双二硫代氨基甲酸酯类农药残留[J].*分析测试学报*,2010,29(11):1109–1113.
- [38] Dubey J K, Heberer T, and Stan H J. Determination of ethylenethiourea in food commodities by a two–step derivation method and gas chromatography with electron–capture and nitrogen–phosphorous detection [J]. *J Chromatogr A*, 1997, 765: 31–38.
- [39] 冯秀琼,李琥,赵秋霞等.代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果及土壤中的残留研究[J].*农药*,1997,36(5):31–33.
- [40] Hogendorn E A, Zoonen P V, and Brinkman V A T. Column–switching RPLC for the trace–level determination of ethylenethiourea in aqueous samples [J]. *Chromatographia*, 1991, 31(5–6): 285–292.
- [41] 纪然,马恒麟,张永刚等.西瓜、瓜叶及瓜田土壤中乙撑硫脲残留量的液相色谱分析方法研究[J].*化工环保*,2001,1(21):45–48.
- [42] 许允成,王春伟,韩双等.人参茎叶中乙撑硫脲残留检测方法的研究[J].*东北农业大学学报*,2012,43(3):77–80.
- [43] González–Rodríguez, R. M., Rial–Otero, R., Cancho–Grande, B., & Simal–Gándara, J. Occurrence of fungi-

- cide and insecticide residues in trade samples of leafy vegetables[J]. *Food Chemistry*, 2008a, 107, 1342–1347.
- [44] González-Rodríguez, R. M., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by LLE/clean-up and PTV injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, 6033–6042.
- [45] Hayama, T., Yada, K., Onimaru, S., Yoshida, H., Todoroki, K., Nohta, H., et al. Simplified method for determination of polycarbamate fungicide in water samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry following derivatization with dimethyl sulfate[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1141 (2), 251–258.
- [46] Lazić, S. D., Bursić, V. P., Vuković, S. M., ?unjka, D. B., & Pucarević, M. M. Pesticide residues in vegetable samples from the market of the Republic of Serbia during 2007 [J]. *Acta Horticulturae*, 2009, 830, 569–576.
- [47] López-Pérez, G. C., Arias-Estévez, M., López-Pérez, E., Soto-González, B., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. Dynamics of pesticides in potato + crops[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(5):1797–1803.
- [48] Ozhan, G., & Alpertunga, B. Liquid chromatographic analysis of maneb and its main degradation product, ethylenethiouera, in fruit juice[J]. *Food Additives and Contaminants –Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 2008, 25 (8): 961–970.
- [49] Rial Otero, R., Cancho Grande, B., & Simal Gándara, J. Multiresidue method for fourteen fungicides in white grapes by LLE–SPE/HPLC–DAD[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 992:121–131.
- [50] Weissmahr, K. W., Houghton, C. L., & Sedlak, D. L. Analysis of the dithiocarbamate fungicides ziram, maneb, and zineb and the flotation agent ethylxanthogenate by ion-pair reversed-phase HPLC [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(22):4800–4804.
- [51] Vryzas, Z., Papadakis, E. N., & Papadopoulou –Mourkidou, E. Microwave-assisted extraction (MAE)–acid hydrolysis of dithiocarbamates for trace analysis in tobacco and peaches [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(8):2220–2226.
- [52] Eloisa D C, Maria H C, Maria C C, et al. Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system[J]. *Journal of Agriculture and Chemistry*, 2001, 49(10): 4221–4525.
- [53] Bohrer D, Nascimento P C, and Gomes H M. Improvement in the determination of mancozeb residues by the carbon disulfide evolution method using flow injection analysis[J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 212–216.
- [54] Gonzalez A R, Davis D R, and Kattan A A. Reduction of ethylenethiourea residues in canned spinach[J]. *Hort Science*, 1989, 24(6): 990–992.
- [55] Caldas E. D., Miranda M.C.C., Conceic ·M.H. et al. Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potential risk for consumers[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42: 1877–1883.
- [56] Fernández O L, Otero R R., and Barreiro C.G. Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables [J]. *Food Chemistry*. 2012, 134: 366–374.
- [57] Deepa S M M. Residue dynamics of fenamidone and mancozeb on Gherkin under two agro climatic zones in the State of Karnataka, India[J]. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 2012, (88): 507–510.
- [58] 范志先, 叶志强, 许允成等. 代森锰锌、乙撑硫脲在大棚、露地黄瓜上的残留动态对比研究[J]. *吉林农业大学学报*, 2001, 23(1): 69–71.
- [59] 金怡, 石利利, 单正军等. 代森锰锌及其代谢物在荔枝与土壤中的残留动态[J]. *农村生态环境*, 2005, 21(2): 58–61.
- [60] 秦冬梅, 徐应明, 黄永春. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J]. *环境化学*, 2008, 3(27): 305–309.
- [61] 罗敏. 代森联及乙撑硫脲在柑橘园中的残留降解行为和毒性作用[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010, 120–138.
- [62] 简韬, 杨仁斌, 杨周宁. 代森锰锌在辣椒和土壤中的残留动态[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(23): 14167–14169.
- [63] 杨周宁, 杨仁斌, 简韬等. 代森锰锌在黄瓜和土壤中的残留动态[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(2): 167–170.

2013年国际食品法典农药残留 限量标准最新进展

李贤宾, 段丽芳, 柯昌杰, 张宏军, 季颖
(农业部农药检定所, 北京 100125)

The Updated Codex Standards on Maximum Pesticide Residue Limits in 2013

Li Xianbin, Duan Lifang, Ke Changjie, Zhang Hongjun, Ji Ying (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: Based on the different category of pesticides, the latest MRLs standards established in the 45th session of CCPR were outlined. Meanwhile, the main characteristics of MRLs-setting were analyzed in this article.

Key words: codex; maximum pesticide residue limits; standard

摘要: 本文概述了第45届食品法典农药残留委员会农药残留限量标准情况, 按照农药类别对标准进行了归类, 并分析了标准制修订的主要特点。

关键词: 食品法典; 最大农药残留限量; 标准

中图分类号: S482

文献标识码: C

文章编号: 1002-5480 (2013)12-31-07

国际食品法典 (Codex) 标准是世界贸易组织 (WTO) 解决国际贸易争端时唯一的食品仲裁标准, 其在维护食品贸易公平、保护社会公众健康方面具有重要的作用。食品法典农药残留限量标准 (MRLs) 是Codex中数量最多、比例最大、制修订最为活跃的一类食品安全标准。食品法典农药残留委员 (CCPR) 是国际食品法典委员会 (CAC) 下属的主题委员会之一, 具体承担农药残留限量标准的制修订工作。CCPR每年都要制修订一批农残限量标准, 提出次年标准制修订优先列表, 然后交由CAC大会审议并通过。

2013年第45届CCPR大会是中国政府担任CCPR主席国以来, 成功举办的第7次年会。本届

年会审议通过了37种农药, 在168种 (类) 食品 (包括农产品及加工食品、动物产品及加工食品、动物饲料) 上, 共555项农药残留限量标准值, 其中新增397项, 废除147项, 终止制修订12项。上述审议结果已全部通过今年7月份召开的36届CAC大会的最终审议程序。目前, Codex农药残留限量标准涉及188种农药在333种食品上的4 106项, 标准数量比去年增加286项。

1 杀虫剂残留限量标准

本届CCPR年会共有20种杀虫剂的225项残留限量标准得到制修订 (具体见表1), 分别占到制修订总数的54%和41%, 表明杀虫剂仍然是残留限量标准制修订重点。此次讨论的杀虫剂中

收稿日期: 2013-10-16

作者简介: 李贤宾,男,博士,山东聊城人,主要从事农药登记管理和国际食品法典农药残留限量标准研究工作。E-mail: lixianbin@agri.gov.cn。

仅有氟啶虫胺胍未在我国取得登记。氟啶虫胺胍残留限量标准的制定属于CCPR开展的试点项目 (Pilot Project), 即在该药未取得登记之前, 就开始启动农药残留风险评估和制定程序, 农药登记与标准制定同步进行, 缩短登记后标准制定时间, 加快农药世界推广和使用进程。

相对其他两类农药, 杀虫剂中标准限量值废除和降低的较多, 这些变化可能会对我国相应农产品的出口造成潜在影响。比如废除了三氯杀螨醇在26种食品上的MRLs, 在发酵或干黑茶、红茶上的MRLs值由50mg/kg降到40mg/kg; 废除了氰戊菊酯大部分的MRLs等。

表1 杀虫剂的残留限量制修订情况

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
敌敌畏	小麦面粉	1	0.7	除虫脲	根茎类蔬菜	0.05	C
Dichlorvos	小麦全麦粉	2	3	Diflubenzuron	带荚豆类、粗制棉籽油、食用棉籽油、花生(全果)、脱壳豌豆(嫩籽粒)、干大豆、向日葵籽、甜玉米(玉米笋)	0.1	C
	谷物	5	C		棉籽、黄瓜、除西瓜外的瓜类、树坚果、小麦面粉	0.2	C
	未加工麦麸	10	15	甜辣椒(包括西班牙甘椒或红柿子椒)、西葫芦、西瓜、笋瓜	0.5	C	
	麦胚	10	C	豆类(蚕豆和大豆除外)、浆果及其它小粒水果、白菜(青菜)、番茄	1	C	
	哺乳动物脂肪(乳脂肪除外)、哺乳动物肉(海洋哺乳动物肉除外)、奶类、可食用家禽内脏、家禽油、家禽肉、哺乳动物内脏、蛋	--	0.01	椰菜、抱子甘蓝、菜花、芹菜、谷物、樱桃、柑橘类水果、莴苣茎、仁果类水果、小麦全麦粉	2	C	
	稻米	--	7	结球甘蓝	3	C	
	未加工稻米糠	--	15	猕猴桃、桃、干红辣椒	5	C	
	糙米	--	1.5	未加工麦麸	5	C	
	精米	--	0.15	芥蓝(不包括Marrow-stem kele)	10	C	
	小麦	--	7	苜蓿饲料	20	C	
三氯杀螨醇	豆类(干)、棉籽	0.1	C	芒果	--	1.5	
Dicofol	山核桃、胡桃	0.01	C	西兰花(中国)	--	3	
	蛋、可食用家禽内脏	0.05	C	除虫脲	大麦、燕麦、黑小麦、小麦	--	0.05
	奶类、家禽肉	0.1	C	Diflubenzuron	花生	--	0.1
	除西瓜外的瓜类	0.2	C	树坚果	--	0.2	
	粗制棉籽油、食用棉籽油、黄瓜	0.5	C	油桃、桃、洋李(包括洋李干)	--	0.5	
	辣椒、洋李(包括洋李干)、西葫芦、可食用牛内脏	1	C	甜辣椒(包括西班牙甘椒或红柿子椒)	--	0.7	
	菜豆(带荚和/或鲜籽粒)	2	C	谷物秸秆和干饲料	--	1.5	
	牛肉、洋李干	3	C	干草(饲料草)、红辣椒	--	3	
	樱桃、柑橘类水果、葡萄、桃	5	C	绿芥菜	--	10	
	干红辣椒	10	C	干红辣椒	--	20	
	干啤酒花	50	C	花生饲料	--	40	
	绿(黑)茶	50	40				
克百威	香蕉	0.1	0.01				
Carbofuran							
甲拌磷Phorate	马铃薯	0.2	0.3				

表1 杀虫剂的残留限量制修订情况 (续表)

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
高效氟氯氰菊酯	奶类	0.04	0.01		芹菜	--	6
Cyfluthrin/ beta-cyfluthrin	牛、山羊、猪和羊的肾、 牛、山羊、猪和羊的肝	0.05	C		菠菜	--	8
	哺乳动物肉 (海洋哺乳 动物肉除外)	1	0.2	螺虫乙酯	奶类	0.005	0.005
	结球甘蓝	--	0.08	Spirotetramate	奶类	0.01	×
	结球甘蓝	4	×		叶菜	3	×
	哺乳动物内脏	--	0.02	Acetamiprid			
	干大豆	--	0.03		菠菜	5	×
	大豆饲料	--	4	氟啶虫脒	大蒜、鳞茎洋葱	--	0.01
灭蝇胺	鹰嘴豆 (干)、小扁豆	--	3	Sulfoxaflor	根茎类蔬菜	--	0.03
Cyromazine	(干)、羽扇豆 (干)	--	3		菜花	--	0.04
噻嗪酮	香蕉	--	0.3		蛋、家禽肉	--	0.1
Buprofezin	绿茶	--	30		油菜籽	--	0.15
噻螨酮	草莓	0.5	6		奶类、黑小麦、小麦	--	0.2
Hexythiazox					哺乳动物肉 (海洋哺乳动物 肉除外)、可食用家禽内脏、 干大豆	--	0.3
醚菊酯	葡萄	--	4		结球甘蓝、棉籽	--	0.4
Etofenprox					葫芦科果类蔬菜、草莓	--	0.5
S-氰戊菊酯	棉籽、小麦	--	0.05		大麦、哺乳动物内脏	--	0.6
Esfenvalerate	番茄	--	0.1		香葱	--	0.7
	豌豆 (干)	2	C		芹菜、葫芦科除外的	--	1.5
	豆类	--	2		果类蔬菜		
	芹菜	--	6		葡萄、干大麦秸秆、椰菜、	--	2
甲氧虫酰肼	哺乳动物内脏	0.1	0.2		大豆饲料、干小麦草和小麦 草饲料		
Methoxyfen- ozide	哺乳动物脂肪 (乳脂肪除 外)、哺乳动物肉 (海洋哺 乳动物肉除外)	0.2	0.3		葡萄干	--	6
	柑橘类水果	0.7	2		叶菜	--	6
	香葱	6	×		干红辣椒	--	15
	豌豆 (干)	--	5	呋虫胺	蛋、家禽肉、可食用		0.02
	豌豆, (带荚 =未成熟 籽粒)	--	2	Dinotefuran	家禽内脏		
	葫芦科果类蔬菜	--	0.3		哺乳动物内脏、哺乳动物肉 (海洋哺乳动物肉除外)、 奶类、鳞茎洋葱	--	0.1
茚虫威	莴苣叶	15	3		蔓越莓	--	0.15
Indoxacarb					棉花种子	--	0.2
乙基多杀菌素	鳞茎洋葱、蛋、家禽油、家 禽肉、可食用家禽内脏	--	0.01		精米	--	0.3
Spinetoram	豆类 (蚕豆和大豆除外)	--	0.05		葫芦科除外的果类蔬菜、葫 芦科果类蔬菜	--	0.5
	蓝莓	--	0.2		芹菜	--	0.6
	芸薹类蔬菜、花椰菜、葡 萄、油桃、桃	--	0.3		油桃、桃	--	0.8
	威尔士洋葱、(红)黑树 莓、香葱	--	0.8		葡萄	--	0.9
					芸薹类蔬菜, 结球甘蓝, 花椰菜	--	2

表1 杀虫剂的残留限量制修订情况 (续表)

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
	葡萄干	--	3		叶菜、干稻草及饲料	--	6
	香葱	--	4		豆瓣菜	--	7
	干红辣椒	--	5		大米	--	8

注：“--”表示未制定；“C”表示撤销；“x”表示终止制修订。

2 杀菌剂残留限量标准

CCPR年会讨论审议的13种杀菌剂，多为新登记农药或市场畅销品种，其中Penthiopyrad、氟唑环菌胺和啞啞菌胺等3种药剂还未在我国取得登记。杀菌剂MRLs变化涉及106种食品上的176项（表2），分别约占其总数的1/3。

此次的MRLs制修订，主要有以下几个方面值得注意：一是废除了在热点产品戊唑醇在仁

果类水果上的限量，加之国内也在此类作物上登记且大量使用，有可能对我国苹果、梨等农产品出口造成潜在影响。二是调低了啞啞酯在人参上的残留限量值，该药在我国人参上有登记，且无残留限量标准。三是制定了氟唑菌酰胺、氟吡菌酰胺、Penthiopyrad、氟唑环菌胺等新农药的MRLs，由于涉及的作物种类较多，预示着产品的作用谱较为宽泛，具有很好的潜在市场空间。

表2 杀菌剂的残留限量制修订情况

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
百菌清	香蕉	0.01	15	脲菌酯	芦笋	--	0.05
Chlorothalonil	甜菜	--	50	Trifloxystrobin	茄子	--	0.7
戊唑醇	仁果类水果	0.5	C		莴苣茎	--	15
Tebuconazole	仁果类水果	1	x		精炼橄榄油	--	1.2
腈苯唑	牛油、牛肾、牛肝、牛肉	0.05	C		粗加工橄榄油	--	0.9
Fenbuconazole	仁果类水果	0.1	0.5		橄榄	--	0.3
	哺乳动物肉 (海洋哺乳动物肉除外)	--	0.01		番木瓜	--	0.6
	哺乳动物内脏、花生	--	0.1		萝卜	--	0.08
	洋李 (包括洋李干)	--	0.3		萝卜叶 (包括萝卜尖)	--	15
	蓝莓	--	0.5		草莓	0.2	1
	辣椒	--	0.6		糖用甜菜	0.05	C
	苹果干、蔓越莓、未加工的的大麦麸皮	--	1	啞啞酯	杨桃	--	0.1
	干红辣椒	--	2	Azoxystrobin	干人参，包括红参	0.5	0.3
	杏仁壳	--	3		人参提取物	--	0.5
	花生饲料	--	15		人参提取物	0.5	x
	吡啶啞菌酯	--	10		人参加工制品	0.5	x
Pyraclostrobin	可食用柑橘油	--	10	氟吡菌酰胺	奶类	0.07	0.3
	可食用橙油	10	C	Fluopyram	哺乳动物肉 (海洋哺乳动物肉除外)	0.1	0.5
咯菌腈	芒果	--	2		哺乳动物内脏	0.7	C
Fludioxonil	干大豆	0.01	C		花生、马铃薯	--	0.03
	向日葵籽	0.01	C		糖用甜菜、树坚果	--	0.04

表2 杀菌剂的残留限量制修订情况 (续表)

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
	豆类 (干)、鹰嘴豆 (干)、	--	0.07		乳脂肪、大豆 (嫩籽粒)	--	0.5
	小扁豆 (干)、羽扇豆 (干)				果类蔬菜, 葫芦科除外	--	0.6
	家禽肉	--	0.2		含油种籽, 花生除外	--	0.8
	蛋	--	0.3		仁果类水果	--	0.9
	胡萝卜、桃、草莓、番茄	--	0.4		未加工麦麸	--	1
	牛、山羊、猪和羊的肾、	--	0.5		毛豆		1.5
	仁果类水果				大麦、豆类 (蚕豆和大豆除	--	2
	樱桃、可食用家禽内脏	--	0.7		外)、燕麦、豌豆, (带荚 =		
	香蕉	--	0.8		未成熟籽粒)、核果类水果		
	牛、山羊、猪和羊的肝	--	3		已加工的大麦麸皮	--	4
粉唑醇	葡萄干	--	2		洋李干	--	5
Flutriafol	葡萄	--	0.8		干红辣椒	--	6
Penthiopyrad	甜玉米 (玉米笋)	--	0.02		玉米饲料 (干)	--	15
	马铃薯、树坚果	--	0.05		干大麦秸秆、干燕麦秆和	--	30
	带荚豆类、脱壳豌豆	--	0.3		草料、干黑麦秆及饲料、大豆		
	(嫩籽粒)、豆类				饲料、干杂交麦秆及饲料、干		
	葫芦科果类蔬菜	--	0.5		小麦草和小麦草饲料		
	胡萝卜	--	0.6		豌豆干草或豌豆干饲料	--	40
	鳞茎洋葱	--	0.7	氟唑环菌胺	大麦、哺乳动物内脏、蛋、哺	--	0.01
	果类蔬菜, 葫芦科除外	--	2	Sedaxane	乳动物脂肪 (乳脂肪除外)、		
	豆类 (蚕豆和大豆除外)、	--	3		哺乳动物肉 (海洋哺乳动物		
	带荚豌豆、				肉除外)、乳脂肪、奶类、燕		
	威尔士洋葱、香葱、	--	4		麦、家禽油、家禽肉、可食用		
	核果类水果				家禽内脏、油菜籽、黑麦、干		
	花椰菜	--	5		大豆、黑小麦、小麦		
	干红辣椒	--	14		干大麦秸秆、干燕麦秆和	--	0.1
	芹菜	--	15		草料、干黑麦秆及饲料、干		
	叶菜	--	30		杂交麦秆及饲料、干小麦草		
	青芜菁	--	50		和小麦草饲料		
氟唑菌酰胺	棉籽、玉米、花生	--	0.01	啞啞菌胺	蛋、家禽油、家禽肉、	--	0.03
Fluxapyroxad	蛋、奶类、家禽肉、	--	0.02	Ametoctradin	可食用家禽内脏		
	可食用家禽内脏				马铃薯	--	0.05
	马铃薯	--	0.03		黄瓜	--	0.4
	家禽油	--	0.05		葫芦科除外的果类蔬菜、	--	1.5
	带荚豆类、脱壳豌豆	--	0.09		大蒜、鳞茎洋葱、小洋葱		
	(嫩籽粒)				葫芦科果类蔬菜	--	3
	哺乳动物内脏	--	0.1		葡萄	--	6
	干大豆、糖用甜菜、甜玉米	--	0.15		芸薹类蔬菜, 结球甘蓝、	--	9
	(玉米笋)				花椰菜		
	哺乳动物肉 (海洋哺乳动物	--	0.2		干红辣椒	--	15
	肉除外)				芹菜、葡萄干、香葱	--	20
	豆类 (干)、黑麦、大豆壳、	--	0.3		干啤酒花	--	30
	黑小麦、小麦				叶菜	--	50
	鹰嘴豆 (干)、小扁	--	0.4				
	豆 (干)、豌豆 (干)						

