



# 农业资源与环境学报

中文核心期刊  
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

## 110份液体农药制剂中62种有机溶剂含量调查与分析

唐祥凯, 冯德建, 许洋, 吴微, 史谢飞, 李怀平

引用本文:

唐祥凯, 冯德建, 许洋, 等. 110份液体农药制剂中62种有机溶剂含量调查与分析[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(5): 784–792.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0476>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 农产品中农药残留分析技术研究进展

贺泽英, 刘潇威

农业资源与环境学报. 2016, 33(4): 310–319 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0076>

### 氯虫苯甲酰胺和毒死蜱在水稻中的分布降解研究

杨欢, 马有宁, 秦美玲, 柴爽爽, 何巧, 张涵彤, 陈铭学

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 342–348 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0323>

### 天津地区土壤环境中有机氯农药残留特征

王迎, 宋文筠, 王友诚, 张文具, 党秀芳, 王朝晖

农业资源与环境学报. 2016, 33(5): 449–458 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0149>

### 套袋对水果中农药残留的影响研究进展

赵小云, 谢德芳

农业资源与环境学报. 2018, 35(2): 104–110 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0249>

### 高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征

吴东明, 李怡, 邓晓, 张文, 武春媛, 李勤奋

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 777–783 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0386>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

唐祥凯, 冯德建, 许洋, 等. 110 份液体农药制剂中 62 种有机溶剂含量调查与分析[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(5): 784–792.

TANG Xiang-kai, FENG De-jian, XU Yang, et al. Investigation and analysis of 62 organic solvents in 110 liquid pesticide formulations [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(5): 784–792.



开放科学 OSID

# 110 份液体农药制剂中 62 种有机溶剂含量调查与分析

唐祥凯, 冯德建, 许洋, 吴微, 史谢飞, 李怀平\*

(中国测试技术研究院生物研究所, 茶叶标准与检测技术四川省重点实验室, 成都 610021)

**摘要:** 对 110 份液体农药制剂中 62 种有机溶剂含量进行调查与分析, 以期为农药制剂中有机溶剂相关限量规定的出台提供依据与参考。农药制剂经溶剂稀释, 取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后检测分析。样品经 VF-1701MS 毛细管柱 (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ) 分离, 采用气相色谱-质谱法, 在选择离子监测 (SIM) 模式下测定, 外标法定量。结果表明, 110 份液体农药制剂中 108 份检出包含二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲醇、甲苯、萘、乙苯等共 28 种有机溶剂, 总含量在 0.07%~77.23% 之间; 在已检出有机溶剂的 94 份乳油样品中, 76 份超过国家有关农药制剂中有机溶剂推荐限量。研究表明, 液体农药制剂中普遍含有高浓度有机溶剂, 存在较大安全风险, 建议政府相关部门尽快出台有关农药制剂中有机溶剂的限量规定或标准。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用; 农药制剂; 农药助剂; 有机溶剂

中图分类号: TQ45

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2020)05-0784-09

doi: 10.13254/j.jare.2019.0476

## Investigation and analysis of 62 organic solvents in 110 liquid pesticide formulations

TANG Xiang-kai, FENG De-jian, XU Yang, WU Wei, SHI Xie-fei, LI Huai-ping\*

(Institute of Biology, National Institute of Measurement and Testing Technology, Tea Key Laboratory of Standard and Testing Technology of Sichuan Province, Chengdu 610021, China)

**Abstract:** The aim of this study was to investigate and analyze the content of 62 organic solvents in 110 liquid pesticide formulations. The study would provide a basis and reference for the promulgation of the relevant limits of organic solvents in pesticide formulations. The pesticide formulation was diluted with solvent, and the supernatant was filtered through a 0.22  $\mu\text{m}$  membrane. After separation on a VF-1701 MS column, the analytes were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in the selected ion monitoring (SIM) mode and quantified using the external standard method. A total of 110 pesticide formulation samples were analyzed. The results showed that 28 kinds of organic solvents, including xylene, *N,N*-dimethylformamide, methanol, methylbenzene, naphthalene, and ethylbenzene, were detected in 108 samples with content ranging from 0.07% to 77.23%. Among the 94 emulsifiable concentrate (EC) samples in which organic solvents had been detected, 76 violated the relevant state regulations on the limits of organic solvents in pesticide formulations. Liquid pesticide formulations generally contained high concentration of organic solvents and had great safety risks. We suggest that government departments should promulgate relevant standard on organic solvents in pesticide formulations as soon as possible.

**Keywords:** gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); pesticide formulations; pesticide adjuvants; organic solvents

有机溶剂作为农药助剂的重要组成部分, 已被广泛应用于乳油、悬浮剂、可溶液剂、微乳剂、悬浮剂、水

乳剂等液体型农药制剂的生产, 其用量甚至超过农药制剂自身有效成分含量<sup>[1-5]</sup>。据统计, 世界上每年通

收稿日期: 2019-09-24 录用日期: 2019-11-14

作者简介: 唐祥凯 (1986—), 男, 四川成都人, 硕士, 助理研究员, 从事测试技术与标准研究。E-mail: 460427982@qq.com

\*通信作者: 李怀平 E-mail: windowshap@163.com

基金项目: 四川省科技服务业示范项目 (2017GFW0004); 四川省重点研发项目 (2018SZ0340); 四川省应用基础研究项目 (2018JY0178)

**Project supported:** Science and Technology Service Industry Demonstration Project of Sichuan (2017GFW0004); The Key Research and Development Program of Sichuan (2018SZ0340); Applied Basic Research Program of Sichuan (2018JY0178)

过农药使用投入到环境中的有机溶剂超过100万t,中国每年约有40万t有机溶剂用于配制农药制剂<sup>[1,4]</sup>。然而,大部分有机溶剂存在不同程度的毒性<sup>[6-10]</sup>,鉴于此,欧盟、美国、加拿大、澳大利亚、黎巴嫩、印尼等国家或地区已经对包括甲苯、二甲苯等有机溶剂在内的农药助剂出台了严格的管理规定或标准<sup>[3,11]</sup>。我国大陆地区自实行农药登记管理以来,一直侧重于对农药有效成分的管理<sup>[12-13]</sup>,对助剂的安全性研究和管理才刚刚起步,仅有化工行业推荐标准HG/T 4576—2013《农药乳油中有害溶剂限量》对农药乳油中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、萘等7种有害溶剂设定了限量值<sup>[14]</sup>。我国台湾地区现行《农药标准规格准则》规定了成品农药中二甲苯、苯胺、苯、四氯化碳等38种有机溶剂的限量基准<sup>[3]</sup>。2015年7月,原农业部农药检定所发布了《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)<sup>[15]</sup>,拟对84类助剂进行禁限用,但至今仍未正式出台。监管的缺失致使一些生产企业为了追求经济效益、降低生产成本、提高农药产品防治效果,在农药制剂生产中违规使用或滥用助剂,而这些有害助剂在农药施用过程中全部进入环境,并长时间残留在大气圈、水圈等循环系统中,不仅污染环境,而且危害人畜安全,其毒害作用不低于甚至远大于农药有效成分本身<sup>[16-22]</sup>。

