

不同土壤条件对氟磺胺草醚降解作用的研究

刘迎春, 王小琴, 陶波*

(东北农业大学农学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 本文采用仪器分析的方法, 利用实验室模拟结合高效液相色谱技术, 系统研究了不同土壤条件对氟磺胺草醚降解作用的影响。结果表明: 氟磺胺草醚在供试土壤中降解遵循一级动力学方程, 不同浓度氟磺胺草醚降解速率存在差异, 降解速率大小为: $100\text{ mg/kg} > 50\text{ mg/kg} > 150\text{ mg/kg}$, 半衰期分别为 86.64 d、100.45 d、119.5 d; 氟磺胺草醚的降解速率与土壤温度、土壤有机质含量、土壤含水量均呈正相关性, 当土壤持水量从 5% 增加到 20% 时, 氟磺胺草醚降解速率逐渐加快; 氟磺胺草醚降解速率还随温度的增加而逐渐加快, 当温度为 35°C 时氟磺胺草醚降解速率最快; 土壤的有机质含量高则有利于增强氟磺胺草醚的降解作用, 有机质含量为 5.5% 时降解速率最快; 降解速率与土壤 pH 值成反比, 随土壤 pH 值的降低降解速率升高, 在 pH=5 时的酸性土壤中降解最快。

关键词: 土壤; 氟磺胺草醚; 降解; HPLC

中图分类号: S482.4

文献标识码: A

文章编号: 1003-8701(2016)01-0081-05

Studies on Effect of Soil Characteristics on Degradation of Fomesafen

LIU Yingchun, WANG Xiaoqin, TAO Bo*

(College of Agronomy, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: In this study, using of the method of instrumental analysis combined with high performance liquid chromatography system under simulated conditions in lab, effect of soil characteristics on the Fomesafen degradation was systematically studied. Experimental results showed that Fomesafen degradation in tested soil followed the first-order kinetics equation, degradation rate of different concentration of Fomesafen was different, degradation rate was in such order: $100\text{ mg/kg} > 50\text{ mg/kg} > 150\text{ mg/kg}$, half-life were 86.64 days, 100.45 days and 119.5 days. The degradation rate of Fomesafen was positively correlated with soil temperature, soil organic matter content, and soil moisture. When soil moisture capacity increased from 5% to 20%, the Fomesafen decomposition rate was accelerated. Fomesafen degradation rate was gradually accelerated with the increase of temperature, and when the temperature was 35°C Fomesafen degradation rate was the fastest. High soil organic matter content was beneficial to enhance the degradation of Fomesafen, and when organic matter content was 5.5%, degradation rate was the fastest. The degradation rate was inversely proportional to the soil pH value, the degradation rate increased with the decreasing of soil pH value, and when the pH was 5, degradation rate was the fastest.

Key words: Soil; Fomesafen; Degradation; HPLC

随着我国农业现代化的发展, 农药施用已经成为提高作物产量不可缺少的重要措施。据统计, 喷施农药利用率仅有 20% 左右, 约 60% 的农药残留于土壤中, 不仅对土壤生态环境造成危害, 土壤中残留的农药除了通过挥发、径流、淋溶等途径污染大气、地表水和地下水, 还可通过食物

链富集而危及人体健康^[1-3]。有些除草剂残留时间过长, 对后茬作物造成药害, 影响了作物种植结构的调整和农业生产的正常进行^[4-5], 因此, 研究农药在土壤环境中降解的因素对农药在土壤中的归趋及治理土壤环境污染具有重要的理论意义。

氟磺胺草醚(fomesafen)[5-(2-氯-4-三氟甲基苯氧基)-N-甲磺酰-2-硝基苯甲酰胺], 是英国捷利康公司开发的二苯醚类除草剂^[6]。主要用于防除大豆田阔叶杂草, 对莕荑菜、刺菜儿、鸭趾草等恶性杂草也有良好防效, 由于其除草效果好、杀草谱宽, 已经成为大豆田苗后主要除草剂, 且使

收稿日期: 2015-09-25

基金项目: 农业部杂草抗药性监测及治理技术研究与示范项目(201303031)

作者简介: 刘迎春(1990-), 女, 在读硕士, 主要从事农药学研究。

通讯作者: 陶波, 男, 教授, E-mail: botaol@163.com

用量逐年增加^[7]。然而,氟磺胺草醚属长残留除草剂,半衰期可达半年或一年左右,不但可以通过径流和侵蚀土壤等途径进入池塘、河流、湖泊,污染水环境,对非靶标水生生物造成危害^[8-9]。还极易造成后茬敏感作物的药害、减产、甚至绝产^[10-13]。

