



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

吡唑醚菌酯的降解代谢及毒理研究进展

罗跃, 吴小毛, 胡贤锋, 姚小龙, 刘旭东, 韩磊

引用本文:

罗跃, 吴小毛, 胡贤锋, 姚小龙, 刘旭东, 韩磊. 吡唑醚菌酯的降解代谢及毒理研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 651–663.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0169>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

内生菌-植物联合修复污染土壤研究进展

张玮川, 李剑, 王志宇, 杨航, 刘庆辉, 李艳, 严文浩

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 355–364 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0300>

接种功能内生细菌降低作物体内POPs污染

孙凯, 李舜尧

农业资源与环境学报. 2017, 34(5): 397–404 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0080>

耐镉邻苯二甲酸二辛酯降解菌的筛选及特性研究

刘标, 喻孟元, 王震, 杜东霞, 陈薇, 许丽娟, 吴迎奔, 吴民熙, 刘惠知, 尹红梅

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 208–214 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0114>

聚氧乙烯型非离子表面活性剂类农药助剂的环境行为特性综述

孔祥吉, 韦笑, 王娜, 卜元卿, 单正军

农业资源与环境学报. 2017, 34(3): 197–206 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0013>

土壤微生物敏感菌及信号调节途径对邻苯二甲酸二甲酯的响应

王春龙, 王志刚, 由义敏, 吕智航, 刘泽平, 陈文晶, 史一然

农业资源与环境学报. 2018, 35(3): 215–221 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0325>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

罗跃, 吴小毛, 胡贤锋, 等. 吡唑醚菌酯的降解代谢及毒理研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4):651–663.

LUO Y, WU X M, HU X F, et al. Research progress on pyraclostrobin degradation, metabolism, and toxicology[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(4): 651–663.



开放科学 OSID

吡唑醚菌酯的降解代谢及毒理研究进展

罗跃^{1,2}, 吴小毛^{1,2*}, 胡贤锋^{1,2}, 姚小龙^{1,2}, 刘旭东^{1,2}, 韩磊^{1,2}

(1. 贵州大学作物保护研究所, 贵阳 550025; 2. 贵州省山地农业病虫害重点实验室, 贵阳 550025)

摘要:吡唑醚菌酯是甲氧基丙烯酸酯类新型广谱杀菌剂, 主要用于防控农作物上由真菌引起的病害, 兼具保护、治疗和叶片渗透传导作用, 具有高效、低毒、广谱等特点。吡唑醚菌酯上市至今已有近 20 年, 在全球多种作物上登记使用, 使用总量大、应用范围广, 在土壤和水生态系统中蓄积污染, 对环境和动植物存在较高的潜在风险。本文总结了吡唑醚菌酯的理化性质、作用特点及应用概况, 对其在环境中的降解及在动植物体内的代谢、毒理、检测方法、残留限量等进行综述, 以期为吡唑醚菌酯的生态环境与健康风险评价、降解代谢机理研究、环境污染修复、残留限量标准制定和科学施用提供参考。

关键词:吡唑醚菌酯; 代谢物; 降解代谢; 毒理; 残留检测

中图分类号: X171.5; X592 文献标志码: A 文章编号: 2095-6819(2022)04-0651-13 doi: 10.13254/j.jare.2021.0169

Research progress on pyraclostrobin degradation, metabolism, and toxicology

LUO Yue^{1,2}, WU Xiaomao^{1,2*}, HU Xianfeng^{1,2}, YAO Xiaolong^{1,2}, LIU Xudong^{1,2}, HAN Lei^{1,2}

(1. Institute of Crop Protection, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. The Provincial Key Laboratory for Agricultural Pest Management in Mountainous Region, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Pyraclostrobin is a new broad-spectrum fungicide of methoxy acrylate, mainly used to prevent and control diseases caused by fungi on crops. It fulfills protective, treatment, and leaf osmotic conductive functions, and exhibits high efficiency, low toxicity, and broad spectrum characteristics. Pyraclostrobin has been on the market for nearly two decades, registered and used on various crops around the world. It was widely and heavily used, and its accumulation and pollution in the soil and water ecosystems represent high potential risks to the environment, animals, and plants. In this study, we summarized the physical and chemical properties, functional characteristics, and application of pyraclostrobin, and we also reviewed its degradation in the environment, metabolism in animals and plants, toxicological research, detection methods, and residue limit. The objectives of this study are to provide a reference for evaluating the potential harm of pyraclostrobin to the ecological environment, animal and plant health, studying its degradation and metabolism mechanisms, alleviating environmental pollution, and formulating residue limit standards and scientific applications.