由于涉及农药制剂中有机溶剂检测的方法较少<sup>[7,17,20,23-24]</sup>,同时农药制剂注册时不需要注册完全配方,企业出于商业秘密极少将助剂使用情况在产品标签上进行罗列,同时法律也规定其不需要标识,致使农药制剂中有机溶剂使用现状的研究鲜见报道,仅有卜元卿等<sup>[1]</sup>对190份提供了助剂信息的农药制剂进行了包括有机溶剂在内的助剂使用状况调查。为了更深入了解有机溶剂在农药制剂中的使用情况,笔者利用建立的农药制剂中有机溶剂快速测定方法<sup>[23-24]</sup>,检测分析了市售110份液体农药制剂中62种有机溶剂的含量情况,以期为我国尽快出台农药制剂中有机溶剂的相关限量规定或标准提供依据与参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

110份农药制剂购自四川农业高新技术产品综合市场,其中乳油94份、可溶液剂13份、微乳剂2份、悬浮剂1份。为保证测试结果的准确性,每个农药样品购买3份,测试前将3份样品于棕色玻璃瓶中混合均匀,于4℃条件下保存备用。

## 1.2 仪器与试剂

### 1.2.1 仪器

Agilent 7890B GC-5977B MS气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,美国安捷伦公司),并配有Agilent G4567A自动进样器、Eppendorf 5810R型高速冷冻离心机(德国艾本德公司)、Sartorius BP 211D型电子天平(德国赛多利斯公司)。

### 1.2.2 试剂

甲醇、正己烷、乙腈(色谱纯,美国西格玛奥德里奇公司);丙酮(优级纯,成都市科龙化工试剂厂);环氧丙烷、二硫化碳、1,2-二氯乙烯、四氯化碳、1,1,1-三氯乙烷、三氯甲烷、苯、1,2-二氯乙烷、乙二醇甲醚、三氯乙烯、丙二醇甲醚、1,2-二氯丙烷、1,4-二氧六环、乙二醇乙醚、甲苯、2-硝基丙烷、环氧氯丙烷、四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、乙苯、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、环己酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、1,1,2,2-四氯乙烷、邻二氯苯、苯胺、萘、邻苯二甲酸二乙酯、磷酸三丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、二氯甲烷、硝基甲烷、甲基丙烯酸甲酯、硝基乙烷、邻甲酚、对甲酚、2-吡咯烷酮、二苯醚、邻苯二甲酸二甲酯(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);甲基异丁基甲酮、甲基丙烯酸丁酯、苯酚、*N*-甲基吡咯烷酮(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);丁酮肟、二乙二醇单甲醚、二乙二醇丁醚、己二酸二异辛酯(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);2-己酮、异丙叉丙酮、异佛尔酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、间甲酚、邻苯二甲酸丁苄酯(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);二乙二醇乙醚(分析纯,天津市光复精细化工研究所);邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司)。

## 1.3 样品分析

### 1.3.1 样品前处理

本研究涉及的62种目标化合物性质各不相同,难以用一种方法完成全部化合物的同时检测,在参考文献<sup>[23-24]</sup>的基础上,将62种目标化合物分为A、B两组,分别建立气相色谱-质谱法测定,其中方法A适用于农药制剂中甲醇、环氧丙烷、二硫化碳、1,2-二氯乙烯等36种有机溶剂的定量分析,方法B适用于正己烷、二氯甲烷、硝基甲烷、甲基丙烯酸甲酯等26种有机溶剂的定量分析。

(1)方法A样品前处理。称取1g农药制剂样品(精确至0.0001g)于10mL容量瓶中,加入5mL丙酮涡旋振荡提取2min,丙酮定容至刻度,混匀,吸取5

mL提取液于8 000 r·min<sup>-1</sup>下离心5 min,取上清液过0.22 μm尼龙滤膜,待GC-MS分析。根据样品中有机溶剂的含量适当调整提取溶剂用量。

(2)方法B样品前处理。称取1 g农药制剂样品(精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,加入50 mL甲醇涡旋振荡提取2 min,甲醇定容至刻度,混匀,吸取5 mL提取液于8 000 r·min<sup>-1</sup>下离心5 min,取上清液过0.22 μm尼龙滤膜,待GC-MS分析。根据样品中有机溶剂的含量适当调整提取溶剂用量。

### 1.3.2 仪器条件

(1)方法A气相色谱和质谱条件。色谱柱:Agilent VF-1701MS毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:30 ℃保持10 min,以2 ℃·min<sup>-1</sup>升温至40 ℃,保持8 min,然后3 ℃·min<sup>-1</sup>升温至150 ℃,再以15 ℃·min<sup>-1</sup>升温至270 ℃,保持18 min;进样口温度:260 ℃;进样模式:分流进样(分流比200:1);进样量:1 μL;载气:氦气(纯度≥99.999%)恒流模式,流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>。离子源:EI电离源;电离能量70 eV;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;传输线温度:280 ℃;溶剂延迟:3.0 min;扫描模式:选择离子监测(SIM)模式。

(2)方法B气相色谱和质谱条件。色谱柱:Agilent VF-1701MS毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:30 ℃保持2 min,以3 ℃·min<sup>-1</sup>升温至40 ℃,保持2 min,然后5 ℃·min<sup>-1</sup>升温至130 ℃,保持3 min,再以20 ℃·min<sup>-1</sup>升温至200 ℃,最后以60 ℃·min<sup>-1</sup>升温至270 ℃,保持20 min;进样口温度:260 ℃;进样模式:分流进样(分流比50:1);进样量:1 μL;载气:氦气(纯度≥99.999%),恒流模式,流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>。离子源:EI电离源;电离能量70 eV;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;传输线温度:270 ℃;溶剂延迟:5.5 min;扫描模式:选择离子监测(SIM)模式。

