

百种中国杰出学术期刊
中国精品科技期刊
中国科技核心期刊
中国高校精品科技期刊

中国国际影响力优秀学术期刊
中国科学引文数据库来源期刊
RCCSE 中国核心学术期刊
《中文核心期刊要目总览》入编期刊

ISSN 1008-7303
CN 11-3995/S



农药学学报

CHINESE JOURNAL
OF PESTICIDE SCIENCE

第17卷 第5期

Vol.17 No.5 2015

中国农业大学 主办
《农药学学报》编辑委员会

ISSN 1008-7303



9 771008 730152

中文核心期刊
中国精品科技期刊
中国科技核心期刊
百种中国杰出学术期刊
中国高校精品科技期刊
RCCSE 中国核心学术期刊
“中国科学引文数据库”源刊
中国国际影响力优秀学术期刊

农药学学报

Nongyaoxue Xuebao

1999 年创刊
(双月刊)

第 17 卷 第 5 期
2015 年 10 月

主管:中华人民共和国教育部
主办:中国农业大学

主编:王道全

编辑部主任:金淑惠

责任编辑:金淑惠 唐 静
曲来娥

编辑出版:《农药学学报》
编辑部

地址:北京海淀区圆明园西路
2号中国农业大学理学院

邮编:100193

电话(传真):010-62733003

E-mail:nyxuebao@263.net
网 址:<http://www.nyxxb.com.cn>

国内总发行:

北京市报刊发行局

订阅:全国各地邮局(所)

邮发代号:2-949

每期定价:25.00 元

国外总发行:

中国国际图书贸易集团
有限公司

国外发行代号:BM 1505

刊号:ISSN 1008-7303
CN 11-3995/S

印刷:北京科信印刷有限公司
广告经营许可证:

京海工商广字第 0313 号

目 次

专论与综述

红火蚁信息素及其在化学防治中的应用研究进展 王丽坤, 郑乐贵, 程敬丽, 赵金浩*, 朱国念 (497)

含氟昆虫性信息素的研究进展及应用前景 董梦雅, 司伟杰, 梅向东*, 张涛, 张开心, 宁君 (505)

研究论文

含肟醚并取代异噁唑环的氨基甲酸酯类化合物的合成及生物活性(英) 钟良坤, 倪芸, 孔晓燕, 黄红英, 李姣, 唐伟, 张蕊蕊, 孔小林, 姬文娟*, 许天明* (512)

草茎点霉毒素Ⅲ衍生物的合成与除草活性 纪明山, 刘欣, 高云云, 李兴海* (520)

草莓炭疽病菌对吡唑醚菌酯的敏感性及旁路氧化在胶孢炭疽菌对 QoIs 敏感性中的作用 林婷, 时浩杰, 戴德江, 徐晓芳, 王华弟, 张传清* (530)

蚜虫病原细菌的分离鉴定及其对褐飞虱的杀虫活性初探 牛洪涛*, 郭慧芳*, 李永腾, 刘宝生 (538)

中国食品中农药 MRL 标准对急性膳食暴露评估需求的研究 孙瑞卿, 乔雄梧*, 秦曙 (544)

环丙唑醇对映体的反相高效液相色谱分离及其热力学研究 穆朋倩, 徐娜娜, 贾琪, 尹志强, 钱永忠, 杨曙明, 邱静* (555)

韭菜中毒死蜱残留量与高光谱特征参数的相关性建模 胡荣明, 郭江波, 黄远程*, 竞霞, 郭连坤 (563)

分散固相萃取-气相色谱法测定茶鲜叶中 7 种拟除虫菊酯类农药残留 刘腾飞, 杨代凤, 董明辉*, 范君, 谢修庆 (571)

超高效液相色谱-串联质谱法测定莲雾中多菌灵、噻菌灵和甲霜灵残留 李春丽, 乐渊, 尹桂豪, 阳辛凤, 黎舒怀, 刘春华* (579)

液相色谱-串联质谱法检测吲唑磺菌胺在烟叶中的残留及消解动态 周杨全, 徐金丽, 徐光军, 郑晓, 尤祥伟, 王秀国* (585)

苯醚甲环唑降解菌 BMJHZ-01 的分离鉴定及降解影响因素 蔡慧敏, 曹之富, 赵建庄, 魏朝俊, 袁砾, 梁丹* (590)

赤霉素 A₃与羟丙基-β-环糊精包合物的制备及其稳定性研究 王晓婧, 夏凯, 朱昌华, 甘立军* (596)

两种表面活性助剂在农药减量化防治小菜蛾中的应用 封云涛, 李光玉, 郭晓君, 刘中芳, 杜恩强, 范仁俊, 张润祥* (603)

研究简报

嘌呤氧基苯氧丙酸酯的合成及除草活性 戴志猛, 何海琴, 史建俊, 刘幸海, 谭成侠* (610)

冬青卫矛内生放线菌 *Streptomyces flavofuscus* G1 发酵液中抑菌活性成分研究 曹艳, 魏少鹏, 姬志勤* (616)

分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测 4 种果蔬中噻苯隆的残留 乔成奎, 庞涛, 黄玉南, 罗静, 王超, 方金豹, 谢汉忠* (622)

高效液相色谱法测定稻田样品中 3 种新烟碱类杀虫剂残留 张小东, 龚道新*, 吴亮, 何文博, 杨丽华 (627)

相关信息及其他

书讯《植物生长调节剂科学使用指南》(504); 欢迎订阅 2016 年《农药学学报》(554); 会讯“农药登记理化分析试验机构行业联盟成立大会”在京召开(562); 书讯《农药制剂加工技术》(570); 欢迎订阅 2016 年《农药快讯》《现代农药》(578); 书讯《农药干悬浮剂》(621); 会讯“第十五届全国农药交流会暨农化产品展览会”即将在上海召开(626)

注: * 为通信作者。

期刊基本参数:

CN 11-3995/S * 1999 * b * A4 * 136 * zh + en * P * ¥ 25.00 * 19 * 2015-10 * n

**CHINESE JOURNAL
OF PESTICIDE
SCIENCE**

(*Chin. J. Pestic. Sci.*)

Founded in 1999 (Bimonthly)

**Vol. 17 No. 5
October, 2015**

Responsible Institution

Ministry of Education of the People's
Republic of China

Sponsor

China Agricultural University

Editor-in-Chief

WANG Daoquan

Responsible Editors

JIN Shuhui TANG Jing QU Lai'e

Edited and Published

The Editorial Office of Chinese
Journal of Pesticide Science

Address

College of Science, China Agricultural
University, Beijing 100193, China

Tel/Fax: +86-10-62733003

E-mail: nyxuebao@263.net

http://www.nyxxb.com.cn

Domestic Distribution

Beijing Bureau for Distribution of
Newspapers and Journals

Local Post Offices in China
(Code: 2-949)

Overseas Distribution

China International Book Trading
Corporation (P. O. Box 399, Beijing,
China) (Code: BM 1505)

Printed by

Beijing Kexin Printing Co., Ltd.

