

# 气相色谱-质谱联用检测农药制剂中 8 种有机溶剂类助剂的含量及市场样品筛查

林 琴, 周 利, 张新忠, 楼正云, 罗逢健\*, 陈宗懋\*

(中国农业科学院 茶叶研究所, 杭州 310008)

**摘要:** 建立了农药制剂中甲醇、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 8 种有机溶剂类助剂的气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 测定方法, 并运用该方法对市售的 206 种液体农药制剂进行了检测, 获得市售农药制剂中目标助剂的含量。农药制剂经乙腈稀释 10 000 倍后, 在选择离子监测 (SIM) 模式下测定, 8 种助剂的质量浓度与对应的峰面积间线性相关性良好,  $r$  为 0.999 2~0.999 8; 8 种助剂在 100~1 000 mg/kg 添加水平下, 回收率为 76%~116%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 17%; 8 种助剂的定量限 (LOQ) 在 100~500 mg/kg 之间。对 206 种市售液体农药制剂的筛查结果表明: 8 种助剂的检出率在 0.5%~31.1% 之间, 超标率在 7.2%~14.5% 之间, 液体农药制剂中苯类溶剂使用量较高。该方法可为农药加工、管理和助剂限量标准制定提供依据, 农药制剂中有毒溶剂的使用应引起生产企业和农药管理部门的重视。

**关键词:** 农药制剂; 助剂; 有机溶剂; 气相色谱-质谱联用; 筛查; 检出率

中图分类号: S482.92; O657.63; TQ450.263 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2019)01-0119-06

## Analytical method and sample screening of eight organic solvent adjuvants in pesticide formulations using gas chromatography-mass spectrometry

LIN Qin, ZHOU Li, ZHANG Xinzhong, LOU Zhengyun, LUO Fengjian\*, CHEN Zongmao\*

(Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

**Abstract:** An analytical method was developed to simultaneously determine inert ingredients, such as methanol, toluene, ethylbenzene, *O*-xylene, *para*-xylene, *meta*-xylene, *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) in pesticide formulations using gas chromatography-mass spectrometry. The method was applied to the detection of inert ingredients in 206 commercial liquid pesticide formulations. The pesticide formulations were diluted 10 000 times by acetonitrile, and the target inert ingredients were detected in selective ion monitor (SIM) mode. The linearity of 8 inert ingredients ranged from 0.999 2 to 0.999 8. The recoveries were between 76% to 116%, with the relative standard deviations (RSD) were lower than 17% at the spiked level of 100-1 000 mg/kg. The

收稿日期: 2018-08-17; 录用日期: 2018-12-05.

基金项目: 科技基础性工作专项 (2013FY110100-2); 浙江省自然科学基金 (LY18C16005); 国家重点研发计划 (2016YFD0200207-2); 中国农业科学院创新工程 (CAAS-ASTIP-TRICAAS).

作者简介: 林琴, 女, 硕士研究生, E-mail: 13318713097@sina.cn; \*罗逢健, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 副研究员, 研究方向为农药残留, E-mail: lfj@tricaas.com; \*陈宗懋, 共同通信作者 (Co-author for correspondence), 男, 工程院院士, 研究方向为农药残留, E-mail: zmchen2006@163.com

limits of quantitations (LOQ) were 100-500 mg/kg. The level of inert ingredients ranged from 0.5%-31.1% in 206 commercial liquid pesticide products. The content of inert ingredients in 7.2%-14.5% of the pesticide products were higher than the proposed maximum residue limits. High application rates of benzene organic solvents were detected in liquid pesticide formulations. This new method could supply reference for pesticide production, pesticide administration and fixation of maximum residue limits. Our results indicated that the usage of the harmful organic solvent in pesticides production was a noteworthy problem.

