

网络出版时间:2014-09-10 18:19

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.10.038

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.10.038.html>

气相色谱法测定农田土壤和水中烯啶虫胺残留

赵方方,林靖凌,谢德芳,吕岱竹

(中国热带农业科学院分析测试中心 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室,海南 海口 571101)

【摘要】 【目的】建立土壤和水中烯啶虫胺残留量的气相色谱检测方法。【方法】分别用 2 种方法对土壤和水中烯啶虫胺进行提取,从中选择操作性强的方法,并对实际土壤和水样品中烯啶虫胺残留的气相色谱测定条件进行优化。【结果】水体中乙腈和二氯甲烷提取的添加回收率分别为 76.5%~87.6%,80.6%~92.7%,相差不大,但后者操作繁琐、耗时耗力,因此选择乙腈作提取剂;用丙酮-水(体积比 2:1)提取土壤样品,回收率远高于乙腈,其在土壤样品中的平均回收率为 78.9%~81.0%,相对标准偏差为 1.34%~2.65%。烯啶虫胺在水解过程中产生了新的物质,而在土壤降解中未出现影响农药定量的新物质,所以水样品中残留测定以优化后的色谱条件进行。本研究气相色谱条件对烯啶虫胺的最小检出量为 1×10^{-10} g,定量限为 0.05 mg/kg。【结论】建立的检测方法灵敏度高,准确度高,线性好,符合农药残留分析要求,可用于土壤和水中烯啶虫胺残留量的测定。

【关键词】 烯啶虫胺;土壤;水;气相色谱法

【中图分类号】 S482.3

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2014)10-0057-06

Measuring residues of nitenpyram in soil and water using GC

ZHAO Fang-fang, LIN Jing-ling, XIE De-fang, LÜ Dai-zhu

(Analysis & Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou, Hainan 571101, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to establish a method for determination of nitenpyram residues in soil and water using gas chromatography (GC). 【Method】 Two methods were used to extract nitenpyram from soil and water and the chromatographic conditions for the better one were optimized. 【Result】 Recoveries of nitenpyram in water with acetonitrile and dichloromethane were similar with values of 76.5%—87.6% and 80.6%—92.7%, respectively. Acetonitrile was chosen as extracting agent because the operation with dichloromethane was complex. Recoveries of nitenpyram in soil with acetone-water (volume ratio 2:1) as extracting agent were greater than the recoveries with acetonitrile and the average recoveries were 78.9%—81.0% and relative standard deviations were 1.34%—2.65%. New substance appeared during hydrolysis of nitenpyram, but no substance which could affect the quantification during the degradation in soil was found. The lowest detection limit of instrument for nitenpyram was 1×10^{-10} g, and the limit of quantitation was 0.05 mg/kg. 【Conclusion】 The established method with high sensitivity, high accuracy and good linearity met the requirement of pesticide residue analysis and could be used to detect nitenpyram in soil and water.

Key words: nitenpyram; soil; water; GC method

烯啶虫胺是一种重要的新烟碱类杀虫剂^[1-2],它具有强烈的内吸、渗透性,对烟粉虱、白粉虱、蚜虫等具

【收稿日期】 2013-11-08

【基金项目】 中国热带农业科学院分析测试中心主任基金项目(2013-01);海南省自然科学基金项目(311060)

【作者简介】 赵方方(1987—),女,山东济宁人,研究实习员,硕士,主要从事农药残留研究。E-mail: zhaofangfang@163.com

有卓越的杀虫活性,现已广泛用于蔬菜、水稻、水果等多种作物害虫的防治^[3-7],目前已成为有机磷、有机氯等高毒、高残留农药的重要替代品种^[8-12]。

烯啶虫胺在农业生产中的广泛使用,对环境及人体健康造成了严重危害。据报道,农药施用过程中,只有 10%~20%附着在农作物上,其余大部分散落在农作物周边的环境如土壤、水体中,从而破坏土壤中的微生物种群结构,危害环境昆虫,污染环境水体^[13]。研究表明,新烟碱类杀虫剂对传粉昆虫具有严重危害,威胁蜜蜂的种群,造成依靠蜜蜂传粉的作物产量降低,欧盟现已禁用包括吡虫啉在内的 3 种新烟碱类杀虫剂^[14-16]。

