

网络出版时间:2014-01-02 15:58 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.02.050
网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.02.050.html>

基于便携式拉曼光谱仪的氧乐果含量定量分析

刘燕德,何冰冰

(华东交通大学 机电学院,光机电技术及应用研究所,江西 南昌 330013)

[摘要] 【目的】研究利用便携式拉曼光谱仪测定农药氧乐果含量(质量分数)的定量分析方法,为农药残留的快速检测提供参考。【方法】利用便携式拉曼光谱仪,采集不同含量氧乐果溶液的拉曼光谱,比较不同预处理方法(卷积平滑、一阶导数、二阶导数、基线校正、基线校正+卷积平滑)对氧乐果溶液拉曼光谱数据的预处理结果,从中筛选出最优预处理方法;以最优预处理方法处理之后的数据作为输入,分别采用偏最小二乘法(PLS)、主成分回归(PCR)和多元线性回归(MLR)算法建立拉曼光谱与氧乐果含量之间的预测模型,并对模型的预测效果进行评价。【结果】5 种预处理方法中,氧乐果溶液拉曼光谱数据经基线校正处理后,所建立模型的预测效果最好。分别采用 PLS、PCR 和 MLR 算法建立了拉曼光谱与氧乐果含量之间的预测模型,对 3 个模型的预测结果进行评价,结果显示,PLS 预测模型的相关系数(R_p)为 0.984,预测均方根误差(RMSEP)为 1.12;PCR 预测模型的 R_p 为 0.977, RMSEP 为 1.39;MLR 预测模型的 R_p 为 0.539, RMSEP 为 5.54,可知基线校正与 PLS 结合建立的模型预测效果最佳。【结论】建立了基于便携式拉曼光谱仪的氧乐果残留的定量分析方法,为农药残留检测提供了一种快速、简单、方便的方法。

[关键词] 氧乐果;定量分析;便携式拉曼光谱仪;偏最小二乘法

[中图分类号] O657.3;TQ450.2⁺63

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2014)02-0136-06

Quantitative analysis of omethoate content based on portable Raman spectrometer

LIU Yan-de, HE Bing-bing

(East China Jiaotong University Institute of Mechanical and Electrical Machinery Technology and Application Research Institute, Nanchang, Jiangxi 330013, China)

Abstract: 【Objective】This study quantitatively analyzed omethoate content using portable Raman spectrometer.【Method】The Raman spectroscopy of omethoate solutions with different mass fractions was collected using portable Raman spectrometer, and effects of different pretreatment methods (Savitzky Golay Smoothing, 1st derivatives, 2nd derivatives, base line, and base line + Savitzky Golay Smoothing) were investigated to select the optimal pretreatment method. Prediction models between Raman spectroscopy and mass fraction of omethoate were established and evaluated using partial least square (PLS), principal component regression (PCR) and multiple linear regressions (MLR).【Result】Among the 5 pretreatment methods, base line method had the best prediction results. Prediction correlation coefficients (R_p) of PLS, PCR, and MLR models were 0.984, 0.977, and 0.539, respectively. The values of root mean square error of prediction (RMSEP) for PLS, PCR, and MLR were 1.12, 1.39, and 5.54, respectively. Combination of base line pretreatment method and PLS had the best results.【Conclusion】A quantitative analysis method of

[收稿日期] 2013-02-26

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31160250, 61178036); 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划项目(2009DD00 700); 赣鄱英才“555”工程领军人才培养计划项目(2011-64); 江西省光电检测工程技术研究中心资助项目(赣科发财字[2012]155 号)

[作者简介] 刘燕德(1967—),女,江西泰和人,教授,博士生导师,主要从事光机电技术及应用研究。E-mail:jxliuyd@163.com

omethoate residues based on portable Raman spectrometer was established, which was fast, simple and convenience for detection of pesticide residues.

Key words: omethoate; quantitative analysis; portable Raman spectrometer; PLS

近年来,随着社会经济的发展和人们生活水平的提高,食品安全问题已经引起了人们的广泛关注。其中农用化学物质如农药、肥料等的污染是食品污染的关键因素之一。氧乐果是一种高毒杀虫剂,是目前使用最广泛的有机磷农药之一,其分子式为 $C_5H_{12}NO_4PS$,化学结构式如图1所示^[1]。