注: "--" 表示未制定; "C" 表示撤销; "x" 表示终止制修订。

3 除草剂残留限量标准

制修订的4种除草剂品种,涉及76种食品上145项农残标准(表3),其中仅噻草酮未在我国取得登记。草铵膦制修订标准达68项之多,暗示国际市场上使用该药频率较高,分析具体标

准内容,可看出大部分为新增和限量值调高标准,但是在柑橘类水果、浆果及其他小粒水果、马铃薯、干蚕豆、干菜豆、豌豆、玉米饲料上调低或废除了限量值,这在一定程度上增加了农产品出口风险。

表3 除草剂的残留限量制修订情况

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
草铵膦	奶类	0.02	0.02		莴苣茎	--	0.4
Glufosinate- Ammonium	哺乳动物、(海洋哺乳动物肉除外)、菜豆((带荚和/或鲜籽粒)、粗加工油菜籽油、蛋、胡萝卜、家禽肉、鳞茎洋葱、野苣)	0.05	0.05		大米	--	0.9
	果皮不可食的热带和亚热带水果、仁果类水果	0.05	0.1		豆类饲料	--	1
	核果类水果	0.05	0.15		干稻草及饲料	--	2
	芦笋	0.05	0.4		棉花种子	--	5
	糖用甜菜	0.05	1.5		甜菜糖浆	--	8
	粗制向日葵籽油	0.05	×	噻草酮	糖用甜菜、莴苣茎、莴苣叶	0.2	C
	柑橘类水果	0.1	0.05	Cycloxydim	草莓、胡萝卜、葡萄	0.5	C
	可食用家禽内脏、树坚果、玉米	0.1	0.1		菜豆(带荚和/或鲜籽粒)、豌豆((带荚=未成熟籽粒))	1	C
	浆果及其它小粒水果	0.1	C		豆类(干)、干大豆、马铃薯、脱壳豌豆(嫩籽粒)、油菜籽、芸薹类蔬菜(结球甘蓝、花椰菜)	2	C
	马铃薯	0.5	0.1		可食用家禽内脏、奶类	--	0.02
	黑醋栗,红醋栗,白醋栗	0.5	1		家禽肉、家禽油	--	0.03
	杏仁壳	0.5	C		哺乳动物肉(海洋哺乳动物肉除外)	--	0.06
	菜豆(干)	2	0.05		大米、干稻草及饲料、核果类水果、仁果类水果	--	0.09
	干蚕豆	2	C		哺乳动物脂肪(乳脂肪除外)	--	0.1
	向日葵籽	3	×		蛋	--	0.15
	豌豆(干)	3	C		糖用甜菜、甜菜根、玉米	--	0.2
	油菜籽	5	1.5		葡萄	--	0.3
	向日葵籽	5	C		哺乳动物内脏	--	0.5
	玉米饲料(干)	10	8		块根芹	--	1
	醋栗	--	0.1		番茄、莴苣茎、莴苣叶	--	1.5
	果皮可食的热带和亚热带水果	--	0.1		玉米饲料(干)	--	2
	(红)黑树莓	--	0.1		草莓、鳞茎洋葱、马铃薯	--	3
	咖啡豆	--	0.1		韭菜	--	4
	蓝莓	--	0.1		胡萝卜	--	5
	葡萄	--	0.15		向日葵籽	--	6
	草莓	--	0.3		亚麻籽、油菜籽	--	7
	洋李干	--	0.3		芸薹类蔬菜(结球甘蓝、花椰菜)、辣椒	--	9

表3 除草剂的残留限量制修订情况 (续表)

农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)		农药通用名	食品名称	MRLs (mg/kg)	
		修订前	修订后			修订前	修订后
	豆类 (蚕豆和大豆除外)、 脱壳豌豆 (嫩籽粒)	--	15		哺乳动物肉 (海洋哺乳 动物肉除外)	--	0.1
	豆类 (干)、豌豆 (干)	--	30		大麦、哺乳动物脂肪 (乳 脂肪除外)、燕麦、黑麦、 黑小麦、小麦	--	0.2
	干大豆	--	80		玉米饲料 (干)	--	0.3
	干红辣椒	--	90		哺乳动物内脏	--	3
苯噻磺草胺	豆类	--	0.3	干大麦秸秆、干燕麦麦秆和 草料、干黑麦秆及饲料、干 杂交麦秆及饲料、干小麦草 和小麦草饲料	--	50	
Saflufenacil	豆类 (干)	0.3	C	干草, 饲料草	--	500	
	豌豆 (干)	0.05	C				
	干大豆	0.07	C				
2甲4氯	玉米、豌豆 (干)	--	0.01				
MCPA	奶类	--	0.04				
	蛋、家禽油、家禽肉、 可食用家禽内脏	--	0.05				

注：“--”表示未制定；“C”表示撤销；“x”表示终止制修订。

巴斯夫批评欧盟对氟虫腈实行限制

欧盟决定对基于杀虫剂氟虫腈的某些种子处理剂实施为期两年的限制。巴斯夫表示“将无益于保护蜜蜂”。在欧盟成员国在7月16日投票支持欧盟委员会建议后，该公司表达了异议。这项措施还有待正式批准，预计于12月31日生效。处理过的种子可以在2014年2月28日前播种。在欧盟食品安全管理局认定氟虫腈玉米种子处理剂对蜜蜂产生较高急性作为风险后，欧盟委员会起草了该提案。

将禁止氟虫腈作为基础的种子处理剂用于玉米和葵花籽种子。其他处理过的作物种子只能在温室中使用。然而，种子处理剂可以用于韭葱、青葱、洋葱和芸薹属蔬菜等田间作物，应为这些作物在开花前收割。

在前日举行的一次欧盟农业部长会议上，荷兰代表团敦促欧盟委员会限制氟虫腈。一些部长对此表示支持，而其他部长则认为在采取措施前需要有进一步的科学建议。

然而，在欧盟食品链和动物卫生常设委员会的投票中大多数国家的意见已非常清楚，23个成员国赞同，2个反对，3个弃权。这一投票

结果与今年初成员国未能就三种新烟碱类杀虫剂噻虫胺、吡虫啉和噻虫嗪同样实施为期2年的限制达成一致形成鲜明对比。在常设委员会和上诉委员会未获得赞同投票后，欧盟委员会仍决定于12月1日对该措施付诸实施（《Agrow》第665期，第6页）。在氟虫腈投票后，欧盟卫生部长Tonio Borg声称“这是实现解决欧盟蜜蜂数量下降总体战略的又一重要步骤”。

巴斯夫表示异议，认为该公司和“大多数专家”仍然认为蜜蜂数量下降是由多种复杂因素所致。它认为该决定将会制约生产者获取“有价值且被批准的技术”。英国生产者对新烟碱类杀虫剂被禁表示类似关切。英国全国生产者联合会园艺和马铃薯委员会副主席Anthony Snell声称，限制是基于意识和公众意见，并没有科学依据。他在欧盟议会农业委员会7月初举行的欧盟园艺产业听证会上表达了对此问题的看法。他说，“欧盟委员会对农药法规的所有领域采取预防方法将对未来欧盟农业的生产力带来严重挑战”。

(段丽芳 译自《Agrow》No.669)

小白菜和土壤中壬基酚残留降解研究

杨 锚^{1,2}, 杨丽华¹, 金 芬¹, 佘永新¹,
王 森¹, 王 静¹, 叶志华¹

(1.中国农科院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081;

2.农业部农药检定所, 北京 100125)

Study on Degradation of Nonylphenol Residues in Cabbage and Soil

Yang Mao (Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Beijing 100081)

Yang Lihua, She Yongxin, Wang Miao, Wang Jing, Ye Zhihua (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125)

Abstract: Based on the solid phase extraction-high performance liquid chromatography (HPLC) - mass spectrometry method, we further optimize the existing rapid detection technology of nonylphenol in cabbage sample matrix. In the NP mass concentration in 1~100ng/mL concentration range, the concentration had good linear relationship with its peak area, the detection limit can satisfy the minimum requirements of nonylphenol residues. Resolution of nonylphenol in cabbage and soil, the dynamic was studied. The results show that under the condition of different doses of pesticide spraying powder on cabbage, in addition to the aqueous solution of NP, during the entire test the NP content remains 0.05mg/kg. It indicates the degradation of NP has a certain threshold. At the same time, the residual amount of nonylphenol on the crops and the environment (concentration) will, after applying pesticide show a diminishing negative exponential function change. Its resolution rule is not in conformity with the first order kinetics model, its half-life is 23~100d.

Key words: nonylphenol; degradation; cabbage

摘要: 本实验建立完善了小白菜和土壤中痕量 NP 的检测方法-固相萃取-高效液相色谱-质谱联用, 开展了模拟田间施药情况下, 壬基酚在小白菜和土壤中的消解动态研究。结果表明: 在1~100ng/mL浓度范围内, 壬基酚浓度与其峰面积呈良好的线性关系, 方法检出限可以满足壬基酚残留检测的最低要求。整个试验期间, 除壬基酚水溶液处理外, 其他处理 NP含量最终都在0.05mg/kg左右, 可能提示NP的降解具有一定的阈值。同时, 壬基酚在小白菜和土壤中的残留量随着施药后的时间变化以近似负指数函数递减的规律变化, 消解规律不符合一级动力学模型, 其半衰期为23~100d。

关键词: 壬基酚; 降解; 小白菜

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-5480 (2013)12-38-05

收稿日期: 2013-11-19

作者简介: 杨锚,男,助理研究员,主要从事农药管理工作。联系电话:010-59194552;E-mail: yangmao@agri.gov.cn

1 引言

壬基苯酚 (nonylphenol, NP) 是一种常用的农药乳化剂。作为一种环境内分泌干扰物 (EEDs), 能干扰人和动物的内分泌系统, 影响人和动物的生殖、免疫、神经、心血管等系统的各种功能。NP具有类雌激素效应, 能模拟雌二醇的作用, 阻碍机体正常特异性免疫应答功能^[1]。有研究表明^[2], 性早熟儿童中 86%的血清中检测到壬基酚。因此, 近年来许多国家已经明确规定了农产品、饮水、土壤等基质中NP的最低接受量, 有关壬基酚及其聚氧乙烯醚降解行为的报道多数集中在水环境、沉积物, 以及污泥中NP类物质的降解转化方面。沈钢等研究了污泥及污泥返田后, NPEO及NP在土壤中的浓度分布和消解速率^[3]; Chang等研究了土壤微生物对水体中NP降解的影响规律^[4]。目前尚未见有关农药施用后壬基酚在作物及土壤中的消解动态的研究报道。

本实验建立完善了小白菜和土壤中痕量 NP 的检测方法-固相萃取-高效液相色谱-质谱联

用, 开展了模拟田间施药情况下, 壬基酚在小白菜和土壤中的消解动态研究。

2 试验内容

2.1 主要仪器与试剂 液相色谱仪Agilent 1200, 质谱仪API 5 000 (AB公司); IKAT18basic均质器, 广州仪科实验室技术有限公司; Dual Layer ENVI™固相萃取装置, ENVI™ Carb II/PSA 氨基固相萃取柱, 600mg, 6mL。

壬基酚 (NP, 纯度99.0%)、对直链壬基酚 (4-n-NP, 内标, 纯度99.0%)、壬基酚一氧乙基醚 (NP1EO, 纯度99.0%) 和壬基酚二氧乙基醚 (NP2EO, 纯度99.0%) 均为东京化成工业株式会社购置; 乙腈、甲醇 (HPLC级, Fisher 科技公司), 水为MilliQ超纯水; 其它试剂为分析纯 (上海试剂厂)。

2.2 试验农药 从市场随机购买17种农药, 对这17种农药进行壬基酚含量测定。根据测定结果 (表1), 综合考虑农药登记作物情况, NP含量以及农产品残留风险, 确定实验用农药为 3.2%甲维啉虫脒。

表1 常规农药使用情况列表

农药名称	有效成分含量	剂型	作物	使用剂量	使用方法	NP含量 (mg/kg)
百菌清	75%	可湿性粉剂WP	黄瓜、番茄、花生	147~267g/667m ²	喷雾	126
霜脲.锰锌	72%	可湿性粉剂WP	黄瓜、辣椒、番茄	2 000~2 500g/667m ²	喷雾	115
烯酰.福美双	55%	可湿性粉剂WP	黄瓜	100~160g/667m ²	喷雾	172
百菌清	75%	可湿性粉剂WP	叶菜类蔬菜	113~153g/667m ²	喷雾	138
锰锌.三唑酮	40%	可湿性粉剂WP	黄瓜	100~112.5g/667m ²	喷雾	139
烯.羟.吗啉胍	40%	可湿性粉剂WP	番茄	1 500~2 250g/hm ²	喷雾	138
锰锌.腈菌唑	62.25%	可湿性粉剂WP	黄瓜	3 000~3 759g/667m ²	喷雾	261
代森锰锌	70%	可湿性粉剂WP	番茄	176~226g/667m ²	喷雾	109
霜霉威盐酸盐	722g/L	水剂SL	黄瓜、甜椒	60~100mL/667m ²	喷雾	117
敌畏.马	50%	乳油EC	十字花科蔬菜	60~80g/667m ²	均匀喷雾	180
甲维.啉虫脒	3.20%	微乳剂ME	十字花科蔬菜	35~45g/667m ²	喷雾	1 245
高氯.甲维盐	3%	微乳剂ME	甘蓝	450~600g/667m ²	喷雾	203
吡虫啉	5%	乳油EC	甘蓝	300~450mL/667m ²	均匀喷雾	1 180
联苯菊酯	25g/L	乳油EC	番茄	7.5~15g/hm ²	喷雾	111
氟吡纳米高效氯氟氰菊酯	2.50%	水乳剂	十字花科蔬菜	20~25g/667m ²	喷雾	204
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐		乳油EC	甘蓝	20~24mL/667m ²	喷雾	1 380

2.3 田间动态设计 按照《农药残留试验准则》的技术要求, 于2012年在试验田上进行了消

解动态试验,均设空白对照区、高剂量试验区、低剂量试验区和消解动态试验区,试验田土壤属于常规土壤。本试验分别设3个平行小区,每小区面积20m²,小区之间设保护区。施药浓度:设农药标签推荐浓度的等

量、2倍、4倍3个浓度。采药时间:按照施药后2h,1,3,5,7,10,14,21,28,35d共10个时间点采样。每小区随机采集小白菜2g,切碎后保存待测。本试验设计如表2所示。

表2 壬基酚在小白菜中的残留降解试验设计

小区编号	面积/m ²	施药剂量	施药次数	施药对象	试验项目	采样时间
1	45	推荐剂量	1	小白菜		药后2h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35d
2	45	推荐剂量2倍	1	小白菜		药后2h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35d
3	45	推荐剂量4倍	1	小白菜	小白菜	药后2h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35d
4	45	推荐剂量2倍	1	土壤	消解动态	药后2h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 60d
5	45	壬基酚水溶液(对比)	1	小白菜		药后2h, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28, 35d

2.4 分析方法

2.4.1 样品前处理 称取2g蔬菜样品于烧杯中,加入50.0mL乙腈,匀浆2min,用滤纸过滤,收集滤液于100mL已加入5~7g氯化钠的具塞量筒内,加塞剧烈振荡2min后静置10min。准确吸取10mL上清液于旋转蒸发仪上、40℃下蒸发至近干,加入2mL乙腈,待净化。净化采用氨基净化小柱,用5mL甲醇-二氯甲烷(1:4,体积比)预淋洗,加入样品提取溶液,再用10mL甲醇-二氯甲烷(1:4,体积比)溶液分2次洗脱。收集洗脱液,用氮气浓缩吹干,甲醇定容至2mL,过0.22m膜,待LC检测。

2.4.2 检测方法 色谱柱:Phenomenex公司生产Luna C₁₈柱(150×2.0mm i.d., 3μg);柱温30℃;样品温度10℃;进样体积5μL。流动相为甲醇:10mmol/L乙酸铵=9:1,流速为0.2mL/min。质谱参数:壬基酚一氧乙基醚和壬基酚二氧乙基醚的质谱参数:电喷雾离子源(ESI+);喷雾电压:4500V,喷射气:0.60L/h,辅助气0.56L/min,毛细管温度:250℃,毛细管补偿电压:35V;碰撞气氩气:0.01L/h;壬基酚的质谱参数:ESI(-);喷雾电压:3000V,喷射气:0.70L/h,辅助气0.6L/min,毛细管温度:350℃,毛细管补偿电压:35V,碰撞气氩气:0.03L/h。采用多反

应离子监测模式进行检测(SRM)。

3 结果分析

3.1 壬基酚回收率及其线性关系 结果表明:NP和NP1EO的质量浓度在1~100ng/mL浓度范围内,浓度与其峰面积呈良好的线性关系,其线性回归方程分别NP为 $y = 11743.8x - 182316$, $R^2 = 0.9948$ (图1)。取信噪比(S/N)等于3所对应的待测物浓度作为检出限,取10倍的信噪比(S/N)为定量限。该方法对于NP的定量限为10μg/kg,检出限为3μg/kg。

3.2 壬基酚在小白菜和土壤中的降解动态分析

由图2可知,壬基酚水溶液喷散小白菜1d后含量为刚喷散时的一半,说明NP在喷散后可能被植物有机质吸收富集不易提取;随着时间的延长,在5d之后其含量逐渐升高,在14d之内一直趋于升高,这提示农药中其他成分可能在一定条件下会降解或分解为小分子的NP,使其含量逐渐升高。施药1d后测定各处理中壬基酚含量,与不同处理施药剂量的倍数关系呈相同规律。但随着时间的延长,壬基酚含量先降低后升高再趋于稳定,结果表明,在35d内壬基酚不容易发生迁移和降解。在推荐剂量下,喷散农药后,壬基酚在初期降低,随着时间的延长,壬基酚处于平稳的状态,在整个时间段没有发生很大的起伏。试

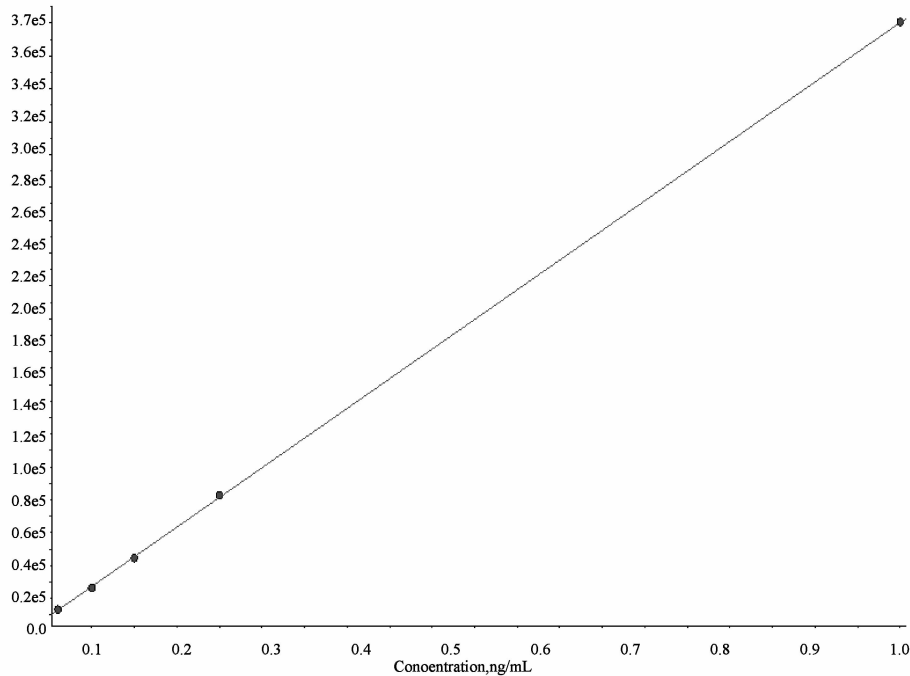


图1 壬基酚回收率及其线性关系

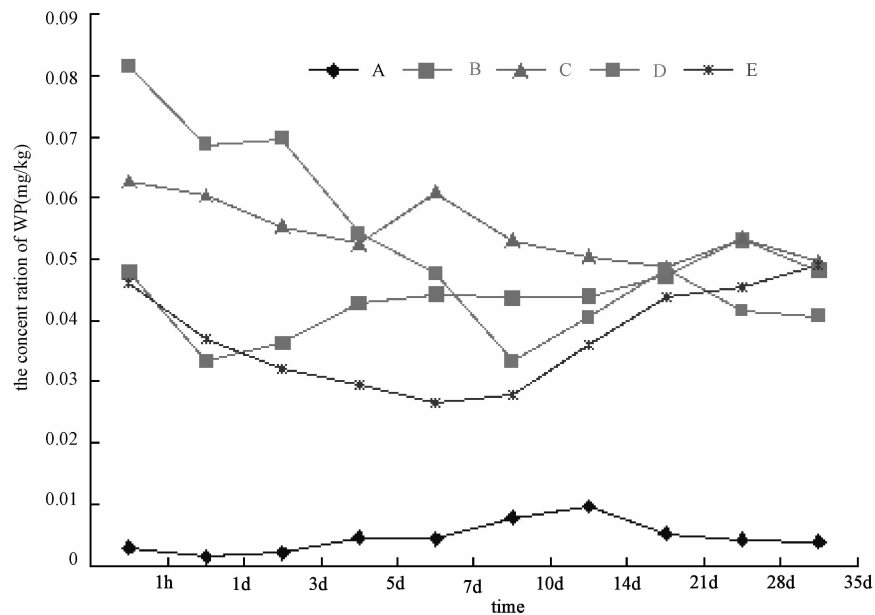


图2 A: 壬基酚水溶液 B: 推荐剂量 C: 推荐剂量2倍 D: 推荐剂量4倍 E: 推荐剂量 (土壤)