烯啶虫胺是一种水溶性较强的农药,具有强烈的内吸作用,大量频繁使用会对土壤微生物、昆虫造成破坏;残留在土壤、水体中被作物吸收后则造成农药残留超标,严重危害人们的身体健康;同时大量地表径流造成烯啶虫胺在农田水域中残留,导致水生生物死亡,因此测定土壤和水中烯啶虫胺残留量对于保证农产品质量安全和评价烯啶虫胺环境安全性具有重要的现实意义。目前,人们主要采用高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)等检测农产品中的烯啶虫胺^[17-19],但这些方法前处理操作复杂,且 GC-MS 或 LC-MS/MS 设备投资大,而针对烯啶虫胺在农田土壤和水中降解行为的研究较少。为此,本研究建立了适用于农田土壤和水中烯啶虫胺残留的分析方法,并对实际样品的色谱条件进行优化,保证农药在降解过程中检测方法的适用性,以期为烯啶虫胺的环境安全性评价提供切实可行的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料

土壤样品:采集自海口、儋州水稻田耕作层,除去石块、植物根等其他杂物后于室温下保存备用。

水体样品:采集自海口郊区某池塘。

标准品烯啶虫胺(纯度 99.9%)购自农业部农药检定所。

1.2 仪器设备

气相色谱仪(Agilent6890-μ-ECD)、高速匀浆机(IKA-T18)、旋转蒸发器(HEIDOLPH-Laborota 4000)、万分之一天平(SHIMAZU)和恒温振荡培养箱(ZHP-400)。

1.3 样品前处理

1.3.1 水样前处理 采用乙腈和二氯甲烷 2 种萃

取剂分别萃取水样中的烯啶虫胺。方法 1:取水样 20 mL,加入 40 mL 乙腈混匀后再加入氯化钠固体,使其达到过饱和,20 000 r/min 匀浆 1 min,6 000 r/min 离心 5 min;离心后取上清 20 mL,旋转蒸发至近干,用丙酮定容后过 0.22 μm 的滤膜,待测。方法 2:取水样 20 mL 加入 1 g 氯化钠固体,再加入 15 mL 二氯甲烷萃取,收集下层溶液后重复萃取上层清夜 3 次,合并萃取液,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发至近干,丙酮定容,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.3.2 土壤样品前处理 采用 2 种方法对土壤样品中的烯啶虫胺进行提取。方法 1:取土壤样品 20 g,加入 40 mL 乙腈后加入氯化钠固体至不再溶解,置于恒温振荡培养箱中 250 r/min 振荡 3 h,4 000 r/min 离心 10 min,取上层清夜 20 mL,旋转蒸发至近干,用丙酮定容后过 0.22 μm 的滤膜,待测。方法 2:取土壤样品 20 g,加入 50 mL 丙酮-水(体积比 2:1),置于恒温振荡培养箱内 250 r/min 振荡 3 h,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液 25 mL,加 10 mL 质量分数 5%氯化钠水溶液,再加入 15 mL 二氯甲烷萃取,收集下层溶液,并重复萃取上层清液 3 次,合并萃取液,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发至近干,用丙酮定容,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.4 气相色谱条件

烯啶虫胺在水体和土壤中会逐渐降解,水体中的降解产物无法与烯啶虫胺分离,因此需要建立新的色谱方法。

1.4.1 烯啶虫胺标准品溶液的气相色谱条件 HP-5 色谱柱,流速 1.5 mL/min,分流比 40:1,进样口温度 280 ℃,检测器温度 290 ℃,柱温 180 ℃保持 4 min,以 2 ℃/min 升至 200 ℃后保持 1 min。

1.4.2 水样的气相色谱条件 HP-5 色谱柱,流速 0.8 mL/min,分流比 40:1,进样口温度 280 ℃,检测器温度 290 ℃,柱温 150 ℃保持 1 min,以 2 ℃/min 升至 180 ℃后保持 1 min,再以 2 ℃/min 升至 186 ℃。

1.4.3 土壤样品的气相色谱条件 HP-5 色谱柱,流速 1.5 mL/min,分流比 40:1,进样口温度 280 ℃,检测器温度 290 ℃,柱温 180 ℃保持 4 min,以 2 ℃/min 升至 200 ℃后保持 1 min。