### 1.3.3 样品测定

取农药制剂样品注入GC-MS,分别用方法A和方法B分析,外标法定量。其中方法A中36种有机溶剂在16.0~960.0 mg·L<sup>-1</sup>范围内线性关系良好,方法定量限为1.2~62.3 mg·kg<sup>-1</sup>,加标回收率在92.2%~108.5%之间,相对标准偏差在0.4%~3.4%之间;方法B中26种有机溶剂在6.2~400.0 mg·L<sup>-1</sup>范围内线性关系良好,方法定量限为4.4~439.1 mg·kg<sup>-1</sup>,加标回收率在82.0%~112.9%之间,相对标准偏差在0.3%~8.2%之间。

## 1.4 数据处理

采用Excel 2010软件进行数据分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 农药制剂中有机溶剂含量检测结果

由表1可知,在检测的110份农药制剂中,108份检出有机溶剂,检出有机溶剂样品数占总样品数的98.2%,检出有机溶剂总含量在0.07%~77.23%之间,平均含量为21.86%,其中近59.0%的样品检出有机溶剂总含量超过了登记有效成分的含量,同时,每份样品检出有机溶剂种类数在1~12种之间,平均检出约5种有机溶剂,说明液体型农药制剂普遍含有多种有机溶剂,且大部分用量已超过农药制剂自身有效成分含量。而我国大陆地区自实行农药登记管理以来,一直侧重于对农药有效成分的管理,农药中的其他成分(如助剂)、“隐性成分”等非登记成分的管理才刚刚起步,这些有害物质在农药施用过程中全部进入环境,其毒害作用不低于甚至远大于农药有效成分本身,质量安全风险点不容忽视。

### 2.2 不同种类有机溶剂检测结果

由表2可知,110份农药制剂共检出28种有机溶剂,从检出率来看,二甲苯检出次数最多,高达76批次,检出率为69.1%,其后依次为N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、甲苯、苯、乙苯、1,2-二氯丙烷、环己酮和苯,检出次数均超过20批次,一定程度上说明这9种有机溶剂是液体型农药制剂生产中较为常用的溶剂,同时也是文献报道毒性较强的有机溶剂,特别是芳香烃类有机溶剂,如苯,其对中枢神经和血液有极强的毒害作用,而二甲苯早在1987年已被美国国家环保局(USEPA)确定为有毒物质,且不再批准登记含有二甲苯的农药制剂,2002年菲律宾也取消了使用此类助剂的农药制剂登记。从检出含量来看,甲醇的浓度最高,最大含量达77.00%,平均含量为14.59%,其次为丙二醇甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮等。甲醇作为一种常见有机溶剂,因溶解性好、价格便宜,已被广泛应用于液体型农药制剂的生产。

### 2.3 不同剂型农药制剂中有机溶剂含量检测结果

由表3可知,13份可溶液剂共检出10种有机溶剂,其中甲醇检出率最高,达11批次,检出率为84.6%,而N,N-二甲基甲酰胺检出含量最大,最大含量为44.03%,平均含量为18.38%。94份乳油共检出27种有机溶剂,其中二甲苯检出率最高,达68批次,检出率为72.3%,而甲醇检出含量最大,最大含量为