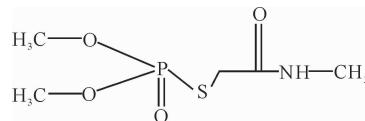


图1 氧乐果的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of omethoate

毒理研究表明,氧乐果在一定的条件下会出现较长的残存期,在预防虫害和提高农作物产量的同时,也会给人类和牲畜的机体造成损伤^[2]。因此,食品安全的检测变得越来越重要,对食品中的农药残留量和其他有害物质的快速、方便、灵敏的检测已是亟需解决的问题。

目前,对有机磷农药残留的定量检测,所采用的方法主要有GC法^[3-4]、GC-MS法^[5]、HPLC法^[6]、传感器法^[7-8]、酶法^[9]、流动注射化学法^[10]等。这些方法检测精度高、重现性好、检测范围广,但存在仪器设备昂贵、样品需做前处理、检测时间较长且不能实时现场检测等缺点^[10]。便携式拉曼光谱仪不仅具有大型拉曼光谱仪的无损、快速、准确的主要特点,还具有体积小、质量轻、方便携带等优点^[11],能满足实时测量的需要。

已有研究证实,利用光谱对微量农药残留进行检测是可行的^[12-15]。本研究使用便携式拉曼光谱仪对配制的不同质量分数氧乐果溶液进行检测,然后将采集的拉曼光谱数据经过预处理之后,采用偏最小二乘法(PLS)、主成分回归(PCR)和多元线性回归(MLR)方法建立拉曼光谱与氧乐果含量(质量分数)之间的定量数学模型,比较3种方法的建模效果,以期为实现氧乐果残留的快速检测提供支持。

1 材料与方法

1.1 材 料

试验所用的氧乐果样品分为2种,校正集样品购自北京伟业科创科技有限公司,预测集样品购自

南昌农药市场;甲醇购自南昌百货市场;试验用水为超纯水。

1.2 试验仪器

PinPointerTM便携式拉曼光谱仪(图2),由安捷迅光电技术有限公司生产,还包括32位Windows操作系统RSIQT^M专用软件包,质量1.4 kg。对检测的光谱数据,采用化学计量学软件The Unscrambler v8.0(CAMO AS, Trondheim, Norway)建立数学模型。



图2 便携式拉曼光谱仪

Fig. 2 Portable Raman spectroscopy

1.3 试验方法

试验采用了45个农药样品,其中用从北京伟业科创科技有限公司购买的标准样品,配制36个质量分数的氧乐果溶液,分别为0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%,0.6%,0.8%,0.9%,1.0%,3.0%,4.0%,5.0%,7.0%,8.0%,10.0%,10.5%,11.0%,12.0%,12.5%,13.5%,14.0%,14.5%,15.5%,16.0%,17.0%,17.5%,18.5%,19.0%,19.5%,20.0%,21.0%,22.0%,23.0%,24.0%,25.0%,30.0%,将其作为校正集;用从南昌农药市场上购买的氧乐果溶液(质量分数为40%)配制10个质量分数的氧乐果溶液,分别为0.4%,0.7%,2.0%,6.0%,9.0%,11.5%,13.0%,15.0%,16.5%,18.0%,将其作为预测集。样品以甲醇为溶剂,以购买的农药标准品为溶质配制,将配置好的样品存装在试剂瓶中,于阴凉处密封保存,以减少外部环境对样品的影响。

采集光谱时,便携式拉曼光谱仪的拉曼光谱检测范围为200~3 000 cm⁻¹;激光功率300 mW;激

光波长为 785 nm; 分辨率 12 cm⁻¹; 光斑直径小于 0.2 mm, 工作距离为 5 mm, 光谱图的平滑点数为 30。使用便携式拉曼光谱仪时, 先开机, 然后打开激光光源, 双击打开软件, 测量位置放有便携式拉曼光谱仪配备的玻璃瓶, 点击红色的自检按钮, 即可采集背景光谱; 当测量样品时, 先将待测样品放入仪器配备的玻璃瓶中, 之后放置到光谱仪测量位置上采集光谱, 然后改变采集点继续采集, 每个样品共采集 3 次, 结果取平均光谱建立数学模型。

1.4 数据处理与分析

获得原始数据后, 采用多种光谱预处理方法, 尽最大可能地排除各种噪音干扰, 放大有用信号, 从而得到最低的检测限。本试验采用卷积平滑(Savitzky Golay Smoothing)、一阶导数(1st derivatives)、二阶导数(2nd derivatives)、基线校正(Base line)、基线校正+卷积平滑 5 种预处理方法, 结合 PLS 建立模型, 从中筛选出最优预处理方法。在此基础上, 采用 PLS、PCR 和 MLR 算法建立拉曼光谱与氧乐果质量分数之间的预测模型, 并对预测模型的预测效果进行评价。