2 结果与分析

2.1 烯啶虫胺标准品溶液的色谱分析

在试验条件下,烯啶虫胺标准品气相色谱图见图 1。由图 1 可以看出,烯啶虫胺保留时间为 6.310

min。同时,因空白样品在目标物出峰时间处无干扰,而且样品成分简单,杂质峰较少,不干扰目标物,因此,水样和土壤样品中烯啶虫胺的测定均无需净化。

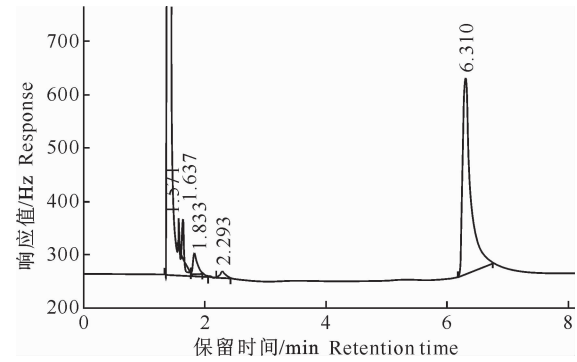


图 1 烯啶虫胺标准品溶液的气相色谱图
Fig.1 GC spectrum of the standard solution of nitenpyram

2.2 样品前处理方法的选择

2.2.1 水样前处理方法 参照《化学农药环境安全

性评价准则》,水样品中设置 1,0.1 mg/kg 2 个加标量,2 种提取方法的添加回收率结果见表 1。由表 1 可以看出,方法 1 的添加回收率为 76.5%~87.6%,方法 2 的添加回收率为 80.6%~92.7%,二者无明显差异,都符合农药残留检测方法的要求,均视为可行方法;但从方法的操作性方面,方法 1 只需匀浆离心即可,操作简单;而方法 2 需要多步萃取及干燥,操作复杂而且耗用较多的有机试剂,因此方法 1 在实际应用中具有更大的优势。
2.2.2 土壤样品前处理方法 参照《化学农药环境安全性评价准则》,土壤样品中设置 10,1 mg/kg 2 个添加量,2 种前处理方法的添加回收率结果见表 2。由表 2 可以看出,方法 1 回收率为 45.8%~63.7%,明显低于方法 2(75.9%~82.3%);虽然方法 1 操作简单,但回收率太低,不能满足相关检测要求。因此,土壤样品前处理采用方法 2。

表 1 烯啶虫胺水样不同提取方法的添加回收率及标准曲线

Table 1 Recovery and standard curve for extraction of nitenpyram in water using different methods							
处理 方法 Method	加标量/(mg · kg ⁻¹) Addition standard concentration						标准曲线 Standard curve
	1			0.1			
	回收率/% Recovery	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差 RSD	回收率/% Recovery	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差 RSD	
1	83.5~87.6	85.8	2.45	76.5~83.6	80.0	4.41	Y=599.70x+66.62 (R ² =0.999 5)
2	87.7~92.7	89.8	2.18	80.6~83.5	83.2	3.33	

表 2 烯啶虫胺土壤样品不同提取方法的添加回收率及标准曲线

Table 2 Recovery and standard curve for extraction of nitenpyram in soil using different methods							
处理 方法 Method	加标量/(mg·kg ⁻¹) Addition standard concentration						标准曲线 Standard curve
	10			1			
	回收率/% Recovery	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差 RSD	回收率/% Recovery	平均回收率/% Average recovery	相对标准偏差 RSD	
1	59.6~63.7	61.6	3.30	45.8~53.2	49.9	7.53	Y=682.05x+31.42 (R ² =0.999 6)
2	79.4~82.3	81.0	1.34	75.9~81.2	78.9	2.65	

2.3 样品检测色谱条件的优化

考虑到农药在水体和土壤中会逐渐降解,可能产生结构、性质相似的降解产物,测定时无法与母体分离,因此土壤或水样中农药残留实际检测可能需要建立与加标回收试验不同的色谱方法。本试验设置了样品水解组和土壤降解组进行验证。水解试验在 pH=9 的 Clark-Lubs 缓冲体系中进行,土壤降解条件为恒温 25℃避光透气,降解后的气相图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,在土壤降解过程中没有产生干扰烯啶虫胺测定的物质出现(图 2-A),原

