

柱前衍生-高效液相色谱法检测水中王铜残留的研究

庾金良¹, 杜卓时², 周名振¹, 吕清科¹, 宋宏宇^{*1}

(1. 苏州西山中科药物研究开发有限公司, 江苏 苏州 215000;

2. 密苏里大学哥伦比亚分校 化学工程系, 美国 密苏里州哥伦比亚)

摘要: 建立了一种柱前衍生-高效液相色谱检测水中王铜(碱式氯化铜, copper oxychloride)的方法, 并应用于不同水样中王铜残留量的测定。样品在酸性条件下经二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC-Na)柱前衍生, 使用 C₁₈ 反相色谱柱, 以甲醇-水为流动相等度洗脱, 在 305 nm 波长下进行检测。结果表明: 在 0.06~2 mg/L 范围内, 王铜的质量浓度与对应的峰面积间线性关系良好, 方法的检出限 (LOD) 为 0.02 mg/L, 定量限 (LOQ) 为 0.06 mg/L; 在 0.06、0.2 和 1 mg/L 添加水平下, 王铜在 3 种水样中的平均回收率在 85%~108% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 2.2%~14% 之间, 3 种水样对王铜的检测均不产生干扰。该方法准确、可靠, 操作简便, 可应用于快速检测水中王铜的残留量。

关键词: 柱前衍生; 高效液相色谱; 残留; 水; 王铜

中图分类号: S482.2; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2017)06-0765-06

Determination of copper oxychloride residue in water using high performance liquid chromatography method with pre-column derivatization

YU Jinliang¹, DU Zhuoshi², ZHOU Mingzhen¹, LV Qingke¹, SONG Hongyu^{*1}

(1. Suzhou Xishan Zhongke Drugs Research and Development Co. Ltd, Suzhou 215000, Jiangsu Province, China;

2. Department of Chemical Engineering, University of Missouri-Columbia, Columbia MO, America)

Abstract: A new method was developed for the determination of copper oxychloride residue in different water matrix using high performance liquid chromatography with pre-column derivatization. The sample was acidified and then pretreated with pre-column derivatization method using sodium diethyldithiocarbamate before injection. The chromatographic separation was performed on a C₁₈ reversed phase column, using methanol and water as the mobile phase and quantified by UV-vis spectroscopy at the wavelength of 305 nm. The results showed that the calibration curve was linear within the range of 0.06-2 mg/L. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of this method were 0.02 mg/L and 0.06 mg/L, respectively. The average recoveries in three different water matrix at three spiked concentration levels of 0.06, 0.2 and 1 mg/L ranged from 85% to 108% with the relative standard deviations (RSD) from 2.2% to 14%. The substances in all different water matrix did not appear to interfere with the determination. This method is simple, accurate and reliable, which is suitable for the rapid determination of copper oxychloride in water.

收稿日期: 2017-08-02; 录用日期: 2017-11-01.

作者简介: 庾金良, 男, 硕士, 主要从事化学品、农药分析, E-mail: yjl_wzbl@163.com; *宋宏宇, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 高级工程师, 主要从事农药毒理学研究, E-mail: songhongyu@szxszk.com

Keywords: pre-column derivatization; high performance liquid chromatography; residues; water; copper oxychloride

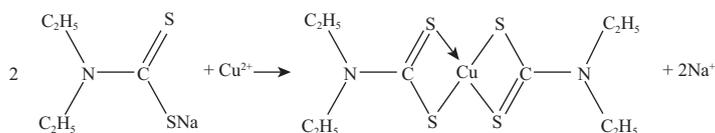
王铜 (copper oxychloride) 又名碱式氯化铜, 难溶于水, 常以粒子形式粘附在叶片表面, 依靠植物表面水的酸化逐步释放铜离子, 是一种无机铜保护性杀菌剂, 作为一种“固定的铜”而具有“缓释”效应, 与传统的硫酸铜相比对植株更安全、使用期长、药害小, 已成为含铜新制剂中最主要的有效成分^[1]。目前, 王铜在中国的登记作物有番茄、柑橘、花生、黄瓜、人参、水稻和烟草等^[2]。