表1 110份农药制剂中有机溶剂含量检测结果

Table 1 Detection results of organic solvents in 110 pesticide formulations

| 序号<br>No. | 样品<br>Sample | 有效成分<br>含量<br>Content of<br>active<br>ingredient | 剂型<br>Type | 有机溶剂<br>总含量<br>Total<br>content of<br>organic<br>solvents/% | 有机溶剂<br>种类<br>Number<br>of organic<br>solvents | 序号<br>No. | 样品<br>Sample    | 有效成分<br>含量<br>Content of<br>active<br>ingredient | 剂型<br>Type | 有机溶剂<br>总含量<br>Total<br>content of<br>organic<br>solvents/% | 有机溶剂<br>种类<br>Number<br>of organic<br>solvents |
|-----------|--------------|--------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------|-----------------|--------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1         | 桉油精          | 5%                                               | 可溶液剂       | 48.45                                                       | 5                                              | 41        | 丙溴磷·氯氰菊酯        | 400 g·L <sup>-1</sup> /<br>40 g·L <sup>-1</sup>  | 乳油         | 20.16                                                       | 3                                              |
| 2         | 桉油精          | 5%                                               | 可溶液剂       | 49.76                                                       | 7                                              | 42        | 哒螨灵             | 15%                                              | 乳油         | 29.41                                                       | 4                                              |
| 3         | 吡虫啉          | 20%                                              | 可溶液剂       | 0.10                                                        | 1                                              | 43        | 哒螨灵             | 15%                                              | 乳油         | 27.28                                                       | 6                                              |
| 4         | 草铵膦          | 18%                                              | 可溶液剂       | 8.96                                                        | 2                                              | 44        | 丁硫克百威           | 200 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 29.85                                                       | 3                                              |
| 5         | 春雷霉素         | 2%                                               | 可溶液剂       | 0.07                                                        | 1                                              | 45        | 啉虫脒             | 5%                                               | 乳油         | 70.37                                                       | 3                                              |
| 6         | 丁子香酚         | 0.3%                                             | 可溶液剂       | 25.52                                                       | 1                                              | 46        | 啉虫脒             | 5%                                               | 乳油         | 15.22                                                       | 7                                              |
| 7         | 啉虫脒          | 20%                                              | 可溶液剂       | 39.53                                                       | 3                                              | 47        | 啉虫脒             | 5%                                               | 乳油         | 17.81                                                       | 6                                              |
| 8         | 苦参碱          | 1.5%                                             | 可溶液剂       | 0.22                                                        | 1                                              | 48        | 毒死蜱             | 45%                                              | 乳油         | 64.73                                                       | 7                                              |
| 9         | 藜芦碱          | 0.5%                                             | 可溶液剂       | 4.18                                                        | 2                                              | 49        | 毒死蜱             | 480 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 14.97                                                       | 7                                              |
| 10        | 藜芦碱          | 0.5%                                             | 可溶液剂       | 0.55                                                        | 2                                              | 50        | 毒死蜱             | 480 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 24.08                                                       | 5                                              |
| 11        | 藜芦碱          | 0.5%                                             | 可溶液剂       | 16.58                                                       | 5                                              | 51        | 二甲戊灵            | 33%                                              | 乳油         | 2.74                                                        | 5                                              |
| 12        | 藜芦碱          | 0.5%                                             | 可溶液剂       | 15.27                                                       | 5                                              | 52        | 二甲戊灵            | 33%                                              | 乳油         | 10.54                                                       | 8                                              |
| 13        | 藜芦碱          | 0.5%                                             | 可溶液剂       | 13.22                                                       | 3                                              | 53        | 氟啶脲             | 50 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 29.86                                                       | 8                                              |
| 14        | 2,4-滴丁酯      | 57%                                              | 乳油         | 11.95                                                       | 4                                              | 54        | 氟硅唑             | 40%                                              | 乳油         | 52.31                                                       | 4                                              |
| 15        | 阿维·吡虫啉       | 0.5%/4.5%                                        | 乳油         | 28.99                                                       | 3                                              | 55        | 氟硅唑             | 400 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 14.91                                                       | 4                                              |
| 16        | 阿维·高氯        | 0.3%/1.5%                                        | 乳油         | 25.71                                                       | 9                                              | 56        | 氟氯氰菊酯           | 5.1%                                             | 乳油         | 28.35                                                       | 5                                              |
| 17        | 阿维·矿物油       | 0.2%/24.3%                                       | 乳油         | 49.65                                                       | 7                                              | 57        | 高效氯氟氰           | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 11.23                                                       | 4                                              |
| 18        | 阿维·螺         | 1.8%                                             | 乳油         | 20.94                                                       | 7                                              | 58        | 高效氯氟氰菊酯         | 2.5%                                             | 乳油         | 15.57                                                       | 4                                              |
| 19        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 17.49                                                       | 3                                              | 59        | 高效氯氟氰菊酯         | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 5.13                                                        | 2                                              |
| 20        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 5.40                                                        | 7                                              | 60        | 高效氯氟氰菊酯         | 4.5%                                             | 乳油         | 65.87                                                       | 3                                              |
| 21        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 22.12                                                       | 7                                              | 61        | 红螨唑             | 15%                                              | 乳油         | 37.68                                                       | 7                                              |
| 22        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 42.51                                                       | 7                                              | 62        | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 2%/2.3%                                          | 乳油         | 64.44                                                       | 5                                              |
| 23        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 25.30                                                       | 6                                              | 63        | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 1%                                               | 乳油         | 60.55                                                       | 5                                              |
| 24        | 阿维菌素         | 1.8%                                             | 乳油         | 15.41                                                       | 7                                              | 64        | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 5%                                               | 乳油         | 37.29                                                       | 6                                              |
| 25        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 44.16                                                       | 9                                              | 65        | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 5%                                               | 乳油         | 33.46                                                       | 5                                              |
| 26        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 4.25                                                        | 4                                              | 66        | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 5%                                               | 乳油         | 11.72                                                       | 5                                              |
| 27        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 0.23                                                        | 2                                              | 67        | 甲氰菊酯            | 20%                                              | 乳油         | 33.29                                                       | 7                                              |
| 28        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 28.39                                                       | 7                                              | 68        | 甲维·虫酰肼          | 0.5%/10%                                         | 乳油         | 32.20                                                       | 5                                              |
| 29        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 16.75                                                       | 8                                              | 69        | 甲维·氟铃脲          | 0.2%/2%                                          | 乳油         | 10.32                                                       | 11                                             |
| 30        | 阿维菌素         | 5%                                               | 乳油         | 32.04                                                       | 5                                              | 70        | 腈菌唑             | 25%                                              | 乳油         | 15.65                                                       | 12                                             |
| 31        | 阿维菌素         | 20%                                              | 乳油         | 9.18                                                        | 5                                              | 71        | 腈菌唑             | 25%                                              | 乳油         | 4.89                                                        | 4                                              |
| 32        | 苯丁锡          | 10%                                              | 乳油         | 0.35                                                        | 4                                              | 72        | 苦参碱             | 0.3%                                             | 乳油         | 15.16                                                       | 3                                              |
| 33        | 苯醚甲环唑        | 40%                                              | 乳油         | 25.68                                                       | 8                                              | 73        | 苦参碱             | 0.3%                                             | 乳油         | 22.25                                                       | 3                                              |
| 34        | 苯醚甲环唑        | 25%                                              | 乳油         | 1.39                                                        | 4                                              | 74        | 啞螨醚             | 95 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 0.35                                                        | 2                                              |
| 35        | 吡丙醚          | 10.8%                                            | 乳油         | 38.86                                                       | 7                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |
| 36        | 吡虫啉          | 5%                                               | 乳油         | 0.33                                                        | 1                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |
| 37        | 吡啶醚菌酯        | 250 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 6.49                                                        | 5                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |
| 38        | 丙环唑          | 250 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 50.77                                                       | 7                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |
| 39        | 丙环唑          | 250 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 17.83                                                       | 6                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |
| 40        | 丙环唑          | 250 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 0.53                                                        | 4                                              |           |                 |                                                  |            |                                                             |                                                |

续表1 110份农药制剂中有机溶剂含量检测结果  
Continued table 1 Detection results of organic solvents in 110 pesticide formulations