目前国内外对氟磺胺草醚的研究主要集中在氟磺胺草醚的吸附、降解菌的筛选、降解动态以及降低氟磺胺草醚残留药害等,陶波等研究了不同吸附剂对土壤中氟磺胺草醚吸附、解吸的影响^[14],不同的吸附剂对土壤中氟磺胺草醚的吸附/解吸作用均呈现明显的非线性关系;郭玉莲等研究了氟磺胺草醚在不同土壤中的残留和淋溶行为^[15],氟磺胺草醚在逐渐向深层土壤中淋溶的同时也不断降解代谢且多数残留在表层土壤中;祖永平等研究的立体休闲翻耕技术降低了土壤中氟磺胺草醚残留量对土壤及作物的污染^[16];朱聪等研究了pH对氟磺胺草醚水解的影响^[17]。但是氟磺胺草醚在土壤中残留动态的研究报道很少^[18-19]。由于土壤环境复杂,除草剂的降解受诸多环境因子的影响,因此研究氟磺胺草醚在土壤

中的残留降解规律,探讨外界因素对其降解的影响,对清除和减轻农药污染具有重要意义,也为指导农业生产及轮作换茬提供有效参考措施。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 供试药品

98%氟磺胺草醚原药(江苏常青农药有限公司)。

1.1.2 供试化学试剂

甲醇、乙腈、盐酸、磷酸、氯化钠、氯化钙、氢氧化钠、二氯甲烷、三氯甲烷等均为分析纯,水为二次蒸馏水,乙腈和甲醇均为HPLC级,有机质含量为9.1%的壤土。

1.1.3 供试土壤

取自黑龙江哈尔滨从未施用过除草剂的0~10 cm黑土土壤,除去植物根和叶残体、石砾等杂物,置于室温下通风处风干,过40目筛备用。添加的有机质壤土由东北农业大学园艺站提供。土壤理化性质见表1。

表1 土壤理化性质

土壤类型	pH值	有机质(%)	全磷(%)	全氮(%)	全钾(%)
黑土	6.8	2.1	53.8	18.9	19.6

1.1.4 主要仪器设备

微量移液器(Gilson公司)、电子天平 Adventurer Pro AV412(德国)、KQ-600B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、恒温培养振荡器 ZHWY-211D(上海智城分析仪器制造有限公司)、pH计 DELTA320型(北京哈纳科仪科技有限公司)、多功能高速冷冻离心机 CR3i(美国 Thermo Electron公司)、Waters 1525型高效液相色谱仪配2487紫外检测器(美国 Waters公司)、多功能土壤化肥速测仪(中国农科院134信箱鼎盛时代研制)。

1.2 试验方法

向上述风干过筛的黑土土壤中分别加入适量有机质壤土,磷酸、氢氧化钠、蒸馏水、氟磺胺草醚,得到5组不同条件的影响因素。

①取231 g上述风干过筛的土壤3份均匀添加质量分数为9.1%的有机质壤土121 g、蒸馏水48 mL,分别加入60 mg、40 mg、20 mg氟磺胺草醚原药,得到有机质含量为4.5%,土壤含水量为12%,pH值为6.8,氟磺胺草醚浓度分别为150 mg/kg、

100 mg/kg、50 mg/kg的药土,编号为A、B、C。

②取上述风干过筛的土壤249.7 g、231 g、210 g均匀添加质量分数为9.1%的有机质壤土130.3 g、121 g、110 g,每份土壤加入40 mg氟磺胺草醚原药并分别加入20 mL、48 mL、80 mL蒸馏水,得到有机质含量为4.5%,pH值为6.8,氟磺胺草醚浓度为100 mg/kg,土壤含水量分别为5%、12%、20%的药土,编号为D、E、F。

③取231 g上述风干过筛的土壤3份均匀添加质量分数为9.1%的有机质壤土121 g、蒸馏水48 mL和氟磺胺草醚原药40 mg,向其中两份分别添加适量磷酸和氢氧化钠调节,得到有机质含量为4.5%,土壤含水量为12%,氟磺胺草醚浓度为100 mg/kg,pH值分别为5、6.8、8的药土,编号为G、H、I。

