

吡虫啉在宁夏甘草及对应根际土壤中的残留 及消解动态研究

张治科¹, 李少南², 张 蓉¹, 南宁丽¹, 钱锋利³, 杨彩霞¹

(1 宁夏农林科学院 植物保护研究所, 宁夏 银川 750002;

2 浙江大学 农药与环境毒理研究所, 浙江 杭州 310029;

3 宁夏大学 农学院, 宁夏 银川 750021)

【摘 要】 【目的】研究吡虫啉在宁夏甘草及对应根际土壤中的残留及消解动态,为甘草规范化种植中吡虫啉安全使用标准的制定提供科学依据。【方法】采用灌根法,将 10%吡虫啉可湿性粉剂依推荐剂量设 1 次和 2 次施药处理,于施药后不同时间采样,样品经盐酸溶液和甲醇提取及氯化钠溶液和二氯甲烷净化后,采用 Agilent HPLC-1100 高效液相色谱仪进行检测,对吡虫啉在甘草根部及其根际土壤中的添加回收率、残留动态进行分析。【结果】在设定的色谱条件下,样品的最低检出量为 7.49×10^{-10} g,最低检出浓度为 $3.75 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。标准品不同进样量的测定结果表明,进样量为 $0.1 \sim 10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,吡虫啉峰面积与进样量之间有良好的线性关系。甘草中吡虫啉的添加回收率为 75.4%~90.4%,相对差标准为 7.01%~8.13%,甘草对应根际土壤中吡虫啉的添加回收率为 82.7%~93.6%,相对差标准为 3.97%~5.11%,符合农药残留分析要求。残留检测结果表明,吡虫啉在甘草及对应根际土壤中的残留消解完全符合一级反应动力学方程式,其半衰期分别为 5.44 和 5.63 d;吡虫啉 1 次施药 60 d 后,甘草中的残留低于最低检测浓度,土壤中的残留仅为 $0.009 \text{ mg}/\text{kg}$;2 次施药后 53 d,甘草中的残留量为 $0.013 \text{ mg}/\text{kg}$,土壤中的残留量为 $0.095 \text{ mg}/\text{kg}$ 。【结论】依据欧盟制定的“未纳入标准的农药均不得检出”的规定,建议 10% 吡虫啉可湿性粉剂在甘草上宜采用 1 次施药,且施药期距采收期的间隔时间不得少于 60 d。

【关键词】 吡虫啉;甘草;根际土壤;农药残留;消解动态

【中图分类号】 S481⁺.8

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2010)03-0139-06

Studies on residues and degradation dynamics of Imidacloprid in *Glycyrrhiza uralensis* and rhizospheric soil in Ningxia

ZHANG Zhi-ke¹, Li Shao-nan², ZHANG Rong¹, NAN Ning-li¹,

QIAN Feng-li³, YANG Cai-xia¹

(1 Institute of Plant Protection, Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan, Ningxia 750002, China;

2 Institute of Pesticides and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310029, China;

3 College of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China)

Abstract: 【Objective】 In order to provide scientific basis for setting up a safe standard for Imidacloprid in *Glycyrrhiza uralensis* during the norm planting of *G. uralensis*, the research studied the residues and degradation dynamics of Imidacloprid in *G. uralensis* and rhizospheric soil in Ningxia. 【Method】 Using irrigate roots, Imidacloprid 10% (WP) was imposed one and two times with recommended dose, samples were extracted with hydrochloric acid and methanol, purified with sodium chloride solution and dichloromethane

* [收稿日期] 2009-09-17

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目子课题(2006BAI09B04-11);宁夏自然科学基金项目(NZ0872);科技部科技成果转化项目(2008GB2G300335)