Keywords: pyraclostrobin; metabolite; degradation and metabolism; toxicology; residue detection

收稿日期: 2021-03-23 录用日期: 2021-04-27

作者简介: 罗跃(1996—), 男, 贵州水城人, 硕士研究生, 研究方向为农药科学应用与风险评估、农药残留与环境行为。E-mail: 1987957869@qq.com

*通信作者: 吴小毛 E-mail: wuxm827@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(32160656); 贵州省科技支撑计划项目[黔科合支撑(2018)2351号, (2019)2407号, (2020)1Y134号, (2020)1Y1115号, (2021)一般243]; 贵州省科技平台及人才团队计划项目[黔科合平台人才(2018)5219]; 贵州省科技成果应用及产业化计划项目[黔科合成果(2020)1Z002号, (2021)一般059]; 贵州省“百”层次创新型人才[黔科合平台人才-GCC(2022)023-1]; 贵州大学培育项目[贵大培育(2019)09号]

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(32160656); The Science and Technology Support Program Project of Guizhou Province [Qiankehe Support(2018) 2351, (2019)2407, (2020)1Y134, (2020) 1Y1115, (2021)Yiban243]; The Technology Platform and Talent Team Program of Guizhou Province [Qiankehe Platform and Talent (2018) 5219]; The Application and Industrialization Program of Science-Technology Achievement of Guizhou Province [Qiankehe Achievement(2020)1Z002, (2021)Yiban059]; The “Hundred” Level Innovative Talent Foundation of Guizhou Province [GCC(2022)023-1]; The Foundation of Cultivation Plan of Guizhou University [GDPY(2019)09]

吡唑醚菌酯(Pyraclostrobin)又名百克敏、唑菌胺酯等,是一种含吡唑结构的甲氧基丙烯酸酯(Strobilurins)类杀菌剂,为德国巴斯夫公司于1993年研发,2002年上市^[1]。吡唑醚菌酯防治作物病害具有保护、治疗和内吸作用,兼具广谱、高效等特点,在全球60多个国家150余种作物上登记使用,其自上市以来被迅速推广,2015年销售额超过10亿美元,是全球使用最广泛的杀菌剂之一^[2-3]。吡唑醚菌酯是高效低毒的良好杀菌剂,但随着施用地区、人群、作用对象及用量的不断增加,其带来的毒害和污染问题愈发严重。

吡唑醚菌酯通过农业灌溉和地表径流扩散,在土壤及水生态系统中蓄积并造成严重污染,对环境和生物体的潜在危害较大^[4-5]。SMALLING等^[6]在加利福尼亚中部的圣玛丽亚河口检测到吡唑醚菌酯在三种沙蟹(箭齿蟹、鹿角杜父鱼、锯缘青蟹)体内的含量高于DDT、联苯菊酯、毒死蜱等农药;在奥克特河流域,吡唑醚菌酯在水样中的检出率为53%,在河床沉积物、鱼体、沙蟹中的检出率均为100%,沉积物样品中的平均含量为 $0.0059\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,沙蟹中的平均含量约为鱼类的5倍。OLIVEIRA等^[7]在巴西圣奥弗朗西斯科河的*Prochilodus costatus*鱼体中检测出吡唑醚菌酯及其主要代谢物。WIGHTWICK等^[8]在澳大利亚东南部一个园艺集水区的水与河床沉积物中均检出吡唑醚菌酯,其在沉积物中含量达 $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本文对吡唑醚菌酯在环境中的分布及动态、降解代谢、毒理研究、残留分析及有关法规等方面进行综述,旨在为其毒性机理研究、污染修复治理、应用风险评估等提供借鉴,以引导科学合理施用,制定其在相关产品生产中的投放标准和残留限量标准,促进其对农业生产的良好效益,降低其对环境和人体的危害。