④取上述风干过筛的土壤281.6 g、231 g、181 g,分别添加质量分数为9.1%的有机质壤土70.4 g、121 g、171 g,每份土壤加入40 mg氟磺胺草醚原药和48 mL蒸馏水,得到土壤含水量为12%,氟磺胺草醚浓度为100 mg/kg,pH值为6.8,土壤有机

质含量分别为3.5%、4.5%、5.5%的药土,编号为J、K、L。

⑤取231 g上述风干过筛的土壤3份均匀添加质量分数为9.1%的有机质壤土121 g、蒸馏水48 mL和氟磺胺草醚原药40 mg,得到有机质含量为4.5%,土壤含水量为12%,氟磺胺草醚浓度为100 mg/kg, pH值为6.8的药土,编号为M、N、O。

每标号土样取若干个20 g放入密封袋中,将M放于10℃冰箱中,O放于35℃恒温培养箱中,其他标号放于室温(25℃)黑暗处,并分别于混土当天、1、3、7、15、30、60、90 d取各编号密封袋中样品,放置冷柜中冷冻,每处理重复3次。

1.3 测定方法

1.3.1 建立色谱条件

以Sunfire C18-ODS 150 mm×4.6 mm不锈钢柱为分离分析柱,乙腈/水(0.5%磷酸)=60/40(V/V)为流动相,逐步优化色谱条件,确定最佳色谱分析条件:柱温为30℃,流速为1.0 mL/min,进样量为20 μL,检测波长为290 nm。

1.3.2 样品添加回收率试验

本试验共采用了两种前处理方法测定回收率。取20 g空白供试土壤定量添加氟磺胺草醚,通过不同提取剂、不同前处理方法、以样品与杂质分离情况和仪器测定回收浓度大小为衡量标准,对比确定最佳样品前处理方法。确定方法后进行模拟试验,以土壤中含药量分别为50、100、150、200 mg/kg 4个添加水平做回收率试验。

1.4 土壤样品前处理及分析

方法一:取20 g土壤样品,置于250 mL三角瓶中,加50 mL甲醇+浓盐酸(95+5, V/V),置振荡器上震荡45 min,减压过滤,用50 mL甲醇/浓盐酸溶液洗涤残渣,合并滤液于250 mL分液漏斗中,加50 mL蒸馏水,用0.5 mol/L盐酸调pH值至1,加入二氯甲烷50 mL,震荡1 min。静置分层,取二氯甲烷层,水相再用50 mL二氯甲烷,振荡提取一次,合并二氯甲烷层,经无水硫酸钠脱水后,于旋转蒸发器中40℃水浴浓缩至干,将残留物溶解于3 mL三氯甲烷,待净化。净化柱为弗罗里硅土预处理小柱,使用前先用5 mL三氯甲烷淋洗活化。待净化的溶解残留物的3 mL三氯甲烷装于小柱内,用6 mL三氯甲烷分三次溶解残渣,合并移入净化小柱中,待样品缓慢通过净化柱后,用10 mL三氯甲烷淋洗净化柱,弃去淋洗液,用20 mL甲醇+三氯甲烷(3+7, V/V),洗脱,收集洗脱液于旋转蒸发器中40℃水浴浓缩至干,残留物溶解于2

mL甲醇中,过0.22 μm滤膜,定容至1 mL待测。

方法二:称取土壤样品20 g于250 mL具塞锥形瓶中,加入去离子水20 mL湿润土壤,再准确加入乙腈(分析纯)20 mL于250 mL具塞锥形瓶中,浸泡1 h后,振荡30 min,静置5 min后,将上清液转移至盛有5 g NaCl的50 mL离心管中,振摇5 min后,以5 000 r/min的速度离心5 min后,取上层乙腈相直接上机待测。

经比较,方法二简便且回收率高,因此试验采用第二种方法能更好地将氟磺胺草醚从土壤中提取出来。

1.5 数据分析

试验原始数据的整理采用Excel软件完成,应用DPS统计软件对试验数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同浓度的氟磺胺草醚在土壤中降解动态

不同浓度氟磺胺草醚在土壤中降解规律基本一致(图1)。土壤中氟磺胺草醚在7 d内降解速率缓慢,从第7天开始迅速降解。当土壤中氟磺胺草醚初始浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、150 mg/kg时,处理90 d后降解率分别为50.55%、53.07%、40.85%。

