

◆ 环境与残留 ◆

# 高效液相色谱串联质谱法快速测定氟虫腈及其代谢物在花生和土壤中残留

冯义志, 张爱娟, 李文平, 刘伟, 梁林\*

(山东省农药科学研究院 山东省化学农药重点实验室 济南 250033)

**摘要:**建立了花生和土壤中氟虫腈及其代谢物的残留分析方法,进行田间试验,明确氟虫腈在花生和土壤中的残留量及残留消解动态。试验结果表明,氟虫腈在土壤中消解动态符合一级动力学方程,半衰期为11.6~16.1 d。花生仁和植株样品中氟虫腈最终残留量小于最低检测质量分数(0.005 mg/kg),低于我国残留限量标准(0.02 mg/kg);土壤中氟虫腈的最终残留量不超过0.450 mg/kg,花生壳中氟虫腈的残留量不超过0.138 mg/kg。该方法快速简便,准确可靠。

**关键词:**氟虫腈;代谢物;花生;土壤;残留;消解动态

中图分类号:TQ 450.2<sup>+</sup>63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.06.011

## Determination of the Residual Fipronil and Its Metabolite in Peanut and Soil by HPLC-MS/MS

Feng Yi-zhi, Zhang Ai-juan, Li Wen-ping, Liu Wei, Liang Lin\*

(Key Laboratory for Chemical Pesticide of Shandong Province, Shandong Academy of Pesticide Sciences, Jinan 250033, China)

**Abstract:** To clear the residual behavior of fipronil after its application in peanut field, a residual analytical method of fipronil and its metabolite in peanut and soil was developed. Fipronil and its metabolite were analyzed by HPLC-MS/MS. Field experiments were conducted in three different locations during two years. The results showed that the half-lives of fipronil were 11.6-16.1 d in soil. The final residues of fipronil in peanut kernel and peanut plant were all below 0.005 mg/kg. The ultimate residues in soil and peanut shell were no more than 0.450 mg/kg, 0.138 mg/kg, respectively. The method was fast, simple, accurate and reliable. The final residues of fipronil in peanut kernel was below the MRL value (0.02 mg/kg).

**Key words:** fipronil; metabolite; peanut; soil; residue; degradation dynamics

氟虫腈(fipronil)是苯基吡唑类杀虫剂,可用于防除鳞翅目和直翅目害虫以及地下鞘翅目害虫的幼虫,此外,对蚤、虱、蜱、蟑螂及螨等害虫也有杀灭效果<sup>[1]</sup>。由于氟虫腈对甲壳类水生生物和蜜蜂具有极高的风险,在水和土壤中降解缓慢,2009年中华人民共和国农业部、工业和信息化部、环境保护部联合发布第1157号公告,明确氟虫腈的使用范围,氟虫腈仅限于卫生和玉米等部分旱田种子包衣<sup>[2]</sup>。《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》

(GB 2763—2016)规定氟虫腈的残留为氟虫腈、氟甲腈(MB46513)、氟虫腈砜(MB46136)、硫化氟虫腈(MB45950)之和,以氟虫腈表示。进行残留检测时,应同时检测氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950的残留量,结构式见图1<sup>[3]</sup>。推荐残留检测方法SN/T 1982—2007和NY/T 1379—2007都只检测氟虫腈,不包括其代谢物。我国目前尚无氟虫腈代谢物残留的标准检测方法。文献报道的有关氟虫腈及其代谢物的残留分析方法主要涉及动物源食

收稿日期:2018-05-24

基金项目:山东省农业科学院农业科技创新工程(CXGC2018E19)

作者简介:冯义志,男,山东省潍坊市人,工程师,主要从事农药残留分析工作。E-mail:1984fengyizhi@163.com

通讯作者:梁林,男,山东省淄博市人,工程师,主要从事农药残留分析工作。E-mail:119851985@163.com

品<sup>[4-8]</sup>、蔬菜水果<sup>[9-13]</sup>、茶叶<sup>[14-15]</sup>、玉米和大米<sup>[16]</sup> ,尚未见