| 序号<br>No. | 样品<br>Sample    | 有效成分<br>含量<br>Content of<br>active<br>ingredient | 剂型<br>Type | 有机溶剂<br>总含量<br>Total content<br>of organic<br>solvents/% | 有机溶剂<br>种类<br>Number<br>of organic<br>solvents |
|-----------|-----------------|--------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 75        | 联苯菊酯            | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 30.06                                                    | 6                                              |
| 76        | 联苯菊酯            | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 66.18                                                    | 9                                              |
| 77        | 联苯菊酯            | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 24.19                                                    | 7                                              |
| 78        | 联苯菊酯            | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 14.95                                                    | 4                                              |
| 79        | 硫丹              | 35%                                              | 乳油         | 25.42                                                    | 8                                              |
| 80        | 氯菊酯             | 10%                                              | 乳油         | 0.11                                                     | 1                                              |
| 81        | 氯氰·吡虫啉          | 4%/1%                                            | 乳油         | 66.68                                                    | 6                                              |
| 82        | 氯氰·毒死蜱          | 4.75%/47.5%                                      | 乳油         | 13.06                                                    | 3                                              |
| 83        | 马拉·杀螟松          | 10%/2%                                           | 乳油         | 77.23                                                    | 4                                              |
| 84        | 咪鲜胺             | 450 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 15.69                                                    | 2                                              |
| 85        | 炔螨特             | 73%                                              | 乳油         | 0.57                                                     | 2                                              |
| 86        | 炔螨特             | 730 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 2.45                                                     | 5                                              |
| 87        | 三氯杀螨醇           | 20%                                              | 乳油         | 4.65                                                     | 7                                              |
| 88        | 十三吗啉            | 750 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 1.53                                                     | 5                                              |
| 89        | 顺式氯氰菊酯          | 50 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 39.23                                                    | 5                                              |
| 90        | 戊·氧·乙草胺         | 10%/4%/3%                                        | 乳油         | 2.30                                                     | 4                                              |
| 91        | 辛硫磷             | 40%                                              | 乳油         | 13.34                                                    | 9                                              |
| 92        | 溴氰菊酯            | 25 g·L <sup>-1</sup>                             | 乳油         | 51.21                                                    | 6                                              |
| 93        | 溴氰菊酯            | 2.5%                                             | 乳油         | 3.71                                                     | 4                                              |
| 94        | 烟酰·抗·腐霉         | 50%/1%/20%                                       | 乳油         | 16.09                                                    | 6                                              |
| 95        | 乙草胺             | 50%                                              | 乳油         | 14.47                                                    | 4                                              |
| 96        | 乙草胺             | 50%                                              | 乳油         | 10.82                                                    | 5                                              |
| 97        | 乙草胺             | 50%                                              | 乳油         | 9.22                                                     | 5                                              |
| 98        | 乙蒜素             | 80%                                              | 乳油         | 34.91                                                    | 4                                              |
| 99        | 乙蒜素             | 80%                                              | 乳油         | 28.36                                                    | 1                                              |
| 100       | 乙蒜素             | 80%                                              | 乳油         | 14.93                                                    | 1                                              |
| 101       | 异丙甲草胺           | 720 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 3.85                                                     | 2                                              |
| 102       | 异丙甲草胺           | 720 g·L <sup>-1</sup>                            | 乳油         | 0.63                                                     | 4                                              |
| 103       | 印楝素             | 0.3%                                             | 乳油         | 5.66                                                     | 4                                              |
| 104       | 印楝油             | 3%                                               | 乳油         | 4.36                                                     | 4                                              |
| 105       | 芸苔素内酯           | 0.01%                                            | 乳油         | 4.52                                                     | 5                                              |
| 106       | 阿维·哒螨灵          | 0.6%/5%                                          | 微乳剂        | 15.02                                                    | 4                                              |
| 107       | 甲氨基阿维菌素<br>苯甲酸盐 | 0.5%                                             | 微乳剂        | 23.47                                                    | 4                                              |
| 108       | 甲维·茚虫威          | 4%/16%                                           | 悬浮剂        | 27.53                                                    | 6                                              |
| 平均        | —               | —                                                | —          | 21.86                                                    | 4.86                                           |

77.00%,平均含量为16.54%。不同剂型农药制剂中有机溶剂含量和种类存在一定差异,这些差异可能与不同剂型农药有效成分的溶解性及加工工艺有关,如乳油的主要成分大部分不溶于水,二甲苯用于乳油型农药制剂的生产可降低水的表面张力而增大不溶于

水成分的溶解度,最终达到提高药效的目的。

## 2.4 农药制剂中有机溶剂含量与相关限量的比较

目前,我国大陆地区涉及农药制剂中有机溶剂管理的现行标准为2014年3月1日正式实施的HG/T 4576—2013,该标准对农药乳油中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、萘等7种有害溶剂设定了限量值。由表4可知,在94份乳油样品中有76份不符合HG/T 4576—2013标准的规定,其中*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯、甲醇、乙苯、二甲苯、萘和苯的超标率依次为29.8%、29.8%、27.7%、18.1%、17.0%、9.6%、8.5%,且含量均远高于标准限量值,说明该标准有效落实性较差,并未有效规范生产企业的生产经营行为,这可能与该标准是推荐性标准有关。

2015年7月,原农业部农药检定所发布了《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿),拟对1,4-苯二酚、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯等9类助剂进行禁用,对乙腈、1,2,3-苯并三唑、苯、乙二醇丁醚、邻苯二甲酸苄丁酯等75类助剂进行限用,但至今尚未正式出台。表5列出了以该征求意见稿为标准的农药制剂中有机溶剂含量的符合性情况,由表5可知,110份农药制剂中91份不符合《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)的规定,主要包括苯酚、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯、乙苯等15种有机溶剂,且甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯、乙苯、1,2-二氯丙烷、二甲苯等6种有机溶剂的超标率均超过10%。

从检测结果来看,农药制剂中拟进行禁限用但还未进行正式限量的其他有害溶剂的使用情况也不容乐观,迫切需要我国有关管理部门接轨国外农药助剂先进管理法规、标准或经验,并根据我国实际情况,特别是针对农药制剂有效成分、不同剂型及加工工艺等,制定严格、科学、适用的《农药助剂禁限用名单》等相关农药助剂管理法规。同时,由于基于质谱法的有机溶剂高通量快速定性和定量检测标准的缺失,农药制剂中可能存在的大部分有害有机溶剂仍处于监管盲区,应尽快建立基于质谱法的农药制剂中包括有机溶剂在内的常用助剂检测标准,最终构建起农药制剂中常用助剂的相关标准体系,从标准体系的高度规范农药市场生产经营行为,有效推动农药产业的高质量发展,切实保障我国农业安全生产、降低农产品重大安全隐患、维护消费者身体健康以及保护生态环境。