验表明, 含壬基酚的农药喷散小白菜后, 其含量没有随着时间的延长而发生降解或消除。当喷散农药在推荐剂量2倍条件下, 壬基酚在初期开始逐渐降低, 在1周后出现突然增大, 随着时间的延长, 壬基酚含量处于逐渐降低的趋势,

试验表明, 在推荐剂量2倍条件下农药喷散小白菜后, NP含量随着时间的延长发生降解或消除。当喷散农药在推荐剂量4倍条件下, 随着时间的延长, 壬基酚含量处于逐渐降低的明显趋势, 其中在10d壬基酚的含量最低。试验表明, 在推

荐剂量4倍条件下农药喷散小白菜后, NP含量随着时间的延长发生明显降解或消除。当喷散农药在推荐剂量条件下, 土壤中的NP含量逐渐降低, 在第7d后开始逐渐升高, 随着时间的延长, 壬基酚含量出现先降低后升高的趋势。试验表明, 在推荐剂量条件下农药喷散小白菜后, 在整个试验期间土壤中NP含量并没有发生明显变化。

通过对上述几个降解试验分析, 壬基酚在小白菜中的原始沉积量随着喷散剂量的增加而增加, 说明基质效应对NP的含量测定没有产生影响。当喷散农药在不同剂量条件下, 土壤中的NP含量总的趋势为逐渐降低, 在第7~10d后开

始逐渐稳定或升高。试验表明, 在不同剂量条件下农药喷散小白菜后, 除了水溶液以外, 在整个试验期间NP含量最终都在0.05mg/kg左右, 可能提示NP的降解具有一定的阈值。

根据壬基酚在不同基质中的消解动态数据计算回归方程, 按照浓度与时间指数关系作图, 分别获得小白菜和土壤中降解动态方程, 计算降解半衰期 ($T_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$) (表3)。农药中壬基酚在农作物上和环境中的残留量(浓度)随着施药后的时间(d)变化以近似负指数函数递减的规律变化, 但相关系数不高, 这可能是因为壬基酚在35d内降解不充分或降解过程受到很多因素综合影响。

表3 壬基酚在小白菜和土壤中的消解动态

样品samples	剂量dose	消解动态方程Dynamics equations	R ²	半衰期(天) half life (d)
小白菜	水溶液	$y = 0.0158e^{0.0218x}$	R ² = 0.1854	31
	推荐剂量	$y = 0.2007e^{0.0071x}$	R ² = 0.4151	97
	2倍推荐剂量	$y = 0.3197e^{-0.038x}$	R ² = 0.7503	23
	4倍推荐剂量	$y = 0.3058e^{-0.016x}$	R ² = 0.4431	43
土壤	推荐剂量	$y = 0.1614e^{0.0081x}$	R ² = 0.2234	85

4 小结

在建立固相萃取-高效液相色谱-质谱联用的方法基础上, 进一步优化了小白菜样品基质中壬基酚快速检测技术, 其方法在使NP质量浓度在1~100ng/mL浓度范围内, 浓度与其峰面积呈良好的线性关系, 检出限可以满足壬基酚残留的最低要求。对壬基酚在小白菜和土壤中的消解动态进行了研究, 结果表明, 在不同剂量条件下农药喷撒小白菜后, 除了水溶液以外, 在整个试验期间NP含量最终都在0.05mg/kg左右, 可能提示NP的降解具有一定的阈值。同时, 壬基酚在农作物上和环境中的残留量(浓度)随着施药后的时间(d)变化以近似负指数函数递减的规律变化, 其消解规律不符合一级动力学

模型, 其半衰期为23~100d。

参考文献

- [1] 范奇元, 蒋学之, 丁训诚等. 壬基酚对大鼠睾丸抑制素和雄激素结合蛋白表达的影响[J]. 遵义医学院学报, 2002年6月, 第25卷第3期.
- [2] 芦军萍, 蔡德培. 4-壬基酚、双酚A对雌性SD幼鼠生殖器官拟雌激素样作用的联合效应[J]. 《环境与职业医学》, 2009, 2: 182-185.
- [3] 沈钢, 余刚, 张祖麟. 壬基酚及其短链聚氧乙醚在污泥和土壤中的存在和降解[J]. 环境科学, 2004, 26(4): 263-267.
- [4] Chang BV, YUCH, YUANSY. Biodegradation of Nonylphenol in sewage sludge[J]. Chemosphere, 2005, 60: 1652-1659.

固相萃取液相色谱串联质谱法测定 生姜中涕灭威及其代谢产物

刘 谦¹, 刘丽丽¹, 周 杨¹, 白小宁²

(1.保定出入境检验检疫局, 河北 保定 071051; 2.农业部农药检定所, 北京 100125)

Determination of Aldicarb, Aldicarb Sulfoxide, Aldicarb Sulfone Residues in ginger by Solid Phase Extraction –High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

Liu Qian, Liu Lili, Zhou Yang (Entry-exit inspection and quarantine bureau of Baoding City, Hebei Baoding 071051, China)

Bai Xiaoning (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of agriculture, Beijing 100125)

Abstract: A comprehensive analytical method based on high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry was developed for the determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone residues in ginger. Samples were extracted with acetonitrile, and then the extract was purified with solid phase extraction (SPE) column. The detection was performed by MS/MS under positive electrospray ionization and multiple reaction monitoring (MRM) mode with the external standard method. The result indicated that the calibration curves showed good linearities for aldicarb in the range of 10~50ng/mL and the limits of detection for the method were 2.0 μ g/kg. The mean recoveries at three spiked concentration levels were between 72% and 94%. The method is reliable, sensitive and reproducible, and could be rapidly applied in the determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone residues in ginger.

Key words: high performance liquid chromatography –mass spectrometry; aldicarb; solid –phase extraction

摘 要: 建立了固相萃取-液相色谱串联质谱法测定生姜基质中涕灭威及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷的分析方法。试样经乙腈提取, 氨基SPE小柱净化后, 采用多反应监测 (MRM) 正离子模式检测, 外标法定量。实验结果表明: 3种目标物在10ng/mL到50ng/mL质量浓度范围内呈现良好的线性, 方法的检出限均为2 μ g/kg, 3个加标水平下平均回收率在72~94%之间。该方法准确、灵敏、重现性好, 可用于生姜样品中涕灭威及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷的实际检测。

收稿日期: 2013-09-22

作者简介: 刘 谦, 女, 硕士, 工程师, 主要从事食品的检测工作。E-mail: chemLiuq@163.com。

关键词：液相色谱串联质谱；涕灭威；固相萃取

中图分类号：S482.3；O657.7*2 文献标志码：A 文章编号：1002-5480 (2013)12-43-05

涕灭威又名铁灭克，丁醛肪威，是氨基甲酸酯类杀虫、杀螨、杀线虫剂，被广泛应用于棉花、花生、玉米、大豆、烟草等作物以防治螨类、蚜虫及线虫等多种害虫，对各个生长期的线虫有良好的防治效果。近年来，有关涕灭威及其代谢产物的毒性报道较多^[1-3]。

国内外对食品中的涕灭威残留量进行了严格的规定，日本肯定列表对生姜中涕灭威的残留限量为0.01mg/kg。由于其具有热不稳定性和极性大的特点，不适合采用气相方法进行分析。涕灭威对紫外吸收弱，也不适合采用液相色谱紫外检测法测定。本方法采用高效液相色谱-串联质谱法测定生姜中涕灭威残留量，以氨基SPE小柱净化，二级质谱定性和定量，方法灵敏度高、选择性好。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源 (ESI)；万分之一分析天平；高速离心机；氮气浓缩仪；具塞离心管；旋转蒸发器；振荡提取器；涡旋混匀器，固相萃取装置。

石墨化碳氨基复合小柱，CNW Technologies GmbH，购自上海安谱试剂公司。

甲醇、乙腈均为色谱纯；涕灭威及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷标准品购自农业部环境保护科研监测所；二氯甲烷、正己烷、甲酸为分析纯。无水硫酸钠需在650℃灼烧4h，冷却备用。

1.2 样品的处理 称取制备好的均匀试样5.0g于50mL的离心管中，加入20mL乙腈均质2min，振荡提取20min，上清液过无水硫酸钠收集到分液漏斗中，残渣再加入20mL乙腈，重复上述操作，合并2次滤液，乙腈层于40℃下选装蒸发浓缩至干，用2mL甲醇-二氯甲烷 (1+99) 溶解，

待净化。

用5mL甲醇-二氯甲烷 (1+99) 活化氨基小柱，加入提取液，用5mL甲醇-二氯甲烷 (1+99) 溶液洗脱，收集所有流出液，在氮气吹干仪上40℃下浓缩至干，乙腈-0.1%甲酸水 (10+90) 定容至1.0mL，过0.22μm滤膜供液相色谱串联质谱检测。

1.3 标准曲线的制备 取空白样品，经1.2处理后制备空白基质溶液，配制涕灭威及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷浓度均为10、20、30、40、50ng/mL标准曲线。

1.4 检测条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱：VenusilMPC₁₈，3μm，100mm×2.1mm；柱温：35℃；进样量：5μL。

表1 液相梯度洗脱程序

时间(min)	流速(mL/min)	乙腈(%)	0.1甲酸水溶液(%)
0	0.2	10	90
6	0.2	90	10
8	0.2	90	10
8.01	0.2	10	90
15	0.2	10	90

1.4.2 质谱条件 离子源：电喷雾离子源 (ESI)；扫描方式：正离子扫描；检测方式：多反应监测；离子源温度：120℃；定性离子对，定量离子对，去簇电压和碰撞能量 (表2)。

2 检测结果 标准品特征离子谱图在上述仪器条件下，8.20min全部出峰且峰形尖锐而对称，测试结果 (图1、2)。图1表示的是生姜中涕灭威总离子流图，图2表示的是生姜中添加10ng/mL浓度涕灭威提取的定量离子图。

2.1 添加回收率和精密度 采用空白阴性样品，添加及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷

表2 质谱参数

名称	定性离子对/(m/z)	定量离子对/(m/z)	去簇电压/(V)	碰撞能量/(V)
涕灭威	213>98	213>89	25	18
涕灭威亚砷	207>89	207>132	25	18
涕灭威砷	223>81	223>86	28	18

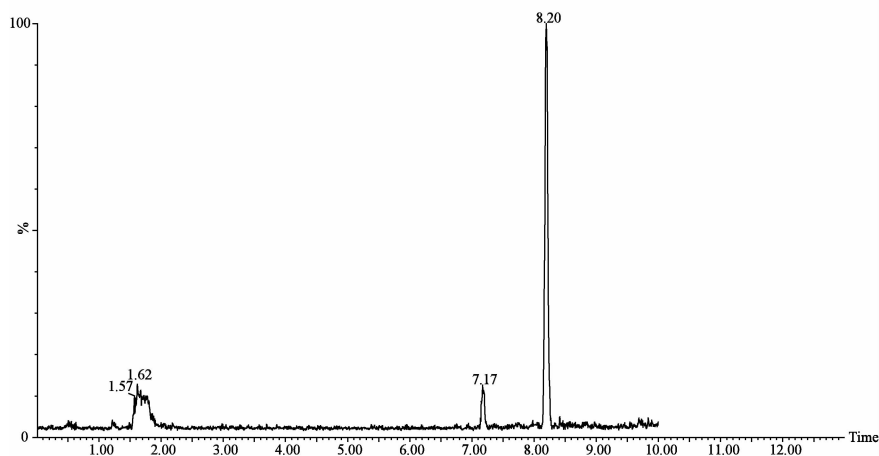


图1 生姜中涕灭威总离子流图

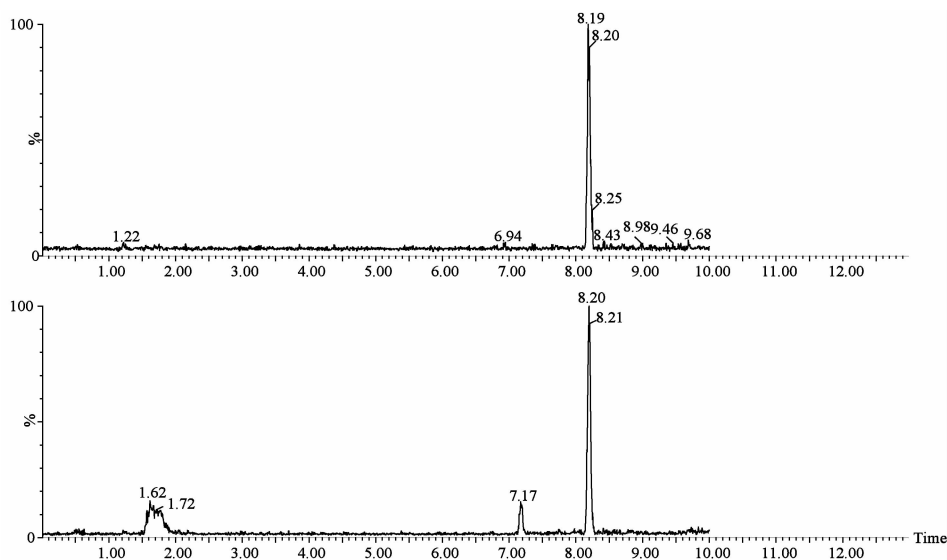


图2 生姜中添加10ng/mL浓度涕灭威提取离子流图

浓度为10.0ng/mL, 经过1.2处理后检测结果的回收率在72.0~94.0%之间, 符合GB/T27404-2008中对回收率的规定, 最小检出浓度均为2.0 μ g/kg。标准曲线制备过程(1.3), 以涕灭威特征离子质量色谱峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。其相应的回归方程和相关系

数如下, 线性方程为 $y=39.55x+0.72$, 涕灭威亚砷、涕灭威砷的回归方程为 $y=3.5x+2.12$ 和 $y=9.25x+0.34$ 相关系数均 >0.999 。

称取空白阴性样品5.0g (准确至0.01g), 置于50mL具塞离心管中, 设100、200、300ng/mL 3个添加水平, 每个浓度做6个平行, 按1.2项

下方法处理, 取5.0 μ L进样分析, 每个浓度重复进样3次。根据峰面积计算添加回收率

和变异系数 (CV), 添加回收率和变异系数 (表3)。

表3 精密度和回收率

	添加浓度 (ng/mL)	回收率 (%)	RSD (%) /n=6
涕灭威	10.0	72	6.8
	20.0	86	5.3
	30.0	94	8.2
涕灭威亚砷	10.0	75	8.1
	20.0	88	8.0
	30.0	90	7.9
涕灭威砷	10.0	76	7.4
	20.0	80	7.6
	30.0	80	7.8

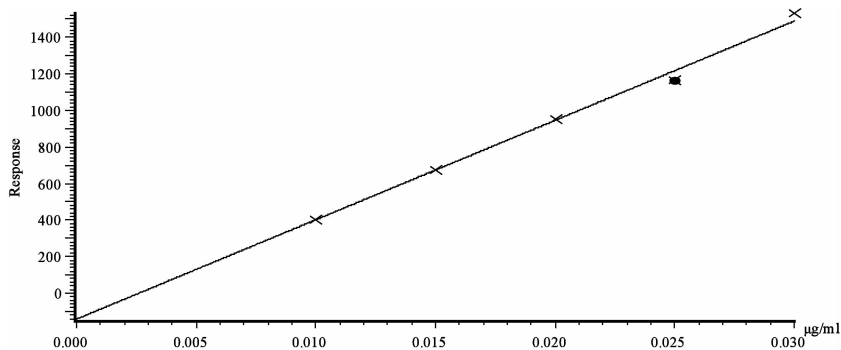
2.2 色谱条件的优化 本实验中分别选取了乙腈-水、乙腈-0.1%甲酸水、乙腈-乙酸铵作为流动相比较了分离效果, 结果表明: 选用乙腈-0.1%甲酸水作为流动相时响应值最高。

实验对乙腈和甲酸水的初始比例和梯度洗脱程序进行了优化, 当采用表1的程序时, 色谱峰形尖锐, 灵敏度高, 分离度好。当改变比例和时间时, 色谱峰峰形变差, 灵敏度下降。

2.3 定容液的选择 样品定容液的选择对结果的检测的影响很大, 采用不同的定容液, 目标物的离子化程度不同, 进而会直接影响其在仪器上的响应。实验中分别采用水、乙腈、乙腈-水、乙腈-0.1甲酸水进行定容后测定, 结果表明, 采用乙腈-0.1甲酸水作为定容介质时, 目标化合物完全溶解, 响应值大; 换用其他定容液时, 色谱峰形变差, 灵敏度显著下降。

2.4 净化条件的选择 实验中发现选用的提取溶剂和净化SPE柱对检测结果有明显的影。使用乙腈作为提取溶剂, 穿透性强, 提取的杂质少; 用乙酸乙酯等其他溶剂提取时, 有很多大分子脂质和腊质物质。生姜中存在的多种挥发组分如姜黄素、姜辣素等都被乙腈提取而使得提取液显黄色, 比较了硅胶柱、氨基柱、氧化铝柱后, 发现氨基柱的净化效果优于其他固相萃取柱, 基本能出去提取液中的杂质, 故选用氨基柱作为净化柱。

2.5 基质曲线的配制 为了消除基质效应的影响, 本文在配制曲线时使用空白基质溶液配制标准曲线, 同时使用甲醇配制的标准曲线对同一个加标样品定量。基质标准曲线和甲醇配制的标准曲线 (图3)。2条曲线对同一个生姜加标样品的定量结果是不同的。通过对比定量结果发现, 甲醇配制标准曲线的定量的结果偏低。因此本文使用基质曲线。



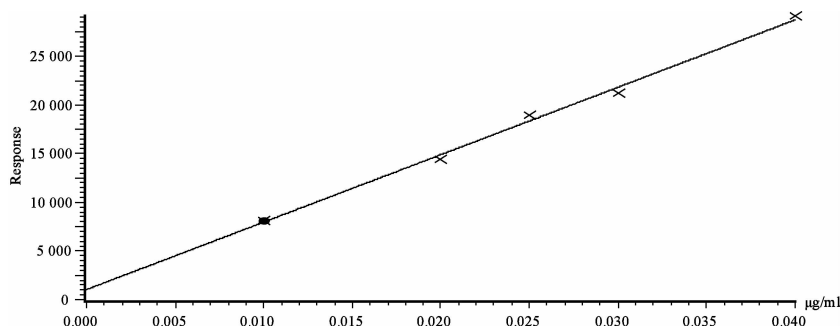


图3 涕灭威的基质标准曲线和甲醇标准曲线图

3 结论

本工作建立了生姜基质中涕灭威及其代谢产物涕灭威亚砷、涕灭威砷残留量的分析方法,方法灵敏度高,选择性好,满足残留检测的要求。

参考文献

- [1] 宋艳,朱鲁生,王军等.生态毒理学报,2006,1(1):40.
- [2] 戴树桂,承雪琨,刘广良等.中国环境科学,2002,22(3):193.
- [3] 谢慧,朱鲁生,王军等.农业环境科学学报,2005,24(1):191.