1 吡唑醚菌酯的理化性质及其应用

吡唑醚菌酯的化学名为N-[2-[[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧甲基]苯基]-N-甲氧基氨基甲酸甲酯(图1a),分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$,分子量387.817,CAS号

175013-18-0。纯品为白色至浅米色无味结晶体,中等毒性,熔点 $63.7\sim 65.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,沸点 $(501.1\pm 60.0)^{\circ}\text{C}$,蒸气压 $(20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C})2.6\times 10^{-8}\text{ Pa}$,密度 $(1.27\pm 0.1)\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,溶于乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮等有机溶剂,不溶于水,纯品在水溶液中光解半衰期($t_{1/2}$)为0.06 d。其主要代谢产物为甲基-N-[[[1-(4-氯苯基)-吡唑-3-基]氧基]-邻甲苯基]-氨基甲酸酯(BF 500-3,图1b)。目前常见的吡唑醚菌酯商品化制剂有50%吡唑醚菌酯水分散粒剂(WG), $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯乳油(EC),40%吡唑醚菌酯悬浮剂(SC),其还可加工成悬乳剂(SE)、水剂(AS)和可湿性粉剂(WP)等。

吡唑醚菌酯主要通过抑制病原细胞线粒体呼吸作用中的细胞色素b和 C_1 间电子传递,使线粒体不能正常提供细胞代谢所需能量,从而达到杀菌效果^[9]。此外,吡唑醚菌酯还是一种激素型杀菌剂,具有诱导作物尤其是谷物生理变化的作用,如增强硝酸盐(硝化)还原酶的活性、提高对氮的吸收、降低乙烯的生物合成、延缓作物衰老,当作物受到病毒袭击时,它还能加速抵抗蛋白的形成,促进作物生长。LI等^[10]的研究表明吡唑醚菌酯能刺激大豆植株根茎生长,提高叶绿素水平和根系活性,并降低丙二醛(MDA)水平;研究发现吡唑醚菌酯主要在大豆根部积累,根中吡唑醚菌酯的峰值水平和生物利用度分别是叶片的19.9倍和33.2倍;吡唑醚菌酯还对根和叶中的类黄酮水平和苯丙氨酸氨解酶(PAL)活性具有促进作用,能起到增强大豆植株防御系统的作用。XIONG等^[11]发现经吡唑醚菌酯处理后,灰葡萄孢菌细胞膜渗透性增强,脂质过氧化膜的完整性被破坏,其菌落变畸形,菌丝隔膜变得模糊。

吡唑醚菌酯能防治由子囊纲、担子菌纲、半知菌类和卵菌纲等多种类型真菌病原引起的植物病害^[12],被广泛用于果树、蔬菜及谷物的病害防治。我国当前登记使用吡唑醚菌酯的农作物有水稻、玉米、小麦等谷物,花生等油料作物,黄瓜、辣椒、马铃薯、大葱、蒜薹等蔬菜,西瓜、柑橘、苹果、葡萄、草莓、芒果、香蕉等

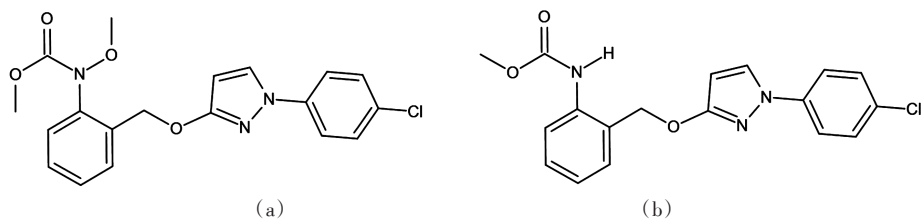


图1 吡唑醚菌酯(a)及其代谢物BF 500-3(b)的化学结构式

Figure 1 The chemical structure of pyraclostrobin(a) and its metabolite BF 500-3(b)