CSSN:

ISSN 1008-7303

CN 11-3995/S

CONTENTS

MONOGRAPHS AND REVIEWS

- Research progress on the role of the pheromone of red imported fire ant (*Solenopsis invicta*) and its application in chemical control Wang Likun, Zheng Legui, Cheng Jingli, Zhao Jinshao*, Zhu Guonian(497)
Advances in the research and application prospect of fluorine sex-pheromone Dong Mengya, Si Weijie, Mei Xiangdong*, Zhang Tao, Zhang Kaixin, Ning Jun(505)

RESEARCH REPORTS

- Synthesis and biological activity of novel carbamates containing methoxyimino-isoxazoline (*in English*) Zhong Liangkun, Ni Yun, Kong Xiaoyan, Huang Hongying, Li Jiao, Tang Wei, Zhang Ruirui, Kong Xiaolin, Ji Wenjuan*, Xu Tianming*(512)
Synthesis and herbicidal activity evaluation of toxins III from *Phoma herbarium* derivatives Ji Mingshan, Liu Xin, Gao Yunyun, Li Xinghai*(520)
Characterization of sensitivity of *Colletotrichum gloeosporioides* from strawberry to pyraclostrobin and involvement of alternative respiration in the regulation of sensitivity Lin Ting, Shi Haojie, Dai Dejiang, Xu Xiaofang, Wang Huadi, Zhang Chuanqing*(530)
Isolation and identification of an entomopathogenic bacterium from aphids and preliminary study of its efficacy against *Nilaparvata lugens* Niu Hongtao*, Guo Huifang*, Li Yongteng, Liu Baosheng(538)
Study on acute dietary exposure assessment needs for Chinese pesticide MRLs in food Sun Ruiping, Qiao Xiongwu*, Qin Shu(544)
Enantiomeric separation and thermodynamic investigation of cyproconazole by reverse-phase high-performance liquid chromatography Mu Pengqian, Xu Nana, Jia Qi, Yin Zhiqiang, Qian Yongzhong, Yang Shuming, Qiu Jing*(555)
Sensitivity model for chlorpyrifos residues in Chinese chive and hyper-spectral absorption parameters Hu Rongming, Guo Jiangbo, Huang Yuancheng*, Jing Xia, Guo Liankun(563)
Determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves by dispersive solid phase extraction and gas chromatography Liu Tengfei, Yang Daifeng, Dong Minghui*, Fan Jun, Xie Xiuqing(571)
Determination of carbendazim, thiabendazole and metalaxyl residues in wax-apple by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry Li Chunli, Le Yuan, Yin Guihao, Yang Xinfeng, Li Shuhuai, Liu Chunhua*(579)
Residue and dissipation of amisulbrom in tobacco leaves by liquid chromatography-tandem mass spectrometry Zhou Yangquan, Xu Jinli, Xu Guangjun, Zheng Xiao, You Xiangwei, Wang Xiuguo*(585)
Isolation, identification and degradative characters of difenoconazole-degrading bacteria BMJHZ-01 Cai Huimin, Cao Zhifu, Zhao Jianzhuang, Wei Chaojun, Yuan Shuo, Liang Dan*(590)
Preparation and stability of inclusion compound of gibberellin A₃ with hydroxypropyl-β-cyclodextrin Wang Xiaojing, Xia Kai, Zhu Changhua, Gan Lijun*(596)
Study on application of two kinds of surfactant in dose-reduced chemical control of *Plutella xylostella* (Linnaeus) Feng Yuntao, Li Guangyu, Guo Xiaojun, Liu Zhongfang, Du Enqiang, Fan Renjun, Zhang Runxiang*(603)

RESEARCH NOTES

- Synthesis and biological activities of purinoxy-phenoxy-propionate derivatives Dai Zhimeng, He Haiqin, Shi Jianjun, Liu Xinghai, Tan Chengxia*(610)
Investigation on antimicrobial compounds from fermentation broth of *Streptomyces flavofuscus* G1, an endophyte isolated from *Euonymus japonicas* Cao Yan, Wei Shaopeng, Ji Zhiqin*(616)
Application of dispersive solid phase extraction for the determination of thidiazuron in four fruits and vegetables samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry Qiao Chengkui, Pang Tao, Huang Yu'nan, Luo Jing, Wang Chao, Fang Jinbao, Xie Hanzhong*(622)
Determination of 3 neonicotinoid pesticide residues in paddy field with high performance liquid chromatography Zhang Xiaodong, Gong Daoxin*, Wu Liang, He Wenbo, Yang Lihua(627)

Note: *Author for correspondence.