[作者简介] 张治科(1980—),男,宁夏同心人,助理研究员,硕士,主要从事昆虫生态与综合防治研究。

E-mail: zhangzhike98@163.com

[通信作者] 张 蓉(1966—),女,宁夏中卫人,研究员,博士,主要从事草原昆虫生态学和害虫综合防治研究。

and detected with DAD detector. 【Result】 With the condition of this paper chromatogram, the minimum detected quantity of samples was 7.49×10^{-10} g and the minimum detected concentration was $3.75 \mu\text{g}/\text{kg}$. The results of Imidacloprid standard with different sample sizes showed that there was good linear relation between peak area of Imidacloprid and sample size in the concentration range from $0.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ to $10 \mu\text{g}/\text{mL}$, and the linear equation was $Y=45.481X+0.8545$ ($r^2=0.9979$). The fortified recoveries of Imidacloprid in *G. uralensis* was between 75.4% and 90.4%, RSD was between 7.01% and 8.13%; the fortified recoveries of Imidacloprid in rhizospheric soil was between 82.7% and 93.6%, RSD was between 3.97% and 5.11%, which conformed completely to the demand of analyzing pesticides residues. The residue results showed that the residues and degradation dynamics of Imidacloprid in *G. uralensis* and soil conformed completely to the equation of first-class reaction kinetic. They were $C_T=1.3556e^{-0.1275T}$ ($r=0.9663$) and $C_T=11.359e^{-0.1231T}$ ($r=0.9979$) respectively, and its half-lives were 5.44 days and 5.63 days, respectively. 【Conclusion】 According to the rule European union made that the pesticides of no bringing into standard could not be checked out, the paper used Imidacloprid 10% (WP) with recommend dosage by irrigating roots, using one time, 60 days later, the residue of Imidacloprid in *G. uralensis* less than the lowest detecting concentration ($3.75 \mu\text{g}/\text{kg}$) with the chromatogram condition the paper setted up. As a result, we recommended the safe interval of Imidacloprid 10% (WP) one time in *G. uralensis* should be more than 60 days from harvest.

Key words: Imidacloprid; *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.; rhizospheric soil; pesticides residue; degradation dynamic

吡虫啉(Imidacloprid)的化学名称为 1-(6-氯吡啶-3-吡啶基甲基)-N-硝基咪唑烷-2-基胺,是由德国拜尔公司和日本特殊农药株式会社于 20 世纪 90 年代共同开发的一种新型、高效、低毒的烟碱类杀虫剂^[1]。该产品杀虫谱广,低毒高效,对飞虱、蚜虫、叶蝉等刺吸式口器害虫均有很好的防治效果,是有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯类杀虫剂等的有效替代品^[2-3]。

目前,人们对吡虫啉的毒性、杀虫机制及配套应用技术等已进行了较为深入的研究^[4-5],对其在农作物、果实、蔬菜及土壤中的残留动态也有大量文献报道,如茶叶^[1]、枸杞^[6]、甘蓝^[7]、番茄^[8]、萝卜^[9]、稻谷^[10]、苹果^[11]、烟草^[12]等,但尚未见有关其在甘草及甘草土壤中残留消解动态的相关报道。为此,本研究在宁夏甘草主产区盐池县开展试验,利用高效液相色谱法,研究了 10% 吡虫啉可湿性粉剂在甘草及其土壤中的残留及消解动态,以期为指导吡虫啉的田间科学用药,减少农药对环境的污染,保证宁夏甘草主产区的规范化种植及安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试药品 10% 吡虫啉可湿性粉剂,由新沂

中凯农用化工有限公司提供。

1.1.2 供试植物 甘草(*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.),品种为乌拉尔甘草。

1.1.3 药品及试剂 吡虫啉标准品,德国 Augs-burg 产品,纯度 98%;甲醇、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚、乙腈、氯化钠、无水硫酸钠、体积分数 0.15% 盐酸溶液、氧化铝、活性炭等试剂,均为 AR 级。无水硫酸钠用前在马福炉中 300 ℃ 灼烧 2 h,氧化铝用前在马福炉中 600 ℃ 灼烧 4 h,然后活化备用。

