

· 研究论文 ·

气相色谱-电子捕获检测器法测定柑桔 和土壤中苯丁锡的残留

吴珉, 卢军, 朱亚红, 张春荣, 平立凤,
胡秀卿, 章虎, 赵华*

(省部共建国家重点实验室培育基地“浙江省植物有害生物防控重点实验室”农业部农药残留检测重点实验室,
浙江省农业科学院农产品质量标准研究所 杭州 310021)

摘要:建立了采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定柑桔和土壤中苯丁锡残留量的分析方法。样品经乙腈提取,浓盐酸衍生化,中性氧化铝柱净化。结果表明:在0.5~5.0 mg/kg添加水平范围内,苯丁锡的平均添加回收率为92%~98%,相对标准偏差(RSD)为5.8%~8.7%($n=5$)。方法的最小检出量(MDL)为 1×10^{-10} g,苯丁锡在桔肉、桔皮、全果和土壤4种基质中的定量限(LOQ)均为0.5 mg/kg。该方法杂质干扰少,准确性及灵敏度满足农药残留检测要求,对检测硬件要求低,适用于柑桔和土壤中苯丁锡残留的分析。消解动态试验结果表明,苯丁锡在柑桔和土壤中的消解半衰期分别为9~14 d和9~11 d,属易降解农药。

关键词:气相色谱;柑桔;土壤;苯丁锡;残留

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.05.11

中图分类号:O657.71 文献标志码:A 文章编号:1008-7303(2011)05-0503-06

Determination of fenbutatin oxide residue in citrus fruit and soil by gas chromatography with electron capture detector

WU Min, LU Jun, ZHU Ya-hong, ZHANG Chun-rong, PING Li-feng,
HU Xiou-qing, ZHANG Hu, ZHAO Hua*

(State Key Lab Breeding Base for Zhejiang Sustainable Plant Pest Control, MOA Key Lab for Pesticide Residue Detection, Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: A method for determination of fenbutatin oxide residue in citrus fruit and soil was established based on gas chromatograph with electron capture detector (GC-ECD). Residues were extracted from samples with acetonitrile, followed by clean-up using neutral alumina column and determination using GC-ECD. Average fortified recoveries in samples were found at the range of 92% - 98% at fortified levels from 0.5 mg/kg to 5.0 mg/kg, with relative standard deviations of 5.8% - 8.7% ($n=5$). The method detection limit (MDL) of fenbutatin oxide was 1×10^{-10} g, and the limit of quantification (LOQ) of fenbutatin oxide in samples was 0.5 mg/kg. No interferences were found by using this method for blank samples. The current method need no special instrument and

收稿日期:2011-04-14;修回日期:2011-07-04.

作者简介:吴珉(1977-),男,浙江平湖,助理研究员,主要从事农药残留分析及安全性评价研究工作,*通讯作者(Author for correspondence);赵华(1960-),男,浙江杭州人,副研究员,主要从事农药与农业环境研究工作,电话:0571-86414056, E-mail: zh19602006@yahoo.com.cn

can meet the requirements of pesticide residue analysis on accuracy, sensitivity and precision. In conclusion, this method is suitable for the analysis of fenbutatin oxide residue in citrus fruit and soil. The study indicated that the half-life of fenbutatin oxide in citrus fruit and soil was 9–14 days and 9–11 days. Fenbutatin oxide belongs to the easily degradable pesticide in citrus fruit and soil.

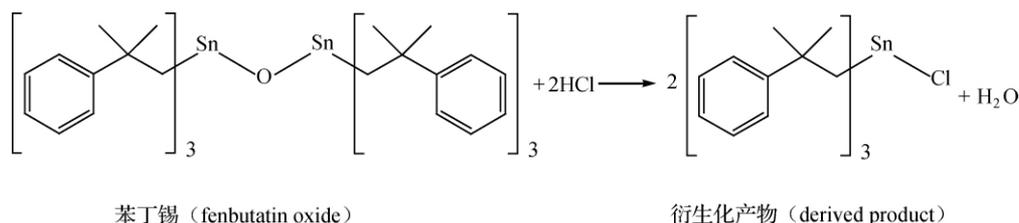
Key words: gas chromatography; citrus fruit; soil; fenbutatin oxide; residue