由于铜是人体所必需的微量元素, 所以普通人群因铜摄入超标而引发的中毒事件鲜有发生。从农业生产和人体健康的角度看, 作物残留的铜污染问题并不明显^[3], 因此目前中国尚未见到对无机铜制剂残留量的规定, 仅在生活饮用水卫生标准中规定了铜的最大残留限量 (MRL) 值为 1 mg/L^[4]。但无机铜既不会降解, 也很少移动, 长期施用仍会在土壤中积累并对生态环境造成污染^[5], 尤其在水环境中, 游离态的铜离子能与水生生物蛋白质中的巯基结合, 干扰巯基酶的活性, 从而对水生生物造成危害^[6], 因此有必要对其在水

中的浓度进行检测。

目前, 铜的检测方法有分光光度法^[7-9]、原子吸收法^[10-11]、电化学法^[12-13]、离子色谱法^[14]、电感耦合等离子体质谱法^[15-16]和离子印迹法^[17]等。分光光度法较易受到基质干扰, 其他方法则大多需要特殊仪器或耗材。高效液相色谱法具有较好的选择性, 且普及率高, 操作简便, 但常规的紫外检测器无法直接对铜进行检测, 因而目前较少将高效液相色谱法用于农药制剂中王铜的检测。

二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC-Na) 是一种常见的铜衍生化试剂, 能与 Cu^{2+} 反应生成黄棕色胶体配合物 (Scheme 1)。GB/T 5750.6—2006 中介绍了 DDTC-Na 分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜, 最低检测质量为 2 μg ^[18]。本研究以 DDTC-Na 为衍生化试剂, 采用柱前衍生法将 Cu^{2+} 转化为带发色光团的有机配合物, 同时利用色谱柱的分离能力排除其他干扰, 以建立一种王铜的高效液相色谱检测方法, 并应用于不同水样中王铜残留量的测定。



Scheme 1

1 材料与方法

1.1 仪器与药剂

Thermo Dionex UltiMate 3000 高效液相色谱系统, 配可变波长检测器 (variable wavelength detector, VWD)(美国 Thermo 公司); SB25-12DT 超声波清洗仪 (宁波新芝生物科技股份有限公司); XS105DU 分析天平 (美国梅特勒-托利多集团); 纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

甲醇和冰乙酸均为色谱纯 (美国 Fisher 公司); 王铜 (copper oxychloride) 标准品 (99.0%, Dr. Ehrenstorfer); 三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC-Na·3H₂O, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 鱼类养殖用水^[19]、ISO 标准稀释水^[20]、OECD 培养基^[21]均由苏州西山中科药物研究开发

有限公司提供。

1.2 标准溶液配制

称取 20.2 mg (精确至 0.1 mg) 王铜标准品于 200 mL 烧杯中, 加入 150 mL 10% 乙酸溶液, 超声溶解, 冷却至室温后转移到 200 mL 容量瓶中, 用 10% 乙酸溶液定容, 混匀, 配成 100 mg/L 的王铜储备液。移取 1 000 μL 100 mg/L 的王铜储备液于 10 mL 容量瓶中, 用 10% 乙酸溶液稀释, 配成 10 mg/L 的王铜工作溶液, 再逐级稀释成 0.06、0.2、0.5、1 和 2 mg/L 的王铜标准溶液。

1.3 模拟样品的制备

称取 10.1 mg (精确至 0.1 mg) 王铜标准品于 200 mL 烧杯中, 加入 100 mL 不同水样 (分别为鱼类养殖用水、ISO 标准稀释水及 OECD 培养基),

搅拌 48 h, 制得 100 mg/L 的王铜悬浮液; 取王铜悬浮液过 0.45 μm 水系滤膜, 制得王铜饱和溶液, 作为模拟样品。

1.4 衍生化处理

准确称取 (0.2 ± 0.04) g DDTC-Na \cdot 3H₂O 于 100 mL 烧杯中, 加入 80 mL 甲醇, 超声溶解, 冷却至室温后转移到 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 混匀, 配成 2 000 mg/L 的 DDTC-Na 溶液。