## 3 结论

(1)液体型农药制剂中普遍含有多种有机溶剂,

表2 28种有机溶剂在110份农药制剂中检测结果

Table 2 Detection results of 28 organic solvents in 110 pesticide formulations

| 序号<br>No. | 化合物<br>Compound    | 检出次数<br>Times | 检出率<br>Rate/% | 含量范围<br>Range/% | 平均含量<br>Average content/% |
|-----------|--------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------------|
| 1         | 二甲苯                | 76            | 69.1          | 0.01~37.84      | 5.27                      |
| 2         | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 | 69            | 62.7          | 0.02~44.03      | 5.75                      |
| 3         | 甲醇                 | 66            | 60.0          | 0.05~77.00      | 14.59                     |
| 4         | 甲苯                 | 56            | 50.9          | 0.01~25.16      | 3.49                      |
| 5         | 苯                  | 53            | 48.2          | 0.01~3.35       | 0.49                      |
| 6         | 乙苯                 | 50            | 45.5          | 0.01~15.17      | 2.18                      |
| 7         | 1,2-二氯丙烷           | 40            | 36.4          | 0.02~11.66      | 1.83                      |
| 8         | 环己酮                | 25            | 22.7          | 0.02~11.26      | 3.76                      |
| 9         | 苯                  | 21            | 19.1          | 0.02~17.62      | 2.47                      |
| 10        | 邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯    | 8             | 7.3           | 0.13~0.40       | 0.21                      |
| 11        | 己二酸二异辛酯            | 7             | 6.4           | 0.11~0.21       | 0.15                      |
| 12        | 正己烷                | 6             | 5.5           | 0.18~2.84       | 1.15                      |
| 13        | 1,2-二氯乙烷           | 6             | 5.5           | 0.04~0.58       | 0.17                      |
| 14        | <i>N</i> -甲基吡咯烷酮   | 5             | 4.5           | 0.09~15.65      | 4.56                      |
| 15        | 三氯甲烷               | 5             | 4.5           | 0.04~0.93       | 0.34                      |
| 16        | 苯酚                 | 5             | 4.5           | 0.05~0.22       | 0.12                      |
| 17        | 环氧氯丙烷              | 4             | 3.6           | 0.05~0.47       | 0.29                      |
| 18        | 对甲酚                | 4             | 3.6           | 0.05~0.23       | 0.13                      |
| 19        | 邻苯二甲酸二丁酯           | 4             | 3.6           | 0.02~0.03       | 0.03                      |
| 20        | 二氯甲烷               | 3             | 2.7           | 0.28~2.35       | 1.29                      |
| 21        | 氯苯                 | 3             | 2.7           | 0.02~1.00       | 0.46                      |
| 22        | 邻甲酚                | 2             | 1.8           | 0.09~0.16       | 0.12                      |
| 23        | <i>N,N</i> -二甲基乙酰胺 | 2             | 1.8           | 0.06~0.12       | 0.09                      |
| 24        | 丙二醇甲醚              | 1             | 0.9           | 8.53~8.53       | 8.53                      |
| 25        | 间甲酚                | 1             | 0.9           | 0.31~0.31       | 0.31                      |
| 26        | 邻苯二甲酸二甲酯           | 1             | 0.9           | 0.07~0.07       | 0.07                      |
| 27        | 异丙叉丙酮              | 1             | 0.9           | 0.07~0.07       | 0.07                      |
| 28        | 邻二氯苯               | 1             | 0.9           | 0.03~0.03       | 0.03                      |

且大部分有机溶剂含量超过农药制剂自身有效成分含量,存在安全风险。

(2)本研究110份农药制剂共检出28种有机溶剂,可检出率及含量结果表明,二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲醇、甲苯、苯、乙苯、1,2-二氯丙烷、环己酮、苯等9种有机溶剂是液体型农药制剂生产中常用的有机溶剂。

(3)可溶液剂型农药制剂和乳油型农药制剂生产使用的有机溶剂种类和用量有差异,推断其可能与农药制剂有效成分的溶解性及加工工艺有关。

(4)检测结果显示94份乳油样品中76份不符合HG/T 4576—2013的规定,110份农药制剂样品中91份不符合《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)的规定,农药制剂中已限量或拟禁限用的有机溶剂使用情

况不容乐观,应引起高度重视。

(本文62种有机溶剂选择离子监测图谱及相关色谱与质谱信息详见补充材料,可扫描首页OSID码,点击“本文开放的科学数据与内容”查看)

#### 参考文献:

- [1] 卜元卿,王咎畅,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 Yuan-qing, WANG Zan-chang, ZHI Yong, et al. Investigation and risk analysis of pesticide inert ingredients in pesticide products[J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(12): 932-936.
- [2] Li H, Jiang Z J, Cao X L, et al. SPE/GC-MS determination of 2-pyrrolidone, *N*-methyl-2-pyrrolidone, and *N*-ethyl-2-pyrrolidone in liquid pesticide formulations[J]. *Chromatographia*, 2017, 81(2): 359-364.

表3 不同剂型农药制剂有机溶剂含量检测结果

Table 3 Detection results of organic solvents in different type of pesticide formulations

| 农药剂型<br>Type | 样品数量<br>Sample quantity | 化合物<br>Compound    | 检出次数<br>Times | 检出率<br>Rate/% | 含量范围<br>Range/% | 平均含量<br>Average content/% |
|--------------|-------------------------|--------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------------|
| 可溶液剂         | 13                      | 甲醇                 | 11            | 84.6          | 0.07~25.52      | 4.57                      |
|              |                         | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 | 7             | 53.8          | 0.02~44.03      | 18.38                     |
|              |                         | 环己酮                | 5             | 38.5          | 4.12~9.05       | 6.60                      |
|              |                         | 二甲苯                | 5             | 38.5          | 0.01~0.27       | 0.09                      |
|              |                         | 甲苯                 | 2             | 15.4          | 0.01~0.54       | 0.28                      |
|              |                         | 邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯    | 2             | 15.4          | 0.18~0.25       | 0.21                      |
|              |                         | 己二酸二异辛酯            | 2             | 15.4          | 0.11~0.15       | 0.13                      |
|              |                         | 萘                  | 2             | 15.4          | 0.06~0.09       | 0.07                      |
|              |                         | 丙二醇甲醚              | 1             | 7.7           | 8.53~8.53       | 8.53                      |
|              |                         | 乙苯                 | 1             | 7.7           | 0.01~0.01       | 0.01                      |
| 乳油           | 94                      | 二甲苯                | 68            | 72.3          | 0.01~37.84      | 5.75                      |
|              |                         | <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 | 61            | 64.9          | 0.02~20.78      | 4.39                      |
|              |                         | 甲苯                 | 53            | 56.4          | 0.02~25.16      | 3.67                      |
|              |                         | 甲醇                 | 52            | 55.3          | 0.05~77.00      | 16.54                     |
|              |                         | 萘                  | 49            | 52.1          | 0.01~3.35       | 0.52                      |
|              |                         | 乙苯                 | 47            | 50.0          | 0.01~15.17      | 2.30                      |
|              |                         | 1,2-二氯丙烷           | 38            | 40.4          | 0.02~11.66      | 1.84                      |
|              |                         | 苯                  | 21            | 22.3          | 0.02~17.62      | 2.47                      |
|              |                         | 环己酮                | 20            | 21.3          | 0.02~11.26      | 3.04                      |
|              |                         | 正己烷                | 6             | 6.4           | 0.18~2.84       | 1.15                      |
|              |                         | 邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯    | 6             | 6.4           | 0.13~0.40       | 0.21                      |
|              |                         | 1,2-二氯乙烷           | 6             | 6.4           | 0.04~0.58       | 0.17                      |
|              |                         | <i>N</i> -甲基吡咯烷酮   | 5             | 5.3           | 0.09~15.65      | 4.56                      |
|              |                         | 三氯甲烷               | 5             | 5.3           | 0.04~0.93       | 0.34                      |
|              |                         | 苯酚                 | 5             | 5.3           | 0.05~0.22       | 0.12                      |
|              |                         | 己二酸二异辛酯            | 5             | 5.3           | 0.11~0.21       | 0.15                      |
|              |                         | 环氧氯丙烷              | 4             | 4.3           | 0.05~0.47       | 0.29                      |
|              |                         | 对甲酚                | 4             | 4.3           | 0.05~0.23       | 0.13                      |
|              |                         | 邻苯二甲酸二丁酯           | 4             | 4.3           | 0.02~0.03       | 0.03                      |
|              |                         | 二氯甲烷               | 3             | 3.2           | 0.28~2.35       | 1.29                      |
|              |                         | 氯苯                 | 3             | 3.2           | 0.02~1.00       | 0.46                      |
|              |                         | 邻甲酚                | 2             | 2.1           | 0.09~0.16       | 0.12                      |
|              |                         | <i>N,N</i> -二甲基乙酰胺 | 2             | 2.1           | 0.06~0.12       | 0.09                      |
|              |                         | 间甲酚                | 1             | 1.1           | 0.31~0.31       | 0.31                      |
|              |                         | 异丙叉丙酮              | 1             | 1.1           | 0.07~0.07       | 0.07                      |
|              |                         | 邻苯二甲酸二甲酯           | 1             | 1.1           | 0.07~0.07       | 0.07                      |
|              |                         | 邻二氯苯               | 1             | 1.1           | 0.03~0.03       | 0.03                      |