水果,以及金银花、茶树等其他经济作物^[13],诸多药效试验表明其综合防效较好^[14-15]。吡唑醚菌酯还可与其他杀菌剂混用,不仅能产生协同灭杀效应、扩大杀菌谱,还能延缓抗药性的产生。如JIANG等^[16]报道喷施吡唑醚菌酯与波尔多液混合液可有效防控果蝇引起的苹果小球藻叶斑病;师勇强等^[17]的研究表明40%噁虫嗪·吡唑醚菌酯·萎锈灵悬浮种衣剂高剂量处理对棉花立枯病的防治效果为86.3%~89.9%,极显著高于250 g·L⁻¹吡唑醚菌酯EC。

2 吡唑醚菌酯的检测方法及残留限量标准

2.1 吡唑醚菌酯的检测方法

2.1.1 植物样品

目前已有多种检测方法被用于不同植物基质中的吡唑醚菌酯残留检测,其中应用色谱的检测技术较为普遍,如液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)被用于柑橘、苹果、莴苣^[18]以及葡萄^[19]、番茄^[20]、生菜^[21]等样品检测。气相色谱配电子捕获检测器(GC-ECD)被用于草莓^[22]、柑橘^[23]、甘蓝及土壤^[24]、黄瓜^[25]等样品检测。超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)被用于检测葡萄酒样品^[26]。王思威等^[27]结合改进的QuEChERS方法建立了荔枝花粉和花蜜中吡唑醚菌酯及其代谢物BF 500-3的分析方法。YOU等^[28]用UPLC-MS/MS法同时检测玉米、小麦、葡萄、苹果、黄瓜、番茄等农产品中吡唑醚菌酯及BF 500-3,该方法还被用于人参^[29]、草莓^[30]、花生^[31]、香蕉^[32]、西瓜^[33]、辣椒^[34]等检测。气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)可检测葡萄和葡萄酒中吡唑醚菌酯^[35]。FILHO等^[36]开发了一种基于固相微萃取(SPME)技术结合GC-MS选择的离子监测(GC-MS.SIM)方法,用于快速检测吡唑醚菌酯。液相色谱-紫外检测法(LC-UV)被用于分析测定土壤和西瓜样品^[37]。高效液相色谱紫外测定法(HPLC-UV)被用于大白菜检测^[38]。高效液相色谱(HPLC)被用于测定平菇、榆黄蘑^[39]和香蕉^[40]的残留。RAO等^[41]采用基质固相分散(MSPD)技术,结合HPLC检测番茄果实。

2.1.2 动物样品

相较于植物样品检测方法的成熟程度,关于动物源样品中吡唑醚菌酯的检测方法报道较少。LI等^[42]采用UPLC-MS/MS法测定吡唑醚菌酯在鱼类组织(血液、肝脏、肌肉和鳃)中的分布。MU等^[43]采用改良的QuEChERS前处理方法结合LC-MS/MS建立了鸡肉、鸡蛋、牛奶、猪肉、猪肝、猪腰、猪油等7种动物源食品

中吡唑醚菌酯的检测方法,该方法回收率高,检出限为 $0.04 \times 10^{-3} \sim 1.26 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,适用于动物组织中吡唑醚菌酯的残留检测。今后应加强动物源样品中吡唑醚菌酯残留检测方法的研究。

2.2 吡唑醚菌酯的残留限量标准

我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2019)规定,吡唑醚菌酯每日允许摄入量(ADI)为 $0.030 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以体质量计),许振岚等^[44]根据我国人群平均体质量(63 kg)计算吡唑醚菌酯的ADI值为 $1.890 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国及美国、欧盟等规定吡唑醚菌酯在谷物类、蔬菜类、水果类、肉类及其他食品中的最大残留限量(MRLs)如表1所示。当前已明确吡唑醚菌酯残留限量标准的农产品还较少,同一类产品的标准应具体区别,且我国的标准与美国、欧盟等存在不对接现象,有必要根据我国农业发展水平和贸易壁垒实时调整。

