

高慢慢,白俊岩,孙磊,等.有机磷水解酶对不同有机磷农药降解功效的评价[J].江苏农业科学,2019,47(8):217-220.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.08.051

# 有机磷水解酶对不同有机磷农药降解功效的评价

高慢慢<sup>1</sup>,白俊岩<sup>1</sup>,孙磊<sup>2</sup>,程书梅,霍书英<sup>2</sup>

(1.河北农业大学食品科技学院,河北保定 071000; 2.河北农业大学动物医学院,河北保定 071000)

**摘要:**通过 2 种检测方法测定了有机磷水解酶对不同有机磷农药的降解功效,一种方法是通过气相色谱法直接检测降解产物中农药的残留量来评价有机磷水解酶对不同农药的降解功效;另一种方法是利用有机磷类农药可以抑制乙酰胆碱酯酶的活性,受抑制的胆碱酯酶不能将靛酚乙酸酯(红色)分解为靛酚(蓝色)和乙酸的原理,通过测定有机磷水解酶降解后有机磷农药的残留量对胆碱酯酶的抑制作用来评价有机磷水解酶对不同有机磷农药的降解功效。研究结果发现:有机磷水解酶对甲基对硫磷、对硫磷、啶硫磷和敌敌畏具有高效降解作用,降解率在 82.2%~98.7%;其次是氧乐果、久效磷和敌百虫,降解效率在 28.1%~45.4%;其他的降解效率均在 20% 以下。

**关键词:**有机磷水解酶;有机磷农药;胆碱酯酶;降解功效

**中图分类号:**S481+.8;X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)08-0217-03

20 世纪 90 年代,我国有机磷类农药的年产量曾达到 300 000 t,目前,虽然一些毒性大的有机磷农药已被禁用,但一些低毒的有机磷农药仍在使用<sup>[1]</sup>,并且除了作为杀虫剂之外扩展到杀菌剂、杀鼠剂、除草剂、脱叶剂和植物生长调节剂等方面使用。因有机磷农药具有药效高、品种多、防治范围广、成本低等特点,因此一些禁用的有机磷农药还在偷偷生产使用,并且常因使用、保管不当有机磷农药中毒事件也时有发生<sup>[2]</sup>。有机磷类农药对农产品、大气、土壤、水源等具有极大的污染<sup>[3-4]</sup>,其对环境 and 人类的危害,已成为事关人类健康和国民经济发展的重大问题。因此有机磷农药降解酶的研制是消除和解毒农药残留的一种安全、有效的方法<sup>[5]</sup>,具有无毒、无残留、无二次污染等优点。

有机磷水解酶(OPH)被公认为最具有应用前景的有机磷降解酶,目前由中国农业科学院自主研发的“有机磷农药降解酶制剂”已广泛投入生产使用,比如“比亚蔬菜瓜果农药降解酶”、马蒂尔“蔬菜瓜果农药降解酶”“绿芯农药降解酶”等农药降解产品已在农业生产上大量应用;但目前并没有统一的国家标准来评价这些酶制剂降解底物的范围,对底物的降解效果如何。本试验研究了有机磷水解酶对不同有机磷农药的降解功效,并通过气相色谱法和胆碱酯酶抑制法 2 种检测方法测定了有机磷水解酶对不同有机磷农药的降解功效,并对 2 种检测方法进行了比较。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

甲基对硫磷(CAS:298-00-0)、敌敌畏(CAS:62-73-

7)、氧乐果(CAS:1113-02-6)、甲胺磷(CAS:10265-92-6)、甲拌磷(CAS:298-02-2)、内吸磷(CAS:8065-48-3)、对硫磷(CAS:56-38-2)、敌百虫(CAS:52-68-6)、啶硫磷(CAS:1776-83-6)、杀扑磷(CAS:950-37-8)、三唑磷(CAS:24017-47-8)、久效磷(CAS:6923-22-4),纯度均≥99%,购自德国 Merck 公司;丙酮、乙腈、氯化钠(色谱纯);磷酸盐缓冲液(分析纯);95%乙醇;胆碱酯酶、靛酚乙酸酯,购自 Solarbio;有机磷水解酶(OPH),由北京森根比亚生物技术有限公司提供[酶活性≥11 μmol/(min·mg)]。