·研究论文·

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2015.05.10

分散固相萃取-气相色谱法测定茶鲜叶中 7种拟除虫菊酯类农药残留

刘腾飞¹, 杨代凤¹, 董明辉^{*,1}, 范君¹, 谢修庆²

(1. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏 苏州 215155;
2. 连云港市农产品质量监督检验测试中心, 江苏 连云港 222003)

摘要:建立了超声波提取、分散固相萃取净化、气相色谱-电子捕获法(GC-ECD)同时测定茶鲜叶中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯7种拟除虫菊酯类农药残留的方法。样品采用V(乙酸):V(乙腈)=1:99的混合溶剂超声提取,适量乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)和石墨化碳黑(GCB)吸附剂净化,GC-ECD测定,基质外标法定量。结果表明:在0.004~2 mg/L范围内,7种拟除虫菊酯类农药的峰面积与相应质量浓度间呈良好的线性关系,相关系数均大于0.999;在0.01~0.5 mg/kg的添加水平下,平均回收率为80%~101%,日内相对标准偏差(RSD)均小于8.4%(n=6),日间RSD均小于9.3%(n=3);7种农药在茶鲜叶中的检出限为0.002~0.02 mg/kg,定量限为0.01~0.05 mg/kg。该方法操作简单、定量准确、溶剂用量少,对检测条件要求低,可同时测定茶鲜叶中7种拟除虫菊酯农药的残留量。

关键词:气相色谱-电子捕获法;茶鲜叶;拟除虫菊酯;残留;分散固相萃取

中图分类号:S481.8;O657.7 文献标志码:A 文章编号:1008-7303(2015)05-0571-08

Determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves by dispersive solid phase extraction and gas chromatography

Liu Tengfei¹, Yang Daifeng¹, Dong Minghui^{*,1}, Fan Jun¹, Xie Xiuqing²

(1. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215155, Jiangsu Province, China;
2. Supervision & Testing Center for Agricultural Products Quality of Lianyungang City, Lianyungang 222003,
Jiangsu Province, China)

Abstract: A GC-ECD method based on ultrasound assisted extraction (UAE) and dispersive solid phase extraction (DSPE) was established for simultaneous determination of 7 pyrethroid insecticides (fenpropathrin, *lambda*-cyhalothrin, permethrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin) in fresh tea leaves. Samples were extracted ultrasonically with V(acetic acid):V(acetonitrile) = 1:99, followed by the DSPE clean-up using primary secondary amine (PSA), octadecylsilane bonded silica (C₁₈) and graphitized carbon black (GCB) as adsorbents. The sample extracts were determined by GC-ECD with matrix-matched external standard method. It was shown that good linearity was obtained

收稿日期:2015-02-26;录用日期:2015-07-20.

作者简介:刘腾飞,男,硕士,助理研究员,主要从事农产品农药残留检测技术研究,E-mail:bbliutengfei@163.com;*董明辉,通信作者(Author for correspondence),男,博士,研究员,主要从事农产品质量与控制技术研究,E-mail:mhdong@yzu.edu.cn

基金项目:江苏省农业科技自主创新基金项目[SCX(14)2163];苏州市科技支撑项目(SNG201438, SNG201442).

at concentrations of 0.004–2 mg/L with correlation coefficients higher than 0.999 for these pyrethroids. The average recoveries of the 7 pesticides in fresh tea leaves were in the range of 80% to 101% at spiked levels of 0.01–0.5 mg/kg, with intra-day relative standard deviations lower than 8.4% ($n=6$) and inter-day relative standard deviations lower than 9.3% ($n=3$). The limits of detection and quantification were 0.002–0.02 mg/kg and 0.01–0.05 mg/kg, respectively. The method was simple, accurate, solvent saving. It was shown to be a suitable MRM method for determination of pyrethroid residues in fresh tea leaves.

Keywords: GC-ECD; fresh tea leaves; pyrethroids; residue; dispersive solid phase extraction

茶叶是我国重要的经济作物和出口农产品,其卫生质量对保障人体健康、促进贸易增长具有重要意义。茶树上主要虫害有茶蚜、茶尺蠖和假眼小绿叶蝉等^[1],在种植过程中需经常使用化学农药。拟除虫菊酯类(以下简称菊酯类)农药具有广谱、高效、低毒和价廉等特点,在茶园广泛使用,但此类农药对光、热稳定,在自然条件下降解慢,使用不当或安全间隔期不够即采茶,容易导致其在茶叶中的残留量超标。由于菊酯类农药可能对神经系统产生毒害作用,有些品种具有“三致”作用^[2],长期接触可造成慢性蓄积中毒^[3],并诱发慢性疾病^[4-5],此外还有潜在的环境雌激素活性^[6]和一定的生殖毒性^[7-8],并对免疫和心血管系统存在毒副作用^[9-10],因此,关于菊酯类农药在茶叶中的残留一直是人们关注的焦点问题。许多国家对茶叶中菊酯类农药的最大残留限量(MRL)都作了严格的规定^[11-13]。

目前菊酯类农药的残留检测方法主要有气相色谱-电子捕获法(GC-ECD)^[14-15]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[16-17]、液相色谱法(LC)^[18-19]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[20-21],其中,GC-MS和LC-MS/MS虽然既可定性又可定量,但由于仪器成本较高,对操作技术要求高,难以大范围的配备和使用;样品的净化方法则大多采用自制层析柱或者商品化的固相萃取小柱,这些净化手段虽然除杂效果好,但存在操作繁琐、溶剂用量大、耗费时间和材料成本高等缺点。而且上述文献报道的主要是针对果蔬、烟草、茶叶、水和土壤等基质^[14-15,17,19-21]中菊酯类农药的检测,有关其在茶鲜叶中的残留研究较少。侯如燕等^[22]采用GC-ECD测定了茶鲜叶中的菊酯类农药残留,但需要自制Florisil层析柱和大量溶剂洗脱,操作繁琐费时。分散固相萃取(dsperse solid phase extraction, DSPE)是2003年美国农业部Anastassiades等^[23]开发的一种农药残留样品制备技术,该技术利用在样品提取液中充分

涡旋的分散吸附填料,可将基质中的色素、脂肪、糖类和有机酸等杂质除去,从而实现复杂样品中农药残留量的快速、高效和经济的测定,目前已广泛应用于食品^[24-25]和环境^[26-27]样品中的农药残留检测。本研究将DSPE方法用于茶鲜叶样品前处理,结合GC-ECD检测,建立了同时分析茶鲜叶中7种菊酯类农药残留的方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器、药剂与试剂

7890A气相色谱仪(配电子捕获检测器,GC-ECD)、HP-5毛细管柱($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$)及Chemstation色谱工作站(美国Agilent公司);KQ-500DE超声波清洗器(昆山超声仪器公司);TG16-WS高速离心机(湖南湘仪实验仪器公司);HSC-24B氮吹仪(天津恒奥科技公司);VM-10涡旋振荡器(韩国Daihan Scientific公司)。