量取 500 μL 待测样品于 2 mL EP 管中, 加入 500 μL 10% 的乙酸溶液酸化, 混匀 (pH 3) 后取 500 μL 加入到装有 500 μL 2 000 mg/L DDTC-Na 溶液的 EP 管中, 混匀, 静置 2 h 后转移到一次性注射器中, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待测。

1.5 高效液相色谱检测条件

Waters XBridge™ C₁₈ 反相色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm); 流动相为 V (甲醇): V (水) = 85 : 15, 等度洗脱; 进样体积为 50 μL ; 流速为 1 mL/min; VWD 检测器检测波长 305 nm; 运行时间 9 min。

1.6 基质效应

鱼类养殖用水、ISO 标准稀释水和 OECD 培养基分别是常见的鱼类、大型溞类及藻类养殖用水, 含有各种微量元素及金属离子, 其中钙离子质量浓度分别为 50、80 和 5 mg/L, ISO 标准稀释水和 OECD 培养基中还各含有 12 mg/L 和 3 mg/L 的镁离子。为考察本方法对不同金属离子的抗干扰能力, 分别用以上 3 种水进行了基质干扰试验。分别移取 500 μL 3 种供试水样于 3 个 2 mL EP 管中, 进行衍生化前处理, 按 1.5 节的条件测定。

1.7 添加回收试验

分别以鱼类养殖用水、ISO 标准稀释水和 OECD 培养基为溶剂, 稀释王铜工作溶液配成质量浓度为 0.06、0.2 和 1 mg/L 的添加回收溶液, 进行添加回收试验, 各 5 个平行样品, 衍生化后测定, 计算平均回收率及相对标准偏差 (RSD)。

2 结果与讨论

2.1 样品衍生化时的酸化处理

王铜在水中的形态有 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。通过 0.45 μm 水系滤膜的过滤, 可将实际样品中可能存在的不溶于水的部分去除, 同时考虑到随着 pH 值的增大, Cu^{2+} 会逐渐生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 导致水中的 Cu^{2+} 浓度降低, 影响其实

际浓度的测定精度, 因此本研究在衍生化前使用 10% 的乙酸溶液酸化样品, 以保证样品中可溶性 Cu^{2+} 形态的稳定。

2.2 配制 DDTC-Na 溶液时溶剂的选择

由于 DDTC-Na 溶于水 and 甲醇, 可以选择水或甲醇作为衍生化试剂的溶剂, 但以水为溶剂配制的 DDTC-Na 溶液与王铜标准溶液混合后会出现褐色沉淀, 而以甲醇为溶剂时与王铜标准溶液混合后没有沉淀, 说明衍生化后的物质能溶于甲醇, 难溶于水, 因此本研究选择甲醇为溶剂配制 DDTC-Na 溶液。

2.3 色谱条件的优化

由于 DDTC-Na 溶于水 and 甲醇, 不溶于乙腈, 而衍生化后溶液中残留较多的 DDTC-Na, 因此选择甲醇为流动相的有机相。

在检测过程中发现, 不同基质模拟样品衍生化后, 在最大吸收波长 270 nm 下测定时目标峰附近出现较多干扰, 而在波长 305 nm 处左右未出现明显干扰, 因此检测波长选择干扰较少的 305 nm。

2.4 衍生化时间的比较

预试验中发现, 将 2 000 mg/L 的 DDTC-Na 溶液与王铜标准溶液混合后, 溶液颜色不稳定, 先变深再变浅, 说明衍生化过程需要一定的时间才能达到平衡。因此本研究考察了不同静置时间对紫外吸光度响应值的影响, 结果见图 1。由图中可知, DDTC-Na 与王铜标准溶液反应迅速, 但峰高响应值随静置时间增加而上升, 在 60 min 到达峰值, 然后有所下降。在静置 2 h 后, 色谱峰高的吸光度响应值趋于稳定, 因此衍生化时间选定为 2 h。