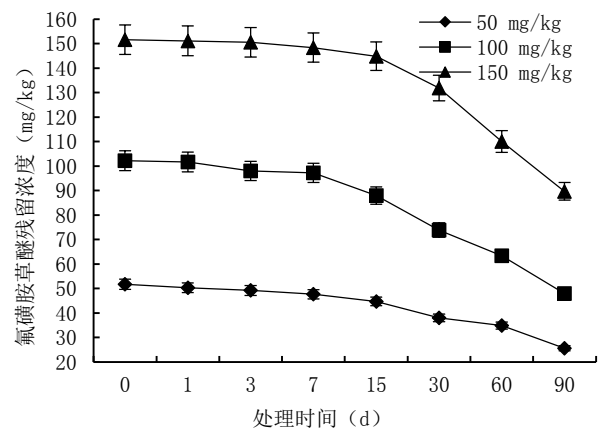


图1 不同浓度氟磺胺草醚在土壤中降解动态

不同浓度氟磺胺草醚在土壤中降解的动力学参数如表2所示,在试验条件下氟磺胺草醚残留浓度为100 mg/kg时,降解率最大,土壤中的降解率随残留浓度的增加呈先升后降的趋势,这可能与土壤微生物的活动有关,然而土壤微生物对氟磺胺草醚降解的影响还需进一步研究。

2.2 土壤含水量对氟磺胺草醚降解的影响

氟磺胺草醚在不同含水量的土壤中的残留量及降解速率见图2。氟磺胺草醚在土壤中0~7 d的降解速率缓慢,7 d后降解速率逐渐增加,氟磺

胺草醚的降解速率与土壤含水量呈正相关。土壤含水量为20%,处理90 d后,氟磺胺草醚降解率达59.88%。这与何进等研究土壤含水率对粉唑醇的

降解的影响规律相一致^[20]。在一定的土壤持水量范围内,随着含水量的增加,微生物的生物活性相对较高,有利于氟磺胺草醚的降解。

表2 不同浓度氟磺胺草醚在土壤中降解的动力学参数

氟磺胺草醚浓度 (mg/kg)	消解动力方程	相关系数 (r ²)	半衰期 (d)
50	$Ct=50.448e^{-0.0069t}$	0.9887	100.45
100	$Ct=100.90e^{-0.0080t}$	0.9884	86.64
150	$Ct=154.53e^{-0.0058t}$	0.9967	119.5

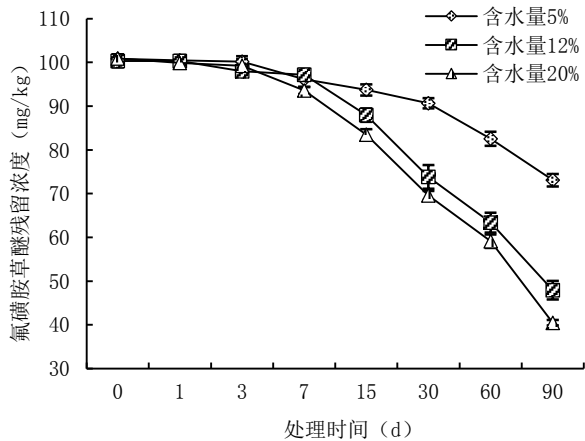


图2 土壤含水量对氟磺胺草醚降解的影响

2.3 土壤温度对氟磺胺草醚降解的影响

在不同土壤温度条件下,氟磺胺草醚的残留量随着土壤温度的升高而降低(图3)。土壤温度

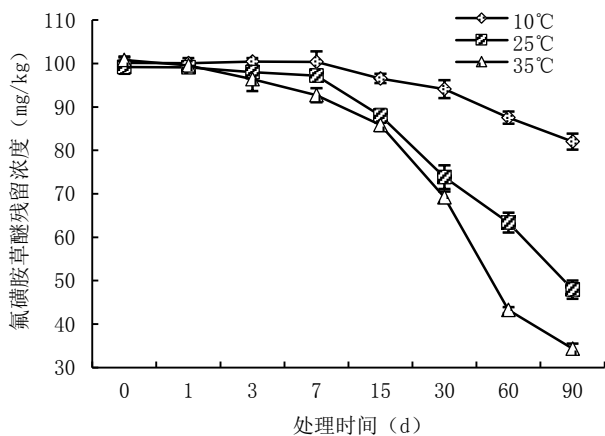


图3 土壤温度对氟磺胺草醚降解的影响

为10°C时,氟磺胺草醚处理90 d降解率仅为23.39%,随着温度升高到35°C,降解率增加到66.94%。将氟磺胺草醚残留量与降解时间进行回归分析,并根据残留半衰期公式求得氟磺胺草醚在土壤温度为10°C、25°C、35°C时降解半衰期分别为231.04 d、86.64 d、53.32 d。这与硫脲醚的研究结果相一致^[21]。主要可能是随着温度的逐渐增