1.2 主要仪器

Agilent HPLC-1100 高效液相色谱仪、GJX 国际型振荡器、2FEC-85A 旋转蒸发仪、高速组织匀浆机、分液漏斗、容量瓶、层析柱等。

1.3 田间试验设计

试验于 2008—2009 年在宁夏盐池城西滩 3 年生甘草地进行。2008-05 下旬,将试验田划分为 12 个小区,每小区面积 35 m^2 (种植甘草约 400 株),采用灌根法,将 10% 可湿性粉剂稀释 2 000 倍,每株甘草灌药液 1 000 mL。将供试药剂设推荐剂量 1 次施药、推荐剂量 2 次施药共 2 个试验处理,以清水为对照,重复 4 次。待药液完全渗到甘草根部分,采样测定吡虫啉在甘草药材及对应根际土壤中的含量。施药后 1,3,7,14,21,28,40,60 d 取土样和药材共 8

次,2 次施药的处理于第 1 次施药 1 周后进行第 2 次施药,并于药后 7,14,21,33,53 d 继续采样 5 次。药材取样时,取甘草芦头以下 20 cm 长的根,每重复每次取样 20 株;土样取甘草根际地表下 5~10 cm 土层土壤 100 g,每重复每次取样 10 份均匀混合,及时置于-20 ℃低温冰柜内冷藏待测。

1.4 样品前处理

1.4.1 甘 草 将甘草样品用高速组织匀浆机粉碎,称取 20.00 g,置于 500 mL 具塞三角瓶中,加入 30 mL 体积分数 0.15% 盐酸溶液和 100 mL 甲醇,盖上塞子后在振荡器上以 100 r/min 振摇 30 min。用铺 2 层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用 30 mL 甲醇+20 mL 水分 3 次洗涤滤渣,合并滤液于 500 mL 分液漏斗中待净化。在上述分液漏斗中加入 100 mL 5 mg/mL 氯化钠溶液和 40 mL 二氯甲烷,剧烈振荡 1 min 后,静置分层。将下层二氯甲烷过装有无水硫酸钠的三角漏斗,收集于 150 mL 平底烧瓶中;上层水相再用二氯甲烷液-液分配萃取 2 次,每次用 30 mL 二氯甲烷,过无水硫酸钠合并下层二氯甲烷于 150 mL 平底烧瓶中,并用少许二氯甲烷淋洗分液漏斗和三角漏斗。将上述平底烧瓶在 30 ℃水浴上减压浓缩近干(约剩 2 mL),然后将该浓缩液转入装有氧化铝和活性炭的层析柱中,20 mL 乙酸乙酯与石油醚混合液去杂,最后用 40 mL 乙腈洗脱后,在 50 ℃水浴上减压浓缩近干(约剩 2 mL),用 N₂ 于室温下吹干,用甲醇定容至 2 mL,待测。

1.4.2 土 壤 称取 20.00 g 土壤样品,置于 500 mL 具塞三角瓶中,加入 20 mL 体积分数 0.15% 盐酸溶液和 60 mL 甲醇,盖上塞子后在振荡器上以 100 r/min 振摇 30 min。用铺 2 层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用 30 mL 甲醇+20 mL 水分 3 次洗涤滤

渣,合并滤液于 500 mL 分液漏斗中,浓缩,定容为 2 mL,待测。

1.5 样品检测

1.5.1 色谱条件 检测器:DAD 检测器;色谱柱:C₁₈(250 mm×4.6 mm×5 μm)不锈钢柱;柱温:30 ℃;流动相:V(乙腈):V(水)=1:9;流速:1.0 mL/min;波长:268 nm;进样量:20 μL;定量方法:外标法(峰面积)。

1.5.2 标准曲线 取吡虫啉标准品储备液,用丙酮稀释配制成 10.0,5.0,1.0,0.5 和 0.1 μg/mL 的工作液,测定与不同进样量相对应的峰面积。以药液浓度质量为自变量(X),以峰面积为因变量(Y),采用 Excel 软件建立线性回归方程。