美国农场工人要求加强保护免受农药之害

一份由非盈利宣传团体农场工人正义(Farmworker Justice)发布的报告称美国环保署在保护农场工人免受危险农药危害方面做得不够。该报告是该团体和其他非政府组织共同努力向美国环保署及国会施压,要求加强联邦农业工人安全法规活动的一部分。倡议计划在农场工人与联邦法律制定者会面时将他们的信息传达给国会。

农场工人正义职业和环境卫生处长Virginia Ruiz表示,“农场工人经常被暴露于农药,然而他们所接收的安全培训和信息总体而言还不够,美国环保署应立即修改现有法规,提高保护,预防农药保护对工人及其家庭造成的损害。”

争议焦点是美国环保署的工人保护标准,旨在保护农场工人免受农药之害的重要主要联邦法规。工人保护标准要求工人接受基本农药安全培训,限制工作接近施药农田,强制要求使用保护装备,在紧急情况下提供医疗援助。美国环保署预计在今年年底开始修改法规。已经将近20年没有对法规进行修改,批评人士认为它们没有为农场工人提供充分保护。

报告认为2000年美国环保署曾承认即使工人保护标准得以完全遵守,工人的风险仍高于环保署的关注。美国环保署估测每年大约10 000~20 000名农场工人遭受因农药暴露引起的伤害或者疾病,由于许多受影响的农场工人可能并没有寻求医疗帮助,因此这一数字可能低估了中毒人数。

政府问责办公室一个独立于美国政府部门的监督机构也发现2000年报告中的标准,批评美国环保署没有对其法规的有效性进行评估。

报告认为美国环保署应当修改工人保护标准,要求增加安全培训次数,加强安全预防措施,减少农场工人与农药的接触,特别是神经毒性农药。它还要求更加严格的法规,确保工人能收到有关工作中使用的具体农药的相关信息,要求农药标签有西班牙语翻译。此外,报告建议美国环保署在学校和居民区建立缓冲区域,以保护农场工人家庭不受农药漂移影响,同时要求提高农药使用和中毒的报告。

(段丽芳 译自《Agrow》No.669)

高效液相色谱法同时测定对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠

魏 泱, 黄 希, 刘晶晶

(北京颖泰嘉和生物科技有限公司, 北京 100192)

Analysis of Sodium 4-methylbenzenesulfinate and Sodium 4-methylbenzenesulfonate Simultaneously by HPLC

Wei Yang, Huang Xi, Liu Jingjing (Nutrichem Company Limited, Beijing 100192, P. R. China)

Abstract: A quantitative method for simultaneous analysis of sodium 4-methylbenzenesulfinate and its oxide impurity sodium 4-methylbenzenesulfonate by HPLC using XDB-C₁₈ column and methanesulfonic acid as mobile phase additive was developed. The results showed that, for sodium 4-methylbenzenesulfinate and sodium 4-methylbenzenesulfonate, the linear correlation coefficients were both 0.9998, the coefficients of variation were 0.033% and 0.60%, and the average recoveries were 99.89% and 99.73%.

Key words: sodium 4-methylbenzenesulfinate; sodium 4-methylbenzenesulfonate; HPLC

摘 要: 采用XDB-C₁₈柱, 以甲磺酸为流动相添加剂, 建立了同时定量分析对甲苯亚磺酸钠工业品中的主成分及其氧化杂质对甲苯磺酸钠的方法。结果表明, 对于对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠, 线性相关系数均为0.999 8; 变异系数为0.033%和0.60%; 平均回收率为99.89%和99.73%。

关键词: 对甲苯亚磺酸钠; 对甲苯磺酸钠; 高效液相色谱法

中图分类号: S481⁺.1; O657.7⁺2 文献标志码: A 文章编号: 1002-5480 (2013)12-48-05

对甲基苯磺酰甲基异脞 (TosMIC) 是合成咯菌腈等带有五元杂环农药的重要中间体^[1,2]; TosMIC可以采用对甲苯亚磺酸钠作为原料, 通过缩合及脱水反应制得^[3]。在酸性溶液中, 过量的氯胺T能够将和芳基相连的亚磺酸基氧化成相应的磺酸基。蒋淑艳利用这一原理, 采用碘量法反滴定过量氯胺T, 建立了对甲苯亚磺酸钠的化学分析方法^[4]。吴建一等采用紫外光谱法, 在282nm下实现了对溶液中对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸

钠的区分, 并同时实现了对甲苯亚磺酸钠的定量分析^[5]。本文采用XDB-C₁₈柱, 以甲磺酸作为流动相添加剂, 建立了同时测定对甲苯亚磺酸钠及其氧化杂质对甲苯磺酸钠的高效液相色谱方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 Agilent 1200 液相色谱仪 (配四元梯度泵、自动进样器、DAD检测器和化学工作站)。

收稿日期: 2013-07-16

作者简介: 魏 泱, 男, 工程师, 主要从事农药分析工作。联系电话: 010-82819763; E-mail: yang.wei@nutrichem.cn。

乙腈：色谱纯；水：蒸馏水；对甲苯亚磺酸钠标准品：纯度98.5%（梯喜爱（上海）化工工业发展有限公司）；对甲苯磺酸钠标准品：纯度99.0%（百灵威科技有限公司）；甲磺酸：纯度99%（百灵威科技有限公司）；对甲苯亚磺酸钠工业品（95%，市购）。

1.2 液相色谱操作条件 色谱柱：XDB-C₁₈，4.6mm (i.d.) × 150mm，5μm；

流动相：

时间 (min)	V (乙腈)	V (水, 用甲磺酸调节pH至2.5)
0	5%	95%
10	100%	0%

流速：1.0mL/min；检测波长：220nm；柱温：25℃；进样量：2μL；运行时间：10min；后运行时间：5min；对甲苯磺酸钠保留时间：4.15min；对甲苯亚磺酸钠保留时间：4.87min。

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制 准确称取对甲苯亚磺酸钠标样约1 000mg（精确到0.1mg）至10mL容量瓶中，加入适量水溶解，将该容量瓶超声

1min，冷却至室温，用水定容至刻度，摇匀，作为母液备用。

准确称取对甲苯磺酸钠标样约125mg（精确到0.1mg）至50mL容量瓶中，加入适量水溶解。将该容量瓶超声1min，冷却至室温后，用水定容至刻度，摇匀，作为母液备用。

分别移取上述对甲苯亚磺酸钠标样母液5mL和对甲苯磺酸钠标样母液1mL至50mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，作为混合标样母液。

移取混合标样母液5mL至100mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，得到混合标样溶液。

1.3.2 样品溶液的配制 准确称取对甲苯亚磺酸钠工业品约50mg（精确到0.1mg）于100mL容量瓶中，加入适量水溶解，将该容量瓶超声1min，冷却至室温，用水定容。

1.3.3 测定 在上述色谱条件下，待仪器稳定后，按照标准溶液、样品溶液、样品溶液、标准溶液的顺序进样。对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠混合标样和对甲苯亚磺酸钠工业品所对应的色谱图(图1)。

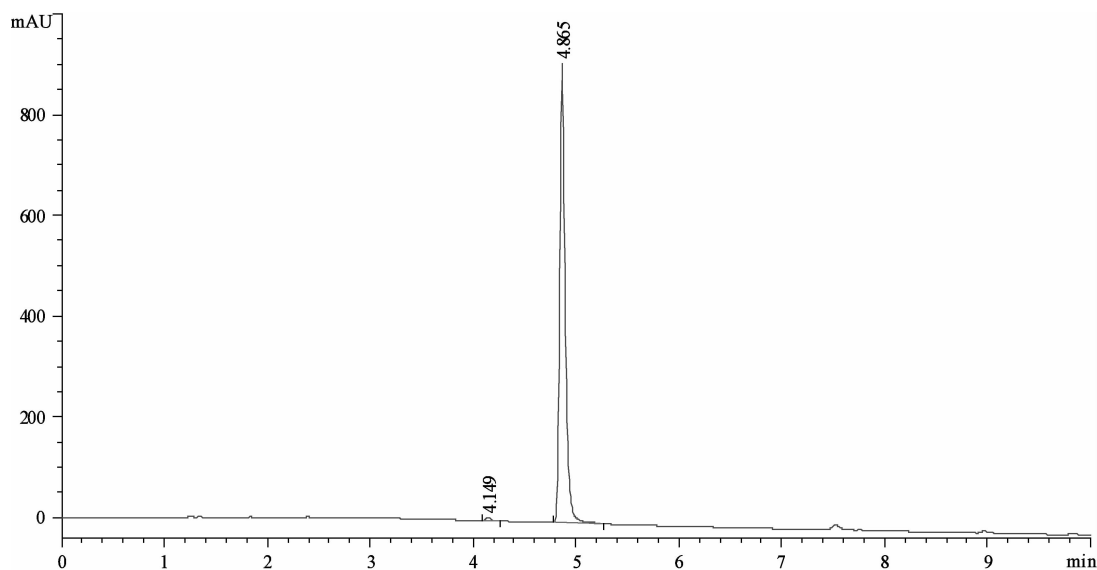


图1 对甲苯亚磺酸钠工业品的色谱图

1.3.4 计算 根据测得的样品溶液中以及标样溶液中待测物的峰面积，采用如下公式，计算得

到样品中待测物的含量：

$$W(\%) = \frac{A_2 \times C_1}{A_1 \times C_2} \times 100$$

式中:

A_1 —标样溶液中待测物的峰面积;

A_2 —样品溶液中待测物的峰面积;

C_1 —待测物标样溶液浓度, mg/mL;

C_2 —样品溶液浓度, mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 水相流动相pH的选择 对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠在水中完全电离, 通过在水相中添加适当的酸性离子抑制剂, 将其转化为对应的对甲苯亚磺酸和对甲苯磺酸, 从而以分子的形式在反相色谱柱实现保留。为了避免因采用100%的水作为流动相, 出现疏水键合相的塌陷现象, 我们采用了体积比为90:10的水与乙腈

的二元流动相来进行条件摸索。

我们首先以磷酸作为酸性离子抑制剂, 考察了不同水相pH值对分析结果的影响。当水相的pH值为4.0时, 对甲苯亚磺酸和对甲苯磺酸在色谱柱上保留很弱, 且在同一时间出峰, 无法实现分离; 随着pH逐步变小, 2个物质在色谱柱上的保留增加, 尤其是对于酸性相对较弱的对甲苯亚磺酸, 其保留明显增加, 从而使两者间的分离度显著增大。表1列出了2种物质的保留时间和分离度随水相pH值变化的情况。

当pH为2.5时, 2个物质完全分离, 保留时间也比较适中, 结合色谱柱适宜工作的pH范围, 我们采用2.5作为水相的pH值。

表1 两种物质的保留时间及分离度随水相pH值变化的情况

pH值	4.00	3.50	3.00	2.50	2.40	2.30	2.20	2.10	2.00
对甲苯磺酸保留时间	2.23	2.63	3.00	3.32	3.43	3.44	3.72	3.78	3.85
对甲苯亚磺酸保留时间	2.23	3.03	4.21	6.44	7.14	7.80	9.19	10.05	10.96
分离度	0	0.51	1.41	4.50	5.74	7.04	7.77	8.97	10.49

2.1.2 改善色谱峰的对称性 从色谱图上可以观察到, 在我们所选定的水相pH条件下, 对甲苯磺酸和对甲苯亚磺酸的色谱峰峰形拖尾, 其拖尾因子分别为2.8和3.0。以硫酸作为离子抑制

剂, 调节水相pH值至2.5, 发现2种物质色谱峰的拖尾情况有所改善。以甲磺酸为离子抑制剂, 调节水相pH值至2.5, 2种物质色谱峰的对称性进一步增强, 其拖尾因子减小至2.2和2.0, (图2)。

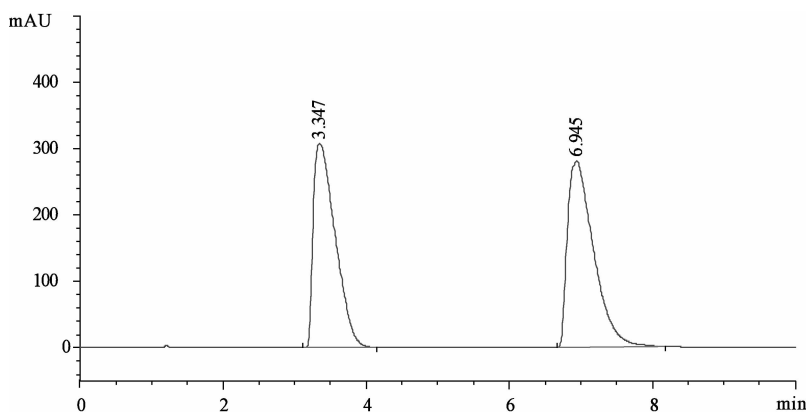


图2 以甲磺酸为pH调节剂梯度洗脱时混合标样的色谱图

采用梯度洗脱, 逐渐增加流动相洗脱强度, 使色谱峰在洗脱过程中以加速的方式流出色谱柱, 从而能有效地改善谱峰拖尾^[6]。最终, 我们

选定了如1.2节所描述的色谱条件, 两种物质的拖尾因子为1.7和1.1, (图3)。

2.1.3 检测波长的选择 对2种化合物的标样溶

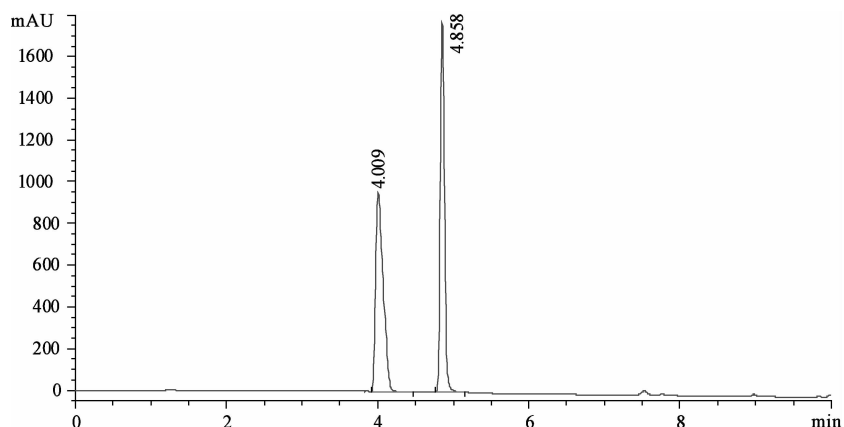


图3 以甲磺酸为pH调节剂梯度洗脱时混合标样的色谱图

液进行紫外扫描,发现对甲苯亚磺酸和对甲苯磺酸的最大吸收波长均在220nm左右,因此选定220nm作为检测波长。

2.2 分析方法的线性相关性 分别移取不同体积混合标样母液于6个容量瓶中,加入适量水溶解,超声1min后,冷却至室温,用水定容至刻度,摇匀。在上述的液相色谱条件下分别进行测定。以标样的溶液浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制线性相关曲线。在浓度为0.30~0.99mg/mL的范围内,得到对甲苯亚磺酸钠的线

性方程为 $y=6\ 605.2x+37.944$,相关系数为 $r=0.999\ 8$;在浓度为1.48~4.94mg/mL的范围内,得到对甲苯磺酸钠的线性方程为 $y=11.43x+0.168\ 6$,相关系数为 $r=0.999\ 8$ 。

2.3 方法精密度试验 从同一个产品中准确称取5个试样,采用上述色谱条件进行分析。测得对甲苯亚磺酸钠含量的标准偏差为0.032,变异系数为0.033%;对甲苯磺酸钠含量的标准偏差为0.002 2,变异系数为0.60% (表2和表3)。

表2 对甲苯亚磺酸钠的精密度实验结果

序号	质量分数 (%)	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
1	95.96	95.91	0.032	0.033
2	95.92			
3	95.91			
4	95.87			
5	95.91			

表3 对甲苯磺酸钠的精密度实验结果

序号	质量分数 (%)	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
1	0.366	0.364	0.002 2	0.60
2	0.366			
3	0.366			
4	0.362			
5	0.362			

2.4 方法准确度实验 在已知质量分数的对甲苯亚磺酸钠样品中,添加一定量的对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠标样,采用上述色谱条件

进行分析,测得对甲苯亚磺酸钠的回收率在99.70%~100.19%之间,对甲苯磺酸钠的回收率99.33%~100.10%之间 (表4和表5)。

表4 对甲苯亚磺酸钠的准确度实验结果

序号	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	52.10	52.13	100.06	
2	55.19	55.07	99.78	
3	57.92	58.03	100.19	99.89
4	59.32	59.15	99.71	
5	66.64	66.44	99.70	

表5 对甲苯磺酸钠的准确度实验结果

序号	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	0.1982	0.1984	100.10	
2	0.2292	0.2290	99.91	
3	0.2373	0.2368	99.79	99.73
4	0.2454	0.2442	99.51	
5	0.2831	0.2812	99.33	

3 结论

本文采用XDB-C₁₈柱,以甲磺酸作为流动相添加剂,建立了同时测定对甲苯亚磺酸钠及其氧化杂质对甲苯磺酸钠的高效液相色谱方法。所建立的方法的精密度和准确度较高,线性关系良好,是一种可行的用于检测对甲苯亚磺酸钠工业品中主成分及杂质对甲苯磺酸钠含量的方法。

参考文献

- [1] 王德心. 对甲苯磺酰基甲基异氰在有机合成中的应用[J]. 化学试剂, 1986, 8(4): 222-232.
- [2] 李超, 廖道华, 曾仲武, 王美娟, 吴忠信, 杨芳, 师文娟. 氟咯菌腈的合成[J]. 现代农药, 2009, 8(3): 19-21, 24.
- [3] 丁成荣, 张朝阳, 王现刚, 肖骏, 严允兵, 张国富. 对甲苯磺酰甲基异腈的合成[J]. 农药, 2012, 51(12): 869-871.
- [4] 蒋淑艳. 合成对甲苯磺酰基甲基异腈生产中成品及其中间体分析[J]. 陕西化工, 1997, 1: 33-36.
- [5] 吴建一, 缪程平, 邹玲, 宗乾收, 陶至芳. 测定对甲苯磺酰氯还原工艺中对甲苯亚磺酸钠含量的方法[P]. CN101650304. 2010-02-17.
- [6] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[M]. 化学工业出版社, 2005.

欧洲食品安全局颁布的关于农用化学品/蜜蜂的 导则引发更激烈的讨论

欧洲作物保护学会 (ECPA) 表示, 最新颁布的用于欧盟国家评价农药对蜜蜂影响的导则, “设置了不现实的期望和强制措施, 将不利于成员国和申请者的执行”。这项导则由欧洲食品安全局 (EFSA) 于今年7月份发布, 包括新增的暴露途径评估、亚致死和长期影响评价, 并设定了更宽泛的蜜蜂种群 (《Agrow》 No.668, p.7)。EFSA计划在9月份召开一次研讨会, 对新导则引起的问题展开一次“开放式的对话”。

欧盟委员会曾要求EFSA制定更严格的评估要求, 以应对蜜蜂种群数量减少的问题。然而

ECPA认为, 此项措施忽略了相关现象和大量的现行的蜜蜂保护措施的证据, 是“不相称”且“过度保护”的。ECPA指出, 新导则要求超过96%的活性成分都要进行没有必要的、耗时的且昂贵的高级别测试, 却没有优化欧洲保护蜜蜂和发展可持续增产农业的措施。

9月9日在意大利帕尔马机关总部召开的研讨会中, EFSA会对导则中的科学的处理方式和评价方法给出解释。

(张楠 译自《Agrow》 No.669)

硝虫硫磷液相色谱分析方法研究

陈茹娟¹, 吕 宁², 万继秋¹

(1.四川利丰化工有限责任公司, 四川 成都 610041;

2.农业部农药检定所, 北京 100125)

Analytical Method for Determination of Xiaochongliuling by HPLC

Chen Rujuan, Wan Jiqiu (Sichuan lifeng ChemiIndustry Co., Ltd, Chengdu 610041; ICAMA, Beijing 100125)

Lv Ning (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: A method for analysis of quinaphos by Agilent-C₁₈HPLC with methanol acetonitrile and water as mobile phase at a flow rate 1.0mL/min, in the absorption wavelength of 230, that linear correlation coefficient was 0.998 6, relative standard deviation of 0.16%, the coefficient of variation was 0.18%, the average recovery was 100.02%. The results showed the method separation effect is good, operation simply rapidly, high sensitivity, good reproducibility features etc.