**Keywords:** pesticide formulations; adjuvants; organic solvents; gas chromatography-mass spectrometry; screening; detection rate

农药助剂是农药制剂中除有效成分外所有成分的总称,在农药制剂产品中占有较大比重。为提高农药制剂的分散性、均匀性和稳定性<sup>[1]</sup>,农药制剂中常常需加入有机溶剂类助剂。据统计,世界上每年通过农药使用投入到环境中的有机溶剂超过 100 万吨<sup>[2-3]</sup>,中国每年约有 40 万吨的有机溶剂用于配制农药制剂<sup>[4]</sup>,其中常见的有甲苯、二甲苯等芳烃类溶剂以及甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF)、二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)等对多数农药溶解性较好的有机溶剂。调查结果显示,乳油、水乳剂、悬浮剂等农药剂型中甲苯、二甲苯的含量在 1% 到 93% 不等<sup>[4]</sup>。有机溶剂类助剂的不当使用不仅会对环境造成负担,而且有可能影响农产品质量,损害消费者健康<sup>[5]</sup>。从 1987 年起美国已不再登记使用甲苯和二甲苯作溶剂的农药剂型<sup>[5]</sup>;2005 年起加拿大不再使用 DMF<sup>[6]</sup>。截至 2006 年中国台湾地区对农药中使用的 38 种有机溶剂提出了禁用和限量管理<sup>[2]</sup>,2009 年中国工业和信息化部发布第 29 号公告,提出“自 2009 年 8 月 1 日起不再颁发乳油产品批准证书”<sup>[7]</sup>。从 2014 年 3 月 1 日起中国实施的《农药乳油中有害溶剂限量》标准中规定了农药乳油制剂中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醇和 DMF 的限量值<sup>[8]</sup>。

目前,对农药制剂中甲醇、苯类和 DMF 等有机溶剂类助剂的检测多采用气相色谱法<sup>[9-13]</sup>,以保留时间定性。但该方法易受农药制剂中共存成分干扰,造成定性和定量误差。唐祥凯等<sup>[14]</sup>建立了气相色谱-质谱联用仪快速测定农药制剂中 39 种有机溶剂的方法,实现了对多种有机溶剂的同时鉴定和定量,但未见同时测定农药制剂中 DMSO、甲醇、苯类和 DMF 含量的报道。本研究

利用气相色谱-质谱联用建立了同时测定农药制剂中甲醇、甲苯、乙苯、DMF、DMSO、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯 8 种有机溶剂的方法,并对市售的 206 种液态农药产品中目标组分的含量进行了筛查。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS-QP2010 Plus,日本岛津公司),DB-1 色谱柱(30.0 m × 0.32 mm, 5 μm)。甲醇(methanol,纯度 99.5%)和乙腈(acetonitrile,纯度 99.9%)均为德国默克公司生产;二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO,纯度 99.7%)购于上海麦克林生化科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF,纯度 ≥99.5%)和甲苯(toluene,纯度 99.7%)均购于国药集团化学试剂有限公司;邻二甲苯(*o*-xylene,纯度 98%)、间二甲苯(*meta*-xylene,纯度 99%)、对二甲苯(*para*-xylene,纯度 99%)和乙苯(ethylbenzene,纯度 98.5%)均购于上海迈瑞尔化学技术有限公司;无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>,纯度 ≥99%)购于上海凌峰化学试剂有限公司。以 3 种不含以上 8 种有机溶剂类助剂的液体农药制剂:200 g/L 草铵膦水剂(glufosinate AS,山东侨昌化学有限公司生产)、1% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油(emamectin benzoate EC,山东贵合生物科技有限公司生产)和 10% 氰氟草酯水乳剂(cyhalofop-butyl EW,美丰农化有限公司生产)作为添加回收试验的制剂空白。

### 1.2 标准溶液配制及标准曲线绘制

准确称取甲醇、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、DMF 和 DMSO 8 种有机溶剂各 0.05 g(精确到 0.001 g)于 50 mL 容量瓶中,

用乙腈定容至刻度,分别配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液。将标准储备溶液用乙腈逐级稀释,配制成混合标准溶液。

将甲醇、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、DMF 和 DMSO 8 种有机溶剂混合标准溶液用乙腈逐级稀释成 5 个梯度浓度,其中甲醇、甲苯、乙苯和邻二甲苯梯度浓度分别为 2、4、6、8 和 10 mg/L,DMF 和 DMSO 梯度浓度分别为 10、20、30、40 和 50 mg/L,间二甲苯和对二甲苯梯度浓度分别为 4、8、12、16 和 20 mg/L。按 1.3 节的条件进行测定,以各组分质量浓度为横坐标,各组分峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