加,环境温度接近微生物生长的最适温度,微生物酶活性提高,使氟磺胺草醚降解速率加快。

2.4 土壤有机质含量对氟磺胺草醚降解的影响

氟磺胺草醚降解率与土壤有机质含量呈正相关(图4)。土壤有机质含量为3.5%、4.5%、5.5%时,氟磺胺草醚在处理90 d后降解率分别为46.89%、53.07%、58.67%。将氟磺胺草醚残留量与降解时间进行回归分析,并根据残留半衰期公式求得氟磺胺草醚在土壤有机质含量为3.5%、4.5%、5.5%时降解半衰期分别为99.02 d、86.64 d、69.31 d。李彦文^[22]、毛应明^[23]研究证明,增加土壤有机质含量,有利于提高土壤微生物种群的数量和生物活性,增强生物对农药的降解作用。

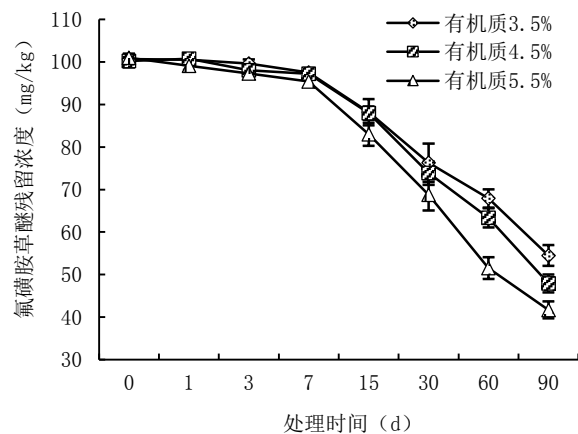


图4 土壤有机质含量对氟磺胺草醚降解的影响

2.5 土壤pH值对氟磺胺草醚降解的影响

氟磺胺草醚在不同pH值土壤中降解效果顺序为pH=5.0>pH=7.0>pH=8.5(图5)。土壤中氟磺胺草醚的降解速率随着pH的降低而加快,氟磺胺草醚在碱性环境较酸性环境稳定。研究表明,pH值是影响醚水解反应的重要因素,当水溶液的酸性较强时,容易在氧原子上发生质子化,生成可溶性-O⁽⁺⁾H₂,并使分子中醚键O-C-O的键能减弱,易于反应^[24]。同时氟磺胺草醚是一种酸性农药,其解离常数(pKa)为2.7^[25],故在酸性介质中多呈分子态,对水敏感程度高于碱性介质中的离子态化

合物,因而在酸性介质中水解速度较快。

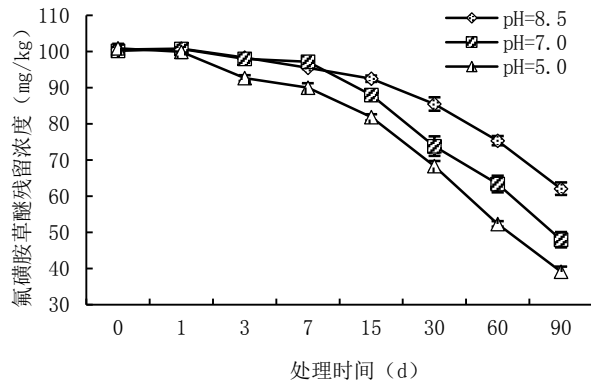


图5 土壤pH值对氟磺胺草醚降解的影响

3 结论

氟磺胺草醚在土壤中的降解受土壤含水量、pH值、温度、有机质含量及药剂浓度的影响。

氟磺胺草醚在土壤中降解遵循一级动力学方程,氟磺胺草醚在土壤中的降解率随残留浓度的增加呈先升后降的趋势。土壤中氟磺胺草醚初始浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、150 mg/kg时,半衰期分别为100.45 d、86.64 d、119.50 d。