色谱检测条件仍然适用;而水解过程中产生了新的物质,无法与烯啶虫胺色谱峰分离(图 2-B),因此需要建立新的色谱方法。一般情况下,良好的色谱条件既要保证待测物的完全分离,又要保证所有组分流出色谱柱,且分析时间越短越好^[9]。在本试验中,经多次检测,最终选定水样的升温程序为初温 150℃,保持 1 min,以 2℃/min 升至 180℃,保持 1 min,再以 2℃/min 升至 186℃;流速则由 1.5 mL/min 降至 0.8 mL/min(图 2-C)。

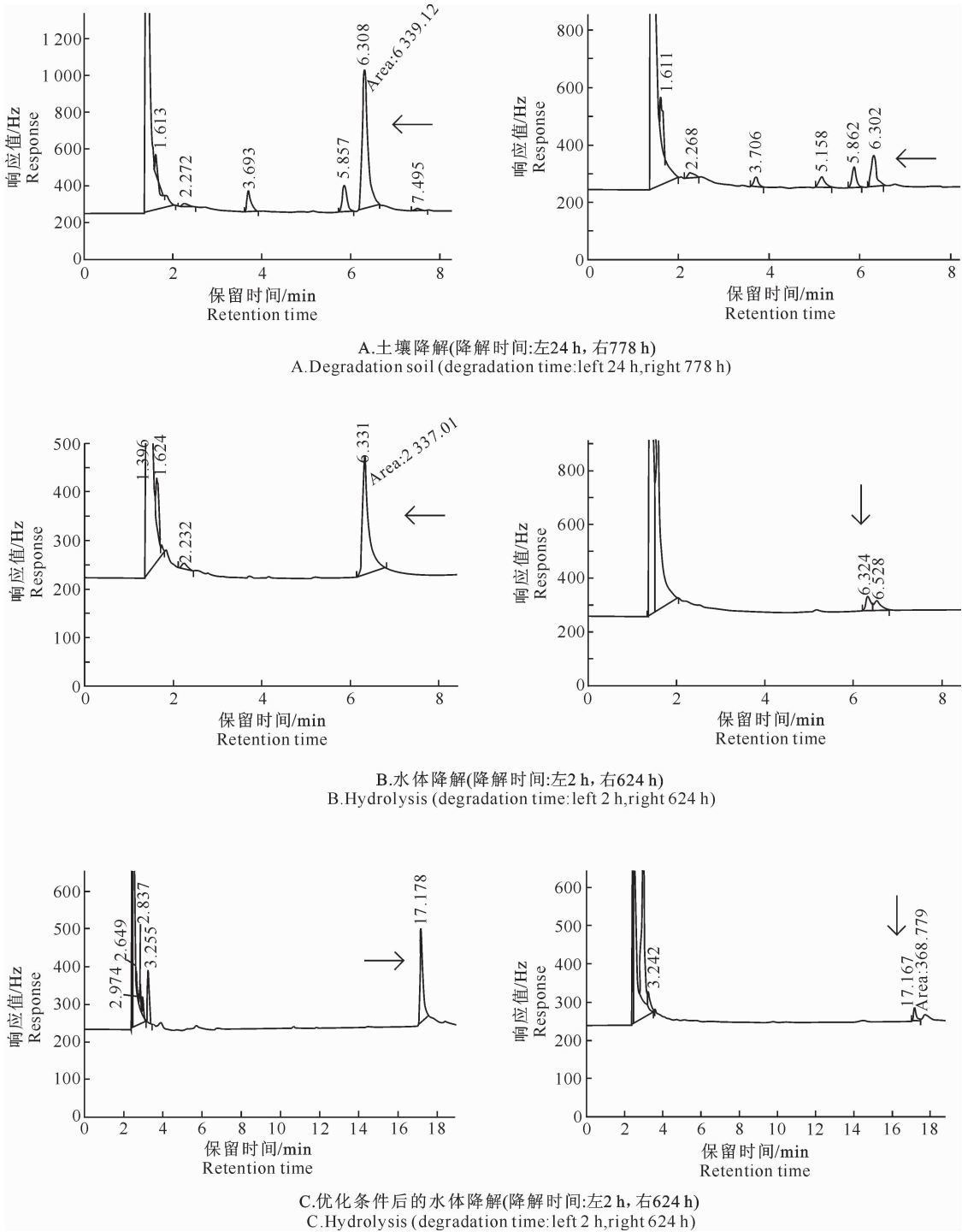


图 2 土壤和水样中烯啶虫胺的气相色谱图
图中箭头“←”、“→”、“↓”代表图谱中烯啶虫胺的色谱峰,“Area”代表峰面积

Fig. 2 GC spectrum of nitenpyram in soil and water

Arrows in the diagram represent spectrum of nitenpyram chromatographic peaks,“Area” indicates peak area