### 1.2 仪器与设备

恒温水浴锅(HH-W600,金坛市朗博仪器制造有限公司);酶标仪(美国伯乐,Bio-rad);气相色谱仪(带氮磷检测器,备有毛细管柱,美国 Thermo TRACE GC ULTRA);旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂,RE-52A);氮吹仪(上海育模仪器有限公司,YMDCY-12S);真空泵(上海育模仪器有限公司,YDP-02);高速离心机(上海安亭,LXJ-IIIB);分析天平(上海仪电分析仪器有限公司,PHS-3DW)。

### 1.3 有机磷水解酶对有机磷农药降解功效的气相色谱法测定

1.3.1 有机磷农药浓度-峰面积标准曲线的绘制 用 100 mg/L 农药标准品分别配成 2、1、0.5、0.25、0.125、0.062 5、0.031 25 μg/mL 不同浓度的丙酮溶液,气相色谱测定峰面积,绘制峰面积-浓度的标准曲线,并确定不同农药的出峰时间。

1.3.2 气相色谱条件 型号为 Thermo TRACE GC ULTRA;色谱柱为石英毛细管柱,DB-1701,30 m×0.53 mm(内径)×1.0 μm(膜厚);载气为氮气(纯度大于 99.999%);载气流速 10 mL/min,尾吹气流速为 30 mL/min;氢气流速为 75 mL/min,空气流速为 100 mL/min;柱温为初始温度 150 ℃保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 270 ℃,保持 15 min;进样口温度为 250 ℃;检测器温度为 250 ℃;进样方式为不分流进样;进样量为 1 μL;开阀时间为 1.5 min。

1.3.3 有机磷水解酶对不同有机磷农药的降解率测定 取

收稿日期:2018-11-29

基金项目:国家重点研发计划(编号:2016YFF0202302-03)。

作者简介:高慢慢(1993—),女,河北灵寿人,硕士,研究方向为发酵工程。E-mail:1843427692@qq.com。

通信作者:霍书英,博士,副教授,从事农药残留和生殖内分泌研究。E-mail:huoshuying@163.com。

10 mL 1 μg/mL 的不同农药工作液,加入 5 mL pH 值为 8.0 的 1 mg/mL 有机磷水解酶,对照组加入等量的磷酸盐缓冲液,置于生化培养箱中进行反应,温度控制在 37 ℃,反应 10 min,然后取出迅速加入 30 mL 乙腈萃取降解反应残留的农药底物,颠倒混匀,加入 5 g 氯化钠,剧烈振荡 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,乙腈相取出 10 mL,相当于样品量的 1/3,移入 50 mL 旋转蒸发瓶中,先用旋转蒸发器浓缩至 1 mL,在室温下用氮吹仪浓缩至近干,用丙酮定容 1 mL,供气相色谱测定,计算出酶降解后农药的残留量,然后计算有机磷水解酶的降解率。

有机磷水解酶对有机磷农药降解率的计算公式:

$$R = \frac{X - X_0}{X} \times 100\%。$$

式中:R 为生物制品的降解效率;X 为反应体系中降解反应前标准农药的浓度;X<sub>0</sub> 为反应体系中降解反应结束后残留农药的浓度。

1.4 有机磷水解酶降解率的酶抑制法测定

1.4.1 胆碱酯酶抑制率曲线的建立 在试管中加入 470 μL 不同浓度的有机磷农药(对照管加等量 pH 值为 7.0 的 50 mmol/L 磷酸缓冲液)、10 μL 的 200 U/g 乙酰胆碱酯酶,混匀,于 37 ℃ 水浴中反应 10 min,加入 20 μL 靛酚乙酸酯,混匀,37 ℃ 反应 5 min,加入 500 μL 95% 乙醇终止反应,使用酶标仪在 605 nm 处测定吸光度<sup>[6]</sup>。计算酶的抑制率,以农药浓度的对数值为横坐标、抑制率为纵坐标作出标准曲线。抑制率的计算公式为:

$$I = (U_0 - U_1) / U_0 \times 100\%。$$

式中:U<sub>0</sub> 为未受抑制的酶活性;U<sub>1</sub> 为受农药抑制的酶活性。

1.4.2 有机磷水解酶降解率的测定 取 470 μL 不同浓度 1.5、2.5、5 μg/mL 有机磷农药加入有机磷水解酶至终浓度为 1 000 mg/L,对照组加入等量的磷酸盐缓冲液,37 ℃ 反应 20 min,沸水中加热 5 min 终止反应,然后用酶抑制法测定有机磷水解酶降解产物中农药的残留量。