关于氟虫腓及其代谢物在花生中的残留分析方法。

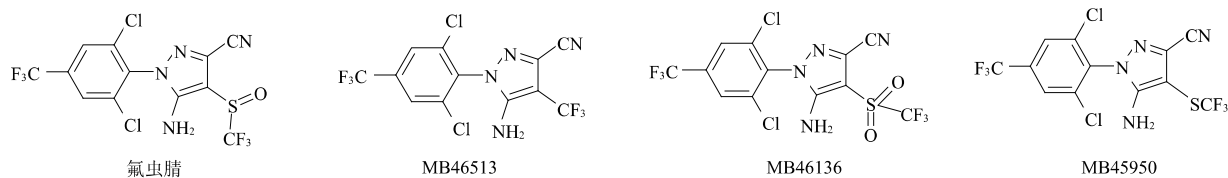


图1 氟虫腓及其代谢物结构式

本文采用改进的QuEChERS方法提取净化,高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱快速检测花生各基质中氟虫腓及其代谢物的残留,并开展氟虫腓及其代谢物在花生上残留及消解动态研究,为其安全使用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试农药:18%吡虫·氟虫腓悬浮种衣剂(12%吡虫啉+6%氟虫腓);氟虫腓标准品(质量分数为99.0%)、氟甲腓MB46513(100 ng/ $\mu$ L)、氟虫腓砒MB46136(100 ng/ $\mu$ L)、硫化氟虫腓MB45950(100 ng/ $\mu$ L)均购自Dr Ehrenstorfer GmbH公司。供试作物:花生。品种:山东为海育9616、吉林为唐油四号和3023、安徽为中花12。

超高效液相色谱质谱联用仪(LCMS-8030),SHIMADU公司;多功能食品加工机(XBLL-25A),上海帅佳电子科技有限公司;电子天平(JA21002),上海精密科学仪器有限公司;离心机(TDL-5-A),上海安亭科学仪器厂。

氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司; $C_{18}$ 填料(40~60  $\mu$ m),天津博纳艾杰尔科技有限公司;乙腈(色谱纯)瑞典欧森巴克化学公司。

### 1.2 田间试验设计

试验地点:山东、吉林和安徽;试验时间:2014—2015年。试验按照《农药残留试验准则》<sup>[17]</sup>和《农药登记残留田间试验标准操作规程》<sup>[18]</sup>要求设试验小区,小区面积15 m<sup>2</sup>,重复3次,随机排列,小区间设保护带。另设对照小区。18%吡虫·氟虫腓悬浮种衣剂防治花生蛴螬的最高推荐使用剂量为每100 kg种子780 g药剂(有效成分用量为140.4 g),于播种前1~3 d包衣。

#### 1.2.1 消解动态试验

消解动态试验按药剂1.5倍最高推荐剂量(每100 kg种子药剂用量1 170 g)包衣,于播种前1~3 d进行。花生植株生长至约10 cm时,第1次采样并记为0 d,此后1、3、7、10、14、21 d采集花生植株样品,采

集2 kg植株样品,采用四分法处理,取500 g装入样本容器中,贴好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

土壤消解动态试验单独施药,有效成分用量为1 000 g/hm<sup>2</sup>,均匀喷雾,1次施药。分别于施药后2 h,1、3、7、10、14、21、28、35、42 d,采用土钻采集0~10 cm深土壤2 kg,除去土壤中的碎石、杂草和植物根茎等杂物,混匀后采用四分法留样500 g,装入样本容器中,贴好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

#### 1.2.2 最终残留试验

试验设2个施药剂量:低剂量(每100 kg种子780 g药剂)、高剂量(每100 kg种子1 170 g药剂)。试验共施药1次。收获期随机采集花生、植株和土壤最终样品,其中土壤样品取0~15 cm深土层,花生样品去除表面土壤。每处理3次重复,设空白对照,用四分法缩分样品,最后取500 g装入样本容器中,贴好标签,于-20℃冰柜中保存,待测。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 色谱测定条件

色谱柱:Shim-pack XR-ODS 色谱柱(75 mm $\times$ 2.0 mm 2.2  $\mu$ m);柱温:室温;样品室温度:15℃;进样体积:2  $\mu$ L;流速:0.2 mL/min;流动相:0.1%甲酸水溶液+乙腈(体积比25:75)。

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);毛细管电压:3.5 kV;加热块温度:400℃;干燥器温度:250℃;干燥气流量:15 L/min;雾化气流量:3 L/min;反应气(Ar)压力:230 kPa。氟虫腓及其代谢物质谱参数见表1,离子色谱图见图2。