对于模型预测效果的优劣, 通常采用以下指标进行评价:

1) 相关系数(Correlation Coefficient, R)。计算公式为:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}}. \quad (1)$$

式中: n 为样品数, \hat{y}_i 为样品 i 某一组分质量分数的预测值, y_i 为样品 i 某一组分(校正集或预测集)质量分数标准值, \bar{y} 为 n 个样品的某一组分质量分数标准值的平均值。

根据样品 y_i 的分类, 相关系数 R 可分为校正集相关系数 R_C 和预测集相关系数 R_P 。

2) 校正均方根误差(Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC)。计算公式为:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}}. \quad (2)$$

式中: n 为校正集样品数。

3) 预测均方根误差(Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP)。计算公式为:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}}. \quad (3)$$

式中: n 为预测集样品数。

通过对校正集的 R_C 、RMSEC 和预测集的 R_P 、RMSEP 进行比较来评价模型的准确性。当 RMSEP 越小时, 表明所建立的模型预测效果越好^[16]。在建立模型的过程中, 为防止过拟合现象的产生, 关键是要为模型选择最佳的主因子数, 通常采用交叉验证法^[17]确定, 以均方根误差为评价指标, 最小的均方根误差对应的数据即为最佳的主因子数。

预测模型建立之后, 对其进行验证以确保模型的可用性。验证的基本过程是: 采用预测模型对已知实际值的样品进行预测, 将样品的预测值与实际值进行比较。

2 结果与分析

2.1 氧乐果溶液的拉曼光谱主要特征峰分析

便携式拉曼光谱仪采用光导纤维将光信号引出, 并且采用微型光纤光谱仪接收光信号^[18]。激光激发光纤发射, 经过滤光聚焦照射到样品溶液上。激光照射到样品溶液产生作用后得到的拉曼散射信号经过聚焦滤波后, 被收集光纤所接收。

质量分数 20% 氧乐果溶液的便携式拉曼光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 用便携式拉曼光谱仪测得的氧乐果溶液拉曼光谱的主要特征峰为 2 932, 2 828, 1 459 cm⁻¹。

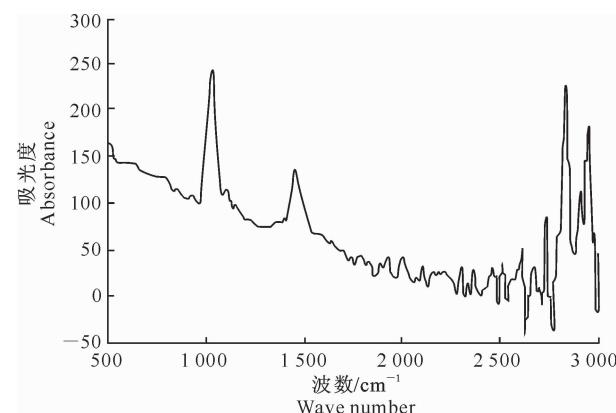


图 3 质量分数 20% 氧乐果溶液的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of omethoate solution with mass fraction of 20%

本次试验共配置了 46 种质量分数的氧乐果溶液, 每种质量分数的氧乐果溶液各采集 3 条光谱, 结果取 3 条光谱的平均光谱, 用 36 种质量分数氧乐果溶液的光谱作为校正集, 10 种质量分数氧乐果溶液的光谱作为预测集。所得到的 46 种不同质量分数氧乐果溶液的平均光谱如图 4 所示。

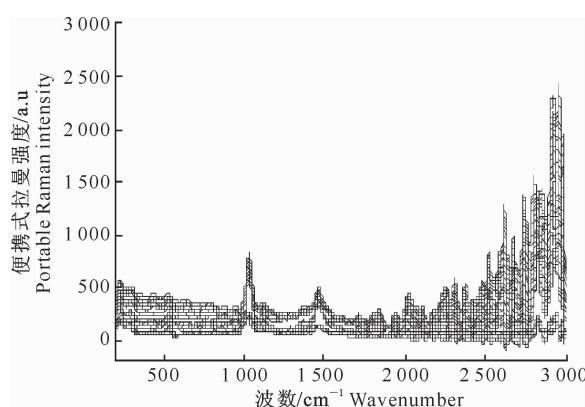


图 4 46 种不同质量分数氧乐果溶液的拉曼光谱图

Fig. 4 Portable Raman spectra of omethoate for 46 solutions with different mass fractions