1.5.3 添加回收率 称取 20.00 g 空白样品于平底烧瓶中,分别加入 0.100,1.00,10.0 mg/L 的吡虫啉标准溶液,制成药剂含量分别为 0.050,0.500,5.000 mg/kg 的土壤样品,按 1.4 的方法进行样品前处理,再按 1.5.1 中的色谱条件进行残留分析。回收率的计算公式为:回收率/%=农药残留的实测量/农药添加量×100%。

2 结果与分析

2.1 检测方法的灵敏度及其线性范围

在本研究设定的色谱条件下,样品的最小检出量为 7.49×10⁻¹⁰ g,最低检出浓度为 3.75 μg/kg。标准品不同进样量的测定结果表明,进样量为 0.1~10.0 μg/mL 时,吡虫啉峰面积与进样量之间有良好的线性关系,拟合的线性方程为:Y=45.481X+0.854 5,r²=0.997 9。吡虫啉标准品及样品的液相色谱如图 1—4 所示。

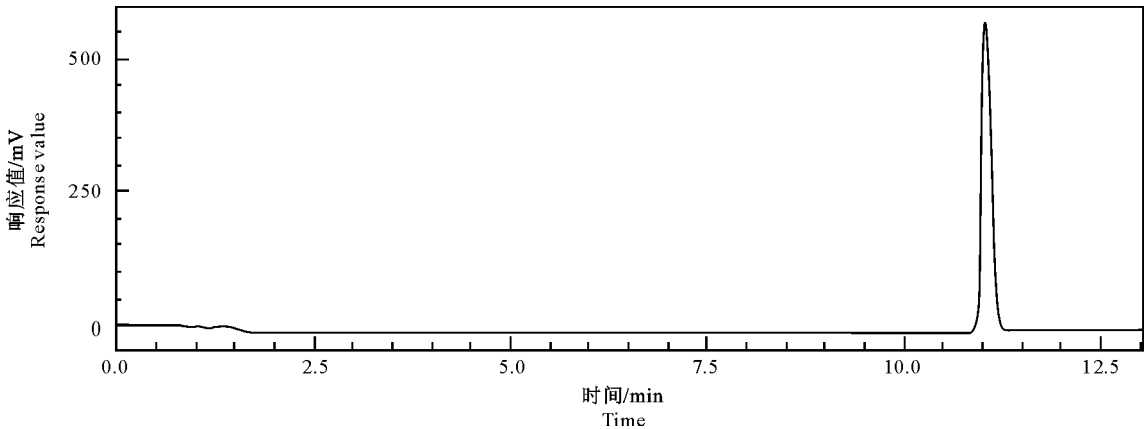


图 1 吡虫啉标准品的液相色谱
Fig. 1 HPLC chromatogram of imidacloprid standard

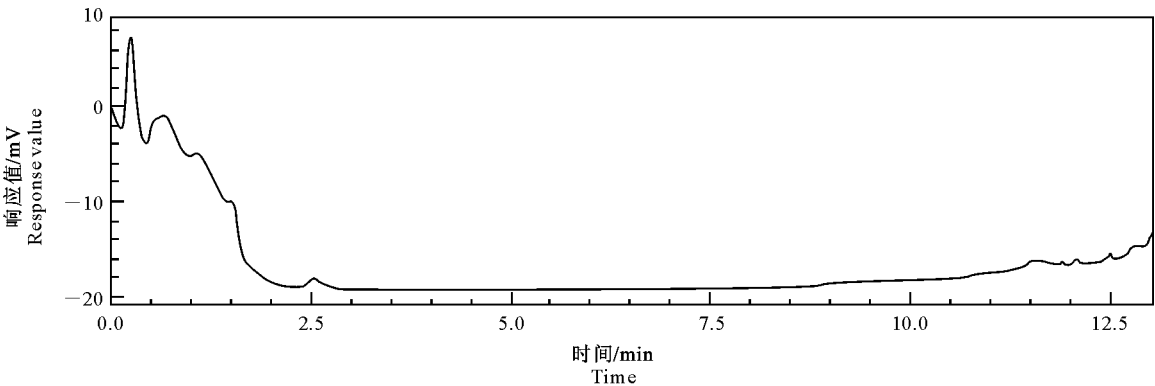


图 2 甘草空白样品的液相色谱

Fig. 2 HPLC chromatogram of a blank sample of *G. uralensis*

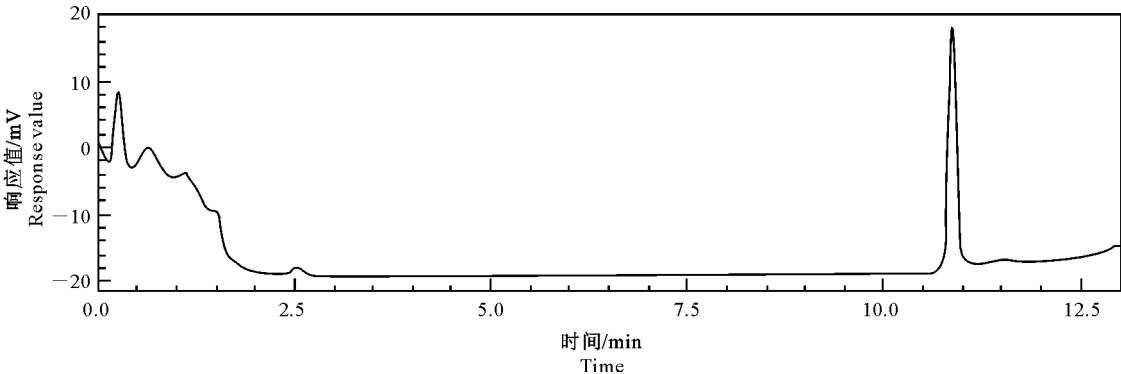


图 3 甘草添加样品的液相色谱

Fig. 3 HPLC chromatogram of a fortified sample of *G. uralensis*

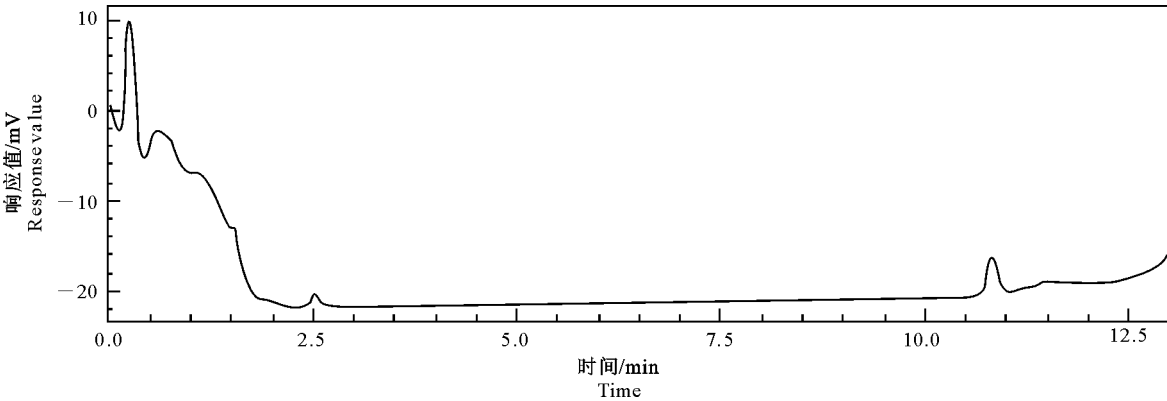


图 4 甘草施药样品的液相色谱

Fig. 4 HPLC chromatogram of a field sample of *G. uralensis*

2.2 吡虫啉的添加回收率

吡虫啉在甘草根部及甘草根际土壤中添加回收

率的测定结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 吡虫啉在甘草中的添加回收率

Table 1 Fortified recoveries of imidacloprid in *G. uralensis*