苯丁锡 (fenbutatin oxide) 属于有机锡化合物, 化学名称为双[三(2-甲基-2-苯基丙基)锡]氧化物, 分子式 $C_{60}H_{78}OSn_2$, 相对分子质量 1052.68, 是英国壳牌化学公司于 1974 年开发^[1] 的感温型杀螨剂^[2], 主要用于防治柑橘、苹果、葡萄、茶树及蔬菜等作物上的叶螨^[1, 3-5]。我国在 2005 年就制定了苯丁锡在柑橘类水果中的最大残留限量 (MRL)^[6], 但到目前为止尚未制定柑橘类水果中苯丁锡残留检测的标准方法。因此, 建立快速、准确、易推广的测定柑桔中苯丁锡残留的标准分析方法十分必要。

目前关于有机锡化合物分析方法的研究报道很多, 但被检测的基质主要是环境样品^[7-14], 关于植物样品中苯丁锡残留检测的研究报道^[4-5, 15-17] 相对较少。Barnes 等^[15] 采用高效液相色谱-质谱联用法 (HPLC-MS) 测定了番茄、黄瓜和香蕉中苯丁锡的残留; Sasaki 等^[16] 采用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 测定了稻谷、大豆和菠菜等多种农产品中苯丁

锡的残留; Montes 等^[17] 采用气相色谱-原子发射检测法 (GC-AED) 研究了苯丁锡在葡萄和白葡萄酒中的分布; 刘志杏、李德良等^[4-5] 采用气相色谱-火焰光度检测法 (GC-FPD, 锡滤光片) 分别分析了蔬菜和柑桔中苯丁锡的残留。

由于苯丁锡相对分子质量大、很难气化, 所以在使用气相色谱检测前必须先将其衍生化为易挥发、热稳定的有机锡化合物。目前常用的衍生化试剂有格林试剂和四乙基硼酸钠溶液^[4-5, 9-14, 16-17], 使用此类试剂的主要问题是需现用现配, 配制过程繁琐且具有危险性。叶茂炳等^[7] 曾报道用浓盐酸能使苯丁锡衍生化为可气化的衍生物, 反应式见 Scheme 1。但有关该方法在柑桔样品中的应用尚未见报道。笔者建立了一种以浓盐酸作为衍生化试剂, 采用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 测定柑桔和土壤中苯丁锡残留量的分析方法, 并采用气-质联用仪 (GC-MS) 对衍生化产物的结构进行了确认。



Scheme 1

1 材料与方法

1.1 药剂及仪器

苯丁锡 (fenbutatin oxide) 标准品 (纯度 98%) 及 45% 苯丁锡·四螨嗪悬浮剂 (fenbutatin oxide · clofentezine 450 SC), 由兴农药业 (上海) 有限公司提供。中性氧化铝 (农残级, 550 °C 烘 4 h, 冷却后加 5% 的蒸馏水脱活), 其余试剂均为分析纯。

Trace GC Ultra 气相色谱仪 (美国热电公司), 配电子捕获 (ECD) 检测器; TSQ Quantum GC 气-质联用仪 (美国 Thermo Fisher 公司)。Sigma 3-48k 高速冷冻离心机 (德国 Sigma 公司); VTX-3000L 涡旋

振荡器 (上海飞域实验室设备有限公司); N-EVAP 氮吹仪 (美国 Organomation 公司); SK7200H 超声波清洗器 (上海科导科学仪器有限公司)。

1.2 田间消解动态试验

于 2009 年分别在浙江建德、湖南长沙和广西南宁进行了 45% 苯丁锡·四螨嗪悬浮剂在柑桔和土壤中的消解动态试验。于柑桔果实成长到 1/2 大小时采用喷雾法施药, 施药剂量为 337.5 mg/L (有效成分 推荐使用剂量 225 mg/L 的 1.5 倍)。分别于施药后 2 h (原始沉积量) 和 1、3、5、7、14、21 d 采用多点法随机采集柑桔和土壤样品, 置于 -20 °C 冰箱待提取及净化。