1.4.3 计算方法 有机磷农药可以抑制乙酰胆碱酯酶活性,受抑制的胆碱酯酶不能将靛酚乙酸酯(红色)分解为靛酚(蓝色)和乙酸,根据“1.4.1”节的胆碱酯酶的抑制率与农药浓度的对数值标准曲线查找与抑制率对应的农药浓度的对数值,计算出有机磷水解酶降解产物中农药的残留量,然后再根据“1.3.3”节有机磷水解酶降解率的计算公式计算有机磷水解酶的降解率。

2 结果与分析

2.1 气相色谱法检测农药降解结果

由表 1 可知,有机磷水解酶对有机磷农药降解率比较高的是甲基对硫磷、对硫磷、啶硫磷和敌敌畏,降解率在 82.2% ~ 98.7% 之间;其次是氧乐果、久效磷和敌百虫(28.1% ~ 45.4%);其他的降解率均在 20% 以下,同时各个农药回收率范围为 75% ~ 105%。

2.2 有机磷水解酶对不同农药降解率的酶抑制法测定

2.2.1 敌敌畏的抑制率曲线和有机磷水解酶的降解率 由图 1 可见,以敌敌畏浓度的对数值为横坐标,胆碱酯酶抑制率为纵坐标,绘制标准曲线,二者呈线性关系,r<sup>2</sup> = 0.990 6。通

表 1 有机磷水解酶对有机磷农药的降解率

农药	出峰时间 (min)	农药回收率 (%)	有机磷水解酶降解率 (%)
甲基对硫磷	10.35	102.6 ± 7.2	98.7 ± 1.2
敌敌畏	7.17	78.9 ± 5.1	97.4 ± 1.4
对硫磷	10.57	87.7 ± 6.8	89.7 ± 2.5
啶硫磷	11.37	86.5 ± 6.5	82.2 ± 3.7
氧乐果	7.64	93.3 ± 4.5	45.4 ± 2.3
久效磷	9.54	92.1 ± 6.9	35.0 ± 3.8
敌百虫	7.17	75.4 ± 2.4	28.1 ± 2.2
三唑磷	14.65	103.7 ± 5.2	18.3 ± 1.3
杀扑磷	12.2	92.6 ± 8.9	16.6 ± 2.1
内吸磷	9.34	75.6 ± 5.4	9.8 ± 0.8
甲拌磷	9.14	80.9 ± 7.2	6.6 ± 1.2
甲胺磷	7.64	81.2 ± 6.5	1.5 ± 0.5

过抑制率曲线计算得出有机磷水解酶对 3 种浓度敌敌畏的降解率均达到 90% 以上(表 2),说明该酶对敌敌畏具有较好的降解效果。

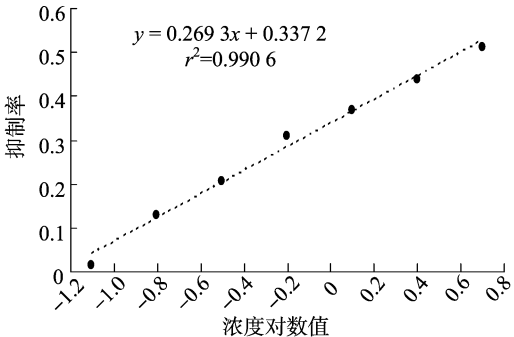


图1 敌敌畏抑制率曲线

表 2 敌敌畏不同浓度的吸光度及降解率

农药浓度 (μg/mL)	吸光度	酶降解后残留量 (μg/mL)	酶降解率 (%)
5.0	0.096 ± 0.002	0.127	97.5
2.5	0.058 ± 0.001	0.092	96.3
1.5	0.085 ± 0.003	0.116	92.3

2.2.2 敌百虫的抑制率曲线和有机磷水解酶的降解率 由图 2 可见,以敌百虫浓度的对数值为横坐标,胆碱酯酶抑制率为纵坐标,绘制标准曲线,二者呈线性关系,r<sup>2</sup> = 0.992。通过抑制率曲线计算得出有机磷水解酶对 3 种浓度敌百虫降解率平均值在 58% 左右(表 3),说明该酶对敌百虫降解效果一般。