3 吡唑醚菌酯在环境中的降解

3.1 吡唑醚菌酯在土壤和水体中的降解速率

吡唑醚菌酯在土壤中的降解动态已有许多报道,其在不同试验中表现出不同的降解速率。吡唑醚菌酯在种植草莓的土壤中 $t_{1/2}$ 为3.4~10.0 d,施药剂量(以有效成分计,下同) $2.28 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$,7.0 d后最高残留量为 $0.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[46];在柑橘园土壤中 $t_{1/2}$ 为5.5 d,以40%甲基硫菌灵·吡唑醚菌酯SC 533~800倍液施药,每隔10.0 d施药2或3次,距最后一次施药的14.0~28.0 d采样,土壤中的残留量为 $0.02 \sim 3.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[47];在种植辣椒的土壤中 $t_{1/2}$ 为8.8~10.7 d^[48];在稻田土壤中 $t_{1/2}$ 为5.0~34.7 d,按 $100.00 \sim 150.00 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 剂量喷施,30.0 d和60.0 d后稻田土壤中的残留量分别为 $0.001 \sim 0.846 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0 \sim 0.0023 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[49];在施药剂量分别为 3.33 、 $6.67 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,施药后60.0 d在种植人参的土壤中残留量分别为 0.0167 、 $0.0058 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[29];ZHANG等^[31]试验表明,按 75.00 、 $112.50 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 剂量在种植花生的土壤中喷施3或4次, $t_{1/2}$ 为13.1~16.5 d,28.0 d后的残留量为 $0.005 \sim 0.120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;FU等^[40]报道在种植香蕉的土壤中 $t_{1/2}$ 为10.6~11.6 d。根据以上降解数据可知,吡唑醚菌酯在土壤中的降解速率属中等偏快,残留量总体较低,表明按推荐剂量科学合理施药对土壤环境产生危害的风险较小,而不同研究中吡唑醚菌酯在土壤中的降解速率差异可能是由基质成分和环境条件差异所致。

由于吡唑醚菌酯不溶于水,其广泛应用对水生生

表1 吡唑醚菌酯的残留限量标准

Table 1 Residue limit standards of pyraclostrobin

类别 Category	食品种类 Type of food	最大残留限量 Maximum residue limit (MRLs)/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准来源 Standard source	文献来源 Literature source
谷物	小麦、大麦、燕麦、黑麦、小黑麦、高粱、杂粮类、豌豆、小扁豆	0.2、1.0、1.0、0.2、0.2、0.5、0.2、0.3、0.5	中国	[45]
油料和油脂	油料籽、棉籽、大豆、花生仁	0.4、0.1、0.2、0.05	中国	[45]
蔬菜	洋葱、韭葱、结球甘蓝、抱子甘蓝、羽衣甘蓝、头状花序芸薹属类蔬菜、叶用莴笋、萝卜叶、大白菜、茄果类蔬菜(番茄除外)、番茄、黄瓜、食荚豌豆、朝鲜蓊、萝卜、胡萝卜、马铃薯、山药	1.5、0.7、0.5、0.3、1.0、0.1、2.0、2.0、5.0、0.5、1.0、0.5、0.02、2.0、0.5、0.5、0.02、0.2	中国	[45]
水果	柑橘类水果(柑、橘、橙除外)、苹果、桃、油桃、杏、枣(鲜)、李子、樱桃、黑莓、蓝莓、醋栗、葡萄、草莓、杨梅、荔枝、芒果、香蕉、番木瓜、西瓜、甜瓜类水果、哈密瓜	2.0、0.5、1.0、0.3、0.3、1.0、0.8、3.0、3.0、4.0、3.0、2.0、2.0、3.0、0.1、0.05、1.0、0.15、0.5、0.5、0.2	中国	[45]
干制水果	李子干、葡萄干	0.8、5.0	中国	[45]
坚果	坚果、开心果	0.02、1.00	中国	[45]
糖料	甜菜	0.2	中国	[45]
饮料	茶叶、咖啡豆、啤酒花	10.0、0.3、15.0	中国	[45]
哺乳动物肉类、内脏	海洋哺乳动物除外(以脂肪中的残留量计)	0.50*、0.05*		
禽肉类、禽类内脏	—	0.05*、0.05*	中国	[45]
蛋类、生乳	—	0.05*、0.03*	中国	[45]
米及其制品	—	2.5	美国	[44]
面及其制品	—	0.2	国际食品法典委员会	[44]
其他谷物类	—	0.02	国际食品法典委员会	[44]
水果	草莓、柑橘	0.5、2.0	欧盟	[46-47]

注: *表示该限量为临时限量。

Note: * indicates that the limit is temporary.