2.4 方法的灵敏度

以一定量的烯啶虫胺标准品溶液进样,按 3 倍噪音所需待测物的浓度计算,烯啶虫胺最小检出量为 1×10^{-10} g。在空白样品中添加一定量的烯啶虫胺标准品溶液,按 10 倍噪音所需待测物的浓度计算

(以 mg/kg 为单位),则本试验所建立方法的定量限为 0.05 mg/kg。

3 讨论

本研究经过优化、对比分析建立了土壤和水中

烯啶虫胺的提取、检测方法。提取水样中烯啶虫胺时,分别采用乙腈提取和二氯甲烷萃取 2 种方法,2 种方法的添加回收率差异不大。烯啶虫胺是一种水溶性(840 g/L^[10])农药,因此提取水样中的烯啶虫胺时,需要降低其在水中的溶解度;当有机物溶于水时,易与水分子形成溶胶,稳定在水中,溶胶分子遇盐离子发生凝聚,降低了在水中的溶解度,甚至会析出^[20-21]。用乙腈提取时在水样中添加氯化钠使其达到饱和状态,盐离子同时破坏了烯啶虫胺和乙腈在水中形成的溶胶,使溶胶无法稳定地溶于水,因此乙腈与饱和氯化钠溶液产生分层,烯啶虫胺溶进乙腈层,较好地达到了提取的目的。用二氯甲烷提取时,虽然萃取效果差异不大,但是要经过 4 次萃取,然后进行干燥,操作繁琐,因此选择乙腈进行提取。土壤样品是比较特殊的样品,也是农药污染、残留比较重的对象^[22]。本研究对土壤样品进行提取时,比较乙腈和丙酮-水混合液的提取效果,前者回收率不足 60%,而后者效果较佳,达到 75.9%~82.3%,满足回收率的要求。由于农药与土壤会产生较强的耦合作用^[20],单纯用乙腈很难将农药从土壤中释放出来,因此常采用混合溶剂进行农药分子的释放、提取,提高提取能力。

环境中的农药会进行不同作用的降解(如水解、光解等)或其他化学作用,产生降解物或其他新的物质。农药降解物结构与农药母体接近,在测定时会因与农药母体色谱峰不易区分而无法准确定量。本研究中样品在水解一段时间后,烯啶虫胺浓度下降并产生 1 个与其很难分离的峰,而且该峰的面积随着烯啶虫胺峰面积的减小而增大,因此推断该峰为烯啶虫胺的降解产物,结构与其类似,需要通过改变气体流速和程序升温等方法将其与烯啶虫胺分离,从而达到准确定量;而在土壤降解过程中,未出现影响农药定量的新物质。

目前,关于烯啶虫胺的检测方法主要集中在棉花、水稻、柑橘等作物及其种植土壤上。付岩等^[19]采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)对柑橘和土壤中烯啶虫胺的残留进行测定;杨金川等^[18]建立了烯啶虫胺在水稻和稻田环境中的残留及消解动态。本研究建立的方法适用于烯啶虫胺在主要环境因素中的残留测定,并将不同介质中的降解产物对农药母体测定的影响因素考虑在内,而且检测方法处理简单、灵敏度高,是烯啶虫胺环境行为研究的重要基础。

4 结 论

本研究建立的土壤和水中烯啶虫胺残留的检测方法,灵敏度高、准确度高,线性好,符合农药残留分析要求,可用于土壤和水中烯啶虫胺残留量的测定。同时,该方法对实际土壤和水样品的色谱条件进行了优化,保证了农药在降解过程中检测方法的适用性。

[参考文献]