### 1.3 仪器检测条件

色谱条件:进样口温度 250 °C;柱温箱升温程序:起始 40 °C,保持 5 min,以 5 °C/min 速率升到 100 °C;以 20 °C/min 速率升到 240 °C,保持 5 min。载气为氦气,流速 1.0 mL/min,恒流模式;分流进样,分流比为 5:1,进样量 1 μL。

质谱条件:接口温度 250 °C,电子轰击 (EI)

离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C。采用选择离子扫描模式 (SIM) 分析。8 种有机溶剂类化合物的结构式、保留时间、定量和定性离子见表 1。

### 1.4 样品前处理方法

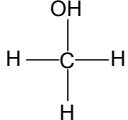
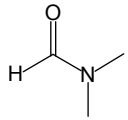






分别称取 0.1 g 液体农药制剂样品至 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容到刻度(水剂中加入 0.1 g 无水硫酸镁),混匀后移取 0.1 mL 到 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容到刻度,待 GC-MS 分析。

### 1.5 添加回收试验

以空白 200 g/L 草铵膦 AS、1% 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 EC 和 10% 氰氟草酯 EW 3 种农药制剂作为代表基质进行添加回收试验。向空白制剂中添加适量有机溶剂类助剂混合标准溶液,甲醇、甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯的添加水平为 100~1 000 mg/kg, DMSO 和 DMF 的添加水平为 500~1 000 mg/kg。其他步骤同 1.4 节。每个添加水平重复 5 次。以添加样品中 8 种有机溶剂类助剂的检出量与相同浓度标准

表 1 八种有机溶剂类助剂的 GC-MS 检测参数

Table 1 GC-MS parameters of the 8 organic solvent adjvants

| 化合物<br>Compound  | 结构式<br>Molecule structure   | 保留时间<br>Retention time/min | 定量离子<br>Quantitative ion, <i>m/z</i> | 定性离子<br>Qualitative ion, <i>m/z</i> |
|--|---|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 甲醇 methanol  |  | 1.77                       | 31                                   | 32, 29                              |
| <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺<br><i>N,N</i> -dimethylformamide, DMF |  | 14.93                      | 73                                   | 44                                  |
| 甲苯 toluene   |  | 15.77                      | 91                                   | 92, 65, 39, 65                      |
| 二甲基亚砜 dimethyl sulfoxide, DMSO                           |  | 16.85                      | 63                                   | 78                                  |
| 乙苯 ethylbenzene  |  | 19.30                      | 91                                   | 106, 105, 77                        |
| 间二甲苯 <i>meta</i> -xylene                                 |  | 19.50                      | 91                                   | 106, 105, 77                        |
| 对二甲苯 <i>para</i> -xylene                                 |  | 19.50                      | 91                                   | 106, 105, 77                        |
| 邻二甲苯 <i>O</i> -xylene                                    |  | 20.04                      | 91                                   | 106, 105, 77                        |

溶液含量的比值计算回收率。

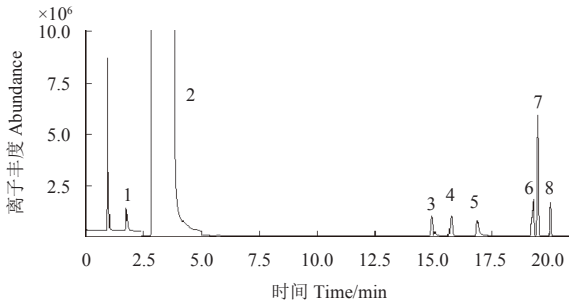
## 1.6 市场样品测定

采用所建立的方法,对采自市场中的7种剂型共206个液体农药制剂品种进行了上述8种助剂含量的测定。7种剂型包括可溶性液剂3种,乳油81种,水剂27种,水乳剂10种,微乳剂16种,悬浮剂67种,油悬剂2种。

## 2 结果与讨论

### 2.1 系统适用性测定

在1.3节的检测条件下,以混合标准溶液进样分析,结果如图1所示。其中,甲醇、甲苯、邻二甲苯、乙苯、DMF和DMSO 6种组分完全分离,间二甲苯和对二甲苯出峰时间重合,但可与其他6种助剂成分实现基线分离,故本研究中以二者总量定量。在此条件下,8种助剂的保留时间分别为:甲醇1.77 min,乙腈3.20 min,DMF 14.93 min,甲苯15.77 min,DMSO 16.85 min,乙苯19.30 min,对二甲苯和间二甲苯19.50 min,邻二甲苯20.04 min。