添加量/(mg·kg ⁻¹) Spiking concentration	回收率/% Recovery			平均回收率/% Average recovery	相对差标准/% Relative standard deviation
	I	II	III		
0.050	76.2	82.4	87.7	82.1	7.01
0.500	75.4	80.3	88.5	81.4	8.13
5.000	77.6	81.8	90.4	83.3	7.83

表 2 吡虫啉在甘草对应根际土壤中的添加回收率

Table 2 Fortified recoveries of imidacloprid in rhizospheric soil

添加量/(mg·kg ⁻¹) Spiking concentration	回收率/% Recovery			平均回收率/% Average recovery	相对差标准/% Relative standard deviation
	I	II	III		
0.100	84.3	82.7	90.1	85.7	4.54
1.000	85.5	87.8	92.4	88.6	3.97
10.000	84.5	89.2	93.6	89.1	5.11

由表 1 和表 2 可以看出,甘草中吡虫啉的添加回收率为 75.4%~90.4%,相对差标准为 7.01%~8.13%,在甘草对应根际土壤中,吡虫啉的添加回收率为 82.7%~93.6%,相对差标准为 3.97%~5.11%,符合农药残留分析要求。

2.3 吡虫啉在甘草及对应根际土壤中的残留动态

表 3 施药 1 次时吡虫啉在甘草及对应根际土壤中的残留动态分析

Table 3 Residue trend of imidacloprid in *G. uralensis* and rhizospheric soil with imposing one time

样品编号 Sample number	施药后时间/d Time after imposing	甘草 <i>G. uralensis</i>		土壤 Soil	
		残留量/(mg·kg ⁻¹) Residue	消解率/% Disappearance rate	残留量/(mg·kg ⁻¹) Residue	消解率/% Disappearance rate
B1-1	1	1.680	—	11.375	—