1.3 样品前处理

1.3.1 预处理 柑桔全果和桔肉切成小块后匀浆; 桔皮切成约 2 cm 大小的块状; 土壤样品过孔径 1 mm 筛。

1.3.2 提取 称取 20.00 g 供试样品(桔皮为 10.00 g)于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 乙腈(土壤和桔皮样品分别再加入 10 和 5 mL 蒸馏水)振荡提取 1 h。提取液经布氏漏斗过滤至已加有 8~10 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,剧烈振摇 2 min 静置 10 min。取 25 mL 有机相加入到 100 mL 平底烧瓶中,于 40 °C 水浴中浓缩至干。加入 5 mL 石油醚溶解残渣,待衍生化。

1.3.3 衍生化 移取 2 mL 待衍生化的上清液至 25 mL 具塞玻璃试管中,用氮气吹干。加入 2.5 mL 浓盐酸,超声波处理 15 min。加入 10 mL 石油醚和 5 mL 蒸馏水,剧烈振摇 2 min,超声波处理 5 min 在 4 000 r/min 下离心 5 min,待净化。

1.3.4 净化 玻璃层析柱(20 cm × 1 cm)中装填 2.00 g 中性氧化铝,先用 10 mL 石油醚预淋洗。加入 5 mL 待净化的上清液,用 20 mL 石油醚-乙酸乙酯(90:10,体积比)淋洗,弃去淋洗液。再用 20 mL 石油醚-乙酸乙酯(85:15,体积比)淋洗,收集淋洗液至 100 mL 平底烧瓶中,于 40 °C 水浴中浓缩至干,用正己烷定容至 2 mL,待 GC-ECD 测定。

1.4 色谱条件

气相色谱条件: DB-1MS 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 程序升温: 150 °C 保持 0.5 min,以 30 °C/min 升至 280 °C,保持 8.5 min; 进样口温度 280 °C 检测器温度 300 °C(ECD)和 280 °C(底座); 载气(N₂)流速 2 mL/min,尾吹 30 mL/min; 进样量 1.0 μL; 保留时间 10.31 min。

质谱条件: 正化学电离源(PCI); 全扫描方式; 离子源温度 200 °C; 甲烷气流量 2.0 mL/min; 溶剂延迟 3 min。色谱柱及程序升温与气相色谱条件相同。

1.5 标准工作曲线的绘制

称取 0.02 g(精确至 0.000 1 g)苯丁锡标准品,用正己烷溶解并配制成 200 mg/L 的标准贮备液,试验时再用正己烷逐级稀释成苯丁锡质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L 的标准溶液。分别准确吸取各浓度标准溶液 2 mL,用氮气吹干,按所建立方法进行衍生化及净化,得各标准工作溶液。在选定的气相色谱条件下测定,以标准工作溶液浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(Y)绘制标准工作曲线。

1.6 添加回收率试验

取空白对照区的桔肉、桔皮、全果和土壤样品进行添加回收率试验,分别设 0.5 和 5.0 mg/kg 2 个添加水平 5 次重复。按 1.3 节的前处理方法进行样品的提取、衍生化和净化,用 GC-ECD 测定。

1.7 衍生化及衍生产物的稳定性试验

以苯丁锡衍生化产物在 GC-ECD 上的响应值为指标,对苯丁锡衍生化反应及其衍生产物的稳定性进行评价。在 1 d 内,分别衍生化得到 0.5 和 5.0 mg/L 的苯丁锡标准工作溶液,每浓度设 5 次重复,进行气相色谱分析; 3 d 后,再次衍生化得到上述浓度的标准工作溶液,每浓度设 5 次重复,与第一天所得标准工作溶液一同进气相色谱分析。

采用气-质联用仪(GC-MS)对苯丁锡衍生化产物的结构进行确认。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

2.1.1 提取剂 分别比较了提取剂为乙酸乙酯、乙腈、丙酮-石油醚(1:1,体积比)、丙酮-石油醚-乙酸(99:100:1,体积比)的提取效果。结果表明:除乙酸乙酯提取效率低于 80% 外,其余均大于 95%。含丙酮的提取剂虽然提取效率较高,但杂质相对也较多,会给样品净化增加难度,故最终选择乙腈作为提取剂。

2.1.2 衍生化方式 比较了手摇、涡旋和超声波 3 种衍生化方式。结果表明:手摇无论时间长短其衍生化产物的稳定性均不够理想,而 5 min 涡旋或 15 min 超声波处理均能获得稳定的衍生化结果。由于超声波方法操作简单,可同时处理大批量样品,故最终选择该种方式进行衍生化。