甲醇、甲苯、乙苯、邻二甲苯质量浓度为2 mg/L,间二甲苯、对二甲苯为4 mg/L,DMF、DMSO为10 mg/L。

1. 甲醇; 2. 乙腈; 3. DMF; 4. 甲苯; 5. DMSO; 6. 乙苯; 7. 对二甲苯和间二甲苯; 8. 邻二甲苯。

The concentrations of methanol, toluene, ethylbenzene and *O*-xylene were 2 mg/L, the concentrations of *meta*-xylene and *para*-xylene were 4 mg/L, and the concentrations of DMF and DMSO were 10 mg/L.

1. methanol; 2. acetonitrile; 3. *N,N*-dimethylformamide; 4. toluene; 5. dimethyl sulfoxide; 6. ethylbenzene; 7. *para*-xylene and *meta*-xylene; 8. *O*-xylene.

图1 八种有机溶剂类助剂混合标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatograms of the 8 organic solvent adjuvants in mixed standard solutions

### 2.2 定容溶剂选择

选择乙腈、乙醇、乙酸乙酯、丙酮和正己烷5种溶剂按1.3节条件进行全扫描。结果显示:乙醇、丙酮和乙酸乙酯在1.77 min有与甲醇峰重叠的杂质峰,且有其他小的杂质峰,正己烷杂质峰较高较多,乙腈全扫描结果最佳。因此试验中选

择乙腈作为定容溶剂。

### 2.3 分析方法确证

由表2可知:甲醇、甲苯、乙苯和邻二甲苯在2~10 mg/L范围内、DMF和DMSO在10~50 mg/L范围内、间二甲苯和对二甲苯在4~20 mg/L范围内,各组分的质量浓度与对应的峰面积间线性相关性良好, $r$ 在0.999 2~0.999 8之间。以最小添加浓度作为目标化合物的定量限(LOQ),则甲醇、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯的LOQ为100 mg/kg,DMF、DMSO的LOQ为500 mg/kg。

以空白农药制剂的添加回收试验来分析方法准确度和精密度。结果(表2)显示:在乳油、水剂和水乳剂中,8种助剂的回收率和相对标准偏差(RSD)分别为:甲醇79%~97%,1.6%~11%;甲苯76%~99%,1.2%~9.6%;邻二甲苯85%~113%,2.9%~10%;间二甲苯84%~116%,3.1%~10%;对二甲苯92%~116%,3.1%~14%;乙苯81%~104%,3.9%~9.8%;DMF78%~112%,1.8%~11%,DMSO84%~97%,4.7%~17%。结果表明,该方法的准确度和精密度基本满足农药制剂样品中8种有机类溶剂定量分析的要求<sup>[15]</sup>。

### 2.4 市场样品筛查结果

结果(表3)表明:乳油、水乳剂和微乳剂中甲苯、二甲苯和乙苯类溶剂检出率较高,在81个乳油制剂样品中有46个样品检出了这3类助剂,检出率为56.8%;10个水乳剂和16个微乳剂样品中有13个样品检出了这3类助剂,检出率为50%。在所检测液态农药制剂中,8种助剂的含量在0.1%~62.2%之间,检出率在0.5%~31.1%之间,其中二甲苯类助剂的检出率超过30%,是液态农药制剂中检出率最高的一类助剂;甲醇、DMF和二甲苯的最高质量分数>50%,是含量较高的助剂种类;DMSO的检出率最低,只有1个样品中有检出,推测可能与其价格较高有关。

目前,中国对农药制剂中助剂的使用管理正进一步规范中,与农业农村部《农药助剂禁限用名单(征求意见稿)》<sup>[16]</sup>中有关甲醇(5%)、甲苯(1%)、二甲苯(10%)、乙苯(2%)和DMF(2%)的建议限量标准进行比较,发现所抽检的液态农药制剂中这5种助剂的超标率分别为:甲醇11.2%,甲苯7.3%,二甲苯14.6%,乙苯13%,DMF9.7%。