B1-3	3	1.081	35.65	7.879	30.73
B1-7	7	0.612	63.57	5.196	54.32
B1-14	14	0.201	88.04	2.174	80.89
B1-21	21	0.047	97.20	0.743	93.47
B1-28	28	0.023	98.63	0.311	97.27
B1-40	40	0.017	98.99	0.066	99.42
B1-60	60	ND	—	0.009	99.92
残留消解动态方程式 Equation of residues and degradation dynamics		$C_T=1.355\ 6e^{-0.127\ 5T}$ ($r=0.966\ 3$)		$C_T=11.359e^{-0.123\ 1T}$ ($r=0.997\ 9$)	
半衰期/d Half-lives		5.44		5.63	

注:ND 表示未检出,即残留量低于最低检测浓度(3.75 μg/kg)。
Note:ND indicates the residue does not checked out,which lower than the minimum detecting concentration(3.75 μg/kg).

表 4 施药 2 次时吡虫啉在甘草及对应根际土壤中的残留动态分析

Table 4 Residue trend of imidacloprid in *G. uralensis* and rhizospheric soil with imposing two times

样品编号 Sample number	施药后时间/d Time after imposing	甘草 <i>G. uralensis</i>		土壤 Soil	
		残留量/(mg·kg ⁻¹) Residue	消解率/% Disappearance rate	残留量/(mg·kg ⁻¹) Residue	消解率/% Disappearance rate
B2-7	7	6.659	—	10.120	—
B2-14	14	3.444	48.28	6.933	31.49
B2-21	21	2.339	64.87	3.114	69.23
B2-33	33	0.174	97.39	0.845	91.65
B2-53	53	0.013	99.80	0.095	99.06