Key words: xiaochongliuling; HPLC; analytical pestizid

摘 要: 本文采用液相色谱分析方法, 使用Agilent 5nmC₁₈色谱柱, 以甲醇和水为流动相, 流速为1.0mL/min, 在波长230nm下, 对创制农药硝虫硫磷进行定量分析, 结果表明: 该分析方法的线性相关系数为R²=0.998 6; 平均回收率100.02%; 相对标准偏差为0.16%; 变异系数为0.18%。

关键词: 硝虫硫磷; 液相色谱分析; 杀虫剂

中图分类号: S482.3; O657.7² **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2013)12-53-03

硝虫硫磷是四川省化学工业研究设计院(四川利丰化工有限责任公司下属企业)创制的新型杀虫剂, 主要用于灭杀柑橘树的介壳虫。目前该产品没有国家标准和行业标准。硝虫硫磷液相色谱法目前尚未公开报道, 本文采用液相色谱法对硝虫硫磷原药进行分析, 该方法操作简便、快速、准确, 分离效果好, 准确度和精密度均能达到定量分析的要求, 可以作为企业生产过程质量控制和质检机构分析检测的参考方法。

收稿日期: 2013-08-17

作者简介: 陈茹娟, 女, 教授级高工, 主要负责四川省化学工业研究设计院的标准制定和修订。联系电话13688344887; E-mail: 1056955355@qq.com, chenrujuan1234@163.com。

1 试验部分

方法提要: 试样用色谱纯甲醇溶解, 使用Agilent-pakC₁₈ 250mm×4.6mm, 5μm不锈钢柱, 对试样中的硝虫硫磷进行液相色谱分离和测定。

1.1 试剂和溶液 硝虫硫磷标样: 已知质量分数≥99.5%。甲醇: 色谱纯。水: 二次蒸馏水。

1.2 仪器 高效液相色谱仪: 具有可变波长紫外检测器; 色谱柱: 4.6mm×250cm不锈钢柱, 内装Agilent-pakC₁₈5μm填充物; 微量注射器: 100μL; 色谱数据工作站: N2000; 超声波脱气机:

AS3120; 真空泵: AP-01; 溶剂过滤器: 1000mL; 微孔偏氟膜滤膜: 尺寸—Φ50mm, 孔径—0.45μm, 20μL进样器。

1.3 液相色谱操作条件 柱温: 25℃, 流动相: 甲醇+水 (含0.05% H₃PO₄), 85+15 (V/V), 流速: 1mL/min, 波长: 230nm, 保留时间: 硝虫硫磷约6.2min。

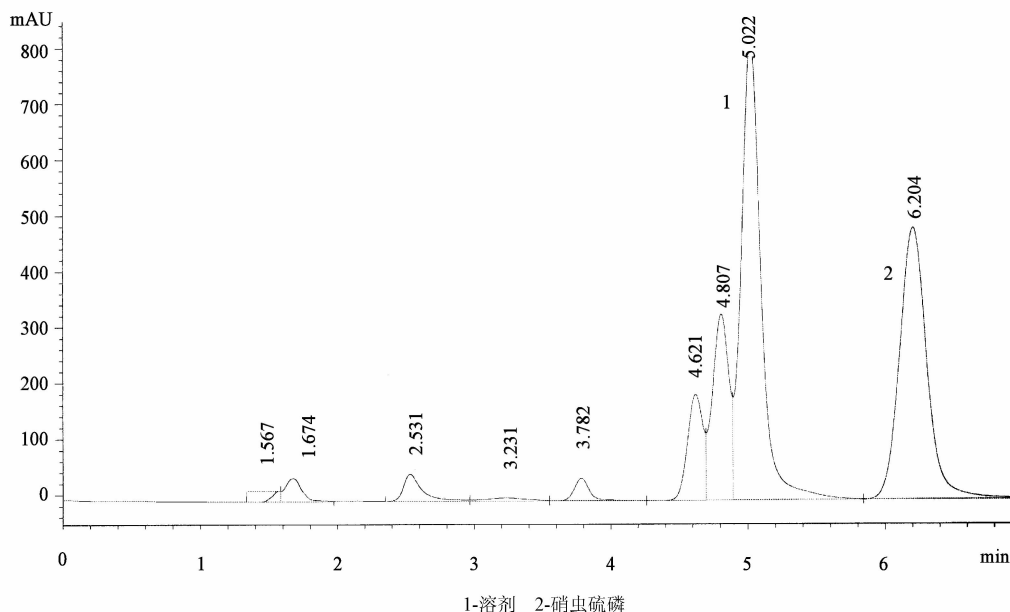


图1 硝虫硫磷原药液相色谱图

1.4 测定步骤 标样溶液的配制: 称取0.1g硝虫硫磷标样 (精确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 用色谱纯甲醇定容。再取10mL稀释于100mL容量瓶中。

试样溶液的配制: 称取约含0.1g硝虫硫磷的试样 (精确至0.000 2g), 置于100mL容量瓶中, 色谱纯甲醇定容。再取10mL置于100mL的容量瓶中定容。

测定: 在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 吸取标样溶液20μL, 全部注入高效液相色谱进样器, 待相邻2针的相对响应值变化<1.0%后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.5 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标准溶液中硝虫硫磷峰面积分别进行平均。试样中硝虫硫磷的质量分数X₂ (%), 按下式计算:

计算公式:

$$X_2 = \frac{m_s \cdot A_i \cdot P}{m_i \cdot A_s} \times 100$$

式中:

m_s —硝虫硫磷标品的称样量;

m_i —硝虫硫磷样品的称样量;

A_i —硝虫硫磷样品的峰面积;

A_s —硝虫硫磷标品的峰面积;

P —硝虫硫磷标品的含量, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择 先使用紫外扫描仪进行紫外扫描, 找到最大吸收波长为230nm。

2.2 溶剂的选择 根据硝虫硫磷在不同溶剂中的溶解度, 选择了3种不同溶剂进行比较: 甲醇、乙醇、乙腈。从峰面积理论踏板数, 峰的分度度以及拖尾因子等综合因素考虑, 最终确定为用甲醇。

2.3 色谱柱的选择 常用Agilent Hypersil ODS (C₁₈) 反相柱。依据硝虫硫磷的性质, 用甲醇作为溶剂溶解样品, 并选择甲醇和水作为流动相, 为了得到更好的分离效果和峰形, 在1 000mL水中加入0.5mL磷酸。将流动相按不同比例在色谱

柱上进行试验,最终确定流动相为(甲醇:磷酸溶液)=85:15,在流速1mL/min时有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,并且分析时间较短,提高了工作效率。

2.4 线性关系的讨论 称取0.04、0.08、0.12、0.16、0.2g硝虫硫磷标准品按本法1.4.1进行处理后测定,以称样量为横坐标,峰面积为纵绘制

标准曲线。其回归方程为: $Y=1\ 737.3X+86.7$, 相关系数为: $R^2=0.998\ 6$ 。

2.5 分析方法的准确度试验回收率 从已知质量分数的硝虫硫磷原药中称取5个试样,分别加入一定的硝虫硫磷标样(99.9%),在上述色谱操作条件下进行分析,测得硝虫硫磷的平均回收率为100.02%(表1)。

表1 回收率测定数据表

编号	标品量 (mL)	标品理论值 (mg)	实测量 (mg)	回收量 (mg)	回收率%
1	1.00	0.017 5	0.017 4	0.017 4	99.43
2	2.00	0.035 0	0.035 0	0.035 0	100.00
3	5.00	0.087 5	0.087 7	0.087 7	100.23
4	10.00	0.175 1	0.173 7	0.173 7	99.20
5	20.00	0.350 3	0.354 6	0.354 6	101.22

2.6 分析方法的精密度试验 从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分

析,测定硝虫硫磷的标准偏差为0.16,变异系数为0.18%(表2)

表2 精密度测定数据表

样品编号	质量分数 (%)		平均质量分数 (%)	变异系数 (%)
1	90.68	90.48	90.58	0.116
2	90.59	90.87	90.73	0.257
3	90.58	90.71	90.64	0.179
4	90.42	90.64	90.53	0.185
5	90.64	90.70	90.67	0.130
			相对偏差	0.16

3 结论

试验结果表明,用本方法测定硝虫硫磷的含量是准确可行的。说明用本方法测定硝虫硫磷的质量分数,具有分离效果好,准确度高和精密度高等优点,并且重现性好,操作简便快捷,适用于硝虫硫磷原药的生产过程控制、产品

出厂检验等,是一个简单快捷高效的检测方法。

参考文献

- [1] 张庆合. 高效液相色谱实用手册[J]. 化工出版社,2008年第1版.
- [2] L.R.Snyder,J.J.Kirkland和J.L.Glajch. 实用高效液相色谱法的建立[J]. 1998年第2版王杰等翻译,北京科技出版社.



3种白蚁防治药剂对散白蚁的控制效果观察

王思忠, 谭速进, 李 宁, 王志明, 杨文锋, 陈 文
(成都市白蚁防治研究所, 四川 成都 610016)

Control Efficacy of 3 Pesticides Against *Reticulitermes*

Wang Sizhong, Tan Sujin, Li Ning, Wang Zhiming, Yang Wenfeng, Chen Wen (Chengdu Institute of termite control, Chengdu 610016, China)

Abstract: Three insecticides, including imidacloprid 10%SC, bifenthrin 5%SC, fipronil 0.5% DP were used to control *Reticulitermes* sp which damaged to building construction, and the control effects were investigated. The results showed that all of these pesticides had a good control effects. The termite control rate were 85.30%、84.01%、80.33% respectively. and the control effect of Imidacloprid 10% SC and bifenthrin 5% SC was significantly higher than that of fipronil 0.5% DP. In addition, another termite damages after three chemical treatment were analyzed.

Key words: *Reticulitermes*; imidacloprid; bifenthrin; fipronil; control

摘 要: 2010年-2012年应用吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂和氟虫腈0.5%粉剂等3种白蚁防治药剂对危害房屋建筑的散白蚁进行了针对性处理, 对其防治效果进行了观察和统计研究。结果表明: 吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂、氟虫腈0.5%粉剂对房屋建筑散白蚁危害的控制率分别为: 85.30%、84.01%、80.33%, 具有较好的防治效果, 且吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂防效均显著高于氟虫腈0.5%粉剂。此外, 对3种白蚁防治药剂处理后再次发生蚁害的情况进行了分析。

关键词: 散白蚁; 吡虫啉; 联苯菊酯; 氟虫腈; 防治

中图分类号: S482.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-5480 (2013)12-56-03

氯丹和灭蚁灵在我国全面禁止生产使用后^[1,2], 白蚁防治工作者必须尽快寻求对环境友好的白蚁防治药剂。吡虫啉、联苯菊酯、氟虫腈均属高效、低毒、安全的药剂, 兼具胃毒和触杀作用^[3], 是我国目前较为常见的白蚁防治药剂。国内有关吡虫啉、联苯菊酯、氟虫腈这3种药剂在

室内生物测定和野外

模拟环境下对台湾乳白蚁 (*Coptotermes formosanus* Shiraki)、黑翅土白蚁 (*Odontotermes formosanus* Shiraki)、尖唇散白蚁 (*Reticulitermes aculabialis* Tsai et Hwang)、黑胸散白蚁 (*Reticulitermes chinensis* Snyder) 等的防治效果均作了

收稿日期: 2013-08-23

作者简介: 王思忠,男,工程师,硕士,主要从事城市害虫防治研究。联系电话:13730638027;E-mail:599163122@qq.com。

试验研究^[4-7],但是关于这3种白蚁防治药剂对房屋建筑散白蚁的控制效果报道较少。成都市房屋建筑以散白蚁危害为主,其中主要种类为黑胸散白蚁,为掌握3种白蚁防治药剂对本市房屋建筑散白蚁危害的控制效果,作者通过对2010-2012年3种白蚁防治药剂控制蚁害的效果以及处理后再次发生蚁害的情况进行统计分析,以期有效控制房屋建筑散白蚁危害提供实际指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料 高压喷壶、喷粉球、电钻、改刀、电筒。吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂、氟虫腈0.5%粉剂,3种药剂均为南通功成精细化工有限公司生产。

1.2 试验方法 选择散白蚁危害的房屋建筑,以户为试验单位。试验方法按农业部有关白蚁防治药剂药效试验方法进行。吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂分别按1:100倍、1:80倍兑水稀释后对有白蚁危害的部位,木构件与墙面、地面接触处进行滞留喷洒处理;氟虫腈0.5%粉剂则采用喷粉球均匀喷洒到活体白蚁身上。施药后1个月检查现场若仍有白蚁活动可继续喷施药剂,离第一次施药12个月后,检查防治效果。另外,对3种药剂处理后再次出现白蚁危害的部位是否为之前经过药剂处理的部位进行统计分析。

1.3 数据处理 防效计算公式如下: $P_i = (1 - C_b / C_a) \times 100$

P_i : 房屋白蚁防治效果; C_b : 防治后白蚁危害的户数; C_a : 防治前白蚁危害的户数。

3种白蚁防治药剂防效差异采用SPSS16.0统计软件利用卡方检验进行分析。

2 结果与分析

2.1 防效比较 吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂、氟虫腈0.5%粉剂处理房屋建筑散白蚁危害的防治效果分别为85.30%、84.01%、80.33%。3种白蚁防治药剂防治效果均达80%以上,对房屋建筑散白蚁危害都有较好的防治效果。经卡方检验,吡虫啉10%悬浮剂与联苯菊酯

5%悬浮剂防效差异不显著,但均显著高于氟虫腈0.5%粉剂。3种白蚁防治药剂对房屋建筑散白蚁的防治情况(表1)。

表1 3种白蚁防治药剂对房屋建筑散白蚁的防治情况

药剂处理	防治前白蚁危害户数(户)	防治后白蚁危害户数(户)	防效(%)
吡虫啉	558	80	85.66Aa
联苯菊酯	1 082	173	84.01Aa
氟虫腈	61	12	80.33Ab

注:表中户数均为2010年-2012年3年试验户数之和,表中大写字母相同表示在0.01水平差异不显著,表中小写字母不同表示在0.05水平差异显著。

2.2 药剂处理后蚁害再次发生情况 3种白蚁防治药剂处理后均有一定户数再次发生蚁害,而再次发生部位主要有2种情况:一是墙体、瓷砖缝、插线盒、下水管道等之前无蚁害的部位;二是门套、窗套、木墙裙等药剂处理过的部位。经统计,采用吡虫啉10%悬浮剂、联苯菊酯5%悬浮剂、氟虫腈0.5%粉剂处理过的部位再次出现蚁害的户数分别为8户、14户、1户,占该药剂防治后危害户数的比例分别为11.25%、8.09%、8.33%,由此表明,经过药剂处理的部位大都未再次发生蚁害,而主要是从之前无蚁害的部位出现。

3 讨论

3种白蚁防治药剂对房屋建筑散白蚁均具有明显防效,而氟虫腈0.5%粉剂的防效显著低于吡虫啉10%悬浮剂和联苯菊酯5%悬浮剂,这可能与散白蚁群体分散、危害隐蔽、喜栖于潮湿之地,采用粉剂影响灭治散白蚁的效果有很大原因^[8],但与黄中山等^[9]报道的氟虫腈0.5%粉剂防效好于吡虫啉80%水分散粒剂和联苯菊酯5%水浮剂的结果有所差异,这可能与药物剂型和防治技术等有关。此外,3种白蚁防治药剂处理后仍有部分房屋建筑再次出现蚁害,说明在房屋建筑散白蚁防治过程中,应对白蚁危害进行全面细致地检查和分析,不断提高防治技能,尽量避免人为因素造成蚁害遗留。因此,不同药

物剂型、不同防治技术对药剂防治效果的影响以及防治持效性等有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家经济贸易委员会令第六号. 1999年2月1日起施行. 淘汰落后生产能力、工艺和产品的目录(第一批).
- [2] 中华人民共和国环保部公告第23号. 2009年5月17日起施行. 关于禁止生产、流通、使用和进出口滴滴涕、氯丹、灭蚁灵及六氯苯的公告.
- [3] 王险峰. 进口农药应用手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [4] 黄求应, 薛东, 童严严, 等. 氟虫腈、吡虫啉作为黑翅土

白蚁诱杀药剂的效果[J]. 昆虫知识, 2005, 42(6): 656-659.

- [5] 林雁, 黄晓光. 灭蚁灵、氟虫腈及吡虫啉粉剂对散白蚁的药效研究[J]. 中国媒介生物学及控制杂志, 2006, 17(5): 382-384.
- [6] 邹文娟, 尹红. 联苯菊酯3种剂型对台湾乳白蚁的药效研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2009, 15(3): 197-199.
- [7] 毛伟光, 叶天降, 刘光胜, 等. 氟虫腈对黑胸散白蚁的药效观察[J]. 中华卫生杀虫药械, 2009, 15(6): 449-452.
- [8] 李桂祥. 中国白蚁及其防治[M]. 北京: 科学出版社, 2002年: 227.
- [9] 黄中山, 王众, 何基伍, 等. 蚌埠市白蚁危害剂防治技术研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2013, 19(2): 155-157, 161.

欧盟食品安全管理局制定农药累积风险评估方法

欧盟食品安全管理局(EFSA)制定了新的农药分组方法, 为累积风险评估的实施铺平道路。此类评估考察多种农药残留暴露所造成的风险。新方法分组标准广泛, 以在某一具体器官或者系统中显示相似毒理性作为化学品分组基础。首先, 欧盟食品安全管理局将其用于界定对甲状腺或者中枢神经系统有害的农药分组。

该方法包括四个阶段: 确定具体清楚的毒理影响, 例如甲状腺系统的不平衡性; 描述不良影响的具体特性; 收集相关指标数据, 如表明具体毒理影响的荷尔蒙水平变化; 对显示相似毒理影响的农药进行分组。除确定影响甲状腺和神经系统的农药外, 欧盟食品安全管理局还为确定农药分组对生殖系统、肝、眼睛和肾上腺的影响而开展准备工作。

首期项目对在2009年5月31日前批准的所有农药进行评估, 二期项目则审查2009年5月31日和2012年1月1日之间批准的农药。共确定了68种对神经系统有具体影响的活性成分。在筛选的287种活性成分中, 有103种被认为影响甲状腺或者甲状腺荷尔蒙系统。根据类型和影响的严重程度, 这些农药组被细分为亚组。

欧盟食品安全管理局指出, 某些组中的大量活性成分很难显示累积风险。由于暴露水平较低或者与影响效力较弱, 大部分活性

成分不可能有具体的显著影响。欧盟食品安全管理局还指出了许多不确定性和局限性。基于毒理影响而非作用模式的活性成分分组将导致预测可能的综合影响预测时存在更多不确定性, 而且对于某些活性成分作用模式尚还没有相关信息。

尽管如此, 欧盟食品安全管理局表示确定列入这些分组的农药将是重大进步, 它将在其农药工作中启动累积风险评估的逐步实施。欧盟食品安全管理将于2014年召开一次利益相关者信息会议。

欧盟农药残留(396/2005号法规)和农药登记(117/2009号法规)新法规要求对农药残留累积影响予以考虑。2009年欧盟食品安全局对11种三唑杀菌剂的研究结果认为需要对一些问题做更多研究(《Agrow》第576期, 第10页), 而次年一份报告认为需要制定新的统计模型(《Agrow》第586期, 第11页)。美国已开展累积风险评估多年。

欧盟食品安全管理局启动了农药分组确认公共咨询, 要求在9月30日前提出意见。该文件详见欧盟食品安全委员会网: <http://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/130717.htm>.

(段丽芳 译自《Agrow》No.669)

啞霉胺对菊花灰霉病的田间防治效果研究

徐伟松^{1,2}, 戚晓娴¹, 周振标^{1,2}, 黄怡林²

(1.广东省有害生物预警防控中心, 广东 广州 510500;

2.广东省农药检定所, 广东 广州 510500)

Studies on Control Effect of Pyrimethanil 80% WG Against Ornamental Chrysanthemum (*Botrytis cinerea* Pers.)

Xu Weisong, Qi Xiaoxian, Zhou Zhenbiao (Guangdong pest warning prevention and control center, Guangzhou 510500)

Xu Weisong, Qi Xiaoxian, Zhou Zhenbiao, Huang Yiling (Guangdong Institute for Control of Agrochemicals, Guangzhou 510500)

Abstract: The results of field trials showed that Pyrimethanil 80% WG was good and a more ideal fungicide against ornamental chrysanthemum *Botrytis cinerea* Pers in guangzhou, at dose rate of 400~600mg/kg, the last control effect was above 89%.