2.1.3 净化方法 以中性氧化铝柱为固定相,以石油醚-乙酸乙酯为淋洗剂对衍生化产物进行了净化。由于柑桔样品杂质较多,因此采用先洗脱杂质后洗脱目标化合物的方式,即先用 20 mL 石油醚-乙酸乙酯(90:10,体积比)淋洗去除杂质,然后收集 20 mL 石油醚-乙酸乙酯(85:15,体积比)部分的洗脱液,其净化效果较理想。

2.2 方法学评价

2.2.1 线性范围 苯丁锡标准工作溶液在 0.2~5.0 mg/L 范围内峰面积(Y)与进样浓度(x)呈良好的线性相关,回归方程为 $Y = 1.5 \times 10^7 x - 2\ 226\ 296$ 相关系数 $r = 0.999\ 1$ 。

2.2.2 准确性及检出限 从表 1 中可看出,当样品

中苯丁锡的添加水平为 0.5 和 5.0 mg/kg 时,平均回收率在 92%~98% 之间,相对标准偏差 (*RSD*) 为 5.8%~8.7%。仪器对苯丁锡的最小检出量 (*MDL*) 为 1×10^{-10} g; 桔肉、桔皮、全果和土壤中苯丁锡的定量限 (*LOQ*) 均为 0.5 mg/kg。相关色谱图见图 1。

2.2.3 衍生化及其产物的稳定性 结果表明,苯丁锡衍生化反应的日内 *RSD* 为 1.8%~3.0%,而日间 *RSD* 为 6.8%~9.0%,可见其衍生化反应的稳定性很好,但其产物的稳定性却一般。因此建议样品前处理后应尽快安排上机检测,用于定量的标准工作溶液需用现衍生化。