氟磺胺草醚在土壤中降解率与土壤含水量、土壤温度、土壤有机质含量呈正相关,试验条件下最适降解条件为:土壤含水量为20%、土壤温度为35℃、土壤有机质含量为5.5%。氟磺胺草醚降解率随土壤pH值增加而降低,最适pH=5。

4 讨论

氟磺胺草醚在土壤中降解受土壤环境的影响,氟磺胺草醚降解速率在残留浓度为100 mg/kg时,降解速率最快,当残留浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、150 mg/kg时,半衰期分别为100.45 d、86.64 d、119.50 d;这与战徊旭等的试验通过富集筛选出一株以氟磺胺草醚为唯一碳源的降解菌^[26]的试验结果相符合;分析原因可能是由于土壤微生物可以利用氟磺胺草醚作为碳源而生长^[27],当浓度达到一定数值时(如150 mg/kg),超过了微生物对其的耐受极限,微生物活动受到抑制,导致氟磺胺草醚的降解率呈现下降的趋势。在pH=5的酸性土壤中,氟磺胺草醚降解速率最快,这与朱聪等^[17]研究的pH对氟磺胺草醚水解的影响结果:随着溶液pH值的增大,氟磺胺草醚的水解反应逐渐减慢相吻合。而土壤湿度、温度、有机质含量、pH值等因素对氟磺胺草醚降解的影响大都

可能作用于土壤中的微生物,目前关于土壤中微生物对氟磺胺草醚降解的影响还鲜有报道,因此土壤微生物、土壤有机质含量对氟磺胺草醚降解的影响还需进一步的试验研究。

随着农药科学的进一步发展和人们环保意识的不断增强,正确合理地使用高效长残留农药,保证生态平衡与环境安全已经成为人们关注的热点。如何根据土壤理化性质及环境条件施用适量的农药,在低剂量下保证药效最高,对环境最安全,将会成为长残效除草剂未来研究的新目标。

参考文献:

- [1] 夏会龙,屠幼英.茶树根系吸收对茶叶中农药残留的影响[J].茶叶,2003(1):23-24.
- [2] 陶波,胡凡.杂草化学防除[M].北京:化学工业出版社,2009:29-30.
- [3] 苏少泉.长残效除草剂在土壤中的分解及其使用中带来的严重问题[J].农化新世纪,2008(4):24-26.
- [4] 乔雄梧.农药在土壤中的环境行为[J].农药科学与管理,1999(增刊):12-20.
- [5] 王险峰.长残效除草剂对后茬作物的影响[J].现代化农业,2008(8):10-12.
- [6] 刘长令.世界农药大全(除草剂卷)[M].北京:化学工业出版社,2002:192-194.
- [7] 欧阳华学,黎源倩,肖全伟.同时测定大豆中二苯醚类除草剂的多残留[J].现代预防医学,2011,38(5):927-933.
- [8] 郭江峰,陆贻通,孙锦荷.氟磺胺草醚在花生和大豆中的残留动态[J].农业环境保护,2000,19(2):82-84.
- [9] 高虹,谢丽华,陈明丽,等.玉米田除草剂药害发生现状与缓解技术探讨[J].现代化农业,2012,392(3):1-2.
- [10] 王险峰.长残效除草剂对后茬作物的影响[J].现代化农业,2008(8):10-12.
- [11] 汪海珍,徐建民,谢正苗,等.土壤环境中除草剂甲磺隆降解的研究I.土壤性质的影响[J].应用生态学报,2003,14(1):79-84.
- [12] 白杰,韩玉军,祖永平,等.氟磺胺草醚毒害玉米的生理指标分析[J].玉米科学,2014,22(3):81-85.
- [13] 龚勇,张伟,李晓鹏,等.高效氯氟菊酯在田间环境中的消解行为研究[J].中国科学:化学,2013,43(2):226-233.
- [14] 陶波,李晓薇,韩玉军.不同吸附剂对土壤中氟磺胺草醚吸附/解吸的影响[J].土壤通报,2010(4):965-969.
- [15] 郭玉莲,宋伟丰,李明.除草剂氟磺胺草醚在不同土壤中的环境行为[J].生态学杂志,2014(2):429-432.
- [16] 祖永平,白杰,陶波,等.立体休闲翻耕降低土壤中氟磺胺草醚残留污染的研究[J].农业环境科学学报,2014(4):715-720.
- [17] 朱聪,开美玲.pH对氟磺胺草醚水解的影响[J].农业环境科学学报,2007,26(增刊):204-206.
- [18] 陆贻通,朱有为.二苯醚类除草剂在土壤中的降解动态及作物上的残留[J].浙江农业大学学报,1996,22(5):485-488.