Key words: pyrimethanil; ornamental chrysanthemum; *Botrytis cinerea* Pers; control effect

摘要: 田间药效试验结果表明, 试验药剂啞霉胺80%水分散粒剂对观赏菊花灰霉病具有较好防效, 用药浓度400~600mg/kg (制剂稀释1 333~2 000倍), 连续用药3次, 末次防效达89%以上, 是防治观赏菊花灰霉病较为理想的药剂, 对作物作物和非靶标生物安全。

关键词: 啞霉胺; 观赏菊花灰霉病; 防治效果; 药效试验

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-5480 (2013)12-59-03

观赏菊花灰霉病病原为灰葡萄孢 (*Botrytis cinerea* Pers), 属半知菌亚门真菌, 其分生孢子借气流和雨水溅射传播进行初侵染和再侵染, 无明显越冬或越夏期^[1]。该病适宜温度范围大, 在菊花生长期容易发生, 在低温高湿条件下更易流行, 严重时可引起大量落叶, 影响植株开花, 降低观赏价值。主要为害菊花叶、茎、花等部位; 叶受害时在叶片边缘出现褐色病斑, 表面略呈轮纹状波皱, 叶柄和花柄先软化后外皮腐

烂, 花受害时影响种子成熟^[2]。近年来在广东珠三角地区发生为害普遍。

啞霉胺又称甲基嘧啶胺、二甲嘧啶胺, 属于苯氨基嘧啶类杀菌剂, 是具有良好生物活性的杂环化合物, 通过病原体抑制蛋白质的分泌, 降低某些水解酶的含量, 然后渗透到寄主组织中使之坏死, 尚未发现与常规杀菌剂产生交互抗性。同时具有保护和治疗作用, 兼有一定的内吸和熏蒸作用, 主要用于防治各种蔬菜和果

收稿日期: 2013-07-12

作者简介: 徐伟松,男,农学博士,高级农艺师,主要从事农药生测、检测、信息、管理和植保、农业技术推广工作。联系电话:15915816356,020-37288041;E-mail:26253327@qq.com。

树灰霉病以及苹果黑星病、斑点落叶病、桃灰星病、柑橘绿霉病等病害^[3-5], 应用前景好。

当前菊花灰霉病登记用农药不多, 仅有咯菌腈50%可湿性粉剂进行了农药登记, 实际生产中存在着超范围使用其它常规杀菌剂现象。本文对四川国光农化股份有限公司研制的嘧霉胺80%水分散粒剂这一农药新制剂产品进行了田间药效研究, 以了解其对观赏菊花灰霉病的防治效果和田间安全性, 探讨其经济有效的使用剂量和使用技术, 为该产品申报农药登记和推广应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试药剂 试验药剂: 嘧霉胺80%水分散粒剂, 四川国光农化股份有限公司产品; 对照药剂: 咯菌腈50%可湿性粉剂, 瑞士先正达作物保护有限公司产品(市购)。

1.2 试验地情况 试验在广东省广州市市郊进行, 试验地常年种植花卉, 前作为芍药, 灰霉病常年均有发生。试验田起高畦, 畦面(包沟)宽约1.4m, 供试菊花(品种: 玉荷花)植6行, 株距10cm, 行距15cm, 亩植约8 000株。试验第1次施药时, 菊花处于14~16叶期, 株高约35cm。

1.3 施药设计 试验设置5个处理, 依次为试验药剂嘧霉胺80%水分散粒剂有效成分400、600、800mg/kg、对照药剂咯菌腈50%可湿性粉剂有效成分83.3mg/kg处理和空白对照(喷等量

清水)。每个处理设4次重复, 每小区面积为15m²左右, 各小区按随机区组排列。

1.4 施药方法 在供试菊花灰霉病发病初期第1次施药, 以后每隔7d施药1次, 全期共施3次, 3次施药药液用量均为900L/hm², 用利农牌HD-400型手摇压缩式喷雾器均匀喷雾, 以均匀喷湿菊花叶片正反面为度。试验期间在供试田块未施用其它杀菌剂。

1.5 调查时间和方法 每次施药前和第3次施药后7d各调查1次, 全期共调查4次, 每小区平行跳跃式5点取样, 每点调查2株菊花, 每株自下而上调查10片叶(黄叶、萎焉叶不计), 以每片叶上的病斑面积占整个叶面积的百分率来分级。记录调查的总叶数和各级病叶数。分级标准(以叶片为单位): 0级: 无病斑; 1级: 病斑面积占整个叶面积的5%以下; 3级: 病斑面积占整个叶面积的6%~10%; 5级: 病斑面积占整个叶面积的11%~20%; 7级: 病斑面积占整个叶面积的21%~50%; 9级: 病斑面积占整个叶面积的51%以上。

1.6 药效计算方法

$$\text{病情指数}(\%) = \frac{\sum (\text{各级病叶数} \times \text{相对级数值})}{\text{调查总叶数} \times 9} \times 100$$

$$\text{防效}(\%) = \frac{\text{空白对照区病情指数} - \text{施药处理区病情指数}}{\text{空白对照区病情指数}} \times 100$$

2 结果与分析

表1 嘧霉胺80%水分散粒剂对观赏菊花灰霉病的防治效果

药剂	有效成分用量 (mg/kg)	施药前病 指 (%)	第2次施药前调查		第3次施药前调查		第3次施药后调查	
			病指 (%)	防效 (%)	病指 (%)	防效 (%)	病指 (%)	防效 (%)
嘧霉胺80%	400	1.61	1.22	74.86Aa	1.36	88.11Aa	1.72	89.27Aa
水分散粒剂	600	1.56	1.19	75.63Aa	0.97	92.22Aa	0.97	93.74Aa
	800	1.78	0.94	83.62Aa	0.72	95.43Aa	0.58	96.90Aa
咯菌腈50% 可湿性粉剂	83.3	1.50	0.94	74.85Aa	1.39	86.81Aa	0.72	94.82Aa
空白对照	喷清水	1.06	3.39	-	9.39	-	11.28	-

注: 表中数据为4个重复的平均值, 数据后大写字母不同表示经邓肯氏新复极差法(DMRT)统计分析在0.01水平差异显著, 小写字母不同表示在0.05水平差异显著(表2同)。

田间药效试验结果(表1), 第1次药后3次调查, 供试药剂处理防效即达74.86%~83.62%之

间, 说明速效性较好; 第2次、第3次药后调查, 防效持续上升, 供试药剂处理防效即达86.81%~

96.90%之间, 药剂持效性优异。各药剂处理间相互比较, 药后3次调查的防效均在0.05水平上差异不显著。

3 讨论与结论

田间试验结果表明, 试验药剂啞霉胺80%水分散粒剂表现出对观赏菊花灰霉病有较好的防效, 防效随用药剂量的增加而提高, 在3次药后达到最高, 试验剂量下防效与对照药剂常规用药剂量处理的防效相当。同时, 试验期间均未发现试验药剂对供试菊花产生药害现象, 在试验剂量下对菊花安全。未发现供试药剂对非靶标生物和有益生物有不良影响。

综上, 试验药剂啞霉胺80%水分散粒剂对观赏菊花灰霉病有较好的防效, 对菊花有较好的保护作用, 是防治观赏菊花灰霉病较为理想的药剂。使用技术上, 建议在观赏菊花灰霉病发病初期或发病前进行第1次施药, 以后每隔7~

10d施药1次, 一般连续施用2~3次, 具体施药次数视作物生育期、病害的发生程度和天气情况而定, 用药浓度以400~600mg/kg (制剂稀释1 333~2 000倍) 为宜。

参考文献

- [1] 郭桢, 陈勇辉, 姜子德. 广州地区观赏植物真菌病害鉴定初报[J]. 广东农业科学, 2006(4):45-47.
- [2] 吴红芝, 和风美, 张敬丽, 等. 非洲菊灰霉病抗性鉴定技术的研究[J]. 云南农业大学学报, 2011, 26(3):334-339.
- [3] 徐志英, 时春喜, 关崇梅. 40%啞霉胺SC防治番茄灰霉病田间药效试验[J]. 农药, 2005, 44(1):40-41.
- [4] 孙晓红, 王慧芳, 刘源发, 等. 新杀菌剂啞霉胺盐的合成[J]. 有机化学, 2004, 24(5):506-511.
- [5] 姜丽英, 陈国庆, 施品忠, 等. 啞霉胺对采后柑橘绿霉病的防治效果[J]. 农药学报, 2010, 12(2):149-154.

美国非政府组织抗议EPA提高草甘膦限量

美国环保团体敦促EPA, 撤销一项新法规, 该法规提高了各种食品中除草剂草甘膦的限量。该团体说, EPA忽视了与提高草甘膦残留限量有关的人类和环境健康问题的证据。非政府组织在7月1日写信给该机构时说, EPA新规将增加这种化学物质的膳食暴露风险, 在用于粮食生产和控制杂草的已有可行的商业化替代品时, 这种风险是不可接受的”

EPA对于提高草甘膦在胡萝卜、番薯和一些其他蔬菜及块茎植物上最大残留限量的决策尚存在争议。EPA在5月1日发布了提高草甘膦限量最终规定, 一些比之前的限量值高出两倍以上。EPA作出这项决策是基于孟山都公司及一些其他相关农药企业的申请, 他们认为评估结果并没有低估草甘膦的暴露和风险。

超越农药组织 (Beyond Pesticide)、生物多样性、食品和水关注中心 (Center for Biological Diversity, Food and Water Watch) 和其他19个非政府组织公布的信件宣称, 虽然 EPA 表明草甘膦暴露和使用的增加不会对人类和环境健康造成不合理风险, 但最近的科学、独立并经过同行评议的资料却阐释了另一种截然不同的观点。。这些组织称EPA关于草甘膦对生态影响的数据库并不完善, 并且缺乏其对人类亚慢性神经毒性和免疫毒性的充足资料。他们认为, EPA没有考虑草甘膦的限量决定还会导致草甘膦进入一种“许可使用模式”, 这个失误违背联邦农药法律。

(白小宁 译自《Agrow》No.668)

微生物杀菌剂噬菌核霉防治 油菜菌核病试验研究

孙光忠, 彭超美, 刘元明, 许凌风
(湖北省农药检定管理所, 湖北 武汉 430070)

Research on Sclerotinia Rot Of Cole Microbial Fungicide Coniothyrium Minitans Control

Sun Guangzhong, Peng Chaomei, Liu Yuanming, Xu Lingfeng (Institute for the Control of Agrochemicals, Hubei Province, Wuhan, 430070)

Abstract: The results show that Microbial Fungicide Coniothyrium minitans WP (200 million spores per gram) is effective to control Sclerotinia sclerotiorum. Just 2~4 weeks before rapeseed plant transplanting, spraying it into the rape field surface and using mechanical methods (rotary tillage) turn it into the soil of 5~10cm, sclerotinia rot of cole can be effectively controlled, efficacy (2 250g per hm²) is 82.70%. It can be mixed with other fungicides, such as 40% dimetachlone WP, significantly reduce the usage amount of chemical pesticide, meanwhile guarantee the control effect. At the same time, it solve the problem, which is inconvenience for pesticide applying in cole flowering and rainy season.

Key words: coniothyrium minitans; sclerotinia sclerotiorum; control

摘 要: 试验结果表明, 微生物杀菌剂噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂对油菜菌核病有较好的防治效果, 在油菜移栽前2~4周, 喷施于油菜田地表并用机械方法(旋耕)把表面土壤翻入5~10cm的土壤中, 基本能控制油菜菌核病的为害, 其每hm²使用2 250g防效为82.70%, 并可以与其它杀菌剂如菌核净40%可湿性粉剂混用, 在保证防效的同时, 可大幅度减少化学农药的用量。同时解决了油菜花期间田间封闭施药不便和因下雨错过防治时机的难题。

关键词: 噬菌核霉; 油菜菌核病; 防治

中图分类号: S482.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-5480 (2013)12-62-03

油菜是湖北省重要的油料作物, 而菌核病是严重影响油菜产量的主要病害之一, 病原物为核盘菌, 属于囊菌亚门真菌^[1]。茎、叶、花、角果均可受害, 茎部受害最重^[2]。单独病株一般减产50%~70%, 每hm²一般减产15%~30%。利用化学药剂虽然对病害发生有一定的控制作用, 但由于病菌对常用农药抗药性的逐年增加及农药残留对环境带来的影响, 所以人们越来越感到生物防治在病害综合治理中的重要意义^[3]。笔者于

2011-2012年开展了微生物杀菌剂噬菌核霉防治油菜菌核病的试验研究工作, 取得较好的效果, 现将结果报道如下。

1 材料与方法

- 1.1 供试药剂 噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂(江苏纳克生物工程有限公司)。
- 1.2 对照药剂 菌核净40%可湿性粉剂(河南倍尔农化有限公司)。
- 1.3 供试作物 油菜, 品种为丰油520。

收稿日期: 2013-07-03

作者简介: 孙光忠, 女, 高级农艺师, 主要从事农药生物测定和田间试验工作。联系电话: 18062063098; E-mail: sunguangzhong123@163.com。

1.4 防治对象 菌核病 *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary。

1.5 试验地基本情况 试验地点选设在湖北省黄冈市黄州区禹王办事处汪家冲村七组，前茬作物为芝麻。2011年9月20日播种育苗，11月18~19日移栽，移栽密度为93 000株/hm²。试验地土壤为中砂壤，土壤有机质含量1.7%，pH值7.1左右。

2 试验方法

2.1 试验处理 试验设7个处理：噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂750、1 500、2 250g/hm²；噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂+菌核净40%可湿性粉剂1 500g/hm²+937.5g/hm²；菌核净40%可湿性粉剂937.5、1 875g/hm²；清水空白对照。

每处理重复4次，随机区组排列，每小区面积30m²。小区间及试验田四周设保护行。

2.2 施药时间及方法 在油菜移栽前18d (2011年10月31日)，一次性将试验药剂噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂喷施于油菜地土壤中，然后把表面土壤翻入5~10cm深土壤中。

在油菜花期田间初见菌核病时 (2012年3月23日) 施对照药剂菌核净40%可湿性粉剂，第1次药后间隔9d (2012年4月1日) 施第2次药。

喷药器械为利农HD400-16背负式喷雾器，喷液量750kg/hm²。

2.3 调查内容及统计方法 在最早的菜籽成浅褐色时 (2012年4月26日) 进行1次调查。每小区棋盘式5点调查，每点调查10株 (50株/小区)，根据分级方法记录不同处理的病级，计算病情指

数和防治效果^[4]，采用邓肯氏新复极差法 (DM-RN) 进行统计分析^[5]。同时，观察药剂对作物的安全性，目测施药后对作物生长、叶色的影响情况。收获后对各处理小区进行测产。

2.3.1 分级标准：

0级：无病；

1级：轻微发病，发病面积占主茎表面积的5%以下；

3级：轻度发病，发病面积占主茎表面积的6%~15%；

5级：中等发病，发病面积占主茎表面积的16%~30%；

7级：高度发病，发病面积占主茎表面积的31%~50%；

9级：严重发病，发病面积占主茎表面积的50%以上。

2.3.2 药效计算方法

$$\text{病情指数} = \frac{\sum (\text{各级病株数} \times \text{相对给数值})}{\text{调查总株数} \times 9} \times 100$$

$$\text{防治效果} \% = \frac{\text{清水对照区病情指数} - \text{施药区病情指数}}{\text{清水对照区病情指数}} \times 100$$

2.3.3 增产效果计算方法

$$\text{增产率} (\%) = \frac{\text{清水对照区产量} - \text{施药区产量}}{\text{清水对照区产量}} \times 100$$

3 结果与分析

3.1 安全性调查 在试验期间观察，噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂在试验剂量范围内对油菜安全，叶片没有出现变色、卷曲及其它药害症状，植株生长正常。

表1 噬菌核霉防治油菜菌核病田间药效试验结果

处理	施药剂量 (g/hm ²)	病株率 (%)	病指	防效 (%)	差异显著性	
					0.05	0.01
噬菌核霉	750	40.08	5.90	55.32	d	C
噬菌核霉	1 500	24.40	3.78	71.43	c	B
噬菌核霉	2 250	16.60	2.29	82.70	b	A
噬菌核霉+菌核净	1 500+937.5	15.80	2.22	83.21	bb	A
菌核净	937.5	23.80	3.73	71.80	c	B
菌核净	1875	14.50	2.01	84.78	a	A
空白对照	清水	73.30	13.26			

3.2 防治效果调查 从表1可以看出，施用噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂750、1 500、

2 250g/hm²对菌核病的防效分别为55.32%、71.43%、82.70%，随着施药剂量增加防效提高。噬菌核

霉2亿活孢子/克可湿性粉剂+菌核净40%可湿性粉剂1 500g/hm²+937.5g/hm²的防效为83.21%，与噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂2 250g/hm²的防效相当，极显著高于噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂750、1 500g/hm²的防效。对照药剂菌核净40%可湿性粉剂937.5g/hm²的防效为71.80%，与噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂1 500g/hm²的防效相当，极显著低于噬菌核霉2亿

活孢子/克可湿性粉剂2 250g/hm²和噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂+菌核净40%可湿性粉剂1 500g/hm²+937.5g/hm²的防效。对照药剂菌核净40%可湿性粉剂1 875g/hm²的防效为84.78%，显著高于噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂2 250g/hm²和噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂+菌核净40%可湿性粉剂1 500g/hm²+937.5g/hm²的防效，但无极显著差异。

表2 噬菌核霉防治油菜菌核病田间药效试验产量测定结果

处理	施药剂量 (g/hm ²)	公顷株数	单株有效 角果数	单角 粒数	百粒重 (g)	产量 (kg/hm ²)	增产率 (%)	差异显著性	
								0.05	0.01
噬菌核霉	750	93 000	520.27	14.43	3.38	2 358.15	4.52	c	C
噬菌核霉	1500	93 000	524.80	14.47	3.38	2 384.10	5.67	b	B
噬菌核霉	2 250	93 000	525.73	14.53	3.40	2 418.30	7.19	a	A
噬菌核霉+菌核净	1 500+937.5	93 000	526.40	14.53	3.39	2 414.25	7.01	a	A
菌核净	937.5	93 000	525.50	14.47	3.37	2 382.60	5.60	b	B
菌核净	1875	93 000	527.63	14.53	3.39	2 419.95	7.26	a	A
空白对照	清水	93 000	509.90	14.03	3.34	2 256.15			

注：表中数据为四次重复的平均值。

3.3 测产结果调查 从表2可以看出，各处理较清水对照都有一定增产作用，试验药剂噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂2 250g/hm²和噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂+菌核净40%可湿性粉剂1 500g/hm²+937.5g/hm²的增产率分别为7.19%和7.01%，对照药剂菌核净40%可湿性粉剂1875g/hm²的增产率为7.26%，三者之间的增产率相当，无显著差异，但均极显著高于其它各处理的增产率。

4 结论

4.1 试验结果表明，噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂对油菜菌核病防效较好，试验剂量范围内对油菜生长安全。在油菜移栽前2~4周，一次性将试验药剂喷施于油菜地土壤中，基本能控制油菜菌核病的为害，其持效期较长。可以与其它杀菌剂如菌核净40%可湿性粉剂混用，在保证防效的同时，可大幅度减少化学农药的用量。同时解决了油菜花期田间封闭施药不便和因下雨错过防治时机的难题。

4.2 噬菌核霉2亿活孢子/克可湿性粉剂防治油菜菌核病，推荐用量2 250g/hm²，用水量675~900kg/hm²，在油菜移栽前2~4周，喷施于地表并用机械方法（旋耕）把表面土壤翻入5~10cm的

土壤中。如遇油菜菌核病大发生年份，可在盛花期追施菌核净40%可湿性粉剂，以确保防治效果。

4.3 噬菌核霉是一种寄生菌，对菌核病菌具有强寄生、致病能力，它侵入菌核病菌体内后生长、发育和繁殖（寄生），从而导致菌核病菌的腐烂和死亡，是一种典型的“以菌克菌”的微生物农药，土壤连续使用噬菌核霉几年后，可以有效降低菌核病菌在土壤中的数量，逐年减轻油菜菌核病的发病程度，有效控制油菜菌核病的发生，该药剂的使用对绿色植保具有应用价值。

参考文献

- [1] 石鸿文,晏士义. 油菜菌核病的发生与防治[J]. 河南农业科学,1993(10):39.
- [2] 汪国科. 油菜菌核病的发生规律与防治技术[J]. 现代农业科技,2011(21):190.
- [3] 顾振芳,支月娥,褚妹华.利用土壤拮抗微生物防治茄立枯病初报[J]. 中国生物防治,2002,18(增刊):67-69.
- [4] 顾宝根,刘乃焯,吴新平,等. 中华人民共和国国家标准农药田间药效试验准则(一)[M]. 北京:中国标准出版社,2000,144-147.
- [5] 唐启义,冯明光. 实用统计分析及其DPS数据处理系统[M]. 北京:科学出版社,2002,202-204.

溴鼠灵0.005%膏剂对布氏田鼠的作用效果

杨建宏, 薛鸿宝

(河北万全县植保站, 河北 万全县 076250)

The Effect of 0.005% Brodifacoum Paste to *Lasiopodomys Brandtii*

Yang Jianhong, Xue Hong bao (Plant Protect Station of Wanquan, Hebei 076250))

Abstract: This thesis introduces feeding freely and limitedly to mensurate the poison effect of 0.005% Brodifacoum paste made by Shengyang Aiwei Technological Development Co.Ltd. to the sensitive *Lasiopodomys brandtii*. The result shows that the average food absorption is 17.1%, and there is no difference between male and female rats; and the average dying time is 3.9 days for rats of composery intake, 5.2 days for rats of optional intake. There is no difference between male and female rats within the two groups respectively.