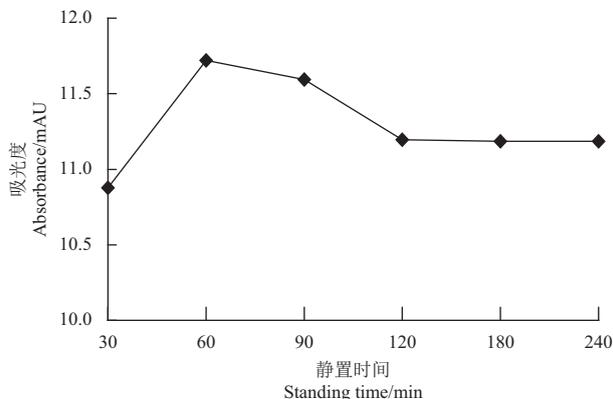


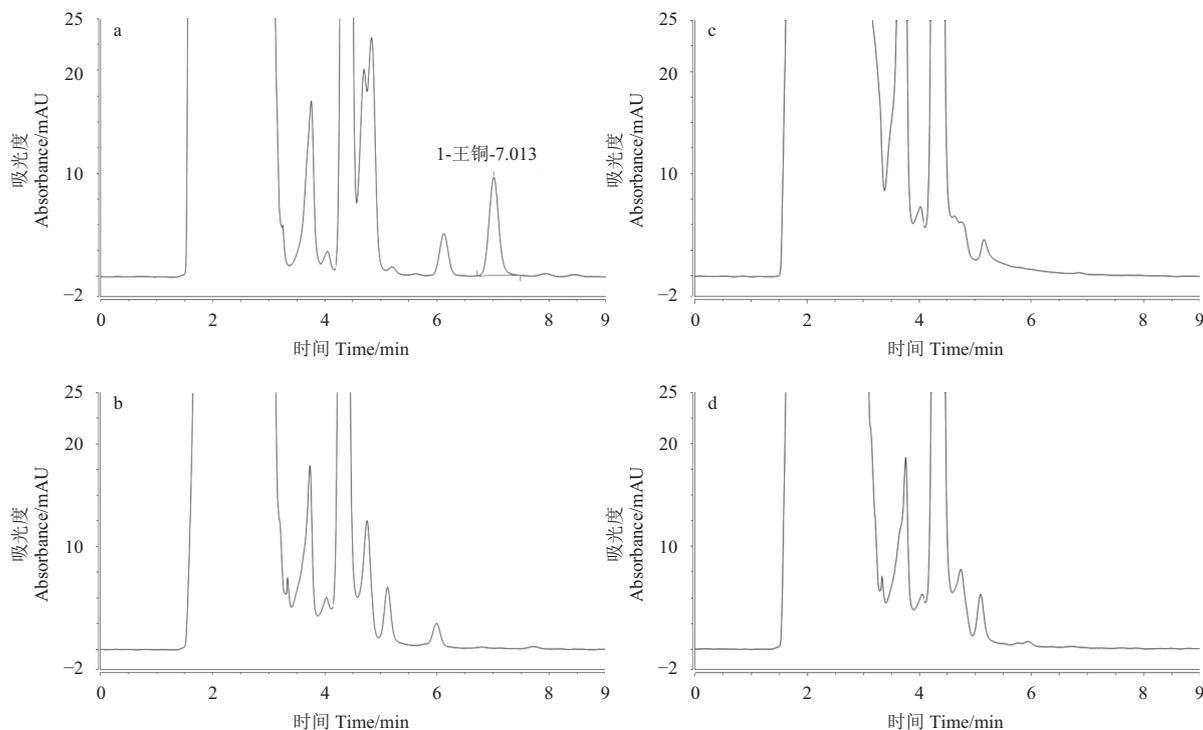
图 1 静置时间对衍生化产物吸光度 (色谱峰高) 的影响
Fig. 1 Influence of standing time on the absorbance (peak height) of the derivatization product

2.5 方法学验证

2.5.1 基质干扰 由图2可知：王铜衍生物的保留时间在7 min左右(图2a)，3种空白基质在此处均不存在干扰，说明Ca²⁺和Mg²⁺均不影响本方法对Cu²⁺的测定。

2.5.2 方法的线性范围、检出限和定量限 将王

铜标准溶液衍生化处理后测定，绘制方法标准曲线。结果表明：在0.06~2 mg/L范围内，衍生化产物线性关系良好，相关系数 $r > 0.999$ 。3种不同水样中，方法的检出限(LOD)($S/N = 3$)均为0.02 mg/L，定量限(LOQ)($S/N = 10$)为0.06 mg/L。



a. 0.5 mg/L 王铜标准溶液; b. 鱼类养殖用水空白基质; c. ISO 标准稀释水空白基质; d. OECD 培养基空白基质。
a. 0.5 mg/L copper oxychloride standard solution; b. fish breeding water blank matrix; c. ISO standard dilutes water blank matrix; d. OECD medium blank matrix.