表 2 八种有机溶剂类助剂的线性范围、线性方程、相关系数、定量限、回收率和相对标准偏差

Table 2 The linear range, linear equation,  $r$ , LOQ, recovery and RSD of the 8 organic solvents adjuvants

| 化合物<br>Compound               | 线性范围<br>Linear<br>range/(mg/L) | 线性方程<br>Linear equation          | 相关系数<br>$r$ | 定量限<br>LOQ/<br>(mg/kg) | 添加水平<br>Spiked<br>level/(mg/kg) | 乳油<br>EC          |       | 水乳剂<br>EW         |       | 水剂<br>AS          |       |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------|------------------------|---------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|                               |                                |                                  |             |                        |                                 | 回收率<br>Recovery/% | RSD/% | 回收率<br>Recovery/% | RSD/% | 回收率<br>Recovery/% | RSD/% |
| 甲醇<br>methanol                | 2~10                           | $y = 157\ 834x + 890\ 783$       | 0.999 5     | 100                    | 100                             | 97                | 4.4   | 97                | 4.8   | 86                | 1.6   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 79                | 2.4   | 81                | 11    | 79                | 2.3   |
| <i>N,N</i> -二甲基<br>甲酰胺<br>DMF | 10~50                          | $y = 328\ 433x + 68\ 947$        | 0.999 7     | 500                    | 500                             | 102               | 6.1   | 112               | 8.6   | 78                | 1.8   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 90                | 3.7   | 97                | 11    | 101               | 6.7   |
| 甲苯<br>toluene                 | 2~10                           | $y = 1\ 651\ 387x + 2\ 351\ 134$ | 0.999 7     | 100                    | 100                             | 95                | 4.1   | 81                | 5.3   | 76                | 1.2   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 99                | 9.6   | 94                | 9.2   | 85                | 6.5   |
| 二甲基亚砷<br>DMSO                 | 10~50                          | $y = 349\ 431x - 471\ 199$       | 0.999 2     | 500                    | 500                             | 97                | 7.6   | 92                | 7.1   | 84                | 1.7   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 92                | 9.8   | 89                | 9.2   | 93                | 4.7   |
| 乙苯<br>ethylbenzene            | 2~10                           | $y = 903\ 488x + 2\ 687\ 131$    | 0.999 8     | 100                    | 100                             | 104               | 4.6   | 100               | 6.1   | 81                | 3.9   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 96                | 9.2   | 94                | 9.8   | 85                | 6.1   |
| 间二甲苯<br><i>meta</i> -xylene   | 4~20                           | $y = 5\ 805\ 230x + 8\ 047\ 068$ | 0.999 7     | 100                    | 100                             | 116               | 5.3   | 112               | 6.7   | 92                | 3.1   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 96                | 9.0   | 93                | 10    | 84                | 6.2   |
| 对二甲苯<br><i>meta</i> -xylene   | 4~20                           | $y = 5\ 805\ 230x + 8\ 047\ 068$ | 0.999 7     | 100                    | 100                             | 116               | 5.3   | 112               | 6.7   | 92                | 3.1   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 94                | 3.7   | 93                | 14    | 100               | 5.6   |
| 邻二甲苯<br><i>O</i> -xylene      | 2~10                           | $y = 1\ 567\ 306x + 2101\ 934$   | 0.999 7     | 100                    | 1 000                           | 113               | 5.3   | 109               | 6.1   | 87                | 2.9   |
|                               |                                |                                  |             |                        | 1 000                           | 99                | 9.3   | 95                | 10    | 85                | 6.1   |