- [1] 唐振华,陶黎明,李 忠.害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性及其治理对策[J].农药学报,2006,8(3):195-202.
Tang Z H, Tao L M, Li Z. Resistance of insect pests to neonicotinoid insecticides and management strategies [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2006, 8(3): 195-202. (in Chinese)
- [2] 肖汉祥,李燕芳,张 扬,等.烯啶虫胺对稻飞虱室内毒力测定及田间药效评价试验[J].现代农药,2013,4(12):45-48.
Xiao H X, Li Y F, Zhang Y, et al. Toxicity tests and field effect trials of nitenpyram against rice planthopper [J]. Modern Agrochemicals, 2013, 4(12): 45-48. (in Chinese)
- [3] 徐 淑,董易之,陈炳旭,等.烯啶虫胺对柑橘绣线菊蚜的室内杀虫活性及田间应用效果[J].农药,2011,50(7):526-528.
Xu S, Dong Y Z, Chen B X, et al. Laboratory activities and field application of nitenpyram against *Aphis citricola* [J]. Agrochemicals, 2011, 50(7): 526-528. (in Chinese)
- [4] 张世泽,万方浩,花保桢,等.烟粉虱的生物防治[J].中国生物防治,2004,20(1):57-60.
Zhang S Z, Wan F H, Hua B Z, et al. Biological control of *Bemisia tabaci* (Gennadius) [J]. Chinese Journal of Biological Control, 2004, 20(1): 57-60. (in Chinese)
- [5] 吴永汉,张纯胄,许方程,等.温州地区番茄曲叶病毒病的发生与防治[J].中国蔬菜,2007(5):57-58.
Wu Y H, Zhang C Z, Xu F C, et al. Germination and preventive treatment of leaf curl virus disease for tomato in Wenzhou prefecture [J]. China Vegetables, 2007(5): 57-58. (in Chinese)
- [6] Schenker R, Tinembart O, Humbert D E, et al. Comparative speed of kill between nitenpyram, fipronil, imidacloprid, selamectin and cythioate against adult *Ctenocephalides felis* (Bouche) on cats and dogs [J]. Vet Parasitol, 2003, 112: 249-254.
- [7] 王东明,吴定邦,周 艳,等.烯啶虫胺对秧田灰飞虱成虫活性试验[J].江苏农业科学,2009(3):154,429.
Wang D M, Wu D B, Zhou Y, et al. Activity test for sbph adults of nitenpyram in rice seedling bed [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2009(3): 154, 429. (in Chinese)
- [8] 李 建,周彩荣,余永红.新烟碱类杀虫剂:Nitenpyram [J].河南化工,2004(8):4-6.
Li J, Zhou C R, She Y H. Neonicotinoid insecticides: Nitenpyram [J]. Henan Chemical Industry, 2004(8): 4-6. (in Chinese)