甲氰菊酯(fenpropathrin)、高效氯氟氰菊酯(*lambda*-cyhalothrin)、氯菊酯(permethrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)、氰戊菊酯(fenvalate)和溴氰菊酯(deltamethrin),均为标准品,质量浓度为1 000 mg/L,购于农业部环境保护科研监测所;正己烷,HPLC级(瑞典Oceanpak公司);乙二胺-N-丙基硅烷(PSA,粒度40~60 μm)和石墨化碳黑(GCB,粒度40~120 μm),Agela Technologies公司;**十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈,粒度40~60 μm)**,美国Sepax Technologies公司;乙腈、乙酸、无水乙酸钠和无水硫酸镁(620 °C灼烧4 h),均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品前处理

茶鲜叶取自苏州东洞庭山碧螺春茶园,用组织捣碎机粉碎、混匀,装入聚乙烯塑料袋,于-20 °C贮存,备用。

1.2.1 提取 称取已粉碎的茶鲜叶5.0 g,置于

50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 10 mL V(乙酸):V(乙腈)=1:99 的混合溶液混匀,超声提取15 min;加入 2 g 无水乙酸钠和 1 g 无水硫酸镁,涡旋 2 min;于 9 000 r/min 条件下离心 4 min;准确吸取 4 mL 上层提取液加入 10 mL 聚四氟乙烯离心管中,待净化。

1.2.2 净化 在待净化的溶液中加入 0.15 g 的 C₁₈、0.15 g 的 PSA、0.12 g 的 GCB 和 0.3 g 的无水硫酸镁,涡旋 2 min;于 9 000 r/min 条件下离心 5 min;移取 2.0 mL 上清液,在 50 ℃ 水浴中用氮气吹至近干,用正己烷定容至 1.0 mL,在混合器上混匀,过 0.22 μm 有机系滤膜,得茶鲜叶样品的净化液,待 GC-ECD 测定。

1.3 气相色谱条件

进样口温度 220 ℃;升温程序:80 ℃保持 0.3 min,以 30 ℃/min 升温至 180 ℃保持 5 min,以 20 ℃/min 升温至 260 ℃保持 23 min;检测器温度 300 ℃;载气为高纯氮气,流速 1.0 mL/min;进样量 1.0 μL,不分流进样。

1.4 线性试验

分别移取 1 mL 1 000 mg/L 的 7 种菊酯类农药标准品置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配成质量浓度为 100 mg/L 的单标溶液。根据各农药在 ECD 检测器上的响应值,取高效氯氟氰菊酯单标溶液 0.1 mL,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯单标溶液各 0.25 mL,其余菊酯类农药单标溶液各 0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,得混合标准储备液,于 4 ℃ 冰箱中保存,备用。

取空白茶鲜叶样品的净化液作为溶剂,配制 7 种菊酯类农药的基质匹配系列标准溶液,高效氯氟氰菊酯质量浓度为 0.004、0.01、0.02、0.1、0.2 和 0.4 mg/L,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯质量浓度分别为 0.01、0.025、0.05、0.25、0.5 和 1 mg/L,氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯质量浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.5、1 和 2 mg/L,按 1.3 节条件测定。以标准溶液的质量浓度(ρ)为横坐标,峰面积响应值(A)为纵坐标,绘制各菊酯类农药的基质标准曲线。

1.5 添加回收试验

准确称取 5.0 g 茶鲜叶,分别添加 50、200 和 500 μL 的 1.4 节中 7 种菊酯类农药混合标准储备液(高效氯氟氰菊酯的添加水平分别相当于 0.01、0.04 和 0.1 mg/kg,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯分别相当于 0.025、0.10 和 0.25 mg/kg,氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯分别相当于 0.05、0.2 和

0.5 mg/kg),混匀,静置 1 h,按 1.2 节方法处理和 1.3 节条件测定,每个水平批内重复 6 次,批间重复 3 次,计算方法的准确度和精密度,准确度以平均回收率表示,精密度以相对标准偏差 RSD 表示。

1.6 定性和定量试验

准确吸取 1.0 μL 样品净化液进样,记录色谱峰保留时间和峰面积。再吸取 1.0 μL 基质混合标准液进样,记录保留时间和峰面积,以保留时间定性,基质外标法定量,对含有 2 个及 2 个以上异构体的菊酯类农药,以各异构体的峰面积之和计算。定量计算公式如下:

$$\omega = (\rho \times V \times f) / m$$

式中: ω 为样品中待测农药残留量(mg/kg), ρ 为测定值(mg/L), m 为称取的样品质量(g), V 为定容体积(mL), f 为稀释倍数。

2 结果与分析

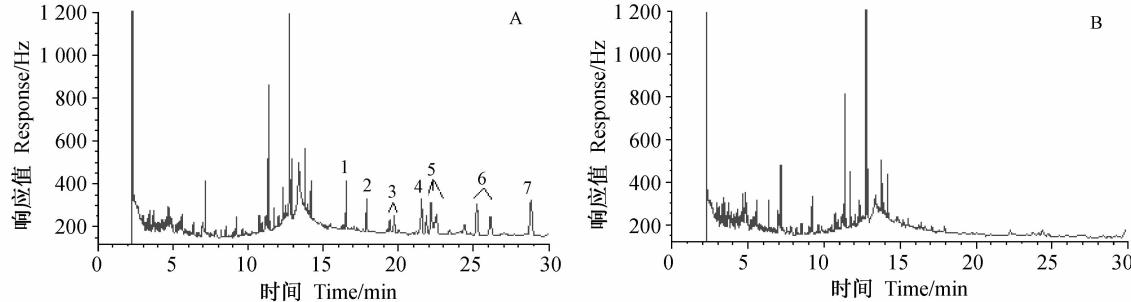
2.1 样品提取与净化条件的选择

乙腈渗透性强,对不同极性菊酯类农药溶解度好,提取效率高,且对样品基质中的蜡类和脂肪等非极性成分提取能力弱,能够有效减少提取液中杂质^[28],因此本试验以乙腈为提取溶剂。比较了乙腈、V(乙酸):V(乙腈)=1:99 混合溶剂的提取效率。结果发现:V(乙酸):V(乙腈)=1:99 的混合溶剂提取回收率较乙腈高,且平行性较好;提取剂用量为 10 mL,即体积相当于 2 倍量的样品质量,既保证了目标农药的充分提取,又节省了试剂,减少环境污染;采用超声波提取方式,操作简单,所需时间短(本试验超声时间为 15 min),提取效率高,可实现批量样品的同时处理。