- 斑图像分割方法[J]. 吉林农业科学, 2015, 40(1): 51-53.
- [7] 张铁中, 周天娟. 草莓采摘机器人的研究: I. 基于BP神经网络的草莓图像分割[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(4): 65-68.
- [8] Guo F, Cao Q X, Nagata M. Fruit Detachment and Classification Method for Strawberry Harvesting Robot [J], International Journal of Advanced Robotic Systems, 2008, 5(1): 41-48.
- [9] 谢志勇, 张铁中. 基于RGB彩色模型的草莓图像色调分割算法[J]. 中国农业大学学报, 2006, 11(1): 84-86.
- [10] 周天娟, 张铁中, 杨 丽, 等. 基于数学形态学的相接触草莓果实的分割方法及比较研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(9): 164-168.
- [11] 王雪光, 陈淑红. 基于K均值聚类的成熟草莓图像分割算法[J]. 农机化研究, 2013(6): 51-54.
- [12] 赵于前, 李慧芬, 王小芳. 基于模拟退火算法的多阈值图像

(上接第 85 页)

- [19] 郎印海, 蒋 新, 赵其国, 等. 磺酰脲除草剂在土壤中的环境行为研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, 13(9): 1178-1190.
- [20] 何 进, 唐明明, 潘思竹, 等. 粉唑醇在土壤中的降解因素研究[J]. 广州化工, 2015(4): 121-123.
- [21] 欧晓明, 张 俐, 裴 晖, 等. 新农药硫脲醚在土壤中的降解[J]. 中国环境科学, 2005(6): 705-709.
- [22] 李彦文. 恶唑菌酮残留分析方法及其在土壤中的转归研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005.
- [23] 毛应明. 有机磷农药在土壤中的降解转化过程及影响因子研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [24] 马恩忠. 正丁基-2-吡啶基醚的水解反应[J]. 天津化工, 2004, 18(2): 34-35.
- [25] Huang X, He J, Sun J Q, et al. Isolation and characterization of a metsulfuron-methyl degrading bacterium *Methylophila* sp. S113 [J]. International Biodeterioration Biodegradation, 2007, 60(3): 152-158.
- [26] 战徊旭, 任洪雷, 蒋凌雪, 等. 氟磺胺草醚降解菌的分离鉴定及生长特性研究[J]. 作物杂志, 2011(2): 40-44.
- [27] Guo J, Zhu G, Shi J, et al. Adsorption, desorption and mobility of Fomesafen in Chinese soils[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003(148): 77-85.

(责任编辑: 范杰英)

(上接第 106 页) 2002, 17(3): 239-242.

- [2] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2006(31): 603-632.
- [3] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 2-3.
- [4] 李 丽, 杨雪松, 刘红全. 微生物几丁质酶的特性及其应用的研究进展[J]. 广西民族大学学报, 2011, 17(1): 92-96.
- [5] 薛惠琴, 孙国荣, 杭怡琼. 浅谈虾仁生产废弃物的开发利用[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2009(2): 105.
- [6] 闫文慧, 王 兵, 楼康怡, 等. 转几丁质酶基因烟草对三种真菌拮抗作用的研究[J]. 西南师范大学学报, 2014(10): 71-75.
- [7] 郭玉莲. 微生物几丁质酶及其在植物病害防治中的作用[J]. 中国农学通报. 2005, 21(1): 283-285.
- [8] Dan J L, Jones D G. Plant pathogen sand integrated defense responses to infection[J]. Nature, 2001(411): 826-833.
- [9] SB Yan, Minamie. Oligosaccharide signaling for defense responses in plant[J]. Physiol. Mol. Plant Patho, 2001(59): 223-233.
- [10] 沈小洁, 陈晓艺, 陈 放, 等. 寡糖作为生物农药在微生物病害防治中的作用机理[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(10): 5159-5162.
- [11] 韦相贤, 成儒萍. 50%醚菌酯水分散粒剂防止黄瓜白粉病药效研究[J]. 现代农业科技, 2010(17): 175-180.
- [12] 张圣平, 刘苗苗, 苗 晗, 等. 黄瓜白粉病抗性基因的QTL定位[J]. 中国农业科学, 2011, 44(17): 3584-3593.

(责任编辑: 王 昱)