

• 研究论文 •

室温及低温制备生菜样本过程的不确定度和 25 种农药残留的稳定性

刘聪云¹, 王小丽¹, 王素利², 潘灿平¹, 刘丰茂^{* 1}, 江树人¹

(1. 中国农业大学 理学院, 北京 100193; 2 河北北方学院, 河北 张家口 075131)

摘要:以毒死蜱为内标, 对农药残留分析中生菜样本的两种制备方法——室温处理和低温加干冰处理结果的不确定度进行了比较研究; 进一步采用统计学 t-检验, 对 25 种农药在两种制备方法中的稳定性进行了评价。采用 QuEChERS (quick, easy, cheap effective, rugged safe) 方法对处理后样本进行提取、净化, 以乙腈为提取剂, N-丙基乙二胺键合固相吸附材料 PSA (primary secondary amine) 为分散净化剂, 采用 GC-MS 方法分析。结果显示, 两种制备方法结果的不确定度接近 (室温 5.2%, 低温 5.4%); 低温处理过程会提高某些农药的稳定性, 降低分解率, 如甲萘威和残杀威在低温处理时稳定性明显提高, 而敌敌畏和百菌清则在两种处理条件下都会分解。表明农药的稳定性既与农药本身的理化性质有关, 也受处理过程中的操作条件等影响。

关键词: 农药残留; 样本制备; 不确定度; 稳定性

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0431-06

Testing the Uncertainty and 25 Kinds of Pesticide Residue Stability in Ambient and Cryogenic Processing of Lettuce Sample

LIU Cong-yun¹, WANG Xiao-li¹, WANG Su-li^{1,2}, PAN Can-ping¹,
LIU Feng-mao^{* 1}, JIANG Shu-ren¹

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2 Hebei North University, Zhangjiakou 075131, Hebei Province, China)

Abstract Taken chlopyrifos as internal standard, the uncertainty during the ambient and cryogenic processing of lettuce matrix was estimated, and t-test was applied to compare the stability of 25 kinds of pesticide during two sample processing methods, and then QuEChERS method was used in which acetonitrile was as extraction solvent, primary secondary amine (PSA) as sorbent and pesticides were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the uncertainty was not significant different between two methods (5.2% in ambient processing and 5.4% in cryogenic milling). When the samples were processed in cryogenic milling by adding dry ice, the decomposing of pesticides could be minimized. It was found that the stability of carbaryl and propoxur would be obviously increased when the sample was processed in cryogenic milling, however, the decomposition of dichlorvos and chlordabenil occurred was during both methods. It needs further

收稿日期: 2008-06-06 修回日期: 2008-08-05

作者简介: 刘聪云 (1981-), 女, 河北人, 博士研究生, E-mail feiyu61@163.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 刘丰茂 (1971-), 男, 河北人, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药残留分析。联系电话: 010-62733620 E-mail fm2000@cau.edu.cn

基金项目: FAO/IAEA 11984 Regular Budget Fund “Testing the Efficiency and Uncertainty of Sample Processing for Analysis of Food Contaminants”; 国家“十一五”科技支撑计划子课题 (2006BAK02A23).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

research to investigate the factors which affect the stability of the pesticides such as pesticide property, matrix type, and processing conditions

Key words pesticide residue, sample processing uncertainty, stability

在农药残留检测中,由于系统误差和偶然误差的存在,使得实验测量值与真实值之间存在着差异,国际上通常用不确定度来表示^[1]。不确定度的值越小,表明测量值与真实值之间的差异越小,结果就越可靠。不确定度的计算方法主要有3种: bottom-up, top-down和 in-house^[2],通常是通过重复测量,用标准偏差来表示。不确定度在农药残留分析领域已有应用^[3~7],但多数是根据各个不确定度的分量对总的不确定度的影响来对结果的不确定度进行评估,计算过程比较繁琐。