图2 王铜标准溶液(0.5 mg/L)及3种空白基质的色谱图

Fig. 2 The chromatogram of copper oxychloride standard solution (0.5 mg/L) and three blank matrices

2.5.3 添加回收试验结果 添加回收试验结果(表1)表明：在0.06、0.2和1 mg/L添加水平下，王铜在鱼类养殖用水、ISO标准稀释水和OECD培养基中的平均回收率在85%~108%之间，相对标准偏差(RSD)在2.2%~14%之间，证明不同水样中所含有的微量元素及Ca²⁺和Mg²⁺的存在均不影响本方法对王铜残留量测定的准确性。

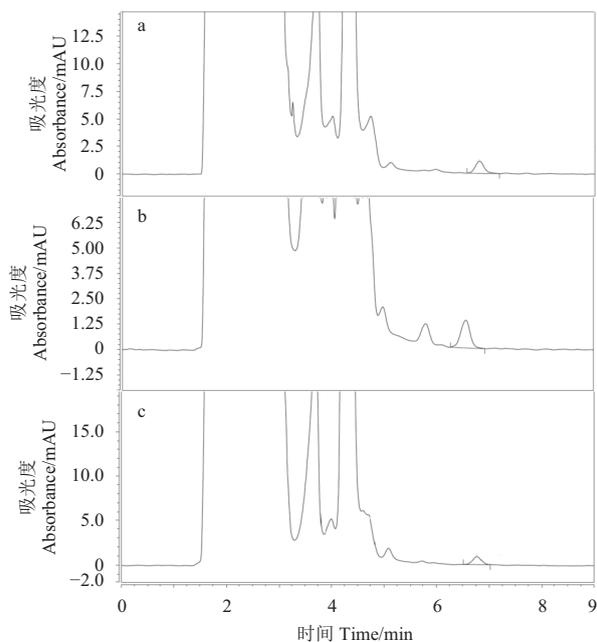
2.5.4 模拟样品的测定 为了验证方法的有效性，分别测定了以鱼类养殖用水、ISO标准稀释水和OECD培养基3种基质为溶剂配制的基质匹配王铜饱和溶液，实测值分别为0.11 mg/L(鱼类养殖用水)、0.12 mg/L(ISO标准稀释水)、0.09 mg/L(OECD培养基)。色谱图见图3，衍生化产物的保留时间在7 min左右，且目标峰附近

无明显干扰，说明本方法能够满足实际水样检测对专属性和灵敏度的要求。

表1 不同基质中王铜的添加回收率及相对标准偏差($n = 5$)

Table 1 Recoveries and relative standard deviations of copper oxychloride in different matrices ($n = 5$)

基质 Matrix	添加水平 Spiked level/(mg/L)	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%
鱼类养殖用水 Fish breeding water	0.06	85	13
	0.2	101	3.6
	1	103	2.3
ISO 标准稀释水 ISO standard dilutes water	0.06	105	9.1
	0.2	106	7.7
	1	93	3.5
OECD 培养基 OECD medium	0.06	89	14
	0.2	101	5.0
	1	108	2.2



a. 鱼类养殖用水; b. ISO 标准稀释水; c. OECD 培养基。

a. Fish breeding water; b. ISO standard dilutes water; c. OECD medium.