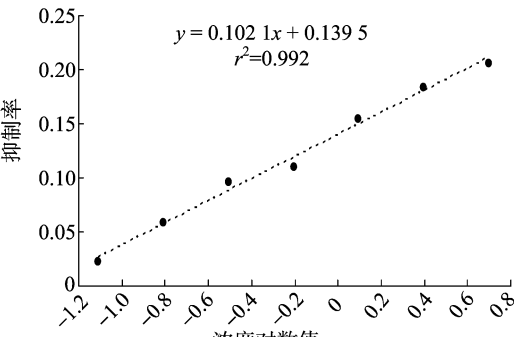


图2 敌百虫抑制率曲线

表 3 敌百虫不同浓度的吸光度及降解率

农药浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	吸光度	酶降解后残留量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	酶降解率 (%)
5.0	$0.144 \pm 0.002$	1.826	63
2.5	$0.141 \pm 0.001$	1.034	59
1.5	$0.123 \pm 0.003$	0.689	54

2.2.3 甲基对硫磷抑制率曲线和酶降解率测定结果 由图 3 可见,以甲基对硫磷浓度的对数值为横坐标,胆碱酯酶抑制率为纵坐标,绘制标准曲线,二者呈线性关系, $r^2 = 0.9925$ 。通过抑制率曲线计算得出有机磷水解酶对 3 种浓度甲基对硫磷的降解率均达到 98% 以上(表 4),说明该酶对甲基对硫磷的降解效果较好,同时也说明该酶抑制法能够方便准确地测定该酶的降解效率。

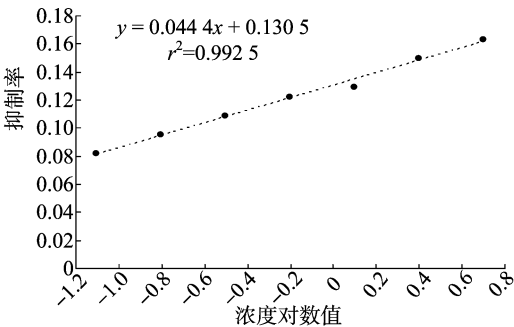


图3 甲基对硫磷抑制率曲线

表 4 甲基对硫磷不同浓度的吸光度及降解率

农药浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	吸光度	酶降解后残留量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	酶降解率 (%)
5.0	$0.054 \pm 0.002$	0.019	99.6
2.5	$0.073 \pm 0.001$	0.051	98.0
1.5	$0.049 \pm 0.003$	0.015	99.0

3 讨论与结论

我国是一个农业大国,农药的使用可以降低病虫害,因此农药的使用在我国非常普遍<sup>[7]</sup>,每年施用 80 万~100 万 t 的化学农药<sup>[8]</sup>,其中杀虫剂占农药总数的 75%,而在杀虫剂中,有机磷杀虫剂占所有杀虫剂的 75%<sup>[9-10]</sup>。相关数据显示,我国的农产品中农药残留现象非常严重,为了降低农药残留和农残毒性的危害,目前农药降解酶制剂产品的生产和使用也越来越多,但市场上销售的有机磷水解酶制剂产品并不标注其农药降解范围和降解率,并且时常夸大其作用效果,目前我国还没有出台正式的国家标准对农药降解酶制剂产品进行规范检测和监督,参照国家标准农药残留的检测方法(GB/T 5009.20—2003《食品中有机磷农药残留量的测定》),笔者建立了有机磷水解酶对农药降解功效的气相色谱测定方法。笔者通过气相色谱法检测发现有机磷水解酶(OPH)对甲基对硫磷、对硫磷、啶硫磷和敌敌畏降解效果非常好,降解率在 82.2%~98.7%,尤其是对甲基对硫磷降解率甚至可达 99%;其次是对乐果、久效磷和敌百虫降解率偏低,降解率在 28.1%~45.4%;对其他有机磷农药降解率则更低,一般都在 20% 以下。

气相色谱法(GC)具有灵敏、准确等优点,它的柱效高、分

离能力强、灵敏度高,主要用于低分子量、易挥发有机化合物的分析,目前 80% 的农药残留检测采用 GC,定性和定量测定结果准确可靠、灵敏度高<sup>[11]</sup>。笔者建立的农药降解酶的降解率的气相色谱测定法适用于多种酶制剂对不同农药底物降解率的测定,但也存在操作步骤繁多、农药回收率不稳定、对仪器和技术条件要求高、在实际应用中不易广泛推广使用等缺点。