此外,在农药残留分析中,研究者往往把注意力集中在提取、净化等步骤或者分析方法的精密度和灵敏度上,而样本的制备过程,如混合、捣碎和搅拌等对残留测定的影响常常被忽略^[8]。据文献报道,部分农药在样本制备过程中会发生分解,并且提出低温处理可以减少部分农药的分解率^[9~11]。关于农药稳定性的判断,上述文献多是采用直接比较常温与低温处理时平均回收率的差异,而本文在计算方面引入了期望回收率值,采用统计学 t 检验法,以使结果判断更为可靠。

QuECHERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 方法^[12] 目前在残留分析领域已得到广泛应用,该方法以乙腈为提取剂, PSA (primary secondary amine) 为分散净化剂。本实验也采用此方法进行提取净化,用 GC-MS 检测,分别比较了两种样本制备方法(常温处理与低温加干冰处理)结果的不确定度以及 25 种农药在两种样本制备过程中的稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N / 5973 inert MSD 气-质联用仪 (Agilent Technologies 美国), 带有 7683 自动进样器; Sartorius BS1100S 型万分之一分析天平 (德国); JY 2002, JY 12001 千分之一电子天平 (上海精密科学仪器有限公司); Stephan UM 12 捣碎机 (德国); 乙腈 (色谱纯), 无水硫酸镁和无水醋酸钠 (分析纯); PSA: Varian 美国。

1.2 实验方法

1.2.1 农药混合标准溶液的配制 准确称取一定量的农药标准品,用乙腈稀释成 60 mg/L 的标准溶液。使用时再用乙腈逐级稀释。

1.2.2 样本处理 将采自超市的生菜样本去除枯叶,待用。

室温处理 (22°C ± 2°C): 称取 1 500 g 生菜样本,切成两半,切口向下放在铺有铝箔的托盘上,用 1 mL 注射器将 10 mL 60 mg/L 的混合标准溶液分次均匀涂于样本表面,放置 15 min, 捣碎, 放入密封袋中保存。重复 7 次。

低温加干冰处理: 将托盘中的生菜样本放入 -20°C 冰箱中冷冻 24 h 后,用 1 mL 注射器将 10 mL 60 mg/L 的标准混合溶液分次均匀涂于样本表面,放置 15 min; 将处理后的生菜样本与等量干冰混合后捣碎,放入密封袋中保存。重复 7 次。

1.2.3 样本提取及净化 分别称取 1.2.2 节中捣碎的样本 15 g 于 50 mL 离心管中,设 R₁, R₂ 两个重复; 用 15 mL 含 1% (体积分数) 醋酸的乙腈提取, 涡旋 1 min, 将离心管置于冰水浴中,加入 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠,立刻涡旋 30 s, 4 000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 上清液,加入 50 mg PSA 和 150 mg 无水硫酸镁, 涡旋 30 s, 用手掌离心机离心 2 min, 取 500 μL 上清液通过滤膜转入进样小瓶中,待 GC-MS 进样。重复 7 次。

1.2.4 GC-MS 条件

气谱条件: DB-5 色谱柱 (30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为氦气,流速 1 mL/min; 进样口温度 250°C; 进样量 1 μL (不分流); 升温程序: 初始温度 80°C, 保持 1 min, 以 15°C/min 升至 180°C, 保持 2 min, 以 5°C/min 升至 200°C, 再以 10°C/min 升至 270°C, 保持 15 min。

质谱条件: 离子化方式为化学电离 (EI); 电子能量 70 eV; 离子源温度 230°C; 四极杆温度 150°C; 气质接口温度 280°C; 溶剂延迟 7 min; 质谱监测方式为选择离子扫描 (Selected ions monitor, SIM), 其分组程序见表 1。