图3 3种基质匹配王铜饱和和溶液色谱图

Fig. 3 Chromatograms of saturated solution of copper oxochloride in three matrices

3 结论

本研究通过对衍生条件和色谱参数的优化, 开发了一种检测水中王铜的柱前衍生-高效液相色谱分析方法。该方法样品前处理过程简单、灵敏、准确, 方法检出限 (LOD) 为 0.02 mg/L, 定量限 (LOQ) 为 0.06 mg/L。鱼类养殖用水、ISO 标准稀释水、OECD 培养基 3 种基质对王铜的检测均不造成干扰, 说明本方法能够有效地避免复杂基质中钙离子和镁离子可能带来的干扰和影响, 适合于水中王铜浓度的检测。此外, 该方法减少了检测所需的样本体积和试剂体积, 避免了大量使用有机试剂所带来的污染, 对其他铜制剂在水中浓度的检测也具有一定的参考价值。但如何继续优化条件, 如利用固相萃取等其他前处理方法提高检测方法的灵敏度和专属性, 并将其推广到初级农产品及土壤样品中铜残留量的测定, 有待进一步研究。

参考文献 (Reference):

[1] Information on plant protection products-databases on registered plant protection products in Europe[DB/OL]. [2017-08-02]. http://www.eppo.int/PPPRODUCTS/information/information_ppp.htm.
[2] 中国农药信息网. PD20110181、PD20110182、PD167-92、

PD20100349 农药登记数据[DB/OL]. [2017-08-02]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/ycftozw.jhtml>.

China Pesticide Information Network. Pesticide registration data of PD20110181, PD20110182, PD167-92, and PD20100349 [DB/OL]. [2017-08-02]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/ycftozw.jhtml>.

- [3] 郑袁明, 宋波, 陈同斌, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜中铜含量及其健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1093-1101.
ZHENG Y M, SONG B, CHEN T B, et al. A survey of copper concentrations in vegetables and soils in Beijing and their health risk[J]. J Agro-Environ Sci, 2006, 25(5): 1093-1101.
- [4] 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standards for drinking water quality: GB/T 5749—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [5] 戚燕, 杜鹏飞, 张悦, 等. 壬菌铜和吡唑醚菌酯在苹果和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学学报, 2017, 19(1): 76-83.
QI Y, DU P F, ZHANG Y, et al. Determination and dissipation dynamics of cupric nonyl phenolsulfonate and pyraclostrobin in apples and soil[J]. Chin J Pest Sci, 2017, 19(1): 76-83.
- [6] 杨润萍, 李晓霞, 丁磊, 等. 污染水中铜离子浓度的快速测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2217-2218.
YANG R P, LI X X, DING L, et al. Determination of copper ions in polluted water[J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(12): 2217-2218.
- [7] 白利涛, 张丽萍, 林红, 等. 铜含量测定方法研究[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 903-905.
BAI L T, ZHANG L P, LIN H, et al. Study on the determination method of the content of copper[J]. Appl Chem Ind, 2011, 40(5): 903-905.
- [8] 余倩, 黄典文, 李小如, 等. Cu(II)-H₂O₂-甲基蓝体系催化动力学光度法测定水中痕量铜的研究[J]. 冶金分析, 2005, 25(4): 73-75.
YU Q, HUANG D W, LI X R, et al. Study on catalytic kinetic spectrophotometric determination of trace copper with Cu(II)-H₂O₂-methyl blue system[J]. Metall Anal, 2005, 25(4): 73-75.
- [9] 阮琼, 胡秋芬, 杨光宇, 等. 2-(2-吡啶偶氮)-5-二乙基酚固相萃取光度法测定水中痕量铜[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 38-39.
RUAN Q, HU Q F, YANG G Y, et al. Spectrophotometric determination of copper in water by solid phase extraction with 2-(2-pyridyazo)-5-diethylaminophenol[J]. Metall Anal, 2003, 23(2): 38-39.
- [10] 顾咏红. 火焰、石墨炉原子吸收法测定地表水中铜和镉[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(5): 31-32.
GU Y H. To detect Cu and Cd in surface water with flame AAS and graphite furnace AAS[J]. Admin Tech Environ Monit, 2005, 17(5): 31-32.
- [11] 张利敏, 程浩川, 万豆豆, 等. 二硫代乙二酰胺改性硅胶固相萃取-火焰原子吸收光谱法测定水中的痕量铜和铅[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(10): 1400-1405.
ZHANG L M, CHENG H C, WAN D D, et al. Determination of trace copper and lead in water by FAAS combined with SPE using