由表 3 可见,1 次施药后不同时期,甘草根部及根际土壤中的吡虫啉残留量完全符合一级反应动力学方程式,甘草根部及其根际土壤中吡虫啉的残留消解动态方程式分别为 $C_T=1.355\ 6e^{-0.127\ 5T}$ ($r=0.966\ 3$)和 $C_T=11.359e^{-0.123\ 1T}$ ($r=0.997\ 9$)。以第 1 次采样为起点,吡虫啉在甘草根部的原始沉积量为 1.680 mg/kg,在甘草对应根际土壤中的原始沉积量为 11.375 mg/kg;药后残留消解速率较快,吡虫啉在甘草根部的残留消解半衰期为 5.44 d,在甘草对应根际土壤中的残留消解半衰期为 5.63 d;

对从清水对照区采回的甘草根部及其根际土壤各 13 批样品进行分析,结果表明,样品中的吡虫啉残留量均低于最小检出浓度。对从吡虫啉施药处理试验区采回的甘草根部及其根际土壤各 13 批样品进行分析,所得结果见表 3 和表 4。

药后 21 d,甘草根部及对应根际土壤中吡虫啉的消解率均在 90%以上,药后 60 d,甘草中残留低于本研究色谱条件下的最低检测浓度(3.75 μg/kg),甘草根际土壤中残留也很少,仅为 0.009 mg/kg。

由表 4 可见,10%吡虫啉可湿性粉剂依推荐剂量 2 次施药后 7 d,其在甘草根部及对应根际土壤中的残留量均较高,在甘草根部中的残留量为 6.659 mg/kg,在甘草根际土壤中的残留量为 10.120 mg/kg;施药后 53 d,仍能检测出吡虫啉残留,在甘草根部的残留量为 0.013 mg/kg,在甘草根际土壤

中的残留量为 0.095 mg/kg。

3 小结与讨论

本研究采用 Agilent HPLC-1100 高效液相色谱仪,在设定的色谱条件下,样品的最低检出量为 7.49×10^{-10} g,最低检出浓度为 3.75 $\mu\text{g/kg}$ 。标准品不同进样量的测定结果表明,当进样量为 0.1~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 时,吡虫啉峰面积与进样量之间有良好的线性关系,线性方程为 $Y = 45.481X + 0.8545$ ($r^2 = 0.9979$)。甘草根部吡虫啉的添加回收率为 75.4%~90.4%,相对差标准为 7.01%~8.13%;甘草对应根际土壤中吡虫啉的添加回收率为 82.7%~93.6%,相对差标准为 3.97%~5.11%。该测定方法简便,净化效果良好,回收率高,各项指标均符合农药残留分析检测限量的要求,适用于甘草规范化种植中吡虫啉在甘草中的残留检测和甘草药材质量的评价,也为其他根类药材中吡虫啉残留量的测定提供了参考。

本研究发现,吡虫啉在甘草根部及对应根际土壤中的残留消解均符合一级反应动力学方程,其在甘草中的消解半衰期为 5.44 d,在土壤中的消解半衰期为 5.63 d,两者数值接近,这可能与甘草根及其根际土壤处于同一环境有关,药剂在其中的消解率相对同步。一般地,药剂在不同作物上的消解速率并不相同。本研究发现,吡虫啉在甘草根中的消解半衰期为 5.44 d,有研究报道其在烟草中的消解半衰期为 3~4 d^[12],在番茄中的消解半衰期为 0.7~6.3 d^[8],在鲜茶叶中的消解半衰期为 1.9~2.2 d^[1]。药剂在同种植物不同部位的消解速率亦有差异,吡虫啉在枸杞叶片中的消解半衰期为 3.8 d,在枸杞果实中的消解半衰期为 4.3 d^[6]。这主要是因为药剂的消解与不同作物及同种作物不同部位的吸收、代谢速率有关。药剂在不同作物根际土壤中的消解速率也存在差异。本研究表明,吡虫啉在甘草根际土壤中的消解半衰期为 5.63 d。有研究报道,其在番茄地土壤中的消解半衰期为 8.2~25.0 d^[8],在水稻田中的消解半衰期为 5.6~15.3 d^[13]。这主要是因为地域不同,环境、气候条件和农药作用对象及土壤类型各有差异,药剂在土壤中的消解速率会因土壤温度、湿度、有机质含量以及土壤 pH 值等因素的不同而存在差异。