表 1 农药选择离子分组程序

Table 1 The parameters for SM acquisition of fragment ions

农药 Pesticides	分组 Group	起始时间 Start time /min	保留时间 Retention time /min	定量离子 Quantitative ions	定性离子 Qualitative ions
敌敌畏 dichlorvos	1	4.00	5.52	109	185 220
庚烯磷 heptenophos	2	7.80	8.19	124	89 109
残杀威 propoxur			8.53	110	152 111
莠去津 atrazine	3	9.50	9.92	200	215 173
二嗪磷 diazinon	4	10.20	10.28	179	137 304
百菌清 chlorothalonil			10.45	266	264 268
甲基对硫磷 methylparathion			11.37	263	109 125
甲萘威 carbaryl	5	11.10	11.49	144	115 201
马拉硫磷 malathion			11.99	173	125 127
毒死蜱 chlorpyrifos	6	11.90	12.14	197	314 258
对硫磷 parathion			12.30	291	109 97
三唑酮 triadimenol	7	12.30	12.35	57	208 128
甲基异柳磷 isofenphos			12.95	213	255 185
杀扑磷 methidathion	8	12.80	13.40	145	125 85
硫丹 endosulfan-I	9	13.70	13.75	195	241 207
腈菌唑 myclobutanil			14.86	179	207 241
硫丹 endosulfan-II			15.15	195	241 307
戊唑醇 tebuconazole	10	14.50	15.95	250	125 163
异菌脲 iprodione			16.49	314	187 245
三氯杀螨砜 tetradifon	11	16.40	17.54	159	111 227
氯氟氰菊酯 cyhalothrin			17.96	197	181 208
			19.99		
二氯苯醚菊酯 permethrin	12	17.90	20.31	183	163 285
			22.37		
			22.72		
			22.88		
氯氰菊酯 cypromethrin			23.04	163	181 209
	13	22.00	25.68		
氰戊菊酯 fenvalerate			26.63	181	125 167
苯醚甲环唑 difenoconazole			27.92	323	265 202
溴氰菊酯 deltamethrin	14	27.30	29.41	181	253 208

Note: SM—Selected ions monitor

1.3 不确定度及农药稳定性计算

1.3.1 不确定度计算方法 由于毒死蜱在样本制备过程中比较稳定^[9,11],故本研究采用毒死蜱作为内标,根据其回收率计算样本制备过程中的不确定度 CV_{SP} 。计算公式如下^[13]:

$$CV_{SP} = \sqrt{CV_L^2 - CV_A^2} \quad (1)$$

其中 CV_A 表示分析方法的不确定度,可直接由添加回收率实验测定,即添加回收率的变异系数 CV , CV_L 表示实验过程中总的不确定度,可由重复检测含有农药残留的分析样本得到,计算公

式如下:

$$CV_L = \sqrt{\frac{\sum (\text{Relative difference})^2}{2n}} \quad (2)$$

$$\text{相对偏差 (Relative difference)} = \frac{(R_1 - R_2)}{R_{avg}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.2 农药稳定性计算方法 通过比较各农药残留的期望值和实测值之间的差异,来评价各农药的稳定性。农药残留量期望值 A 由(4)式求得:

$$A = \frac{R'Q_A}{Q_R} \quad (4)$$

其中, Q_A 为所测农药的平均残留量, Q_R 为毒死蜱的平均回收率, R' 为毒死蜱残留的实测值。

$$\text{分解率} (\%) = \frac{R_{\text{avg}}(\text{exp}) - R_{\text{avg}}(\text{s})}{R_{\text{avg}}(\text{exp})} \quad (5)$$

其中 $R_{\text{avg}}(\text{exp})$ 为期望回收率的平均值, $R_{\text{avg}}(\text{s})$ 为实际回收率的平均值。

采用统计学 t 检验检测每种农药在两种不同样本制备方法中的稳定性, 当计算的 t 值 (t_{cal}) 小于临界值 t (t_{crit} 自由度为 14 时, $t_{\text{crit}}=1.771$) 时, 可认为该农药没有分解, 反之, 当 t_{cal} 大于 t_{crit} 时, 可认为农药在样本制备过程中发生了分解。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线及 LOD, LOQ 值

在空白生菜样本提取液中添加标准溶液, 分别配制成 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 1.0 mg/L 5 个不同浓度的基质匹配标样, 每个浓度重复测定 3 次, 以化合物定量离子的峰面积定量, 以各组分的峰面

积 (Y) 对质量浓度 (x) 作线性回归曲线。以上述最低浓度 0.1 mg/L 的色谱图按 3 倍和 10 倍基线噪声 ($S/N = 3$ 和 $S/N = 10$) 计算检出限 LOD 和定量限 LOQ。结果表明, 各农药的相关系数大于 0.98, LOD 在 0.0002~0.005 mg/kg 之间, LOQ 在 0.001~0.02 mg/kg 之间。