表 1 5 种预处理方法与 PLS 结合建立的氧乐果含量校正集和预测集的相关系数及均方根误差

Table 1 Correlation coefficients and root mean square errors of calibration sets and prediction sets of omethoate contents obtained by 5 pretreatment methods combined with PLS

预处理方法 Pretreatment method	校正集 Calibration set		预测集 Prediction set	
	R _C	RMSEC	R _P	RMSEP
卷积平滑 Savitzky Golay Smoothing	0.983	1.52	0.977	1.48
一阶导数 1st derivatives	0.985	1.43	0.982	1.25
二阶导数 2nd derivatives	0.969	2.10	0.965	1.79
基线校正 Base line	0.991	1.12	0.984	1.12
基线校正+卷积平滑 Base line+Savitzky+Golay Smoothing	0.991	1.11	0.984	1.13

2.3 不同方法建立的氧乐果含量预测模型的效果比较

以基线校正预处理之后的数据作为输入,分别采用 PLS、PCR、MLR 算法对采集的拉曼光谱数据

表 2 基于 PLS、PCR 和 MLR 算法建立的氧乐果含量预测模型的预测效果评价

Table 2 Evaluation of omethoate content prediction models based on PLS, PCR and MLR algorithms

算法 Algorithm	R _C	RMSEC	R _P	RMSEP
偏最小二乘法 PLS	0.991	1.12	0.984	1.12
主成分回归法 PCR	0.987	1.32	0.977	1.39
多元线性回归 MLR	0.798	5.12	0.539	5.54

在校正集样品一定的情况下,因子数取得太少,会导致建模信息不全,模型预测能力太低;反之,因子数过多,会导致模型过于复杂,并可能在训练中出现过拟合现象。因此,需要对使用的主因子数进行合理选择^[17]。采用交叉验证法确定的建模主因子数见图 5。图 5 显示,当建模主因子数为 8 时,均方根误差最小,此时模型预测效果最佳。

综上所述,将氧乐果溶液的拉曼光谱原始数据经基线校正预处理后,结合 PLS 建立的模型预测效果较优。用此模型对预测集中的氧乐果质量分数进行预测,将预测值与实际值的关系进行拟合,结果见图 6。由图 6 可知,氧乐果含量(质量分数)的预测

2.2 氧乐果溶液拉曼光谱预处理方法的比较

由于本试验用于配置氧乐果农药样品的溶剂是甲醇,而甲醇的拉曼特征峰是 1 020, 1 455, 2 841, 2 952 cm⁻¹, 其中在 2 841, 2 952 cm⁻¹ 处的拉曼谱峰会有较大的强度。由于甲醇的拉曼特征峰可能会与氧乐果的拉曼特征峰重叠,从而影响试验结果。为了排除这种影响,本试验采用 5 种不同预处理方法对氧乐果溶液的拉曼光谱数据进行处理后,并结合 PLS 建立校正集和预测集,分析其相关系数和均方根误差,结果见表 1。从表 1 可以看出,采用 5 种预处理方法与 PLS 结合建立的校正集和预测集的相关系数均较高,均方根误差均较小,其中采用基线校正预处理后建立的预测集的预测效果最好。

与氧乐果质量分数之间建立模型,并对模型的预测效果进行评价,结果如表 2 所示。根据表 2 的对比结果可知,利用 PLS 建立的模型预测效果较佳,而采用 MLR 建立的模型预测效果较差。

3 结 论

本试验利用便携式拉曼光谱仪对氧乐果溶液进行检测,首先采集拉曼光谱原始数据,之后采用不同的预处理方法对其进行处理,结果显示,基线校正的预处理效果最好;在此基础上,以基线校正预处理之后的数据作为输入,比较 PLS、PCR、MLR 算法建立模型的预测效果,结果表明,拉曼光谱原始数据经过基线校正预处理后,采用 PLS 建立的模型预测结果最好。由此可知,便携式拉曼光谱仪可以用于农药

氧乐果含量的检测,这为农药的检测提供了一种快

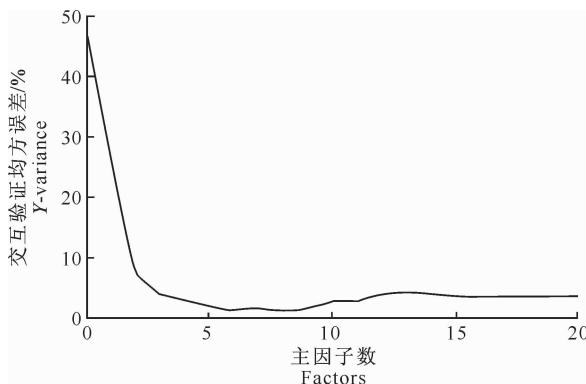


图 5 采用便携式拉曼光谱仪测定氧乐果含量时主因子数的确定

Fig. 5 Determination of principal factor number for detection of omethoate content using portable Raman spectrometer