表1 氟虫腓及其代谢物质谱参数

| 名称      | 保留时间/min | 定量、定性离子对( $m/z$ )        | 碰撞能量/eV |
|---------|----------|--------------------------|---------|
| 氟虫腓     | 1.92     | 435.0>330.0 <sup>*</sup> | 15      |
|         |          | 435.0>250.0              | 25      |
| MB46513 | 2.11     | 387.0>351.0 <sup>*</sup> | 15      |
| MB46136 | 2.31     | 451.0>415.0 <sup>*</sup> | 10      |
|         |          | 451.0>282.0              | 10      |
| MB45950 | 2.38     | 419.0>383.0 <sup>*</sup> | 15      |
|         |          | 419.0>250.0              | 25      |

注:表中带\*的表示定量离子对。

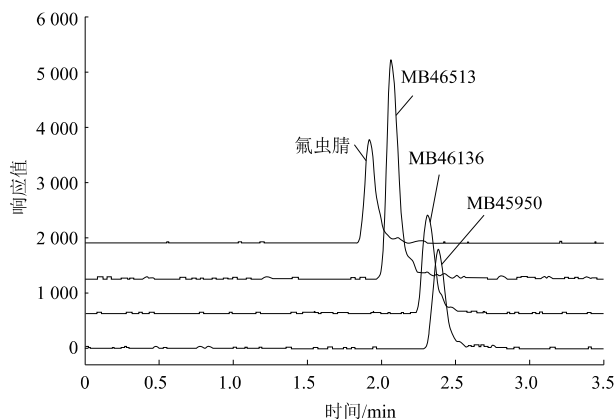


图2 氟虫腈及其代谢物定量离子色谱图(0.005 mg/L)

### 1.3.2 样本前处理

准确称取混匀样品10.0 g(花生壳、植株各5.0 g)至50 mL具塞离心管内,加入10 mL乙腈,涡旋2 min;加入4 g氯化钠,振荡1 min,4 000 r/min离心5 min;取上清液1 mL,至装有100 mg C<sub>18</sub>填料的2 mL离心管内,涡旋1 min,静置后,取上清液过0.22 μm有机滤膜,待检测。土壤样品取1 mL上清液过0.22 μm有机滤膜,待测。

### 1.3.3 计算公式

氟虫腈残留量包括氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950四者残留之和,以氟虫腈计。氟虫腈总质量分数(mg/kg)可按以下公式计算。

$$w = w_f + \frac{M_f}{M_1} \times w_1 + \frac{M_f}{M_2} \times w_2 + \frac{M_f}{M_3} \times w_3$$

式中: $w$ 为样品中氟虫腈及其代谢物的总质量分数,单位为mg/kg; $w_f$ 为样品中氟虫腈的质量分数,单位为mg/kg; $M_f$ 为氟虫腈的相对分子质量; $w_1$ 为样品中MB46513的质量分数,单位为mg/kg; $M_1$ 为MB46513的相对分子质量; $w_2$ 为样品中MB46136的质量分数,单位为mg/kg; $M_2$ 为MB46136的相对分子质量; $w_3$ 为样品中MB45950的质量分数,单位为mg/kg; $M_3$ 为MB45950的相对分子质量。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件的确定

采用直接进样方式,分别对氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950标样溶液,在电喷雾电离ESI(+/-)方式下进行全扫描( $m/z$  50~500)。试验结果表明:在负离子扫描模式下,氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950具有较好的电离效果,特征离子峰[M-1]为母离子。通过进一步优化碰撞电压等参数,分别获得定量和定性离子对,二级质谱见图3。