2.2 方法的添加回收率

取捣碎的生菜样本 15 g 添加 1 mL 6 mg/L 的混合标准溶液 ($n = 7$), 同时做空白对照。按 1.2 节中所述提取和净化步骤处理, 外标法定量, 计算各农药的添加回收率。结果表明, 25 种农药在生菜样本中的平均添加回收率在 76.3%~113.8% 之间, 变异系数除百菌清 (28.1%) 外均小于 12.1%, 符合农药多残留分析要求。其中内标物毒死蜱的变异系数为 5.5%。

2.3 不确定度

样本制备过程中的不确定度 (CV_{SP}) 结果如表 2 所示。

表 2 生菜样本在常温及低温加干冰处理中的不确定度

Table 2 Results of uncertainty for lettuce in ambient and cryogenic processing

室温处理 Ambient processing				低温处理 Cryogenic chilling			
$R_1(\%)$	$R_2(\%)$	R_{avg}	相对偏差 Relative difference (%)	$R_1(\%)$	$R_2(\%)$	R_{avg}	相对偏差 Relative difference (%)
88.4	79.4	83.9	10.8	111.9	103.3	107.6	8.0
75.6	86.9	81.3	-13.9	73.9	64.2	69.0	14.1
89.1	81.8	85.5	8.6	98.3	89.3	93.8	9.6
92.0	84.1	88.0	9.0	83.2	89.0	86.1	-6.7
98.0	89.3	93.7	9.2	95.9	86.6	91.2	10.1
82.1	94.0	88.1	-13.6	81.4	72.4	76.9	11.7
91.4	83.7	87.5	8.8	80.8	85.2	83.0	-5.3
$CV_A = 5.5\%$				$CV_A = 5.5\%$			
$CV_L = 7.6\%$				$CV_L = 7.7\%$			
				$CV_{SP} = 5.4\%$			

注: R_1 和 R_2 为同一处理中两个重复测定的回收率值。Note: R_1 and R_2 were two replicate recoveries for each treatment.

由表 2 可以看出, 两种样本制备方法的不确定度相差并不大 (分别为 5.2% 和 5.4%), 低温处理由于步骤较多, 持续时间较长, 可能会使不确定度结果偏高。另外, 不确定度结果是否在其他基质中也呈现相同的趋势, 还有待于进一步研究。

2.4 稳定性

两种样本制备方法处理过程中分解的农药如表 3 所示。从中可以看出, 与常温处理相比,

低温处理过程中发生分解的农药种类较少, 且分解率较低。由于农药残留分析方法一般要求回收率范围较宽 (70%~110%), 结果变异性较大 (<10%), 因此小于 10% 的分解率不会明显影响回收率。敌敌畏和百菌清在两种处理过程中都发生了分解, 笔者认为敌敌畏的分解是由于其较高的挥发性所致, 因为即使在 -20℃ 时, 敌敌畏的挥发也很难控制^[9]; 百菌清虽然有较高的蒸气压, 但其挥发性较低, 加之具有热稳定性及在

紫外光下稳定、在酸性及弱碱性介质中稳定等特性, 理论上百菌清在处理过程中应不易分解, 但实际上百菌清在很多基质中都会发生分解, 具体原因尚不明确^[8]; 甲萘威和残杀威在常温处理时

发生分解, 低温处理分解率降低; 甲基异柳磷和杀扑磷的分解率相对于其他农药(如百菌清、甲萘威)来说很小, 其原因也有待进一步研究。

表 3 两种样本制备方法中各农药的稳定性

Table 3 Stability of residues in lettuce samples processed at ambient temperature and cryogenic milling