[3] 李根容, 余文琴, 肖昭竞, 等. 高危农药助剂的危害及残留检测研究现状[J]. 农药, 2019, 58(1): 11-15.

LI Gen-rong, YU Wen-qin, XIAO Zhao-jing, et al. Research status of toxicity and residual detection of high-risk pesticide adjuvants[J]. *Agro-chemicals*, 2019, 58(1): 11-15.

[4] 孔祥吉, 韦笑, 王娜, 等. 聚氧乙烯型非离子表面活性剂类农药助剂的环境行为特性综述[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(3): 197-

206.

KONG Xiang-ji, WEI Xiao, WANG Na, et al. A review on the environmental behavior of the polyoxyethylene type nonionic surfactants adjuvants in pesticides[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(3): 197-206.

[5] 张鹏, 赵楠楠, 苏杭, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚[J]. 色谱, 2017, 35(7): 730-734.

表4 94份乳油样品中有害溶剂的超标情况

Table 4 Exceeding standard situation of harmful solvents in 94 emulsion pesticide formulations

| 序号<br>No. | 化合物<br>Compound | 限量值<br>Limited value/% | 超标数量<br>Exceeding standard quantity | 超标率<br>Exceeding standard rate/% | 平均含量<br>Average content/% |
|-----------|-----------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1         | N,N-二甲基甲酰胺      | 2.0                    | 28                                  | 29.8                             | 9.19                      |
| 2         | 甲苯              | 1.0                    | 28                                  | 29.8                             | 6.79                      |
| 3         | 甲醇              | 5.0                    | 26                                  | 27.7                             | 31.97                     |
| 4         | 乙苯              | 2.0                    | 17                                  | 18.1                             | 5.59                      |
| 5         | 二甲苯             | 10.0                   | 16                                  | 17.0                             | 20.10                     |
| 6         | 萘               | 1.0                    | 9                                   | 9.6                              | 2.11                      |
| 7         | 苯               | 1.0                    | 8                                   | 8.5                              | 6.16                      |

注:94份样品中合计76份样品不符合HG/T 4576—2013的规定。

Note: A total of 76 of the 94 emulsion pesticide samples do not meet the requirements of HG/T 4576—2013.

表5 110份农药制剂中有机溶剂超标情况

Table 5 Exceeding standard situation of organic solvents in 110 pesticide formulations

| 序号<br>No. | 化合物<br>Compound | 限量值<br>Limited value/% | 超标数量<br>Exceeding standard quantity | 超标率<br>Exceeding standard rate/% | 平均含量<br>Average content/% |
|-----------|-----------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1         | 苯酚              | 禁止使用                   | 5                                   | 4.5                              | 0.12                      |
| 2         | 甲醇              | 5                      | 33                                  | 30.0                             | 28.22                     |
| 3         | N,N-二甲基甲酰胺      | 2                      | 32                                  | 29.1                             | 12.06                     |
| 4         | 甲苯              | 1                      | 28                                  | 25.5                             | 6.79                      |
| 5         | 乙苯              | 2                      | 17                                  | 15.5                             | 5.59                      |
| 6         | 1,2-二氯丙烷        | 1                      | 17                                  | 15.5                             | 3.76                      |
| 7         | 二甲苯             | 10                     | 16                                  | 14.5                             | 20.10                     |
| 8         | 萘               | 1                      | 9                                   | 8.2                              | 2.11                      |
| 9         | 苯               | 1                      | 8                                   | 7.3                              | 6.16                      |
| 10        | N-甲基吡咯烷酮        | 5                      | 2                                   | 1.8                              | 11.03                     |
| 11        | 二氯甲烷            | 1                      | 2                                   | 1.8                              | 1.79                      |
| 12        | 对甲酚             | 0.1                    | 2                                   | 1.8                              | 0.20                      |
| 13        | 环己酮             | 10                     | 1                                   | 0.9                              | 11.26                     |
| 14        | 丙二醇甲醚           | 1                      | 1                                   | 0.9                              | 8.53                      |
| 15        | 间甲酚             | 0.1                    | 1                                   | 0.9                              | 0.31                      |

注:110份样品中合计91份样品不符合《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)的规定。

Note: A total of 91 of the 110 samples do not comply with the provisions of Restriction List of Pesticide Adjuvants (Exposure draft).

ZHANG Peng, ZHAO Nan-nan, SU Hang, et al. Determination of tri-styrylphenol ethoxylates by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(7): 730-734.

[6] 王成云, 张伟亚, 李丽霞, 等. 气相色谱/质谱测定皮革及其制品中乙二醇醚类有机溶剂的残留量[J]. *色谱*, 2014, 32(8): 890-896.

WANG Cheng-yun, ZHANG Wei-ya, LI Li-xia, et al. Determination of residual glycol ethers in leather and leather products by gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(8): 890-896.