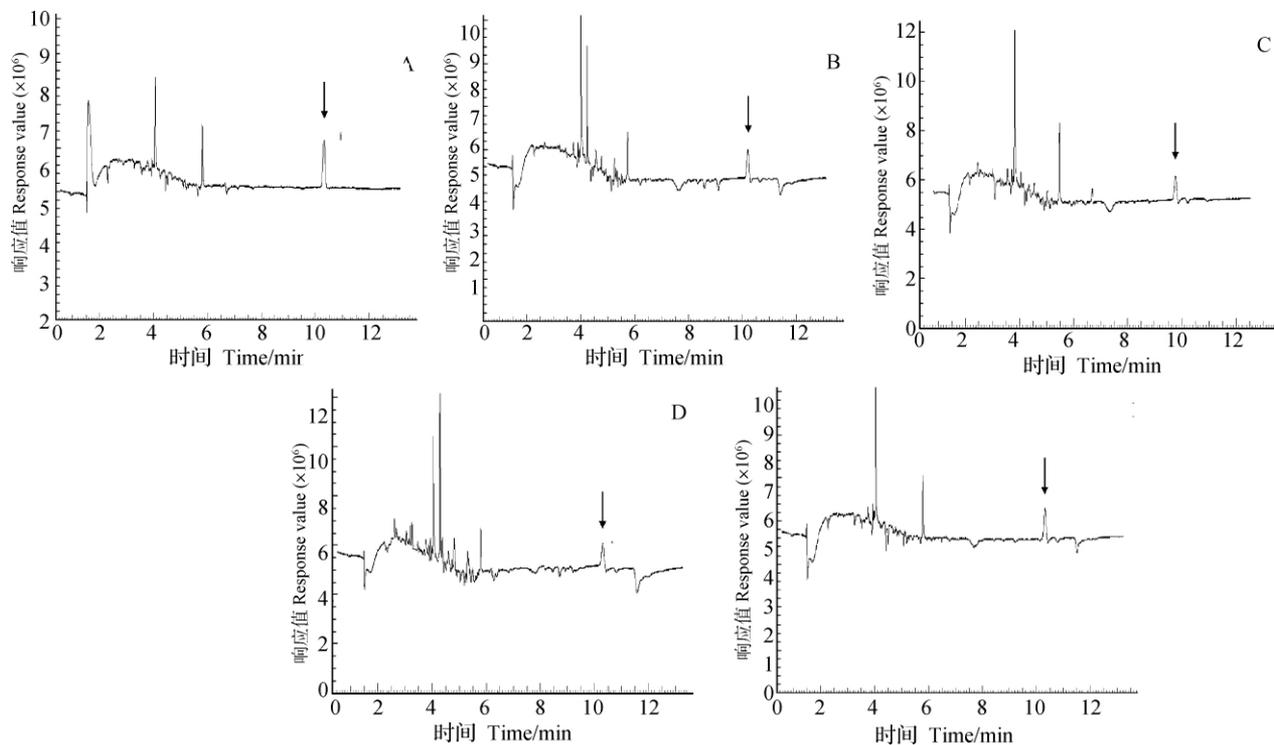


图 1 苯丁锡气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of fenbutatin oxide using GC

A. 0.5 mg/L 苯丁锡标准工作溶液; B. 在桔肉中添加 0.5 mg/kg 苯丁锡; C. 在桔皮中添加 0.5 mg/kg 苯丁锡; D. 在全果中添加 0.5 mg/kg 苯丁锡; E. 在土壤中添加 0.5 mg/kg 苯丁锡。

A. Standard chromatogram at 0.5 mg/L; B. Orange flesh fortified with fenbutatin oxide (0.5 mg/kg); C. Orange peel fortified with fenbutatin oxide (0.5 mg/kg); D. Whole fortified with fenbutatin oxide (0.5 mg/kg); E. Soil fortified with fenbutatin oxide (0.5 mg/kg).

表 1 方法的添加回收率及相对标准偏差 ($n=5$)

Table 1 The recovery and *RSD* of the method ($n=5$)

样品 Samples	添加水平 Fortified level/ (mg/kg)	平均回收率 Average recovery /%	相对标准偏差 <i>RSD</i> /%
桔肉 Orange flesh	0.5	93	8.7
桔皮 Orange peel	0.5	92	7.7
全果 Whole	0.5	98	7.6
土壤 Soil	0.5	96	7.6
	5.0	92	7.4

2.3 衍生化产物的结构

GC-MS 检测结果见图 2。由于锡元素有多个同位素,所以含锡化合物的质谱图是以团簇离子的形式出现的。在质谱图上未发现苯丁锡衍生物的母离子峰,但有 2 簇明显的碎片离子峰:第 1 簇的 m/z 以 519 为中心,推测是丢失氯离子后的碎片离子峰;第 2 簇的 m/z 以 421 为中心,推测是丢失 2-甲基-2-苯基丙基基团后的碎片离子峰。这与 Devos 等^[12]报道的苯丁锡与格林试剂或四乙基硼酸钠溶液进行衍生化反应后得到的产物在 GC-MS 上的断裂情况相类似。因此,笔者基本判定苯丁锡与浓盐酸衍生化反应后的产物为[三(2-甲基-2-苯基丙基)锡]氯化物,经查询得知该化合物的 CAS 号为 1178-79-6^[18]。

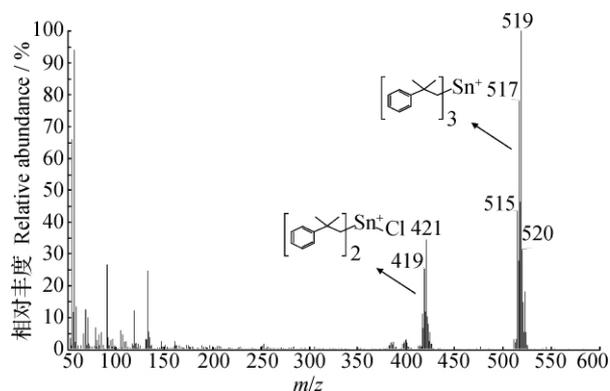


图2 苯丁锡衍生物的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of derived product of fenbutatin oxide

2.4 苯丁锡在柑桔和土壤中的消解半衰期

供试3地的消解动态试验结果表明,苯丁锡在柑桔和土壤中的原始沉积量分别为1.0~1.3 mg/kg和0.9~1.4 mg/kg,其消解半衰期分别为9~14 d和9~11 d(见表2)。表明苯丁锡在柑桔和土壤中的消解速率均较快。