农药 Pesticides	添加水平 Spiked level /(mg/kg)	室温处理 Amb ient processing				冷冻处理 Cryogenic milling			
		Q _A /(mg/kg)	A [*] /(mg/kg)	分解率 Decom posing (%)	t值 Tcal	Q _A /(mg/kg)	A /(mg/kg)	分解率 Decom posing (%)	t值 Tcal
敌畏 dieldrin	0.456	0.348	0.435	20.1**	10.670	0.353	0.435	19.0**	7.420
庚烯磷 heptenophos	0.211	0.173	0.182	4.8*	3.318	0.169	0.182	7.1*	3.112
残杀威 propoxur	0.205	0.192	0.217	11.3**	3.154	0.212	0.217	2.4	1.020
百菌清 chlorothalonil	0.402	0.060	0.307	80.5**	11.651	0.090	0.307	70.8**	22.705
甲萘威 carbaryl	0.402	0.342	0.457	25.3**	3.895	0.435	0.457	4.8	1.102
马拉硫磷 malathion	0.441	0.382	0.411	7.2*	3.524	0.406	0.411	1.2	0.692
毒死蜱 chlorpyrifos	0.200	0.174				0.174			
甲基异柳磷 isofenphos	0.315	0.319	0.329	3.0*	2.996	0.293	0.329	10.9**	5.205
杀扑磷 methidathion	0.402	0.351	0.351	0.2	0.112	0.313	0.351	11.0**	4.111
戊唑醇 tebuconazole	0.401	0.389	0.400	2.6*	2.000	0.389	0.400	2.7	1.204
氯氟氰菊酯 cyhalothrin	0.396	0.428	0.435	1.5	0.600	0.407	0.434	6.3*	2.654
二氯苯醚菊酯 permethrin	0.549	0.639	0.573	-11.6	-3.617	0.526	0.572	8.0*	2.904
氰戊菊酯 fenvalerate	0.619	0.650	0.639	-1.7	-0.387	0.587	0.639	8.1*	2.542
溴氰菊酯 deltamethrin	0.589	0.528	0.592	10.7**	1.801	0.562	0.591	5.1	1.439

注: Q_A, 残留量实测值; A, 残留量期望值。* 分解率 < 10% 的农药, ** 在样本制备过程中显著分解的农药。

Note Q_A, Average survived residue A. Average expected residue * The pesticides which decom position lower than 10%, ** the pesticides which decom posed distinctly.

导致农药分解的因素一般有农药本身的性质、基质种类以及处理过程中的操作条件等几方面。在本研究中发生分解的农药并无结构共性, 因而难以从农药结构方面给出具体解释, 故农药本身的理化性质应该是影响稳定性的主要因素; 另外样本的制备方法, 包括制备步骤、温度的影响等, 以及样本基质本身性质, 如酶的活性、水分含量、pH 值等也是影响稳定性的原因。不同种类的基质对农药稳定性的影响已有报道^[14]。低温样本制备方法虽然步骤繁琐, 相对成本较高, 但由于低温使得很多基质中的生物化学反应被抑制, 有利于保持农药的稳定性^[8], 因此低温样本制备可以考虑应用于农药残留分析领域。另外, 不同种类基质、不同制备方法对农药稳定性的影响还有待更进一步的研究。

参考文献:

[1] The Measurement Group of State Quality Supervision Bureau(国家质量技术监督局计量司). 测量不确定度评定与表示指南

[M]. Beijing(北京): China Measurement Publishing House(中国计量出版社), 2000.

- [2] FAO /IAEA /AOAC /IUPAC. Guidelines for Single-laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-level Concentrations of Organic Chemicals[M]. International Workshop on Principles and Practices of Method Validation, Budapest 1999.
- [3] CUADROS R L, HERNANDEZ T M E, ALMANSA L, et al. Assessment of Uncertainty in Pesticide Multiresidue Analytical Methods Main Sources and Estimation[J]. Anal Chim Acta, 2002, 454: 297-314
- [4] CARLES P, ALEJANDRA P, JOSEP R, et al. Analysis of Pesticides and Metabolites in Spanish Surface Waters by Isotope Dilution Gas Chromatography Mass Spectrometry with Previous Automated Solid-phase Extraction: Estimation of the Uncertainty of the Analytical Results [J]. J Chromatogr A, 2006, 1131: 242-252
- [5] RATOLA N, SANTOS L, HERBERT P, et al. Uncertainty Associated to the Analysis of Organochlorine Pesticides in Water by Solid-phase Microextraction/Gas Chromatography-Electron Capture Detection-evaluation Using Two Different Approaches [J]. Anal Chim Acta, 2006, 573-574: 202-208.