采用 DSPE 净化方法,简单、经济、快速。DSPE 常用的分散吸附剂有 PSA、C₁₈ 和 GCB 等。PSA 可以有效地去除脂肪酸、有机酸和一些糖类物质,但去除色素效果一般;**C₁₈ 去除维生素、甾醇、油脂的能力较强**;GCB 能够强烈吸附色素类物质,对基质的颜色净化效果较好^[29-30]。由于茶鲜叶中含有甾醇、脂肪酸、油类和蜡类等杂质,且色素含量高,因此试验选用 PSA、C₁₈ 和 GCB 3 种吸附剂混合净化,并考察其不同用量的净化效果及对目标农药回收率的影响。取 4.0 mL 空白样品提取液,加入 50 μL 的 7 种菊酯类农药的混合标准储备液,混匀后经不同质量(50~250 mg)的 3 种吸附剂涡旋净化。结果表明:当 PSA、C₁₈ 用量为 150 mg、GCB 用量为 120 mg 时,7 种农药的平均回收率在 82%~104% 之间。

($n=3$) ;随着3种吸附剂用量的增加,提取液中色素等杂质的干扰峰虽明显减少,但农药的回收率有所降低。为最大程度地净化样品提取液并保证回收率,本研究选择在4.0 mL提取液中加入150 mg的PSA、150 mg的C₁₈和120 mg的GCB吸附杂质,同

时加入300 mg无水硫酸镁除去溶剂中水分。由图1可以看出:7种菊酯类农药的分离效果较好,且目标组分出峰处无明显的干扰杂峰,说明本方法的色谱条件及样品前处理条件选择合适。



1. 甲氰菊酯(fenpropothrin, 0.025 mg/kg); 2. 高效氯氟氰菊酯(*lambda*-cyhalothrin, 0.01 mg/kg); 3. 氯菊酯(permethrin, 0.05 mg/kg);
4. 氟氯氰菊酯(cyfluthrin, 0.025 mg/kg); 5. 氯氰菊酯(cypermethrin, 0.05 mg/kg); 6. 氰戊菊酯(fenvalerate, 0.05 mg/kg);
7. 溴氰菊酯(deltamethrin, 0.05 mg/kg)。

图1 7种菊酯类农药在茶鲜叶中的添加回收(A)及茶鲜叶空白样品(B)色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of fortified pyrethroid pesticides in fresh tea leaves (A) and control of fresh tea leaves (B)

2.2 基质效应

采用气相色谱法检测农药残留时,待测农药极易受到样品基质效应的影响^[31],故对正己烷混合标准溶液和基质匹配标准溶液进行了对比检测(平行测定3次)。结果(图2)表明:除甲氰菊酯、氯菊酯外,其他5种菊酯类农药基质匹配标准溶液的峰面积均明显高于正己烷混合标准溶液的峰

面积,表明在检测茶鲜叶中这7种菊酯类农药时存在基质增强效应。故在用外标法定量时,用空白基质净化液为溶剂配制标准溶液,以消除基质干扰,减少误差。

2.3 线性关系、方法检出限和定量限

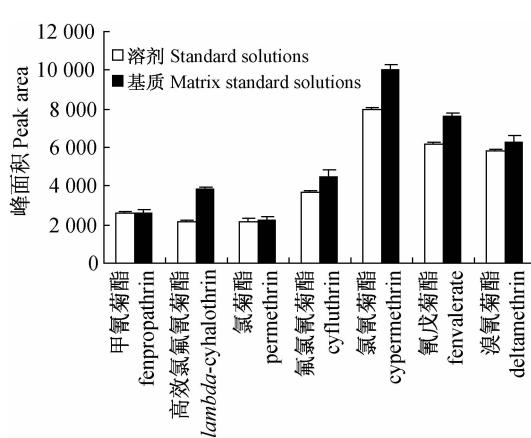
结果(表1)表明:7种菊酯类农药的质量浓度(ρ)与色谱峰面积(A)间呈良好的线性关系,相关系数为0.999 3 ~ 0.999 9。以最小添加水平色谱图中信噪比的3倍确定各农药的检出限(LOD),以最小添加水平确定其定量限(LOQ),结果见表1。

2.4 方法的准确度和精密度

结果(表2)显示:在0.01 ~ 0.5 mg/kg范围内,7种菊酯类农药在茶鲜叶中的平均回收率在80% ~ 101%之间,日内相对标准偏差(RSD)为2.8% ~ 8.4% ($n=6$),日间RSD为3.3% ~ 9.3% ($n=3$),均符合农药残留检测的要求^[32]。

2.5 实际样品检测

用所建立的方法对采自苏州东洞庭山某碧螺春茶园的茶鲜叶样品进行了检测。结果(图3)表明:16份茶鲜叶样品中,检出含有甲氰菊酯、溴氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的样品各1份,其含量分别为0.023 5、0.051 1和0.043 1 mg/kg,均低于我国、欧盟和国际食品法典委员会规定的MRL值(表3)。



注:各农药的质量浓度高效氯氟氰菊酯为0.04 mg/L,甲氰菊酯、氟氯氰菊酯为0.1 mg/L,其余均为0.2 mg/L。
Note: the concentration of *lambda*-cyhalothrin 0.04 mg/L, fenpropothrin and cyfluthrin 0.1 mg/L and other pyrethroids 0.2 mg/L.