[7] 余文琴, 李根容, 肖昭竞, 等. 几种农药助剂在食品中的残留检测方法研究进展[J]. *分析试验室*, 2019, 38(8): 999-1003.

YU Wen-qin, LI Gen-rong, XIAO Zhao-jing, et al. Advances in detection of several pesticide adjuvants residues in food[J]. *Chinese Journal*

*of Analysis Laboratory*, 2019, 38(8): 999-1003.

[8] 袁京群, 吴筱丹, 李士敏, 等. 顶空-毛细管气相色谱法测定印刷品中15种痕量挥发性有机物[J]. *分析试验室*, 2017, 36(6): 700-704.

YUAN Jing-qun, WU Xiao-dan, LI Shi-min, et al. Determination of 15 volatile organic compounds in printed materials by head-space gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(6): 700-704.

[9] 周佳, 汤娟, 丁友超, 等. 气相色谱-质谱法测定染整助剂中19种有害有机溶剂[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(2): 236-241.

ZHOU Jia, TANG Juan, DING You-chao, et al. Determination of 19 organic solvent residues in dyeing and finishing auxiliaries by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2018, 37(2): 236-241.

[10] 聂利波, 李旺, 史敦胜, 等. 有机溶剂对野生型枯草芽孢杆菌转化

- 效率的影响[J]. 农业生物技术学报, 2017, 25(11): 1878-1886.
- NIE Li-bo, LI Wang, SHI Dun-sheng, et al. Effect of organic solvent on the transformation efficiency of wild type *Bacillus Subtilis*[J]. *Journal of Agricultural Biotechnology*, 2017, 25(11): 1878-1886.
- [11] 王以燕, 张宗俭, 巨育红, 等. 澳大利亚农药助剂产品登记管理[J]. 世界农药, 2017, 39(6): 6-11.
- WANG Yi-yan, ZHANG Zong-jian, JU Yu-hong, et al. Registration management of agricultural adjuvant products in Australia[J]. *World Pesticides*, 2017, 39(6): 6-11.
- [12] 唐祥凯, 冯德建, 许洋, 等. 气相色谱-质谱联用法测定农药制剂中131种非登记成分[J]. 分析试验室, 2019, 38(8): 959-970.
- TANG Xiang-kai, FENG De-jian, XU Yang, et al. Determination of 131 non-registered ingredients in pesticides by GC-MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(8): 959-970.
- [13] 陈建波, 吴爱娟, 赵莉, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查农药制剂中非法添加的化学杀菌剂[J]. 分析化学, 2017, 45(3): 441-447.
- CHEN Jian-bo, WU Ai-juan, ZHAO Li, et al. Rapid screening of illegally added chemical fungicide in pesticide formulations by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(3): 441-447.
- [14] 中华人民共和国工业和信息化部. 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.
- Ministry of Industry and Information Technology of PRC. Limit of harmful solvents of emulsifiable concentrate pesticide: HG/T 4576—2013[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [15] 中华人民共和国农业部. 农业部关于征求《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)意见的通知[EB/OL]. (2015-07-13). [http://www.agro-info.com.cn/other\\_detail\\_1730.html](http://www.agro-info.com.cn/other_detail_1730.html).
- Ministry of Agriculture of PRC. Notice of the Ministry of Agriculture on Restriction List of Pesticide Adjuvants (Exposure Draft). (2015-07-13). [http://www.agroinfo.com.cn/other\\_detail\\_1730.html](http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_1730.html).
- [16] 张婷瑜, 张福金, 何江, 等. 壬基酚的土壤残留及其行为研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(2): 118-125.
- ZHANG Ting-yu, ZHANG Fu-jin, HE Jiang, et al. Advances in nonylphenols residues and their behaviors in soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(2): 118-125.
- [17] 王珊珊, 刘广洋, 杜欣蔚, 等. 顶空/气相色谱-质谱法同时测定蔬菜和水中5种挥发性农药助剂残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(9): 1026-1030.
- WANG Shan-shan, LIU Guang-yang, DU Xin-wei, et al. Simultaneous determination of 5 volatile pesticide adjuvant residues in vegetables and water by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(9): 1026-1030.
- [18] 王浩, 邵明媛, 贾婧怡, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定婴幼儿配方乳粉中全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、双酚A和壬基酚残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1279-1283.
- WANG Hao, SHAO Ming-yuan, JIA Jing-yi, et al. Simultaneous determination of perfluoric acid, perfluorooctane sulfonic acid, bisphenol A, nonylphenol in infant milk powder by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(12): 1279-1283.
- [19] 张灿光, 杜军辉, 李华, 等. 农药助剂对蚯蚓(*Eisenia foetida*)的急性毒性[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3): 593-602.
- ZHANG Can-guang, DU Jun-hui, LI Hua, et al. Acute toxicity of pesticide adjuvants to earthworm (*Eisenia foetida*) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(3): 593-602.
- [20] 林琴, 周利, 张新忠, 等. 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[J]. 农药学报, 2019, 21(1): 119-124.
- LIN Qin, ZHOU Li, ZHANG Xin-zhong, et al. Analytical method and sample screening of 8 organic solvent adjuvants in pesticide formulations using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(1): 119-124.
- [21] 姜锦林, 单正军, 程艳, 等. 常用农药助剂类产品对水生生物效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 45-58.
- JIANG Jin-lin, SHAN Zheng-jun, CHENG Yan, et al. Advances in ecotoxicological effects of common pesticide adjuvants on aquatic organisms[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(4): 45-58.
- [22] 杜章留, 潘波, 张庆忠, 等. 农药助剂及其降解产物壬基酚在生姜及土壤中的残留检测[J]. 农药, 2015, 54(5): 356-359.
- DU Zhang-liu, PAN Bo, ZHANG Qing-zhong, et al. Analysis of pesticide adjuvants and its degradation products nonylphenol residues in soil and ginger[J]. *Agrochemicals*, 2015, 54(5): 356-359.
- [23] 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 Xiang-kai, FENG De-jian, SHI Xie-fei, et al. Study on the determination of 39 kinds of organic solvents in pesticide products by GC-MS[J]. *China Measurement & Test*, 2017, 43(2): 42-46.
- [24] 唐祥凯, 冯德建, 史谢飞, 等. 气相色谱-质谱联用法测定农药制剂中29种助剂[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1221-1227.
- TANG Xiang-kai, FENG De-jian, SHI Xie-fei, et al. Determination of 29 adjuvants in pesticide formulations by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(11): 1221-1227.