速、简单、方便的方法。

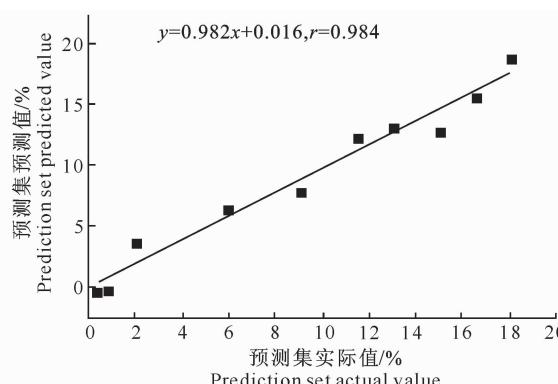


图 6 氧乐果含量(质量分数)预测值与实际值关系的拟合

Fig. 6 Relationship between predicted and measured omethoate mass fractions

ture modulated SnO_2 gas sensor [J]. Tantalate, 2004, 64(2): 538-545.

- [9] Zhang Q, Wang L R, Ahn K C, et al. Hapten heterology for a specific and sensitive indirect enzyme-linked immunosorbent assay for organophosphorus insecticide fenthion [J]. Anal Chim Acta, 2007, 596(2): 303-311.
- [10] 陈青青, 李永玉, 王伟, 等. 微量有机磷农药残留近红外光谱快速检测方法 [J]. 农业机械学报, 2010, 41(10): 134-137. Chen J J, Li Y Y, Wang W, et al. Determination of organophosphorus pesticide residue by using near-infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(10): 134-137. (in Chinese)
- [11] 王昆林, 刘仁明. R-3000 便携式拉曼光谱仪在翡翠鉴定中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 28(2): 489-493. Wang K L, Liu R M. Application of R-3000 portable raman spectrometer in identification of Jade [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 28(2): 489-493. (in Chinese)
- [12] 王忠东, 郑亚娟, 马庆万. 基于荧光机理的土壤农药浓度光纤检测系统 [J]. 测试技术学报, 2008, 22(6): 489-493. Wang Z D, Zheng Y J, Ma Q W. The fiber-optic measurement system for pesticides concentration in soil based on fluorescent mechanism [J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2008, 22(6): 489-493. (in Chinese)
- [13] Khanmohammadi M, Arment S, Garrigues S, et al. Mid-and near infrared determination of pesticides in commercial formulations [J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 46(2): 82-88.
- [14] Armenta S, Garrigues S, de la Guardia M. Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations [J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(2): 273-278.
- [15] 孙旭东, 郝勇, 刘燕德. 表面增强拉曼光谱法检测农药残留的研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 421-426. Sun X D, Hao Y, Liu Y D. Progress of detection of pesticide residues by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Jour-
- [1] 范顺利, 李薇, 张磊, 等. 流动注射化学发光法测定氧乐果 [J]. 分析实验室, 2005, 24(1): 14-17. Fan S L, Li W, Zhang L, et al. Flow injection-chemiluminescence determination of omethoate [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(1): 14-17. (in Chinese)
- [2] Nehez M, Desi I. The effect of dimethoate on bone marrow cell chromosomes of rats in subchronic four-generation experiments [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 1996, 33(2): 103-109.
- [3] Goncalves C, Alpendurada M F. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2005, 65(5): 1179-1189.
- [4] Lesueur C, Knittl P, Gartner M, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method [J]. Food Control, 2008, 19(9): 906-914.
- [5] 蒋俊树, 赵彬, 周莉. 气相色谱-质谱法测定茶叶中 36 种农药残留 [J]. 食品科学, 2009, 30(14): 276-280. Jiang J S, Zhao B, Zhou L. Simultaneous Determination of 36 of pesticide residues in tea by GC-MS [J]. Food Science, 2009, 30(14): 276-280. (in Chinese)
- [6] Banerjee K, Oulkar D P, Dasgupta S, et al. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chromatogr A, 2007, 1173(1/2): 98-109.
- [7] Smiona A L, Good T A, Wang S S, et al. Nanoparticle-based optical biosensors for the direct detection of organophosphate chemical warfare agents and pesticides [J]. Anal Chim Acta, 2005, 534(1): 69-77.
- [8] Huang X J, Liu J H, Pi Z X, et al. Qualitative and quantitative analysis of organophosphorus pesticide residues using tempera-