图2 7种菊酯类农药在茶鲜叶中的基质效应

Fig. 2 Matrix effect of 7 pyrethroid pesticides in fresh tea leaves

表1 7种菊酯类农药的基质匹配标准曲线、线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 1 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, LOD and LOQ for 7 pyrethroid pesticides

农药 Pesticides	线性范围 Linear ranges /(mg/L)	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficient, <i>r</i>	检出限 LOD/ (mg/kg)	定量限 LOQ/ (mg/kg)
甲氰菊酯 fenpropathrin	0.01~1.0	$A = 28\ 603\rho - 237.21$	0.999 5	0.003	0.025
高效氯氟氰菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin	0.004~0.4	$A = 82\ 591\rho - 606.68$	0.999 3	0.002	0.01
氯菊酯 permethrin	0.02~2	$A = 10\ 010\rho + 242.7$	0.999 7	0.02	0.05
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	0.01~1	$A = 68\ 506\rho - 1\ 256.1$	0.999 4	0.005	0.025
氯氰菊酯 cypermethrin	0.02~2	$A = 63\ 290\rho - 844.55$	0.999 9	0.009	0.05
氰戊菊酯 fenvalerate	0.02~2	$A = 54\ 914\rho - 1\ 057.7$	0.999 9	0.009	0.05
溴氰菊酯 deltamethrin	0.02~2	$A = 62\ 942\rho - 2\ 401.4$	0.999 5	0.008	0.05

表2 7种菊酯类农药在茶鲜叶中的平均回收率和相对标准偏差

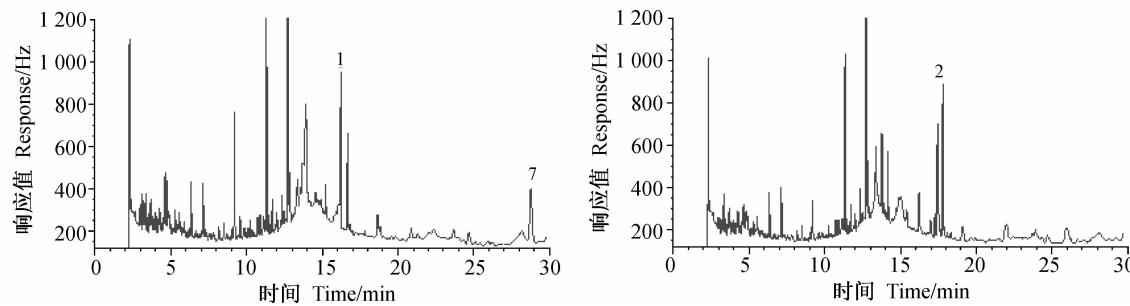
Table 2 Average recoveries and relative standard deviations of 7 pyrethroid pesticides in fresh tea leaves

农药 Pesticides	添加水平 Spiked level/ (mg/kg)	日内(<i>n</i> =6) Intra-day (<i>n</i> =6)		日间(<i>n</i> =3) Inter-day (<i>n</i> =3)	
		平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
甲氰菊酯 fenpropathrin	0.025	98	6.9	94	7.3
	0.1	86	4.0	84	6.5
	0.25	95	4.9	93	7.2
高效氯氟氰菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin	0.01	94	8.4	90	7.7
	0.04	80	4.7	81	5.5
	0.1	93	7.3	94	9.1
氯菊酯 permethrin	0.05	96	7.7	96	7.2
	0.2	86	4.8	87	5.4
	0.5	91	6.7	92	3.8
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	0.025	93	6.5	90	6.6
	0.1	80	4.8	83	3.3
	0.25	91	6.7	94	4.2
氯氰菊酯 cypermethrin	0.05	101	6.3	97	6.3
	0.2	82	2.8	86	4.7
	0.5	93	6.1	98	9.2
氰戊菊酯 fenvalerate	0.05	97	4.6	93	3.5
	0.2	84	5.7	86	6.2
	0.5	93	5.4	94	5.4
溴氰菊酯 deltamethrin	0.05	91	6.2	90	8.3
	0.2	83	6.0	86	9.3
	0.5	97	5.6	94	5.5

3 结论与讨论

采用 $V(\text{乙酸}) : V(\text{乙腈}) = 1:99$ 混合溶剂超声提取, PSA、C₁₈ 和 GCB 混合吸附剂分散萃取净化, GC-ECD 检测, 建立了同时测定茶鲜叶中 7 种菊酯

类农药残留的分析方法。该方法具有操作简便、定量准确、溶剂用量少、所用装置简单和易于掌握普及的特点, 在茶鲜叶中 7 种供试菊酯类农药的检出限 (LOD) 为 0.002~0.02 mg/kg, 定量限 (LOQ) 为 0.01~0.05 mg/kg, 能够满足分析要求, 且对检测硬



1. 甲氰菊酯(fenpropathrin, 0.025 mg/kg); 2. 高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin, 0.01 mg/kg); 7. 溴氰菊酯(deltamethrin, 0.05 mg/kg)。

图 3 实际茶鲜叶样品色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of fresh tea leaves sample

件要求低,适用于茶鲜叶中菊酯类农药残留的分析。在0.01~0.5 mg/kg添加水平下,7种供试农药的平均回收率在80%~101%之间,相对标准偏差(*RSD*)≤9.3%。

表3 中国、欧盟和国际食品法典委员会规定的茶叶中农药最大残留限量标准

Table 3 MRL set on tea by China, EU and CAC

农药 Pesticides	MRL 值 MRL value/(mg/kg)		
	中国 ^[33] China	欧盟委 员会 ^[34] EU	国际食品法典 委员会 ^[35] CAC
甲氰菊酯 fenpropathrin	5	2	2
高效氯氟氰菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin	15	1	—
氯菊酯 permethrin	20	0.1	20
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	1	0.1	—
氯氰菊酯 cypermethrin	20	0.5	15
氰戊菊酯 fenvalerate	—	0.1	—
溴氰菊酯 deltamethrin	10	5	5

本研究选用超声法提取样品,速度快、效率高、操作简单,提取过程无需人员看守,适合于大批量样品的快速处理。采用DSPE方法净化样品提取液,并对不同吸附剂用量进行优化,与传统的SPE小柱或自制层析柱等净化方法相比,可省去装柱、过柱及大量溶剂洗脱等操作,提高了样品制备的速度,节约了分析成本,而且降低了待测农药组分的损失,检测结果更准确。采用GC-MS和LC-MS/MS等检测方式虽然既可定性又可定量,但仪器价格昂贵,对操作技术要求高,不利于方法的推广使用。GC-ECD作为菊酯类农药的经典检测手段,仪器价格便宜,操作维护简单,是一种可以广泛推广的检测方法。虽然