表 3 七种剂型的农药制剂中有机溶剂类助剂检出情况

Table 3 Detection of organic solvent adjuvants in 7 pesticide formulations

| 农药剂型<br>Pesticide<br>formulations | 甲醇<br>Methanol                              |                                | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺<br>DMF                   |                                | 甲苯<br>Toluene                               |                                | 二甲基亚砷<br>DMSO                               |                                | 二甲苯<br>Xylene                               |                                | 乙苯 (100 个样品)<br>Ethylbenzene<br>(100 samples) |                                |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
|                                   | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% | 检出数量<br>Number of<br>detected<br>pesticides   | 含量<br>范围<br>Content<br>range/% |
| 乳油 EC                             | 28  | 0.1~54.1                       | 14  | 2.5~58.0                       | 23  | 0.2~47.9                       | 0   | —                              | 42  | 0.2~62.2                       | 15  | 0.1~7.1                        |
| 悬浮剂 EC                            | 2   | 0.5~1.7                        | 0   | —                              | 1   | 3.4                            | 0   | —                              | 5   | 1.1~32.8                       | 3   | 0.3~1.1                        |
| 水剂 AS                             | 4   | 0.3~51.1                       | 1   | 16.7                           | 1   | 1.9                            | 0   | —                              | 5   | 0.2~41.2                       | 2   | 0.1~21.1                       |
| 微乳剂 ME                            | 9   | 0.3~29.1                       | 4   | 9.0~21.4                       | 1   | 26.1                           | 0   | —                              | 8   | 0.6~34.2                       | 2   | 0.5~27.2                       |
| 水乳剂 EW                            | 0   | —                              | 1   | 8.1                            | 1   | 0.2                            | 0   | —                              | 4   | 4.9~45.6                       | 2   | 3                              |
| 可溶性液剂<br>SL                       | 1   | 8.9                            | 0   | —                              | 0   | —                              | 1   | 34.8                           | 0   | —                              | 0   | —                              |
| 油悬剂 OF                            | 0   | —                              | 0   | —                              | 0   | —                              | 0   | —                              | 0   | —                              | 0   | —                              |

注: — 未检出。

Note: — indicates not detection.

### 3 结论

本研究建立了气相色谱-质谱联用测定液态农药制剂中甲醇、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、DMF 和 DMSO 8 种有机溶剂类助剂的方法, 并采用该方法测定了 206 种市场液态农药制剂, 发现市售制剂中 8 种有机溶剂类助剂质量分数在 0.1%~62.2% 之间, 检出率为 0.5%~31.1%, 其中甲苯、二甲苯和乙苯类溶剂检出率较

高, 甲醇、DMF 和二甲苯是含量较高的助剂种类, 尤其是乳油、水乳剂和微乳剂中甲苯、二甲苯等苯类溶剂的检出率和使用量均较高, 应引起生产企业和农药管理部门的重视。本研究结果也可为可溶性液剂、乳油、水剂、水乳剂、微乳剂、悬浮剂和油悬剂等剂型中有害助剂的含量分析和助剂限量标准制订提供参考。