Key words: anticoagulant rodenticides; brodifacoum; sensitive baseline

摘要: 试验采用自由取食和强制取食2种方法测定了溴鼠灵0.005%膏剂对敏感布氏田鼠的毒杀作用。结果表明, 该药剂的平均摄食系数为17.1%, 不同性别和年龄的鼠之间不存在显著性差异。平均致死时间: 强制取食为3.9d, 自由取食为5.2d, 2种处理方式以及不同性别和年龄组间差异不显著。

关键词: 抗凝血杀鼠剂; 溴鼠灵; 敏感基线

中图分类号: S482.5*5

文献标志码: A

文章编号: 1002-5480 (2013)12-65-03

本试验采用溴鼠灵膏剂对布氏田鼠 (*Lasiopodomys brandtii*) 进行了杀灭效果测试, 试为其应用提供科学依据。

1 材料与方法 试验鼠为中国农业大学鼠害防治实验室养殖的无伤, 毛色光泽、健康的布氏田鼠66只; 雌雄各半; 单只饲养。

试验饲料: 干燥的玉米颗粒、小麦颗粒、豆粕和玉米粉和圆白菜、胡萝卜, 原料购于农贸市场或超市。谷物按1:1:1:1等比配制。

试验用药为沈阳爱威科技发展股份有限公司

生产的溴鼠灵0.005%膏剂, 该药物为无臭无味的蓝色膏剂, 商品包装量为10g/袋。

适口性测试: 将毒饵与正常饲料同时放入笼内, 每日称量毒饵和正常饲料的消耗量, 连续7d, 观察其消耗情况, 计算平均摄食系数。

$$\text{摄食系数} = \frac{\text{测试组平均摄食量 (g/只)}}{\text{对照组平均摄食量 (g/只)}}$$

摄食系数 < 0.1, 表示适口性差;

摄食系数 ≥ 0.1, ≤ 0.3 表示适口性一般;

摄食系数 > 0.3, 表示适口性好。^[1]

收稿日期: 2013-08-28

作者简介: 杨建宏, 女, 高级农艺师, 主要从事植保植检工作及农业部农区鼠害观测工作。联系电话: 13603131869; E-mail: wqzbz@sohu.com

毒力测定：鼠类死亡时间：以日为单位，分别记录最早死亡时间，最晚死亡时间，给药后鼠类不同体重、性别的平均死亡时间和死亡高峰时间。

本次采用最小剂量法，计算布氏田鼠所食毒饵致死中量 (LD₅₀) 和敏感基线。

2 结果分析

2.1 适口性测试 在强制取食阶段，1~3d给予足量毒饵，并保持毒饵始终新鲜，布氏田鼠进行无选择取食，从第4d开始至第7d试验结束时，

改为正常食物饲养，记录每天消耗量。每天死亡的试鼠称重，统计试验前后试鼠的重量变化。每天选3只做解剖（当天死亡不足3只时有几只就解剖几只），观察其口、鼻、四肢及胸腹腔脏器等是否存在出血、变色现象，胃内含物有无及种类，以此判断鼠类是因为拒食饿死的还是因为食毒饵后的药物反应。

空白对照的试鼠，每天给予其足量的粮食和蔬菜，并保证新鲜，每日记录消耗量，连续观察3d即可。试鼠同样需要统计其重量变化。

表1 强制取食下不同性别布氏田鼠食物日消耗量 (g/只日)

性别	只数	毒饵 (g/d只)	谷物 (g/d只)	多汁植物	摄食系数
♀	15	2.5±0.254	5.4±1.13	9.5±	0.168
♂	15	2.4±0.058	6.0±0.62	8.2±	0.169
平均	15	2.5±0.152	5.7±0.94	8.9±	0.171

从表1得出，布氏田鼠对溴鼠灵0.005%毒饵的平均摄食系数为0.171。其适口性属于偏下水平，解剖发现强制取食毒饵的部分试鼠胃空瘪，全身无明显出血现象，推断为饥饿致死。也有部分胃内有少量未消化的毒饵，肝脏边缘发黑，胃内有出血现象，大小肠发黑，口鼻出血，足

部出血，内脏大量出血。

2.2 药效测定

2.2.1 强制取食药效 在强制给药情况下，对30只试鼠进行了测试，其中存活时间最短2d，最长7d，试验结束时，试鼠死亡率为100%。不同性别体重死亡分布（表2）。

表2 强制取食不同体重的试鼠死亡时间统计

	分组	数量	最短存活天数	最长存活天数	平均存活天数	体重变化
♀	≤40g	5	2	7	5.0±2.121	-24.3±2.002
	40g~60g	5	2	5	3.6±1.140	-18.6±4.663
	≥60g	5	2	4	2.8±1.095	-13.3±2.616
♂	≤40g	5	3	7	5.2±1.643	-26.0±1.354
	40g~60g	5	2	6	3.6±1.517	-18.7±1.474
	≥60g	5	2	5	3.2±1.304	-14.5±2.292
	总	30	2	7	3.9±1.647	-19.2±5.288

2.2.2 自由取食药效 给予试鼠足量的正常食物与毒饵使其自由选择，对30只试鼠进行了测试结果，其中存活时间最短3d，最长者7d后仍存活，至试验结束时存活率为36.7%。不同体重、性别的死亡时间（表3）。

2.3 对鼠类作用的体重、性别差异的显著性分析 采用2个样本平均数相比较的假设测验进行

分析，分析结果（表4）。

说明该药剂对布氏田鼠的毒力主要表现在体重差异，而与性别无显著相关。

2.4 布氏田鼠对杀鼠剂的敏感基线测定 对敏感基线的表示采用最小剂量法，即在试验过程中试鼠死亡数量最多的当天统计各死鼠的毒饵累计消耗量，其中最小的毒饵消耗量与体重的

表3 自由取食不同年龄体重的试鼠死亡时间统计

	分组	数量	最短存活天数	最长存活天数	平均存活天数	体重变化
♀	≦40g	5	3	存活	5.0±1.414	-6.6±5.469
	40g~60g	5	5	存活	5.3±0.433	-6.5±6.083
	≧60g	5	5	存活	6.0±0.816	-2.2±3.684
♀	≦40g	5	5	存活	5.7±0.471	-3.7±6.358
	40g~60g	5	3	存活	4.5±1.118	-3.5±2.673
	≧60g	5	4	存活	5.0±1.000	-2.8±3.148
	总	30	3	存活	5.2±1.084	-4.2±5.182

表4 溴鼠灵0.005%膏剂对布氏田鼠致死时间的差异显著性分析

	强制取食	自由取食
性别	无显著性差异	无显著性差异
体重	<40g组与>60g组的死亡时间	<40g组与40~60g组存在及其显著性差异
	有显著性差异	<40g组与>60g组的死亡时间存在显著性差异

比值作为布氏田鼠对此溴鼠灵0.05%毒饵的敏感基线。

自由取食第6d死亡试鼠最多，3号试鼠消耗毒饵8.9g，试前体重76.5g，二者比值为116.3g毒饵/kg鼠。强制取食第2d死亡试鼠最多，3号试鼠消耗毒饵5.6g，试前体重61.3g，二者比值为91.4g毒饵/kg鼠。

3 讨论

3.1 适口性 试验结果表明，布氏田鼠对爱威（溴鼠灵0.005%膏剂）3d的平均摄食系数为0.171，处于偏低水平，并且摄食系数在雌雄鼠间没有显著性差异。试验期间内，试鼠平均体重减轻19.2g。据王永明等（2004）^[2]报道，大白鼠在实验室条件下对溴鼠灵0.005%毒饵的摄食系数可达2.28。与之相比膏剂对布氏田鼠的适口性较差，应当改进。

3.2 死亡时间 从最早死亡时间来看，强制取食最早2d出现死鼠，自由取食为3d，平均死亡时间强制取食为3.9d，而自由取食为5.2d，至7d尚有36.7%的试鼠存活。有正常食物的情况下，试鼠平均死亡时间延长了1.3d，7d之内的体重减轻仅4.2g，同强制取食相比，少减轻15g/只。说明对正常食物有更高的需求。

3.3 误差控制 试验过程为保证良好的适口性采取每天给试鼠补充新鲜膏剂的做法。且设了蒸发量对食饵做出校正。因此试验所统计的鼠类采食量已将失水考虑在内。

参考文献

- [1] 郭永旺,施大钊,王晓军.0.5%与0.25%溴敌隆的药效试验[J]. 中国媒介生物学及控制杂志,2007,18(1):62-63.
- [2] 王永明,辛正,孙启燕,等. 0.005%溴鼠灵毒饵灭鼠效果观察[J]. 动物医学控制,2004,24(10):640-641.



2013年总目录

● 本刊特稿 ●

大力推进高毒农药定点经营 积极探索低毒低残留农药补贴
机制 叶贞琴 (12-1)

● 要 闻 ●

加强农药市场监管 确保农业生产安全 (1-1)

食品中农药残留限量新国家标准出台具有里程碑的意义
..... 叶纪明, 宋稳成 (1-3)

● 农药管理 ●

科学合理使用农药 确保农产品质量安全 武学斌 (1-5)

农药管理工作现状与监管对策探讨 袁丽松 (1-7)

完善创新监管机制, 全面提升监管水平
..... 郭晓慧, 齐 琨, 李 霞, 等 (1-10)

浙江省农药可追溯管理 ... 刘 亮, 陆剑飞, 黄晓华, 等 (2-1)

高剧毒农药市场现状及监管对策 智冬梅 (3-1)

加强农业综合执法 顺应现代农业发展 王鸿斌 (3-3)

山西和内蒙两省农药管理基本现状及存在问题浅析
..... 张宏军, 于 荣, 赵东涛, 等 (4-1)

现代农药管理内涵浅析 陆剑飞 (4-5)

农药管理新政对海南农药市场影响探究
..... 贺 滢, 杨 衍, 苏珊珊 (4-8)

落实产业政策助力生物农药发展 宋继文 (5-1)

农药市场存在的问题与监管对策
..... 刘 刚, 张 勇, 高 霞, 等 (5-3)

注重宣传培训 加强农药监管工作 杜新杰 (5-5)

“两高”《司法解释》出台, 农药违法入罪有新规
..... 孙艳萍, 李友顺, 刘 亮, 等 (6-1)

滨城区农药经营现状及监管对策
..... 刘忠锋, 吕景海, 朱海燕 (6-4)

我国农药禁限用政策实施情况及建议
..... 刘 亮, 孙艳萍, 周 蔚 (7-5)

商洛市 2012 年高毒农药管理工作回顾
..... 李宝功, 陈光华, 文家富, 等 (7-1)

贵州省农药市场经营管理现状及对策
..... 夏忠敏, 金 星, 邵昌余, 等 (8-1)

加强我国农药登记试验管理之管见
..... 周喜应, 李友顺 (8-5)

抓源头严打重罚促规范

——从农业部吊销 4 家企业 4 个农药产品登记证说起
..... 宋继文, 于改莲 (8-9)

农药市场经营现状及存在问题与对策
..... 周新建, 齐 琨, 翟玉壮 (9-1)

我国农药质量现状及监管对策
..... 郭利丰, 陆剑飞, 黄晓华 (9-5)

农药管理制度的创新与发展 陆剑飞 (10-1)

浅析农产品质量安全的保障措施
..... 王德田, 刘锦妮 (10-7)

安徽省农药管理和使用现状与建议
..... 宋稳成, 陶岭梅, 李贤宾, 等 (10-10)

浅析目前我国农药监管的关键点 周喜应 (12-7)

浙江省加快推进现代农药管理的思考
..... 戴德江, 王华弟 (12-11)

关于限用农药经营、使用、监管之思考
..... 周新建, 李霞, 刘亚, 等 (12-15)

● 综 述 ●

农药登记变更的种类与资料要求
..... 张 薇, 李富根, 朱光艳, 等 (1-14)

ISO/IEC 17025 和 OECD GLP 之间的相同性和差异性比较
..... 宋俊华, 顾宝根 (1-19)

内蒙除草剂使用及药害情况解析
..... 张宏军, 于 荣, 赵东涛, 等 (2-4)

谁将成为土壤消毒市场中甲基溴的真正替代品 ... 王永崇 (2-7)

农药使用情况调查及发展对策
..... 陈国亮, 雷 强, 孙万云, 等 (2-11)

楝科植物杀虫作用研究进展
..... 王李斌, 何 玲, 沈莹华 (3-6)

我国种子处理剂的登记现状及发展趋势
..... 李贤宾, 张文君, 郑尊涛, 等 (3-10)

茶树用药质量监督抽查情况分析与建议
..... 刘 亮, 董记萍, 武丽辉 (3-14)

FAO/WHO 农药产品标准制定程序概述
..... 宋俊华, 陈铁春, 叶纪明 (4-11)

淮安市农民安全使用农药行为调查 林中正, 何朋蔚 (4-16)	2013年上半年我国农药登记情况分析 任晓东, 武丽辉, 白小宁, 等 (10-19)
我国除草剂产品登记现状及分析 张静, 张文君, 周欣欣, 等 (4-20)	2012年巴西农药市场分析与2013年展望 吴厚斌, 武丽辉, 曹兵伟, 等 (10-22)
2012年我国登记的新农药品种及特点研究 吴厚斌, 任晓东, 武丽辉, 等 (5-7)	我国植物生长调节剂限量标准与CAC限量标准的比对分析 张宏军, 段丽芳, 李贤宾, 等 (11-1)
基于蔬菜安全生产的农药研发和使用现状分析研究 朱春雨, 李健强 (5-10)	关于我国农药行政事业性收费管理的思考 马凌, 李富根, 赵东涛 (11-6)
农药安全使用影响因素及对策研究 张毅, 徐进, 冯渊博 (5-20)	2008-2012年农药和植保类国家科技奖励概况 李富根, 穆兰, 马凌, 等 (11-10)
涕灭威的安全性研究与管理进展 宋稳成, 周蔚, 武丽辉, 等 (6-6)	我国农药登记情况分析 嵇莉莉, 朴秀英, 宗伏霖, 等 (12-18)
浅谈农药广告内容的设计与制作要求 董记萍, 李鑫, 刘亮, 等 (6-10)	二硫代氨基甲酸酯类(EBDCs)杀菌剂残留检测及降解动态 综述 孔祥吉, 马山山, 单正军, 等 (12-23)
假劣农药案件证据的特点与收集 薛福元, 苏明辉 (6-14)	2013年国际食品法典农药残留限量标准最新进展 李贤宾, 段丽芳, 柯昌杰, 等 (12-31)
强化农药监测与再评价, 科学防控各类安全风险 宗伏霖, 顾宝根, 嵇莉莉, 等 (7-7)	● 研究与开发 ●
广西蔬菜生产农药使用现状 尹丰平, 李华英, 贾雄兵, 等 (7-12)	井冈羟胺抑菌活性初测 李忠, 乐峰松, 殷红福 (1-23)
2012年美国生物农药专利研究与启示 吴厚斌, 武丽辉, 周蔚, 等 (7-16)	二甲戊灵聚氨酯微胶囊的释放动力学 李北兴, 王凯, 张大侠, 等 (2-14)
美国农药登记再评价及其启示 朴秀英, 嵇莉莉, 吕宁, 等 (8-11)	微生物降解磺酰脲类除草剂的研究进展 李影, 付颖, 叶非 (2-19)
2012年阿根廷农药市场研究及启示 吴厚斌, 穆兰, 吕宁, 等 (8-16)	植物源农药研发与应用新进展 张兴, 吴志凤, 李威, 等 (4-24)
农药经营行政许可审批平台设计与实现 白小宁, 宋稳成, 任晓东, 等 (8-19)	农药中间体 ——三氯吡啶醇钠废水预处理技术研究 王同涛, 孙绪兵, 薛红伟, 等 (4-32)
我国甘蔗用药登记现状及存在问题分析 李贤宾, 陈立平, 张宏军, 等 (9-8)	多杀霉素-壳聚糖共聚物微球的制备及性能评价 徐蕾, 曹立冬, 李凤敏, 等 (5-23)
农药登记网上申报审批情况及存在问题浅析 任晓东, 宋稳成, 吴厚斌, 等 (9-12)	新烟碱类杀虫剂的作用机制、应用及结构改造的研究进展 魏立娜, 叶非 (5-27)
欧盟新烟碱类农药限用政策对我国农药相关产业的风险分析 段丽芳, 李贤宾, 柯昌杰, 等 (9-15)	植物源杀虫剂作用机理的研究 何玲, 王李斌, 贾丽 (6-16)
国际食品法典委员会第36届大会有关农药部分的概述 张宏军, 乔雄梧, 王艳 (9-21)	环己磺菌胺50%水分散粒剂的配方研究 张海滨, 金晓莉, 许鑫, 等 (7-19)
农药对温室蔬菜的污染与综防措施 焦瑞莲 (10-13)	氟环唑60%悬浮剂的研制 杨杰, 李红波, 李晓辉, 等 (8-22)
蔬菜病虫害绿色防控技术的实践与思考 赵克勤 (10-15)	吡蚜酮·噻虫嗪30%水悬浮剂配方的研究 孙倩, 叶进刚, 吴志杰, 等 (8-25)

苯醚甲环唑60%水分散粒剂的研究 王铁威, 姜成义, 易强海, 等 (9-25)	气相色谱法测定番茄中乙烯利的残留量 李晓娜, 刘龙腾, 陈 钟, 等 (6-32)
氯甲酸乙酯尾气综合利用的研究 李 祥, 孔 斌, 刘自友 (10-24)	梨及土壤中氟菌唑及其代谢物残留量的高效液相色谱分析 王素琴, 于福利, 雷 琪, 等 (7-22)
2-(4- 羟基苯氧基)-6- 氯 - 啉啉的合成新方法 苏朝辉 (10-27)	面粉及制品中的氨基脲的测定 刘 谦, 刘丽丽, 颜 红 (7-26)
不同崩解剂对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 5.7%水分散粒剂崩解性能的影响 孙才权, 王一杰, 张春华, 等 (11-14)	甲氨基阿维菌素在韭菜上残留研究 李洪奎, 陈子雷, 孙 平, 等 (7-30)
6 种中草药提取物对 12 种植物病原真菌的生物活性 杨素梅, 贾变桃 (11-18)	QuEChERS- 高效液相色谱 - 串联质谱法分析甘蓝和土壤中的鱼藤酮 刘一平, 王胜翔, 宋稳成, 等 (8-28)
● 农药残留 ●	加工过程对农药残留的影响研究进展 陈志强, 徐 志, 冯信平, 等 (8-32)
糙米中噻虫嗪的农药残留测定 刘琴芳, 杨俊柱 (1-25)	烯酰吗啉10%水乳剂在葡萄和土壤上的残留及消解动态研究 李宏宇, 蔺彩霞, 韩 青, 等 (9-29)
芦笋中 12 种有机磷农药的气相色谱多残留检测 王素琴, 于福利, 雷 琪, 等 (1-28)	山西省 2012 年蔬菜农药残留监测结果分析 武丕武, 孔蒙河, 张 静 (9-35)
国际食品法典农药残留限量标准最新动态及发展趋势 宋稳成, 单炜力, 简 秋, 等 (1-31)	蔬果农药残留监测模式探索 樊新春, 杨治彪, 李万财 (9-38)
蔬菜、水果中的吡虫啉、多菌灵和 5 种氨基甲酸酯类农药残留测定 刘 谦, 颜 红 (2-24)	氟铃·辛硫磷20%乳油在棉花上的残留与消解动态 刘进奎, 王亚平, 钟红舰, 等 (10-33)
不同贮存条件对蔬菜基质中 13 种农药残留稳定性的影响 黄宝勇, 肖志勇, 欧阳喜辉 (2-29)	单啉磺酯在土壤中的淋溶迁移特性及其影响因素 聂 果, 吴春先, 王广成, 等 (10-38)
食品安全国家标准 ——食品中农药最大残留限量 (GB 2763-2012) 介绍 朴秀英, 单炜力, 简 秋, 等 (2-35)	海峡两岸稻米卫生安全标准之差异分析 应珊婷, 刘 欣, 姚晗璐, 等 (11-22)
吡虫啉在节瓜和土壤中的残留分析方法研究 占绣萍, 谢金招 (3-17)	小白菜和土壤中壬基酚残留降解研究 杨 锚, 杨丽华, 金 芬, 余永新等 (12-38)
2012 年 WTO-TBT/SPS 农药领域通报情况分析 朴秀英, 简 秋, 段丽芳, 等 (3-21)	固相萃取 - 液相色谱串联质谱法测定生姜中的涕灭威残留 刘 谦, 刘丽丽, 白小宁 (12-43)
超高效液相色谱法测定水稻中茚虫威的残留 刘龙腾, 龙胜基, 陈 钟, 等 (3-25)	● 农药毒理 ●
国际食品法典农药残留标准制定计划浅析 段丽芳, 简 秋, 单炜力, 等 (4-36)	高效氯氟氰菊酯和啉虫脒及其复配剂对家蚕环境毒性的研究 周杰敏, 蒋红云, 张燕宁, 等 (6-20)
在线 GPC- 气相色谱 - 质谱联用测定玉米中莠去津、乙草胺和 2, 4- 滴丁酯残留 赵 琳, 张晓波, 任红波, 等 (5-35)	4 种新烟碱类杀虫剂对大型蚤的急性活动抑制 邓 丽, 张 兰, 张燕宁, 等 (6-23)
三唑磷·毒死蜱在稻田中的消解动态研究 谭 斧, 肖时运 (5-40)	常用有机溶剂和乳化剂对卤虫急性毒性研究 王 越, 李学锋, 王成菊, 等 (10-29)
分散固相萃取-气相色谱质谱法测定花生中辛硫磷的残留 潘金菊, 梁 林, 刘 伟 (6-26)	● 农药分析 ●
	吡蚜酮·氯虫苯甲酰胺 25%悬浮剂高效液相色谱分析 钱玉珍, 刘金庭 (1-40)
	甲霜灵·烯酰吗啉 30%可湿性粉剂的气相色谱分析方法 叶翠翠 (1-43)