GC-ECD受待测物背景的影响较大,定性可靠性不如质谱方法高,但从茶鲜叶样品净化后色谱图(图1)可以看出,7种供试农药分离较好,在待测组分出峰处无杂质干扰,不影响其定性分析的准确性,而且菊酯类农药属强电负性化合物,在ECD检测器上具有较高的响应值,利用GC-ECD检测灵敏度高,定量效果好,故本研究选用GC-ECD进行检测。

该方法的建立对茶叶菊酯类农药的过程监测,从源头控制茶叶农药残留问题,提高饮茶安全性提供了一定的参考。

参考文献(Reference):

- [1] 季小明, 韩宝瑜, 余杏生, 等. 太湖洞庭山茶园病虫及其天敌区系的调查[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(11): 2240~2243.
Ji Xiaoming, Han Baoyu, Yu Xingsheng, et al. A survey on fauna of diseases, pests and natural enemies in tea plantations in Dongting mountain of Taihu lake[J]. *Hubei Agric Sci*, 2011, 50(11): 2240~2243. (in Chinese)
- [2] 徐斐, 赵洁, 曹慧, 等. 拟除虫菊酯类农药的酶水解研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2012, 43(7): 1~5.
Xu Fei, Zhao Jie, Cao Hui, et al. Degradation of pyrethroid insecticides catalyzed by enzymes[J]. *J Northeast Agric Univ*, 2012, 43(7): 1~5. (in Chinese)
- [3] 柳荣军, 孙建辉. 拟除虫菊酯类农药中毒 61 例[J]. 实用医药杂志, 2014, 31(8): 766.
Liu Rongjun, Sun Jianhui. 61 cases with pyrethroid insecticides poisoning[J]. *Prac J Med & Pharm*, 2014, 31(8): 766. (in Chinese)
- [4] Sinha G, Agrawal A K, Islam F, et al. Mosquito repellent (pyrethroid-based) induced dysfunction of blood-brain barrier permeability in developing brain [J]. *Int J Dev Neurosci*, 2004, 22(1): 31~37.
- [5] Kolaczinski J H, Curtis C F. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate[J]. *Food Chem Toxicol*, 2004, 42(5): 697~706.

- [6] 邵欣, 汝少国. 四种拟除虫菊酯类农药的环境雌激素活性研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2): 152-156.
Bing Xin, Ru Shaoguo. Determination of environmental estrogenic activity of four pyrethroid pesticides [J]. *China Environ Sci*, 2009, 29(2): 152-156. (in Chinese)
- [7] Farag A T, Goda N F, Shaaban N A, et al. Effects of oral exposure of synthetic pyrethroid, cypermethrin on the behavior of F₁-progeny in mice [J]. *Reprod Toxicol*, 2007, 23 (4): 560 - 567.
- [8] Rodriguez H, Tamayo C, Inostroza J, et al. Cypermethrin effects on the adult mice seminal glands [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2009, 72(2): 658 - 662.
- [9] 秦文秀, 颜冬云, 刘艳秦, 等. 卤素拟除虫菊酯毒理学研究进展 [J]. 农药, 2009, 48(6): 394 - 398.
Qin Wenxiu, Yan Dongyun, Liu Yanqin, et al. Research advances in toxicology of halogen pyrethroid insecticides [J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(6): 394 - 398. (in Chinese)
- [10] Babina K, Dollard M, Pilotto L, et al. Environmental exposure to organophosphorus and pyrethroid pesticides in South Australian preschool children: a cross sectional study [J]. *Environ Int*, 2012, 48: 109 - 120.
- [11] The Japan Food Chemical Research Foundation. Positive list system for agricultural chemical residues in foods [DB/OL]. [2015-7-20]. http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/fooddtl.php?f_inq=13200 (in Japanese)
- [12] United States Department of Agriculture. Maximum residue limits (MRL) database [DB/OL]. [2015-7-20]. <http://www.fas.usda.gov/maximum-residue-limits-mrl-database>
- [13] Pest Control Products Act. Maximum residue limits for pesticides [DB/OL]. [2015-7-20]. <http://pr-rp.hc-sc.gc.ca/mrl-lrm/results-eng.php>
- [14] Li Bin, Zeng Fangang, Dong Qichun, et al. Rapid determination method for 12 pyrethroid pesticide residues in tea by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography [J]. *Physics Procedia*, 2012, 25: 1776 - 1780.
- [15] 郭晓辰, 饶竹, 高冉. 气相色谱法测定地下水中拟除虫菊酯有机氯百菌清等24种农药残留 [J]. 岩矿测试, 2014, 33 (3): 406 - 412.
Guo Xiaochen, Rao Zhu, Gao Ran. Determination of 24 pesticides including pyrethroids, organochlorines and chlorothalonil in underground water by gas chromatography [J]. *Rock Miner Anal*, 2014, 33(3): 406 - 412. (in Chinese)
- [16] Feo M L, Ginebreda A, Eljarrat E, et al. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta [J]. *J Hydrol*, 2010, 393(3 - 4): 156 - 162.
- [17] 李俊, 肖雅雯, 王震, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中拟除虫菊酯类等18种农药残留 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 590 - 595.
Li Jun, Xiao Yawen, Wang Zhen, et al. Simultaneous determination of 18 pesticide residues including pyrethroids in soils by gas chromatography-mass spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. *Rock Miner Anal*, 2011, 30(5): 590 - 595. (in Chinese)
- [18] Li Chenyu, Chen Ligang. Determination of pyrethroid pesticides in environmental waters based on magnetic titanium dioxide nanoparticles extraction followed by HPLC analysis [J]. *Chromatographia*, 2013, 76(7 - 8): 409 - 417.
- [19] 林子俺, 龚巧燕, 谢增鸿. 高效液相色谱测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留 [J]. 福州大学学报:自然科学版, 2008, 36 (1): 122 - 125.
Lin Zi'an, Gong Qiaoyan, Xie Zenghong. Determination of pyrethroid multi-residues in vegetables by high-performance liquid chromatography [J]. *J Fuzhou Univ:Natl Sci*, 2008, 36 (1): 122 - 125. (in Chinese)
- [20] 穆小丽, 蒋腊梅, 杜文. 高效液相色谱-串联质谱法分析烟草中拟除虫菊酯农药残留 [J]. 农药, 2009, 48(5): 365 - 367.
Mu Xiaoli, Jiang Lamei, Du Wen. Simultaneous determination of pyrethroids pesticides in tobacco by LC-MS/MS method [J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(5): 365 - 367. (in Chinese)
- [21] Lu Caihong, Liu Xingang, Dong Fengshou, et al. Simultaneous determination of pyrethrins residues in teas by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Analyt Chim Acta*, 2010, 678(1): 56 - 62.
- [22] 侯如燕, 宛晓春, 朱旭君. 茶鲜叶中拟除虫菊酯类农药残留的检测方法 [J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(8): 137 - 140.
Hou Ruyan, Wan Xiaochun, Zhu Xujun. A novel method for determination pyrethroid pesticides in fresh tea leaves with GC- μ ECD [J]. *Food Ferment Ind*, 2008, 34(8): 137 - 140. (in Chinese)
- [23] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “ dispersive solid-phase extraction ” for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412 - 431.
- [24] Kaewsuya P, Brewer W E, Wong J, et al. Automated QuEChERS tips for analysis of pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61 (10): 2299 - 2314.
- [25] Albert A, Kramer A, Scheeren S, et al. Rapid and quantitative analysis of pesticides in fruits by QuEChERS pretreatment and low-temperature plasma desorption/ionization orbitrap mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2014, 6(15): 5463 - 5471.
- [26] Asensio - Ramos M, Hernández-Borges J, Ravelo-pérez L M, et al. Evaluation of a modified QuEChERS method for the extraction of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396(6): 2307 - 2319.
- [27] Akamatsu M, Tsujita K, Pitayont V, et al. Pesticide residue analyses of soils collected from suburban agricultural fields around Bangkok [J]. *Jan J Trop Agric*, 2013, 57(1): 8-15.
- [28] Mašťovská K, Lehotay S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1040