- [6] CHEN Shishan (陈世山), GAO Jian-guo (高建国), LIU Meng(刘梦). 气相色谱-质谱联用法测定水果中环氧七氯残留量的不确定度评定 [J]. Chemical Analysis and M eterage (化学分析计量), 2005, 12 (2): 8-11.
- [7] CHEN Li-guo (陈利国), CAO Xiao-yan (曹小彦), TAN Ge (谭舸), et al. 气相色谱法测定酱腌菜中甲胺磷农药残留量的不确定度评定 [J]. Food & Machinery (食品与机械), 2007, 4(23): 115-118.
- [8] HILL A R C, HARRIS C A, WARBURTON A G . Effect of Sample Processing on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables [M] // FAJGELJ A, AMBRUS Á. Principles and Practices of Method Validation, Royal Society of Chemistry: Cambridge, United Kingdom, 2000: 41-48
- [9] FUSSER R J ADDIE K J REYNOLDS S L, et al. Assessment of the Stability of Pesticides during Cryogenic Sample Processing [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 441-448
- [10] MAESTRONI B, GHODSA E, BIDAOUI M, et al. Testing the Efficiency and Uncertainty of Sample Processing Using ¹⁴C-Labelled Chloryprifos [M] // FAJGELJ A, AMBRUS Á. Principle and Practices of Method Validation, Royal Society of Chemistry: Cambridge United Kingdom, 2000 59-74
- [11] FU SSELL R J HETMAN SKIM T, MACARTHUR R, et al. Measurement Uncertainty Associated with Sample Processing of Oranges and Tomatoes for Pesticide Residue Analysis [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 1062-1070.
- [12] ANASTASIADIS M, LEHOTAY S J ŠTANBAHER D, et al. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction / Partitioning and "Dispersive Solid-phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residue in Produce [J]. JAOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [13] EBIDAOUI M, JARJOU P, MAESTRONI B, et al. FAO / IAEA / IUPAC / AOAC. International Workshop on Method Validation [M]. Budapest 1999.
- [14] EBIDAOUI M, JARJOU P, MAESTRONI B, et al. Testing the Effect of Sample Processing and Storage on the Stability of Residues [M] // FAJGELJ A, AMBRUS Á. Principle and Practices of Method Validation, Royal Society of Chemistry: Cambridge United Kingdom, 2000 75-88

(Ed TANG J)

2008年《农药学学报》部分审稿专家

(按姓氏拼音排序)

蔡磊明	曹永松	陈长军	陈福良	陈馥衡	陈杰	陈万义	成家壮	储炬	杜凤沛
段红霞	范志金	高希武	韩丽君	贺红武	侯士聪	侯太平	胡建英	黄啟良	黄英
李红叶	李少南	李文新	李香菊	李耘	李忠	李重九	梁沛	刘长令	刘丰茂
刘峰	刘凤权	刘尚钟	刘维屏	刘西莉	罗万春	马忠华	孟子晖	慕卫	潘灿平
潘文亮	潘勇	钱传范	乔雄梧	邱立红	覃兆海	芮昌辉	单正军	商志才	沈晋良
宋渊	孙明	陶波	陶传江	陶黎明	屠豫钦	汪清民	王道全	王捷	王金信
王进军	王茂先	王明安	王鹏	王文桥	王忠文	吴文君	吴学宏	吴学民	吴益东
徐汉虹	杨光富	杨新玲	姚佩佩	叶邦策	俞晓平	虞云龙	袁会珠	张朝贤	张传清
张红艳	张力群	张素霞	张文吉	张一宾	张友军	折东梅	郑裴能	周军英	周明国
周志强	朱金文	朱鲁生	宗兆峰	Philip W. Lee					

在此本刊编辑部及广大作者、读者对各位审稿专家严谨治学的态度和无私的奉献精神致以崇高的敬意和诚挚的感谢! 希望您能一如既往地对本刊给予支持和帮助!

《农药学学报》编辑部

2008年 12月