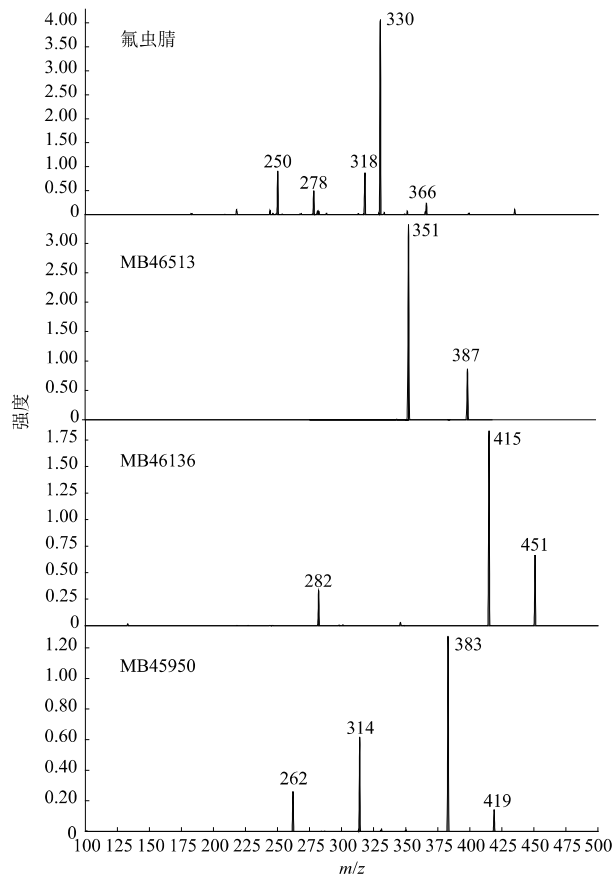


图3 氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950 二级质谱图

### 2.2 线性范围及定量限

分别移取质量浓度为100 mg/L的氟虫腈标样母液,以及MB46513、MB46136、MB45950标准溶液各1 mL至10 mL容量瓶中,用乙腈定容得10 mg/L混合标样溶液。再将其用乙腈稀释成质量浓度为1、0.1、0.05、0.01、0.005、0.001 mg/L系列混合标样工作溶液,在1.3.1色谱条件下进行测定。以氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950标样溶液质量浓度与监测离子峰面积作标准曲线。方法线性关系良好。氟虫腈线性方程为 $y=251\ 070x+18\ 207$ ,相关系数为0.999;MB46513线性方程为 $y=2\ 826\ 814x+34\ 955$ ,相关系数为0.999;MB46136线性方程为 $y=1\ 342\ 839x+13\ 738$ ,相关系数为0.999;MB45950线性方程为 $y=1\ 251\ 752x+17\ 677$ ,相关系数为0.999。通过最低添加水平得到氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950在花生仁、花生壳和土壤中的定量限(LOQ)为0.005 mg/kg,在花生植株中的定量限为0.01 mg/kg。

### 2.3 添加回收率测定

在花生仁、花生壳空白样品中按照0.005、0.01、0.1 mg/kg质量分数添加混合标样溶液,空白花生植株中按照0.01、0.1、1 mg/kg质量分数添加混合标样

溶液,空白土壤中按照0.005、0.01、1 mg/kg添加混合标样溶液,每个质量分数5次平行试验。按1.3.2方法进行提取、净化,按1.3.1色谱条件进行检测,测定回收率及相对标准偏差,结果见表2。

表2 氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950在花生各基质中的添加回收率

| 基质  | 添加质量分数/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 氟虫腈   |       | MB46513 |       | MB46136 |       | MB45950 |       |
|-----|-----------------------------------|-------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|     |                                   | 回收率/% | RSD/% | 回收率/%   | RSD/% | 回收率/%   | RSD/% | 回收率/%   | RSD/% |
| 花生仁 | 0.005                             | 86.4  | 6.0   | 84.8    | 5.0   | 82.2    | 7.4   | 82.9    | 6.1   |
|     | 0.010                             | 76.2  | 9.2   | 82.3    | 6.5   | 92.1    | 3.9   | 85.8    | 8.4   |
|     | 0.100                             | 92.9  | 5.9   | 88.6    | 10.3  | 91.0    | 3.9   | 94.1    | 3.1   |
| 花生壳 | 0.005                             | 90.5  | 8.6   | 93.4    | 7.2   | 93.8    | 6.6   | 85.9    | 10.2  |
|     | 0.010                             | 92.1  | 6.3   | 92.0    | 5.1   | 91.8    | 3.0   | 87.6    | 7.7   |
|     | 0.100                             | 87.0  | 2.7   | 91.9    | 3.8   | 93.3    | 3.6   | 89.4    | 2.4   |
| 土壤  | 0.005                             | 84.5  | 5.6   | 88.0    | 7.5   | 90.4    | 2.9   | 92.4    | 4.7   |
|     | 0.010                             | 94.4  | 2.9   | 92.7    | 3.1   | 97.8    | 2.4   | 82.5    | 2.1   |
|     | 1.000                             | 89.4  | 4.6   | 89.9    | 3.7   | 84.4    | 3.7   | 87.5    | 4.3   |
| 植株  | 0.010                             | 95.6  | 4.9   | 92.0    | 2.9   | 91.1    | 6.9   | 92.9    | 5.9   |
|     | 0.100                             | 97.1  | 2.3   | 95.1    | 2.9   | 91.1    | 1.8   | 89.2    | 4.9   |
|     | 1.000                             | 97.1  | 0.4   | 95.9    | 2.9   | 96.7    | 1.9   | 88.5    | 2.9   |