3 结论

建立了采用GC-ECD测定柑桔和土壤中苯丁锡残留量的分析方法。在桔肉、桔皮、全果和土壤中添加0.5和5.0 mg/kg的苯丁锡,其平均回收率在92%~98%之间,RSD在5.8%~8.7%之间。苯丁锡在4种基质中的LOQ均为0.5 mg/kg。方法操

表2 苯丁锡在柑桔和土壤中的消解动态方程、相关系数及半衰期

Table 2 The decline dynamic equation, correlation coefficient and half-life of fenbutatin oxide in citrus fruit and soil

地点 Area	样品 Samples	消解动态方程 Decline dynamic equation	相关系数 r	半衰期 Half-life/d
建德 Jiande	柑桔 Citrus fruit	$C_t = 0.95e^{-0.075 4t}$	0.965 8	9
	土壤 Soil	$C_t = 0.94e^{-0.079 8t}$	0.984 2	9
长沙 Changsha	柑桔 Citrus fruit	$C_t = 1.15e^{-0.066 3t}$	0.959 6	11
	土壤 Soil	$C_t = 1.41e^{-0.079 0t}$	0.984 8	9
南宁 Nanning	柑桔 Citrus fruit	$C_t = 1.16e^{-0.049 3t}$	0.970 8	14
	土壤 Soil	$C_t = 1.19e^{-0.062 2t}$	0.984 7	11

作简便,准确性及灵敏度满足农药残留检测的要求。所使用的仪器设备均为常规设备和试剂,适用性强,适合于绝大部分农药残留检测实验室进行苯丁锡残留的检测。消解动态试验结果表明,苯丁锡在柑桔和土壤中的消解速率较快,属易降解性农药。

参考文献:

- [1] JI Ru-quan(季汝泉), ZHU Chuan-ming(朱传明). 苯丁锡的高效液相色谱分析研究[J]. *Modern Agrochem(现代农药)*, 2005, 4(3): 21-22.
- [2] JIANG Ke-zhi(蒋可志), HUANG Qiao-qiao(黄巧巧), CHEN Guan-xi(陈关喜) et al. 苯丁锡原药杂质的GC-MS分析[J]. *J Zhejiang Univ Sic Tech(浙江科技学院学报)*, 2003, 15(Suppl.): 32-33, 42.
- [3] ZHU Yong-he(朱永和), WANG Zhen-rong(王振荣), LI Bu-qing(李布青). Encyclopedia of Agricultural Chemicals(农药大典[M]). Beijing(北京): Three Gorges Press of China(中国三峡出版社), 2006: 295-296.
- [4] LIU Zhi-xing(刘志杏), GUO Ping(郭平), WANG Yuan-xing(王远兴) et al. 气相色谱分析柑橘类水果中残留的苯丁锡[J]. *Chin J Chromatogr(色谱)*, 2009, 27(6): 760-763.
- [5] LI De-liang(李德良). 气相色谱法测定蔬菜中苯丁锡残留量[J]. *PTCA(Part B: Chem Anal)(理化检验:化学分册)*, 2010, 46(5): 518-520.
- [6] GB 2763-2005, Maximum residue limits for pesticides in food(食品中农药最大残留限量)[S]. Beijing(北京): Standards Press of China(中国标准出版社), 2005: 21-22.
- [7] YE Mao-bing(叶茂炳), QI Xiao-yu(戚晓玉), XING Yue-hua(邢月华) et al. 苯丁锡在土壤中残留动态的分析研究[J]. *Agrochem(农药)*, 1986(4): 3-5.
- [8] BADU R, TAO H, MIYAZAKI A et al. Determination of butyl-, phenyl-, octyl- and tributylmonomethyltin compounds in a marine environment (Bay of Bengal, India) using gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Environ Monit*, 2001, 3(6): 627-634.
- [9] ZHOU Qun-fang(周群芳), JIANG Gui-bin(江桂斌). 气相色谱法在有机锡化合物形态分离与测定中的应用[J]. *J Anal Sci(分析科学学报)*, 2002, 18(3): 240-246.
- [10] LEI Zan(雷瓚), HUANG Chang-jiang(黄长江), JIA Li(贾丽) et al. 沿海港口表层沉积物中三丁基锡化合物的顶空固相萃取气相色谱测定[J]. *J Instr Anal(分析测试学报)*, 2003, 22(2): 28-30.
- [11] CHOU C C, LEE M R. Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas

- chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A* ,2005 , 1064(1) : 1 - 8.
- [12] DEVOS C , MOENS L , SANDRA P. Determination of the acaricide fenbutatin oxide in water samples by automated headspace-SPME-GC/MS [J]. *J Sep Sci* ,2005 ,28(7) : 665 - 668.
- [13] CUI Lian-yan(崔连艳) , LIU Shao-cong(刘绍丛) , LÜ Gang (吕刚) . 固相微萃取-气质联用测定海河水中痕量有机锡 [J]. *Chem Reag(化学试剂)* 2008 ,30(1) : 23 - 25.
- [14] CANOSA P , MONTES R , LAMAS J P , *et al.* Pressurized liquid extraction followed by gas chromatography with atomic emission detection for the determination of fenbutatin oxide in soil samples [J]. *Talanta* 2009 ,79(3) : 598 - 602.
- [15] BARNES K A , FUSSELL R J , STARTIN J R , *et al.* Determination of the pesticide fenbutatin oxide in tomatoes , cucumbers and bananas by high performance liquid chromatographic/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom* ,1997 ,11(2) : 159 - 164.
- [16] SASAKI K , TATSUNO T , NAKAMURA M , *et al.* Method-performance studies of notified analytical method for fenbutatin oxide and cyhexatin [J]. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* ,2001 ,42(3) : 210 - 214.
- [17] MONTES R , CANOSA P , LAMAS J P , *et al.* Matrix solid-phase dispersion and solid-phase microextraction applied to study the distribution of fenbutatin oxide in grapes and white wine [J]. *Anal Bioanal Chem* ,2009 ,395(8) : 2601 - 2610.
- [18] CHEMBASE INC. Trineophyltin chloride [DB/OL]. (2010-10-01) [2011-06-02]. http://www.chembase.com/cbid_70898.htm

(责任编辑: 唐 静)

欢迎订阅 2012 年《农药市场信息》及其电子版和手机报

——中国农药行业的新闻与信息集散中心

《农药市场信息》杂志是中国农药工业协会主办的一份面向农药、农资、植保行业的新闻与市场类综合性信息刊物,创刊二十余年来,已成为业内广大读者所喜爱的、国内外知名厂商所青睐的品牌媒体。目前,《农药市场信息》与中国农药网和其手机报构成信息丰富、功能强大的中国农药行业新闻与信息集散中心。

主要内容有:重点宣传国家的政策法规;报道农药行业科技、经济、市场动态;评述农药行业现状及前景;反映农药行业的热点及难点;发布供求信息;推广新产品、新技术、新成果;探讨农药营销理论知识、实战经验和成功方略;传播农作物病虫害防治的新经验、新技术;介绍农药知识以及生产加工技术等。此外,本刊还与国内外知名厂商开展多种形式的有奖征文、有奖问答等活动,从而进一步活跃和丰富了本刊内容,使本刊在广大读者中拥有极高的声誉,成为行业领先媒体。

《农药市场信息》电子版是中国农药网(<http://www.pesticide.com.cn>)网刊,与中国农药网构成信息更加丰富、功能更加强大的新闻与信息发布平台。

《农药市场信息》手机报是《农药市场信息》杂志即时信息发布的快速通道,信息更加迅捷、及时、精炼,无论何时何地你都能收到每天发生在农药行业的重要信息。

本刊自办发行,全年 30 期,大 16 开本,全彩页。本刊纸质版订阅费 300 元/年,电子版 300 元/年,手机报 150 元/年。农技植保部门、基层农资零售店、广大农民在以上订费基础上优惠 20%。另本刊还提供《农药市场信息》纸刊+电子版+手机报多种组合套餐订阅优惠服务,具体价格可来电垂询或索取订单。新订户如需索取样刊,将免费寄送。

地址:江苏南通市姚港路 35 号《农药市场信息》编辑部 邮编:226006

联系人:赵利 钱文娟 电话:0513-83511907(兼传真) 83511876 13706298456

E-mail: nyxx@info.net.cn