为了建立一种操作简便、便于掌握、在实践中易推广应用的农药降解酶对农药降解率的测定方法,笔者参照农药残留的酶抑制测定法(GB/T 5009.199—2003《蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的快速检测》)加以改进建立了有机磷水解酶降解功效的胆碱酯酶抑制测定法。通过该测定方法检测的有机磷水解酶对敌敌畏降解率在 92% 以上,对敌百虫的降解率在 54%~65% 之间,对甲基对硫磷的降解率在 98% 以上。有机磷水解酶对敌敌畏和甲基对硫磷的降解功效与气相色谱法测定结果一致,但对敌百虫降解功效的测定结果偏高,这可能是因为不同有机磷农药对胆碱酯酶活性的抑制作用不同,有研究发现 21 种有机磷农药对乙酰胆碱酯酶抑制作用较强的是敌敌畏;其次是毒死蜱、甲胺磷、杀扑磷、速灭磷及内吸磷;较弱的为乐果、久效磷、异稻瘟净、马拉硫磷及乙拌磷<sup>[12]</sup>。因此该方法适用于对胆碱酯酶活性抑制作用较强的有机磷农药降解率的测定,所以该方法虽然操作方法简单,便于掌握但有一定的局限性。

通过气相色谱法和酶抑制法的结果显示,有机磷水解酶对有机磷农药确实有一定降解效果,其中对于甲基对硫磷的降解效果最好,对其他有机磷农药也有一定的降解效果。这为以后研发固定化酶来降解有机磷农药残留提供了理论依据。通过采用酶来处理农药及其残留物,不仅可以降低直接使用微生物菌种对环境造成的风险和危害,还可以利用酶比微生物本身的耐受性强、能够在更恶劣的环境中存活的优点,对农药残留物进行降解。固化酶对环境条件的忍受能力较强,常用于对农药的降解和污染物处理。有机磷水解酶降解有机磷农药的残留物效果较好<sup>[13]</sup>,因此须要加强对其稳定性和固定化技术的研究,从而更好地利用它来降解农药残留物。另外在生产实践中根据实际情况选择有机磷水解酶降解率的测定方法,加强对市场有机磷水解酶制剂产品的检测和监管,对于规范市场、保证农产品的质量、维护人类健康具有重要的意义。

参考文献:

[1] 宁诗琦. 土壤中残留有机磷农药的环境行为及生物修复研究进展[J]. 安徽农学通报,2017,23(8):93-95.  
[2] 付广云,韩长秀. 有机磷农药及其危害[J]. 化学教育,2005(1):9-10.  
[3] 王赛妮,李蕴成. 我国农药使用现状、影响及对策[J]. 现代预防医学,2007(20):3853-3855.  
[4] 刘颖. 我国农药使用现状、原因及对策研究[J]. 国土与自然资源研究,2005(4):50-51.  
[5] 虞云龙,樊德方,陈鹤鑫. 农药微生物降解的研究现状与繁殖策略[J]. 环境科学进展,1996,4(3):28-36.  
[6] 罗永侦. 产有机磷农药降解酶菌株的筛选及酶学性质研究[D]. 南宁:广西大学,2007:15.

赵文晋,李 明,顾桂飞,等. 异丙威和啉虫脒在稻田土壤及水稻中的残留检测与消解动态[J]. 江苏农业科学,2019,47(8):220-224.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.08.052

# 异丙威和啉虫脒在稻田土壤及水稻中的残留检测与消解动态

赵文晋<sup>1</sup>, 李 明<sup>2</sup>, 顾桂飞<sup>3</sup>, 李荣玉<sup>2</sup>

(1. 贵州省毕节市环境监测中心站, 贵州毕节 551700; 2. 贵州大学作物保护研究所, 贵州贵阳 550025;

3. 贵州省毕节市周驿茶场, 贵州毕节 551700)

**摘要:**异丙威和啉虫脒是防治稻飞虱和叶蝉等害虫的常用药剂,为明确其在稻田土壤及水稻中的残留动态,建立一种同时测定稻田土壤和水稻中异丙威和啉虫脒残留量的气相色谱法,并采用该方法研究贵州开阳、黄平、桐梓等3地异丙威和啉虫脒的残留动态和其在土壤中消解的影响因子。结果表明,在0.50~20.00 mg/L范围内,异丙威和啉虫脒的峰面积与其质量浓度间呈良好的线性关系,相关系数分别为0.999 8、0.999 4。在添加水平为0.1~1.0 mg/kg范围内,稻田土壤中异丙威和啉虫脒中的平均添加回收率分别为88.35%~92.96%、86.82%~96.05%,相对标准偏差分别为1.26%~1.74%、0.52%~1.62%;水稻中异丙威和啉虫脒的平均添加回收率分别为93.66%~99.45%、91.94%~98.40%,相对标准偏差分别为1.02%~3.62%、0.52%~4.23%。在供试条件下,土壤微生物对异丙威和啉虫脒在土壤中的消解起着重要作用,2种药剂在灭菌土壤中的半衰期为未灭菌土壤的3.01、3.51倍;土壤温度和异丙威与啉虫脒混样浓度对其消解也有影响,土壤中异丙威和啉虫脒的消解速率随着土壤温度增加而加快,随着施药剂量的增加而减慢。田间试验结果表明,异丙威和啉虫脒在贵州开阳、黄平和桐梓等3地稻田土壤和水稻中的消解动态曲线均符合一级动力学方程;2种药剂在水稻植株中消解迅速,半衰期分别为2.08~2.29、2.58~4.24 d;在稻田土壤中的消解速率比植株中的慢,半衰期分别为4.13~5.83、3.64~4.13 d,属于易降解农药( $t_{1/2} < 30$  d)。