## 2.4 氟虫腈在植株和土壤中的消解动态

消解动态试验结果表明:氟虫腈在土壤中的消解动态符合一级动力学方程(见表3)。山东、安徽和吉林土壤中氟虫腈的半衰期为11.6~16.1 d,氟虫腈在土壤中降解较快。

由于试验药剂用于花生包衣,本试验还对花生植株中氟虫腈的残留量进行了监测。结果表明:花生植株生长至10 cm时,采集的样品中能够检测到少量氟虫腈残留,随着花生植株的生长稀释,氟虫腈在花生植株中的降解较快。

表3 氟虫腈在土壤中的消解动力学方程

| 试验年份 | 地点 | 消解动力学方程                | 相关系数  | 半衰期/d |
|------|----|------------------------|-------|-------|
| 2014 | 山东 | $C=0.654 e^{-0.0554t}$ | 0.921 | 12.5  |
|      | 安徽 | $C=0.115 e^{-0.0538t}$ | 0.932 | 12.9  |
|      | 吉林 | $C=0.355 e^{-0.0498t}$ | 0.870 | 13.9  |
| 2015 | 山东 | $C=0.456 e^{-0.0586t}$ | 0.824 | 11.8  |
|      | 安徽 | $C=0.305 e^{-0.0431t}$ | 0.980 | 16.1  |
|      | 吉林 | $C=0.226 e^{-0.0595t}$ | 0.884 | 11.6  |

## 2.5 氟虫腈在花生仁、花生壳、花生植株和土壤中的最终残留

最终残留试验表明:氟虫腈在花生仁和植株中残留量均小于其最低检测质量分数(花生中为0.005 mg/kg,植株中为0.01 mg/kg)。氟虫腈在花生壳和土壤中的最终残留量见表4。花生壳中氟虫腈残留量为<0.005~0.138 mg/kg;土壤中氟虫腈残留量为<0.005~0.450 mg/kg。

氟虫腈、MB46513、MB46136、MB45950在花生仁、花生壳、土壤和植株中的平均回收率为76.2%~97.8%,相对标准偏差为0.4%~10.3%,方法符合农药残留分析标准要求。

表4 氟虫腈在土壤和花生壳中的最终残留

| 试验年份 | 地点 | 剂量/g  | 残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> ) |         |
|------|----|-------|----------------------------|---------|
|      |    |       | 花生壳                        | 土壤      |
| 2014 | 山东 | 780   | 0.006 1                    | 0.137 0 |
|      |    | 1 170 | 0.054 0                    | 0.450 0 |
|      | 安徽 | 780   | 0.014 0                    | 0.042 5 |
|      |    | 1 170 | 0.138 0                    | 0.056 5 |
|      | 吉林 | 780   | 0.012 9                    | 0.087 9 |
|      |    | 1 170 | 0.010 5                    | 0.099 2 |
| 2015 | 山东 | 780   | <0.005                     | 0.040 9 |
|      |    | 1 170 | 0.011 5                    | 0.052 1 |
|      | 安徽 | 780   | 0.042 7                    | <0.005  |
|      |    | 1 170 | 0.089 6                    | 0.052 3 |
|      | 吉林 | 780   | <0.005                     | 0.014 5 |
|      |    | 1 170 | <0.005                     | 0.014 0 |

## 3 结论与讨论

研究建立了采用分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定花生及其土壤中氟虫腈残留量的分析方法。氟虫腈及其代谢物在花生仁、花生壳和土壤中的定量限(LOQ)为0.005 mg/kg,在花生植株中定量限为0.01 mg/kg。氟虫腈及其代谢物在花生各基质中的添加回收率为76.2%~97.8%,相对标准偏差为0.4%~10.3%。本研究建立了采用QuEChERS方法提取净化,LC-MS/MS法快速检测花生等基质中氟虫腈及其代谢物的分析方法,在提高方法灵敏度的同时,也提高了前处理的提取及净化效率,具有快速、简单、高效、低成本等特点,适用于大量样品下快速、准确检测氟虫腈及其代谢物在花生