## 参考文献 (Reference):

- [1] 刘占山, 柏连阳, 王义成, 等. 农药制剂中助剂安全性探讨及管理建议[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(8): 21-25.  
LIU Z S, BAI L Y, WANG Y C, et al. Discussion on safety of adjuvants in pesticide preparations and management suggestions[J]. Pestic Sci Adm, 2009, 30(8): 21-25.
- [2] 任晓东, 吴厚斌, 王以燕. 台湾地区农药产品中有机溶剂的管理[J]. 农药科学与管理, 2007, 25(3): 48-49.  
REN X D, WU H B, WANG Y Y. Management of organic solvents in pesticide products in Taiwan[J]. Pestic Sci Adm, 2007, 25(3): 48-49.
- [3] 卜元卿, 王昝畅, 智勇, 等. 农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析[J]. 农药, 2014, 53(12): 932-936.  
BU Y Q, WANG Z C, ZHI Y, et al. Investigation and risk analysis of pesticide inert ingredients in pesticide products[J]. Agrochemicals, 2014, 53(12): 932-936.
- [4] 卜元卿, 王昝畅, 智勇, 等. 368 种农药制剂中助剂使用状况调查研究[C]//2014 中国环境科学学会学术年会论文集. 成都: 中国环境科学学会, 2014: 1-8.  
BU Y Q, WANG Z C, ZHI Y, et al. Investigation on the use of auxiliaries in 368 pesticide formulations[C]//Proceedings of China Society of Environmental Sciences Academic Annual Meeting. Chengdu: Chinese Society for Environmental Sciences, 2014: 1-8.
- [5] 马立利, 吴厚斌, 刘丰茂. 农药助剂及其危害与管理[J]. 农药, 2008, 47(9): 637-640.  
MA L L, WU H B, LIU F M. The development, hazards and management of pesticide adjuvants[J]. Agrochemicals, 2008, 47(9): 637-640.
- [6] 吴志凤, 刘绍仁. 加拿大对农药助剂的管理[J]. 农药科学与管理, 2006, 27(2): 50-53.  
WU Z F, LIU S R. Management of pesticide adjuvants in Canada[J]. Pestic Sci Adm, 2006, 27(2): 50-53.
- [7] 中华人民共和国工业和信息化部公告工原[2009]第29号[J]. 中国农药, 2009(2): 45.  
Announcement of the ministry of industry and information technology of the People's Republic of China, Gongyuan[2009] No. 29[J]. J China Agrochem, 2009(2): 45.
- [8] 农药乳油中有害溶剂限量: HG/T 4576—2013[S]. 北京: 化学工业出版社, 2014.  
Limit of harmful solvents of emulsifiable concentrate pesticide: HG/T 4576—2013[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [9] 刘亚静, 赵鹏, 曹立冬, 等. 农药乳油中有害溶剂检测与方法优化[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(7): 29-34.  
LIU Y J, ZHAO P, CAO L D, et al. Determination of harmful solvents and method optimization in pesticides emulsifiable concentrate formulation[J]. Pestic Sci Adm, 2015, 36(7): 29-34.
- [10] 王素利, 董见南, 吴厚斌, 等. 甲苯和二甲苯农药溶剂助剂分析[J]. 农药, 2009, 48(12): 894-895.  
WANG S L, DONG J N, WU H B, et al. Analytical method for toluene and xylene adjuvant in pesticide formulation[J]. Agrochemicals, 2009, 48(12): 894-895.
- [11] 董见南, 王素利, 刘丰茂, 等. 农药乳油中 7 种助剂的顶空气相色谱测定方法[J]. 农药学学报, 2012, 14(2): 208-213.  
DONG J N, WANG S L, LIU F M, et al. Analysis of seven adjuvants in emulsifiable concentrate with headspace gas chromatography[J]. Chin J Pestic Sci, 2012, 14(2): 208-213.
- [12] 夏丽娟, 高立明, 许艳秋, 等. 液体农药制剂中甲醇含量的检测[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(6): 40-44.  
XIA L J, GAO L M, XU Y Q, et al. Analysis of methanol in liquid pesticide formulation[J]. Pestic Sci Adm, 2011, 32(6): 40-44.
- [13] 江华, 曹立冬, 孔令娥, 等. 顶空气相色谱法检测农药乳油制剂中甲醇含量[J]. 农药学学报, 2012, 14(1): 56-60.  
JIANG H, CAO L D, KONG L E, et al. Determination of methanol in pesticide emulsifiable concentrate by headspace gas chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2012, 14(1): 56-60.
- [14] 唐祥凯, 冯德建, 史谢飞, 等. 农药制剂中 39 种有机溶剂的气相色谱-质谱测定方法研究[J]. 中国测试, 2017, 43(2): 42-46.  
TANG X K, FENG D J, SHI X F, et al. Study on the determination of 39 kinds of organic solvents in pesticide products by GC-MS[J]. China Meas Test, 2017, 43(2): 42-46.
- [15] 农药产品质量分析方法确认指南: NY/T2887—2016[EB/OL](2016-05-23)[2016-10-01]. [http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg\\_1/gg/201605/t20160524\\_5148229.htm](http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201605/t20160524_5148229.htm).  
Guidelines on validation of analytical Analysis methods for agrochemicals: NY/T2887—2016[EB/OL](2016-05-23)[2016-10-01]. [http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg\\_1/gg/201605/t20160524\\_5148229.htm](http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201605/t20160524_5148229.htm).
- [16] 佚名. 农业部农药检定所《关于征求〈农药助剂禁用名单〉(征求意见稿) 意见的通知》[J]. 中国食品, 2015(15): 135.  
Anonymous. Notice of Institute for the Control of Agrochemicals on the opinions on soliciting the list of prohibited restrictions on pesticide adjuvants (the draft for consultation)[J]. Chin Food, 2015(15): 135.

(责任编辑: 曲来娥)