- 噻唑膦的高效液相色谱分析 郭利丰, 吴玉琴 (2-40)
- 氟氯吡啶酯·双氟磺草胺 20%水分散粒剂的高效液相色谱分析
..... 孙启霞, 王胜翔, 姜宜飞, 等 (2-43)
- 杀菌剂异丙菌胺原药的反相高效液相色谱分析方法
..... 卢平, 张钰萍 (2-46)
- 戊唑醇·腈菌唑 10%悬浮剂高效液相色谱分析
..... 王丽红, 孙景文, 冯训娟, 等 (3-31)
- 原子吸收分光光度法测定农药中锰含量
..... 黄晓华, 饶凤琴 (3-34)
- 超高效液相色谱串联质谱法测定水中春雷霉素含量
..... 刘进奎, 范丽霞, 钟红舰, 等 (3-37)
- 毛细管气相色谱法定量分析噻草酮 邵建果 (3-40)
- 吡蚜·噻嗪酮 25%可湿性粉剂液相色谱定量分析
..... 成妙金 (4-45)
- 氯吡嘧磺隆高效液相色谱分析方法研究
..... 张耀中, 石隆平, 潘金菊, 等 (4-49)
- 高效液相色谱法检测三氯杀螨酮含量 赵香红 (4-52)
- 氟虫双酰胺 20%水分散粒剂高效液相色谱分析
..... 刘海全, 石金霞 (5-47)
- 2 甲 4 氯·氯氟吡 36%可湿性粉剂高效液相色谱分析
..... 文师倩, 袁竹青, 胡玫, 等 (5-50)
- 噻唑嘧磺隆 33%水分散粒剂高效液相色谱分析方法研究
..... 姜宜飞, 王胜翔, 孙占岳 (5-53)
- 四氟醚唑 4%水乳剂气相色谱分析
..... 王旭, 于福利, 雷琪, 等 (6-36)
- 唑草·苯磺隆 24%可湿性粉剂高效液相色谱分析
..... 金劲松, 缪莉, 刘海全 (6-39)
- 啉虫脒产品中未经登记农药成分的检测
..... 尹兰香, 黄琼辉, 严为亮, 等 (6-42)
- 丁硫·哒螨灵 10%乳油的液相色谱分析
..... 刘吉华, 陈平, 岳艳荣 (6-45)
- 氯吡·苯·唑草可湿性粉剂高效液相色谱分析方法研究
..... 雷琪, 于福利, 王旭, 等 (6-48)
- 氟霜唑 200g/L 悬浮剂的
..... 液相色谱分析李碧澄, 吴爱娟, 黄秀根 (7-33)
- 由腈基到氨基甲酸酯的方法
..... 陈蔚燕, 田帅, 许良忠 (7-36)
- 五氟磺草胺 22%悬浮剂高效液相色谱分析方法研究
..... 姜宜飞, 李友顺, 王胜翔 (7-40)
- 乙烯利原药液谱串联质谱分析方法研究
..... 唐慧敏, 杨淑娟, 徐成辰, 等 (7-43)
- 有机氯农药混合标准溶液配制不确定度评定
..... 曾艳, 郎红, 邵辉, 等 (8-37)
- 三氯化磷中砷分析方法的探索
..... 季海东, 陆雪芳, 黄波 (8-42)
- 环氟菌胺原药高效液相色谱分析方法研究
..... 姜宜飞, 吴进龙, 陈铁春 (8-45)
- 乙啶酚磺酸酯·吡啶醚菌酯30%微乳剂高效液相色谱分析方法
..... 鲜艳, 张少峰, 周艳丽, 等 (8-48)
- 柱前衍生 HPLC 法测定草铵膦铵盐含量
..... 石立红, 次素英, 蔡翠玉, 等 (8-51)
- 异丙威烟剂中异丙威、克百威、硫丹和哒螨灵的气相色谱分析
..... 王艳梅, 潘洪吉, 李秋梅 (9-41)
- 醚菌酯的高效液相色谱分析
..... 于康平, 李楠, 李翔宇, 等 (9-45)
- 呋喃磺草酮原药高效液相色谱分析方法研究
..... 姜宜飞, 宋俊华, 李国平 (9-48)
- 缬霉威原药毛细管气相色谱分析方法研究
..... 姜宜飞, 于荣, 孙占岳 (10-45)
- 代森锰锌生产中乙撑硫脲含量控制研究
..... 张少锋, 周艳丽, 鲜艳 (10-48)
- 丙溴磷乳油中的 2-氯-4-溴苯酚分析的新方法
..... 毕富春, 翟立红, 郭奎英, 等 (11-32)
- 环戊噁草酮 90g/L 悬浮剂高效液相色谱分析方法研究
..... 孙占岳, 于荣, 王胜翔 (11-35)
- 液相色谱法同时测定水溶性肥料中 4 种植物生长调节剂
..... 吴爱娟, 陈建波 (11-38)
- 高效液相色谱法同时测定对甲苯亚磺酸钠和对甲苯磺酸钠
..... 魏泱, 黄希, 刘晶晶 (12-48)
- 硝虫硫磷液相色谱分析方法的研究
..... 陈茹娟, 吕宁, 万继秋 (12-53)
- 应用技术 ●
- 茶小绿叶蝉田间防治效果试验
..... 曲明传, 胡姗姗, 孔晓君, 等 (1-46)
- 基于叶绿素评价茼虫威和氯虫苯甲酰胺对烟草幼苗生态安全性
..... 张悦, 王涛, 刘修堂, 等 (1-49)
- 三唑酮和苯醚甲环唑种子处理对小麦安全性和产量的影响研究
..... 闫晓静, 许月, 高圆圆, 等 (1-52)

小麦赤霉病发生特点及原因分析	钱国华 (1-58)	黄瓜靶斑病原菌鉴定及室内药剂筛选试验	张珊珊, 白复芹, 孟敏, 等 (5-61)
麦田杂草发生现状及治理对策	张小龙 (1-62)	新疆兵团棉花化学打顶整枝技术研究现状及展望	刘学 (5-65)
水飞蓟田间除草剂筛选试验	于丽丽, 何付丽, 黄长权, 等 (1-64)	除草剂对作物的药害研究	王兆振, 毕亚玲, 丛聪, 等 (5-68)
6种药剂防治稻纵卷叶螟的田间药效比较试验	孙梅梅, 湛江华, 柴伟纲 (2-49)	基于SOD评价茼蒿对烟草幼苗生态安全性	张悦, 井维霞, 刘修堂, 等 (6-52)
小菜蛾抗药性研究现状及防治措施	刘霞, 牛芳, 王开运 (2-51)	苯醚·咪鲜胺35%水乳剂防治黄瓜靶斑病的田间药效试验	官贞启, 王宏年, 曾宪峰, 等 (6-55)
浅谈植物生长调节剂合理应用	郑先福, 蹇天佑 (2-56)	啶螨胺15%可溶液剂防治柑橘全爪螨药效试验研究	田慧霞, 李鸿筠, 冉春 (6-58)
天祝县全膜垄作马铃薯田杂草防治药剂筛选	王爱民, 孙小娟 (2-59)	水稻纹枯病防治药剂筛选试验研究	夏华兴, 刘维新 (6-61)
氯虫苯甲酰胺·噻虫嗪40%防治二化螟药效试验	袁敬峰, 罗海兰 (3-43)	春雷霉素·噻唑锌40%悬浮剂防治水稻稻瘟病试验初报	方辉, 王会福, 余山红 (7-47)
毒死蜱30%微囊悬浮剂防治花生田蛴螬田间药效试验	黄亮, 贾增波, 黄婷, 等 (3-46)	8种杀菌剂防治葡萄霜霉病田间药效试验	杜军辉, 张灿光, 商建, 等 (7-50)
不同种药剂防治麦蚜田间药效探讨	王尽松, 徐荣燕, 李瑞花, 等 (3-48)	啶酰菌胺50%水分散粒剂防治油菜菌核病田间试验研究初报	赵霞, 王朝斌, 夏丽娟, 等 (7-53)
乙嘧酚磺酸酯25%微乳剂防治黄瓜白粉病田间药效试验	叶玉涛, 范芮, 闫晓静, 等 (3-50)	6种除草剂对直播稻田杂草的防效及作物安全性比较	陈传培, 蔡宝旺, 谢新旺 (7-56)
3种种子处理剂防治花生地下害虫药效试验	刘富圆, 姜兴印 (3-53)	联苯肼酯43%悬浮剂防治温室蔬菜叶螨田间药效试验示范	张继俊, 赫云建, 潘文远 (7-60)
吡虫啉在不同施药时间对玉米叶绿素含量的影响	杜宝贞, 王家尧, 莫飘, 等 (3-57)	不同药剂对茶假眼小绿叶蝉的防效及其对天敌的影响	王蓉, 肖卫平, 郑松, 等 (7-64)
谷子和糜子田土壤处理除草剂安全性与药效筛选试验研究	赵长龙 (3-60)	科云昆虫诱食剂与杀虫剂混用防治大白菜制种蚜虫的增效作用研究	李芳功, 杨芳, 冯振群 (8-55)
基于叶绿素评价高效氯氟氰菊酯对三种农作物生态安全性	李晴晴, 丁艳梅, 徐笑, 等 (4-54)	氟环唑对广东水稻纹枯病的田间防治试验徐	伟松, 成秀娟, 张晓华, 等 (8-58)
2种杀虫剂对作物可溶性糖含量的影响	周科, 徐笑, 徐元元, 等 (4-57)	灭·啶·氟磺胺微乳剂对大豆田主要杂草的防效测定	邓秀成 (8-61)
几种低毒杀虫剂防治水稻穗部害虫药效试验	孙春来, 陆晓峰 (4-61)	小麦霜霉病的发生与防治	秦玉芬 (8-64)
烯啶·吡蚜酮80%水分散粒剂拌种对小麦种子的安全性及蚜虫的防治效果	王占娣, 杨会营, 马嵩岳, 等 (4-63)	啶虫酰胺30%悬浮剂防治茶树茶小绿叶蝉药效试验	方屹豪, 余华梅, 汪明德, 等 (9-51)
4种杀虫剂对菇类生长抑制及安全性评价	范芮, 刘新刚, 芮昌辉, 等 (4-67)	南方水稻黑条矮缩病组合用药防控技术示范效果初报	陈传培, 蔡宝旺, 陈圣桂, 等 (9-53)
不同药剂防治稻纵卷叶螟试验小结	陆晓峰, 吉用铨 (5-56)	噁草·丙草胺40%微乳剂防除水稻移栽田一年生杂草田间防治效果测定	毛锦秀 (9-57)
苯甲·嘧菌酯不同药量对早稻纹枯病控制作用初探	董涛海, 祝剑波, 应海明 (5-58)	哈茨木霉菌3亿CFU/g可湿性粉剂对番茄立枯病和猝倒病防治效果	段丽峰, 刘国辉, 魏凌恺, 等 (9-60)

苹果红蜘蛛常用单剂及复配制剂的药效比较试验 周艳丽, 张少锋, 韩红斌, 等 (9-63)	欧盟食品安全局对 6 种农药的最大残留限量进行评估 么文超 (1-63)
苦参碱 1.5%可溶液剂防治芹菜、苦瓜、西葫芦蚜虫效果研究 夏丽娟, 王朝斌, 赵霞, 等 (10-51)	2012 财年美国环保局批准 8 个新有效成分 --- 李光英 (1-69)
5 种药剂对西瓜炭疽病的田间防治效果研究 黄树生, 卢行尚 (10-55)	法国农药市场特点 吴厚斌, 刘革革, 穆兰, 等 (1-70)
噁草胺·噁草酮 20%水乳剂水稻田间药效测定 闫兴亚, 贾增坡, 王毅, 等 (10-58)	美国呼吁扩大玉米“庇护区域” 董记萍 (2-10)
氯氟吡氧乙酸·烟嘧磺隆·莠去津 30%可分散油悬浮剂防除玉米 田杂草试验 王宇, 黄春艳, 黄元炬, 等 (10-61)	国 EPA 计划在 2014 财年增加一种新有效成分的登记评审 刘亮 (2-13)
浅析除草剂药害发生原因与防控措施 张素芬 (10-64)	新西兰计划逐步淘汰 20 种杀虫剂 董记萍 (2-23)
矿物油 97%乳油防治茶树茶橙瘿螨药效试验 方屹豪, 余华梅, 汪明德, 等 (11-42)	美国环保署更新限量评审 宋稳成 (2-42)
3 种不同种子处理方法对水稻发芽及幼苗素质的影响 王占娣, 杨会营, 袁丹, 等 (11-44)	巴西呼吁对农用化学品的使用采取更严厉的管理措施 朱光艳 (2-55)
有机磷和拟除虫菊酯类杀虫剂对烟草幼苗叶绿素含量的影响 张卫光, 王涛, 刘修堂, 等 (11-49)	我国首次发布《微生物农药毒理学试验准则》 张丽英, 陶传江 (2-58)
苜蓿磺隆·炔草酸 65%可湿性粉剂小麦田间药效试验 贾增坡, 谢丁梅, 闫兴亚, 等 (11-54)	加拿大对数据赔偿进行审议 段丽芳 (2-61)
不同杀虫剂对水稻二化螟的防治效果 华斌, 刘永松, 欧阳天泉 (11-57)	植物保健—生物农药及超越 李光英 (2-62)
助剂 DK8 对杀菌剂可湿性粉剂性能提高作用的研究 周锋, 张小磊, 李金丽, 等 (11-59)	加拿大审查异噁草胺和多效唑 宋稳成 (2-63)
2, 4- 滴丁酯对不同品种玉米安全性田间试验研究 魏民, 金焕贵, 陈亿兵, 等 (11-63)	欧盟发布农用化学品平行贸易指南 董记萍 (2-64)
3 种白蚁防治药剂对散白蚁的控制效果观察 王思忠, 谭逸进, 李宁, 等 (12-56)	巴西农药市场特点 吴厚斌, 刘革革, 穆兰, 等 (2-65)
啶菌胺对菊花灰霉病的田间防治效果研究 徐伟松, 戚晓娟, 周振标, 等 (12-59)	江西省制订问题农药生产企业重点监督制度 江西省农药管理局 (3-9)
微生物杀菌剂噬菌核霉防治油菜菌核病试验研究 孙光忠, 彭超美, 刘元明, 等 (12-62)	阿根廷批准农药用于小宗作物 段丽芳 (3-13)
溴鼠灵 0.005%膏剂对布氏田鼠的作用效果 杨建宏, 薛鸿宝 (12-65)	欧盟准备更新农药法则 段丽芳 (3-33)
● 信息窗口 ●	新西兰延长农药数据保护期 段丽芳 (3-47)
加拿大绿色组织要求对 30 种农药进行审查 段丽芳 (1-9)	意大利农药产品的销售和使用控制存在缺陷 白小宁 (3-52)
因费用分歧欧盟拟废除生物农药立法 段丽芳 (1-13)	巴西农业部公布涉嫌腐败调查的农药公司 段丽芳 (3-56)
中石化测试新的杀虫剂 段丽芳 (1-18)	澳大利亚棉花面积减少 段丽芳 (3-65)
巴西允许空中喷洒新烟碱类杀虫剂 段丽芳 (1-39)	美国加大登记审议力度 段丽芳 (3-66)
印度转基因作物试验延期 段丽芳 (1-48)	2013 年农药进出口管理特点研究 吴厚斌, 刘革革, 曹兵伟, 等 (3-67)
技术革新提高美国残留检测方法 么文超 (1-60)	欧盟将延长更多有效成分的审批期限 段丽芳 (4-7)
	美国 EPA 提议基于网络的标签 白小宁 (4-48)
	欧盟面临弃用新烟碱杀虫剂冲击 白小宁 (4-51)
	欧盟修改有关批准后农药制剂的指导意见 段丽芳 (4-60)
	美国启动更多的登记审查 段丽芳 (4-66)
	日本农药市场研究 吴厚斌, 穆兰, 吕宁, 等 (4-72)
	2013 年中国虫害水平不变 段丽芳 (5-6)
	美国农场组织加入转基因协议 段丽芳 (5-9)
	新西兰延长农药数据保护期 段丽芳 (5-22)

欧盟建议禁用 3 种烟碱类杀虫剂初步建议期限为 2 年 武丽辉 (5-26)	美国国家科学院敦促就农药和濒危物种加强协调 段丽芳 (8-66)
使用液体培养工艺生产生物杀菌剂 段丽芳 (5-34)	2012 年巴西农药市场销售额增长 14% 段丽芳 (9-14)
农药和农药使用列入农业部 2013 年农产品质量安全专项整治 行动 武丽辉 (5-39)	EFSA 发布农药 / 蜜蜂评价指南 宋俊华 (9-20)
巴斯夫公司调整对美国植物科学重点 白小宁 (5-46)	欧盟食品安全局对内分泌干扰物的风险方法提出建议 段丽芳 (9-28)
巴西乙酰甲胺磷评审进行公众听证阶段 武丽辉 (5-49)	欧洲食品安全局确认氟虫腈对蜜蜂有风险 单 蕾 (9-37)
美国草甘膦抗性日益严重 白小宁 (5-67)	加拿大详述二噁磷淘汰计划 于 洋 (9-40)
2013 财年美国拟评审的新生物农药有效成分 王以燕, 袁善奎, 武丽辉 (5-74)	欧盟议会确定水中农药有效成分的处理方案 ... 宋俊华 (9-44)
国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 第 45 届年会在京召开 武丽辉 (6-3)	美国农药残留超标率低 武丽辉 (9-47)
欧盟食品安全局审查 8 种有效成分的最大残留限量 段丽芳 (6-15)	欧盟转基因作物审批难有进展 段丽芳 (9-56)
美国更多的州寻求转基因标签 白小宁 (6-35)	生物农药销量在北美呈现上升趋势 于 洋 (9-65)
欧盟同意修改转基因应用规则 段丽芳 (6-38)	美国养蜂者就 EPA 批准氟啶虫胺腈产品登记提起上诉 宋俊华 (9-66)
农业团体谴责欧盟在小作物用农药上缺乏行动 白小宁 (6-51)	欧盟委员会颁布新烟碱类杀虫剂限令 单 蕾 (10-9)
欧盟批准农药紧急使用授权指导纲要 段丽芳 (6-54)	Eden 公司生产的萘类化合物有望获欧盟批准 ... 单 蕾 (10-18)
欧盟议会农业委员会阻挠共同农业政策绿色目标 段丽芳 (6-63)	我国批准《斯德哥尔摩公约》两修正案 周 蔚 (10-26)
巴西转基因作物种植面积增长再次全球领先 ... 段丽芳 (6-64)	欧盟化学品局列举生物农药程序主要变化 ... 段丽芳 (10-32)
12 项农药产品化工行业标准 6 月起实施 刘 刚 (6-65)	更多的美国农药登记申请待批 段丽芳 (10-44)
EFSA 认识到新烟碱类对蜜蜂的风险 白小宁 (6-66)	加拿大禁用部分代森锰锌使用 白小宁 (10-47)
美国环保署启动更多农药审议 段丽芳 (7-11)	出现蜜蜂死亡后呋虫胺在美国俄勒冈州被禁 ... 段丽芳 (10-54)
美国农药残留超标率低 白小宁 (7-15)	国际作物生命协会对农药守则修订表示欢迎 ... 段丽芳 (10-66)
加拿大担心杂草抗性增强 段丽芳 (7-21)	澳大利亚产业要求惩治非法农药使用 段丽芳 (11-13)
巴西农药使用取得进展 白小宁 (7-25)	欧盟扩大现行农药审查范围 卢松玉 (11-31)
欧盟化学品管理局就杀鼠剂标签征求意见 段丽芳 (7-29)	欧盟食品安全局起草受保护作物使用农药指导意见 段丽芳 (11-37)
生物农药标准陆续出台 王以燕, 袁善奎, 林荣华 (7-39)	联合国粮农组织希望加快撤销危险农药 张丽英 (11-41)
美国修改濒危物种审查程序 段丽芳 (7-46)	巴斯夫批评欧盟对氟虫腈实行限制 段丽芳 (11-53)
2013 年巴西认真审查批准新的转基因作物 白小宁 (7-59)	石家庄市开展拉网式大检查 全面加强禁限用农药监管 于改莲 周新建 (11-66)
先正达/拜耳建言欧盟新烟碱类杀虫剂计划 ... 段丽芳 (7-63)	巴西修改农药标签 嵇莉莉 (12-14)
巴西批准紧急情况下使用甲胺基阿维菌素 段丽芳 (8-8)	欧盟即将批准七种新有效成分 卢松玉 (12-22)
欧盟食品安全局对 9 种有效成分的最大残留限量进行复审 闫艺舟 (8-15)	巴斯夫批评欧盟对氟虫腈实行限制 段丽芳 (12-37)
10 种新的有效成分获得欧盟批准 段丽芳 (8-21)	美国农场工人要求加强保护免受农药之害 ... 段丽芳 (12-47)
新有效成分在美国申请批准 段丽芳 (8-44)	欧洲食品安全局颁布的关于农用化学品 / 蜜蜂的导则引发更激 烈的讨论 张 楠 (12-52)
FAO 批准《国际农药管理行为守则》 宋穗成 (8-47)	欧盟食品安全管理局制定农药累积风险评估方法 段丽芳 (12-58)
欧盟发布最新的农药数据要求 段丽芳 (8-54)	美国非政府组织抗议 EPA 提高草甘膦限量 ... 白小宁 (12-61)