- [9] 张贵群, 裴思桥, 龙丽萍, 等. 气相色谱法分析甘蓝及其土壤中的烯啶虫胺残留 [J]. 色谱, 2010, 28(11): 1103-1106.
Zhang G Q, Nie S Q, Long L P, et al. Determination of nitenpyram residue in cabbage and soil using gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(11): 1103-1106. (in Chinese)
- [10] 孙 慧, 杨春河. 新型杀虫剂烯啶虫胺 [J]. 精细与专用化学品, 2009, 17(11): 16-18.
Sun H, Yang C H. The novel insecticides of Nitenpyram [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2009, 17(11): 16-18. (in Chinese)
- [11] Obana H, Okihashi M, Akutsu K, et al. Determination of neonicotinoid pesticide residues in vegetables and fruits with solidphase extraction and liquid chromatography mass spectrometry [J]. Agric Food Chem, 2003, 51(9): 2501-2505.
- [12] Watanabe E, Baba K, Eun H. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in agricultural samples by solid-phase extraction cleanup and liquid chromatography equipped with diode-array detection [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(10): 3798-3804.
- [13] 郭睿莉. 甲胺磷降解菌的筛选及有机磷农药降解酶基因的克隆与表达 [D]. 天津: 天津科技大学, 2009.
Guo R L. Screening of methamidophos degrading bacteria and molecular cloning and recombinant expression of organophosphate hydrolase gene [D]. Tianjin: Tianjin Science and Technology University, 2009. (in Chinese)
- [14] 钱文娟. 环保组织再次提议美禁用噻虫胺 [EB/OL]. (2012-09) <http://www.pesticide.com.cn>.
Qian W J. Environmental protection organization propose America forbidding Clothianidin once again [EB/OL]. (2012-09) <http://www.pesticide.com.cn>. (in Chinese)
- [15] 我国拟启动新烟碱类农药风险评估 [EB/OL]. (2013-07) <http://www.pesticide.com.cn>.
China begin work on risk assessment for neonicotinoid insecticides [EB/OL]. (2013-07) <http://www.pesticide.com.cn>. (in Chinese)
- [16] 王党生. 烯啶虫胺的合成路线 [J]. 农药, 2002, 41(10): 43-44.
Wang D S. The synthesis methods of nitenpyram [J]. Pesticides, 2002, 41(10): 43-44. (in Chinese)
- [17] 路彩虹, 刘新刚, 董丰收, 等. 烯啶虫胺在棉花和土壤中的残留及消解动态 [J]. 环境化学, 2010, 29(4): 614-618.
Lu C H, Liu X G, Dong F S, et al. Residue and degradation of nitenpyram in cotton and soil [J]. Environmental Chemistry, 2010, 29(4): 614-618. (in Chinese)
- [18] 杨金川, 胡德禹, 张钰萍, 等. 烯啶虫胺在水稻和稻田环境中的残留及消解动态 [J]. 农药学报, 2012, 14(5): 521-526.
Yang J C, Hu D Y, Zhang Y P, et al. Residue and decline dynamics of nitenpyram in rice and rice field [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(5): 521-526. (in Chinese)
- [19] 付 岩, 林 婷, 陈梦丽, 等. 烯啶虫胺在柑橘和土壤中的残留及消解动态 [J]. 农药学报, 2012, 14(4): 423-428.
Fu Y, Lin T, Chen M L, et al. Residue decline study of nitenpyram in orange and soil [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(4): 423-428. (in Chinese)
- [20] 张 艳. 农药残留分析中不同提取溶剂的评价 [J]. 甘肃农业科技, 2006(9): 28-29.
Zhang Y. Evaluation different extraction solvent in analysis of pesticide residues [J]. Gansu Agr Sci and Techn, 2006(9): 28-29. (in Chinese)
- [21] 谭道朝, 蒋廷福. 农药残留分析样品前处理技术发展概述 [J]. 广西植保, 2007, 20(2): 16-19.
Tan D C, Jiang T F. Summary of the development of sample pretreatment technology for pesticide residue [J]. Guangxi Plant Protection, 2007, 20(2): 16-19. (in Chinese)
- [22] 李卫建, 刘潇威, 买光熙, 等. 土壤环境中农药残留提取方法综述 [C]//全国耕地土壤污染监测与评价技术研讨会. 天津: 天津出版社, 2006: 48-50.
Li W J, Liu X W, Mai G X, et al. Summary of the extracting method for pesticide residue in the soil environment [C]//Proseminar of Monitoring and Evaluation of Technology for the Nationwide Soil Pollution. Tianjin: Tianjin Publishing Press, 2006: 48-50. (in Chinese)

(上接第 56 页)

- [29] Davis E E, Sokolove P G. Temperature responses of antennal receptor of the mosquito *Aedes aegypti* [J]. Journal of Comparative Physiology, 1975, 96(3): 223-236.
- [30] White P R, Reginald F, Chapman T. Tarsal chemoreception in the polyphagous grasshopper *Schistocerca Americana*: Behavioral assays, sensilla distributions and electrophysiology [J]. Physiological Entomology, 1990, 15(1): 105-121.
- [31] Ochieng S A, Hallberg E, Hasson B S. Fine structure and distribution of antennal sensilla of the desert locust *Schistocerca gregaria* (Orthoptera: Acrididae) [J]. Cell and Tissue Research, 1998, 291(3): 525-536.
- [32] Bruce T J, Cork A. Electrophysiological and behavioral responses of female *Helicoverpa armigera* to compounds identified in flowers of African marigold *Tagetes erecta* [J]. Journal of Chemical Ecology, 2001, 27(6): 1119-1131.
- [33] Anderson P, Hallberg E, Subchev M. Morphology of antennal sensilla auricillica and their detection of plant volatiles in the herald moth, *Scoliopteryx libatrix* L. (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. Arthropod Structure and Development, 2000, 29(1): 33-41.
- [34] Ansebo L, Ignell R, Löfqvist J, et al. Responses to sex pheromone and plant odours by olfactory receptor neurons housed in sensilla auricillica of the coding moth, *Cydia pomonella* (Lepidoptera: Tortricidae) [J]. Journal of Insect Physiology, 2005, 51(10): 1066-1074.