**关键词:**稻田土壤;水稻;异丙威;啉虫脒;残留检测;消解动态

**中图分类号:**S481<sup>+</sup>.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)08-0220-05

异丙威(isoprocarb)是一种氨基甲酸酯类的杀虫剂,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,对刺吸式害虫稻飞虱和叶蝉有很好的防效<sup>[1-2]</sup>。啉虫脒(acetamiprid)是一种新烟碱类的杀虫剂,具有较强的渗透和触杀作用,广泛应用于水稻、棉花、蔬菜、果树上的稻飞虱、蚜虫、蓟马以及鳞翅目害虫的防治,防效显著<sup>[3-7]</sup>。在世界上许多地区尤其是亚洲地区,随着人口数量的不断增长,人们通过大量喷施异丙威、啉虫脒等杀虫剂来保障水稻产量以满足对大米的需求,由于长期大量地使用异丙威、啉虫脒,也逐步造成了环境中的农药残留,这严重威胁了动物和人体的健康,甚至造成了癌症、畸形和内分泌紊乱等严重疾病<sup>[8-13]</sup>,因此有必要对其在水稻中的残留量和消解规律进行深入研究。目前,关于单独使用异丙威、啉虫脒的残留分

析方法很多<sup>[14-17]</sup>,但对异丙威、啉虫脒的残留降解动态研究较少,如王全胜等采用QuEChERS结合UPLC-ESI-MS/MS分析稻田中异丙威的残留特征<sup>[18]</sup>;马建华等采用色谱法检测啉虫脒在苜蓿中的残留动态<sup>[19]</sup>;张其才等通过超高效液相色谱法检测双孢蘑菇中啉虫脒的残留<sup>[20]</sup>,另外异丙威和啉虫脒同时施用后的残留分析方法也未见报道。本研究建立一种简单、快速同时检测土壤、稻秆、糙米和谷壳中异丙威和啉虫脒残留量的方法,并采用该方法研究异丙威与啉虫脒混配在稻田土壤和水稻中的消解动态,为今后在水稻上科学合理使用异丙威和啉虫脒防治稻飞虱提供参考。

## 1 材料与与方法

### 1.1 仪器与试剂

岛津GC2010气相色谱仪(日本岛津),石英毛细管柱hp-5,30 m×0.32 i.d. mm×0.25 μm(美国Agilent),带FID检测器、AL104电子分析天平(瑞士梅特勒),SHZ-82恒温振荡器(常州澳华仪器有限公司),HIS10260D超声波清洗机

[J]. 山东农业科学,2011(10):82-84.

[11]张苗苗,王素雅. 农产品中农药检测残留及消解研究进展[J]. 粮食与饲料工业,2016,10(4):15-18.

[12]颜冬云,蒋 新,余贵芬,等. 有机磷农药对乙酰胆碱酯酶活性的联合抑制作用[J]. 科技与开发,2006,45(1):31-34.

[13]王静岩,傅 营,王 斌. 微生物降解农药研究[J]. 北京农业,2015(8):6.

收稿日期:2017-12-13

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(编号:201203038)。

作者简介:赵文晋(1988—),男,河南南阳人,硕士,主要从事环境化学与毒理研究。E-mail:zhaowenjin2007@163.com。

[7]王 政. 发酵食品中有机磷农药的微生物降解研究[D]. 湖北工业大学,2017:1.

[8]周春梅. “入世”与中国农产品农药残留的应对措施[J]. 农业与技术,2001,21(6):7-10.

[9]崔洪力,李 强,刘美良. 农药残留及监控对策[J]. 农业与技术,2002,22(5):74-76.

[10]王文娇,张 涛,陈健美,等. 韭菜农药残留现状及防控技术