等基质中的残留。

氟虫腈在土壤中的残留消解均符合一级动力学方程,其在土壤中的半衰期为11.6~16.1 d,表明氟虫腈在土壤中的降解速率较快。花生仁最终样品中氟虫腈残留量均低于最低检测质量分数(0.005 mg/kg),低于我国规定的花生仁中0.02 mg/kg的最大残留限量。此外,本次试验使用的药剂为18%吡虫·氟虫腈悬浮种衣剂,而本次试验只研究了氟虫腈一种药剂,吡虫啉在花生中的残留消解情况需进一步研究。

#### 参考文献

- [1] Tingle C C D, Rother J A, Dewhurst C F, et al. Fipronil: Environmental Fate, Ecotoxicology, and Human Health Concerns [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 176 (1): 1-66.
- [2] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告 第1157号 [EB/OL]. (2009-02-08) [2018-05-20]. [http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/200902/t20090227\\_1226994.htm](http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/tzgg/gg/200902/t20090227_1226994.htm).
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. GB 2763—2016 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, 2016.
- [4] 吕冰, 尹帅星, 陈达炜, 等. QuEChERS-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定动物性食品中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 分析测试学报, 2017, 36 (12): 1424-1430.
- [5] 励炯, 郑铤, 王红青, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中氟虫腈及其代谢产物 [J]. 色谱, 2017, 35 (12): 1211-1215.
- [6] 郭德华, 时逸吟, 李优, 等. 固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物 [J]. 色谱, 2017, 35 (12): 1216-1223.
- [7] 时逸吟, 李优, 伊雄海, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物的残留量 [J]. 检验检疫学刊, 2017, 27 (5): 1-7.
- [8] 刘善菁, 刘雨昕, 陆桂萍, 等. 液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱测定鸡蛋及鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留的研究 [J]. 中国兽药杂志, 2017, 51 (10): 29-38.
- [9] 贺敏, 宋丹, 董丰收, 等. UPLC-MS/MS快速检测韭菜和土壤中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 环境化学, 2016, 35 (5): 925-932.
- [10] 林涛, 樊建麟, 杨东顺, 等. 低温液液萃取/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鲜枣中氟虫腈及代谢物 [J]. 分析测试学报, 2015, 34 (12): 1360-1365.
- [11] 叶倩, 邓义才, 梁应坤, 等. 气相色谱-质谱法(GC-MS)测定蔬菜水果中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 农药, 2017, 56 (3): 203-206.
- [12] 吴成, 任海雷, 赵志强, 等. 液相色谱-串联质谱法检测芹菜中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 福建分析测试, 2016, 25 (5): 37-41.
- [13] 堵燕钰, 罗漪涟, 王洁琼, 等. 在线净化-液相色谱串联质谱技术测定蔬菜中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 环境化学, 2017, 36 (4): 928-930.
- [14] 林涛, 樊建麟, 杨东顺, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定普洱茶中氟虫腈及其类似物残留 [J]. 农药, 2015, 54 (11): 814-817.
- [15] 周昱, 徐敦明, 陈达捷, 等. 固相微萃取-气相色谱法和气相色谱-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物残留 [J]. 色谱, 2011, 29 (7): 656-661.
- [16] 闫思月, 李兴海, 赵尔成, 等. 分散固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱质谱法测定玉米和大米中氟虫腈及其代谢物的残留 [J]. 分析实验室, 2016, 35 (4): 386-389.
- [17] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [18] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 48-52.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第14页)

- 术, 2012, 32 (3): 3-4.
- [5] 刘翠微. 昆虫信息素的发展现状与前景 [J]. 农业技术与装备, 2011 (2): 25-26; 28.
- [6] Kenji M. New Synthesis of (11Z,13Z)-11,13-Hexadecadienal, the Female Sex Pheromone of the Navel Orangeworm [J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 2009, 73 (12): 2727-2730.
- [7] Mattarei A, Rossa A, Bombardelli V, et al. Novel Lipid-mimetic Prodrugs Delivering Active Compounds to Adipose Tissue [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 135: 77-88.
- [8] Thompson A, Zhang X Z, Robarge L. Synthetic Navel Orangeworm Pheromone Composition and Methods Relating to Production of Same: WO, 2010048327 [P]. 2010-04-29.

(责任编辑:柏亚罗)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎广告惠顾

编辑部电话:025-86581148 传真:025-86581147 联系人:柏亚罗 顾林玲 靳红华