按照《化学农药环境安全评价试验准则》中的划分标准,根据消解半衰期($T_{1/2}$)值可将农药残留性划分为 3 个等级:在土壤中 $T_{1/2}$ 小于 3 个月的为易

降解农药; $T_{1/2}$ 为 3~12 个月的为中等残留性农药; $T_{1/2}$ 大于 12 个月的为长残留农药。本研究发现,吡虫啉在甘草土壤中的 $T_{1/2}$ 小于 3 个月,根据该划分标准,吡虫啉应属易降解性农药。

美国对杀虫剂吡虫啉残留限量的规定为:干草药中为 0.048 $\mu\text{g/kg}$,新鲜草药中为 0.008 $\mu\text{g/kg}$;加拿大卫生部有害生物管理机构(PMRA)认定,吡虫啉及其代谢物的最大残留限量在酸甜樱桃上为 0.003 $\mu\text{g/kg}$,在越桔上为 0.001 $\mu\text{g/kg}$;欧盟农产品中吡虫啉的残留限量规定,甜菜根、菊苣根及人参中吡虫啉的残留限量均为 0.05 mg/kg。若以此为依据,本试验 1 次施药后 21 d,甘草药材中吡虫啉的残留低于 0.05 mg/kg,2 次施药后 53 d,甘草药材中的吡虫啉残留才低于 0.05 mg/kg。因此,建议生产中使用时吡虫啉时,1 次施药时施药期距采收期的间隔时间不得少于 21 d,2 次施药时间间隔期不得少于 53 d。

但欧盟制定了“未纳入标准的农药均不得检出”的规定,本试验 1 次施药后 60 d,甘草药材中吡虫啉的残留低于最低检测浓度,据此建议:10%吡虫啉可湿性粉剂在甘草上 1 次施药时,施药期距采收的间隔期不得少于 60 d。2 次施药后 53 d,甘草药材中仍能检测出吡虫啉残留,为 0.013 mg/kg,但本试验方法主要是为了防治甘草地害虫甘草胭脂蚧,该害虫的防治关键时期为 5 月下旬,施药期距甘草采收期(10 月下旬)间隔较长,在采收期甘草中是否仍有吡虫啉残留,以及甘草加工中切片、晾干或烘干对吡虫啉残留是否有影响,均需进行进一步研究。

[参考文献]

- [1] 剧晓青,邓新平,罗公树,等.吡虫啉在茶叶和茶园土壤中的残留研究[J].西南农业大学学报,2006,28(3):471-474.
Ju X Q, Deng X P, Luo G S, et al. Degradation dynamics of imidacloprid in tea leaves and tea garden soil [J]. Journal of Southwest Agricultural University, 2006, 28(3): 471-474. (in Chinese)
- [2] 庾琴,秦曙,王霞,等.温度、光照及生物因子对啉虫脒和吡虫啉在油菜叶面消解的影响[J].农药学报,2006,8(2):147-151.
Yu Q, Qin S, Wang X, et al. Dissipation of acetamiprid and imidacloprid under different temperature, light and biological factors on phyllosphere of brassica chinensis [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2006, 8(2): 147-151. (in Chinese)
- [3] 刘漪,石德清.吡虫啉的研究与进展[J].高等数学学报:自然科学版,2004,17(1):6-9.
Liu Y, Shi D Q. Research and recent advances of imidacloprid [J]. Journal of Advanced Function: Natural Science Edition, 2004, 17(1): 6-9. (in Chinese)

(下转第 149 页)