- dithiooxamide Modified Silica[J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2015, 51(10): 1400-1405.
- [12] 牙禹, 王天顺, 莫磊兴, 等. 基于有序介孔碳/纳米金/L-半胱氨酸修饰电极测定铜(II)[J]. 分析试验室, 2014, 33(12): 1447-1450.
YA Y, WANG T S, MO L X, et al. Sensitive determination of cooper (II) based on an ordered mesoporous carbon/nano-gold/L-cysteine modified electrode[J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(12): 1447-1450.
- [13] 王嘉博, 杨国程, 王璐, 等. 对氨基苯甲酸修饰玻碳电极方波伏安检测铜离子[J]. 长春工业大学学报(自然科学版), 2011, 32(1): 88-91.
WANG J B, YANG G C, WANG L, et al. Square wave voltammetric determination of copper (II) ion with 4-aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode[J]. J Changchun Univ Technol (Nat Sci Ed), 2011, 32(1): 88-91.
- [14] 武鹏, 于荣, 王胜翔. 王铜悬浮剂离子色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2005, 36(增刊1): 17-19.
WU P, YU R, WANG S X. Analytical method of sedaxane TC by ICS[J]. Pest Sci Admin, 2005, 36(Suppl.1): 17-19.
- [15] 李业军, 张青, 李永太. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中重金属元素[J]. 当代化工, 2015, 44(4): 864-867.
LI Y J, ZHANG Q, LI Y T. Determination of heavy metal elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Contemp Chem Ind, 2015, 44(4): 864-867.
- [16] 吴开华, 杜林峰. 电感耦合等离子体质谱法测定灌溉水中7种重金属及其定性分析[J]. 现代科学仪器, 2011(1): 104-107.
WU K H, DU L F. The determination and qualitative analysis of heavy metals in irrigation water by ICP-MS[J]. Modern Sci Inst, 2011(1): 104-107.
- [17] 王欣然, 李博伟, 尤慧艳, 等. 基于量子点的荧光传感微流纸基芯片离子印迹法检测铜离子[J]. 分析化学, 2015, 43(10): 1499-1504.
WANG X R, LI B W, YOU H Y, et al. An ion imprinted polymers grafted paper-based fluorescent sensor based on quantum dots for detection of copper ions[J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(10): 1499-1504.
- [18] 生活饮用水标准检验方法 金属指标: GB/T 5750.6—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standard examination methods for drinking water-metal parameters: GB/T 5750.6—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [19] 化学农药环境安全评价试验准则 第12部分: 鱼类急性毒性试验: GB/T 31270.12—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides-part 12: fish acute toxicity test: GB/T 31270.12—2014 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [20] 化学农药环境安全评价试验准则 第13部分: 溞类急性活动抑制试验: GB/T 31270.13—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides-Part 13: *Daphnia* sp. acute immobilisation test: GB/T 31270.13—2014 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [21] OECD Guidelines for the testing of Chemicals, 201: freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test[S/OL]. [2017-08-02]. Paris: OECD, 2011. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069923-en>.

(责任编辑: 曲来娥)

2016 年植物保护学类期刊主要文献计量指标

刊名	核心影响因子		核心总被引频次		综合评价总分	
	数值	排名	数值	排名	数值	排名
环境昆虫学报	0.479	8	628	8	31.80	8
农药	0.532	7	1 787	2	53.10	6
农药科学与管理	0.235	11	502	9	20.60	10
农药学报	0.790	3	963	6	62.90	5
现代农药	0.420	9	395	10	20.70	9
杂草学报	0.703	5	380	11	41.30	7
植物保护	0.722	4	2 156	1	78.60	1
植物保护学报	0.886	2	1 670	3	77.10	2
植物病理学报	0.572	6	1 332	4	70.80	3
植物检疫	0.362	10	650	7	20.50	11
中国生物防治学报	0.960	1	1 011	5	67.60	4
11 种期刊平均值	0.606		1 043			