- nal of Food Safety and Quality, 2012, 3(5): 421-426. (in Chinese)
- [16] Liu B, Zhou P, Liu X M, et al. Detect ion of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures [J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6: 710-718.
- [17] 章顺楠,杨海雷,刘占强,等.近红外光谱法在线监测复方丹参滴丸料液中有效成分含量 [J].药物分析志,2009,29(2):192-196.
- Zhang S N, Yang H L, Liu Z Q, et al. On-line monitoring the contents of active components in the solution for Fufangdanshen dripping pills by near-infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2009, 29(2): 192-196. (in Chinese)
- [18] 刘可滇.便携式拉曼光谱仪设计 [J].分析仪器,2009(4):22-25.
- Liu K D. Design of a portable Raman spectrometer [J]. Analytical Instrument, 2009(4): 22-25. (in Chinese)

(上接第 135 页)

- [13] Daayf, Quebedl, Beiangerr. The effects of plant extracts of *Reynoutria sachalinensis* on powdery mildew development and leaf physiology of long English cucumber [J]. Plant Disease, 1995, 79(6): 577-580.
- [14] 徐波勇,曹同波,尹春花.30%醚菌酯可湿性粉剂防治草莓白粉病田间药效试验 [J].农药科学与管理,2003,24(4):17-18.
- Xu B Y, Cao T B, Yin C H. The control of 30% kresoxim methyl WP on strawberry powdery mildew in field efficacy trials [J]. Pesticide Science and Administration, 2003, 24(4): 17-18. (in Chinese)
- [15] 曹秀凤,刘君丽,李志念.创制杀菌剂唑胺菌酯对黄瓜白粉病菌发育阶段的影响 [J].农药,2010,49(10):717-719.
- Cao X F, Liu J L, Li Z N. Effects of a novel fungicide pyrametostrobin on the life cycle stages of *Sphaerotheca fuliginea* [J]. Agrochemicals, 2010, 49(10): 717-719. (in Chinese)
- [16] 国家质量技术监督局.农药田间药效试验准则:一 [M].北京:中国标准出版社,2000.
- State Bureau of Quality and Technical Supervision. Pesticide guidelines for the field efficacy trials: I [M]. Beijing: Standards Press of China, 2000. (in Chinese)
- [17] 何海永,陈小均,杨学辉.4 种杀菌剂防治烟草白粉病的效果 [J].农技服务,2008,25(10):73.
- He H Y, Chen X J, Yang X H. Efficacy of four kinds fungicides for control of tobacco powdery mildew [J]. Agricultural Services, 2008, 25(10): 73. (in Chinese)
- [18] 郭齐汤,陈巧红,陈文乐.几种药剂对烟草白粉病田间防效初探 [J].江西农业学报,2009,21(12):120-121.
- Guo Q T, Chen Q H, Chen W L. Preliminary study on control effect of several fungicides against *Erysiphe cichoracearum* in tobacco firld [J]. Acta Agricultural Jiangxi, 2009, 21(12): 120-121. (in Chinese)
- [19] 汪晓红,潘晓晓.30%醚菌酯 SC 防治小麦叶锈病、白粉病田间药效试验 [J].农药,2005,44(7):334-335.
- Wang X H, Pan X W. Field experiments on the efficacy of 30% kresoxim-methyl SC on wheat leaf rust and powdery mildew [J]. Agrochemicals, 2005, 44(7): 334-335. (in Chinese)
- [20] 蒋素莲,谭放军,丁杏芝.10%醚菌酯水乳剂防治黄瓜白粉病田间药效试验 [J].湖南农业科学,2008(4):98-99.
- Jiang S L, Tang F J, Ding X Z. Effect of 10% kresoxim-methyl water emulsion against cucumber powdery mildew [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2008(4): 98-99. (in Chinese)
- [21] 龙梦玲,岑贞陆,黄思良.25%乙嘧酚 SC 对香蕉褐缘灰斑病菌的室内毒力测定 [J].广西植保,2005,18(2):3-4.
- Long M L, Cen Z L, Huang S L. Toxicological test of 25% ethirmol SC to the pathogens of banana sigatoka leaf spot disease [J]. Guangxi Plant Protection, 2005, 18(2): 3-4. (in Chinese)