- (2): 259–272.
- [29] 叶江雷, 金贵娥, 庄婉娥, 等. 分散固相萃取净化茶叶中 20 种农药残留量的 GC- μ ECD 测定 [J]. 分析试验室, 2011, 30 (10): 115–119.
Ye Jianglei, Jin Guie, Zhuang Wane, et al. Determination of 20 pesticide residues in tea by DSPE and GC- μ ECD [J]. *Chin J Anal Lab*, 2011, 30(10):115–119. (in Chinese)
- [30] 尹鹏, 陈红平, 刘新, 等. 5 种分散吸附剂对茶叶乙腈提取液组分的吸附作用研究 [J]. 分析试验室, 2013, 32 (6): 54–58.
Yin Peng, Chen Hongping, Liu Xin, et al. Study on effect of five dispersive solid adsorbents on the components of tea extracts by acetonitrile [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, 32(6): 54–58. (in Chinese)
- [31] Poole C F. Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1158(1–2): 241–250.
- [32] NY/T 788—2004, 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- NY/T 788—2004, Guideline on pesticide residue trials [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004. (in Chinese)
- [33] GB 2763—2014, 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- GB 2763—2014, National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2014. (in Chinese)
- [34] European Commission. EU Pesticides database [DB/OL]. [2015-5-22]. http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=homepage&language=EN
- [35] Codex Alimentarius Commission. Pesticide residues in food and feed [DB/OL]. [2015-5-22]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/index.html>

(责任编辑:曲来娥)

欢迎订阅 2016 年《农药快讯》《现代农药》

“《农药快讯》《现代农药》全媒体平台”是集“两刊、网站与微信”为一体的全方位、多视角的信息集散中心, 是信息与技术的有机糅合, 是新媒体与传统纸刊的高度统一。

《农药快讯》(半月刊)始创于 1985 年, 是国内创刊最早的农药信息类期刊, 是“准确、快速、全面、实用”的信息使者。该刊着重报道农药的政策法规和管理动态, 及时传播我国农药工业的科技创新和科研成果, 详实再现海外农药公司和研发的最新动态, 深入探讨业内热点话题, 广泛采集植物保护和农技推广的最新信息, 系列介绍农药的相关知识等。是农资系统、植保领域、科研院所、生产企业、农技推广部门以及越来越多的个体经营和种植者等乐于查阅的宝贵资料。

《现代农药》(双月刊)是中国科技核心期刊、中国农药行业科技类重点刊物; 是美国《化学文摘》(CA)、中国核心期刊(遴选)数据库、中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊、中文科技期刊数据库等收录期刊。刊号 CN 32-1639/TQ (国内)、ISSN 1671-5284(国际)。该刊及时报道中国农药研究技术最新进展, 密切关注国内外农药机构、农药品种及市场的最新动态, 着力展示中国农药行业发展水平, 促进农药界的技术交流与进步。适合于广大从事农药生产、科研、开发、教学、管理、销售、推广及应用等人员订阅。

“农药快讯信息网(www.agroinfo.com.cn)”首创于 2005 年, 全真收录了《农药快讯》的各期内容。2014 年, 该网以全新的面容和内涵隆重上线。原《农药快讯》的各期内容仍可在“农药快讯”模块下查阅, 同时新增了“现代农药”、“新闻资讯”、“海外市场”、“上市公司”、“产品开发”等众多子模块, 旨在全方位追踪农药工业的发展动态。

公众号“现代农药”、微信号“M-pesticide-E”是《现代农药》和《农药快讯》联袂打造的、获得官方论证的微信公众平台, 她以快捷的方式倾心为您传递农药相关资讯。

欢迎订阅:

《农药快讯》(纸质版)定价 300.00 元/年, 12.50 元/期, 自办发行。

《农药快讯》(电子版)定价 200.00 元/年, 定期通过电子邮箱或 QQ 发送。《现代农药》定价 120.00 元/年, 20.00 元/期。自办发行及邮局订阅, 邮发代号 28-304。

汇款方式:

1) 信汇 开户行: 中国银行南京新港支行 帐号: 488 466 545 445

收款单位: 江苏省农药研究所股份有限公司

2) 邮汇 邮编: 210024 地址: 南京市北京西路 17 号 508 室《农药快讯》《现代农药》编辑部

联系电话: 025-86581148 传真: 025-86581147 联系人: 靳红华 柏亚罗

E-mail: nyxxz@263.net agrochem@263.net 网址: <http://www.agroinfo.com.cn>