态系统构成的潜在风险较大,但有关其在水体中的降解动态研究较少。GUO等^[49]的研究表明吡唑醚菌酯在稻田水中的 $t_{1/2}$ 为6.9~11.5 d,按 $100.00 \sim 150.00 \text{ g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的剂量施用于稻田,30.0 d和60.0 d后稻田水体中的残留量分别为 $0.040 \times 10^{-3} \sim 0.260 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.003 \times 10^{-3} \sim 0.106 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2 微生物对吡唑醚菌酯的降解作用

微生物降解是农药在环境中降解的主要途径。甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂分子上有许多活性位点,通常容易发生醚键水解和氧化、苯环羟基化、双键氧化、脱羧和异构化等。BIROLI等^[50]用柑橘园土壤进行吡唑醚菌酯的细菌降解试验,发现芽孢杆菌、肺炎杆菌等对降解具有明显的促进作用,并得到如下结果:①提出了母离子不同位置ESI-质子化前体产生的三种不同的裂解途径(图2A);②鉴定了片段离子结构以推测代谢物(图2B):鉴定出可能来源于酯酶水解反应的羧酸衍生物(图2B-a),观察到与乙醇的酯交换或酯酶催化反应生成乙酯(图2B-b),鉴定出一种初级尿素(图2B-c),提出氯苯环羟基化产生代谢产物(图2B-d),吡唑基团中产生羟基(图2B-e),在1-

(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-醇部分的两个环上进行两个羟基化反应并发生甲基化(图2B-f),以及一个羟基取代氯原子的反应(图2B-g),提出前体离子的三个生物转化反应——氨基甲酸甲酯基团的水解、氯原子被羟基取代和吡唑环上的一个双键还原(图2B-h),最后鉴定出生物转化产物邻-(N-甲氧基-甲基氨基甲酸酯)-苯基甲醇(图2B-i);③阐述生物降解途径(图2C),鉴定出代谢物1-(4-氯苯基)-1H-吡唑-3-醇(苯基吡唑);④提出土壤原生微生物群对吡唑醚菌酯的降解更为重要。

降解菌株的挖掘是研究微生物降解的主要途径。HOWELL等^[51]分离了用来降解甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的2株降解菌株(*Cupriavidus* sp. 和 *Rhodanobacter* sp.), 16S rRNA表明这两株降解菌均能降解吡唑醚菌酯,但未发现代谢产物。CHEN等^[52]从夏威夷土壤中获得两个能够降解吡唑醚菌酯的微生物群落(HI2和HI6),以吡唑醚菌酯为唯一碳源进行驯化后,只有变形菌门和拟杆菌门能够在HI2和HI6微生物群落中存活,HI2和HI6菌群中假单胞菌的占比分别为69.3%和59.3%, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡唑醚菌酯在5.0 d

内降解率超过99%,菌群中还存在金丝杆菌(*Chrseobacterium*)、不动杆菌(*Acinetobacter*)、狭食单胞菌(*Stenotrophomonas bacteria*)等,表明这些细菌对吡唑醚菌酯具有耐受能力;该研究还提出了氨基甲酸酯水解的代谢途径,即吡唑醚菌酯的羧基官能团脱羧后叔胺基水解为伯胺基,并鉴定出了由酰胺水解反应产生的一

种独特的代谢物TPs,TPs的特征片段和化学结构如图2D所示,假单胞菌很可能含有表达羧酸酯酶的编码,可能成为氨基甲酸酯降解基因表达和克隆的理想候选菌。LOPES等^[53]从连续种植大豆的土壤中分离获得一株对吡唑醚菌酯具有降解作用的细菌1805,鉴定为克雷伯氏菌(*Klebsiella* sp.),该菌对吡唑醚菌

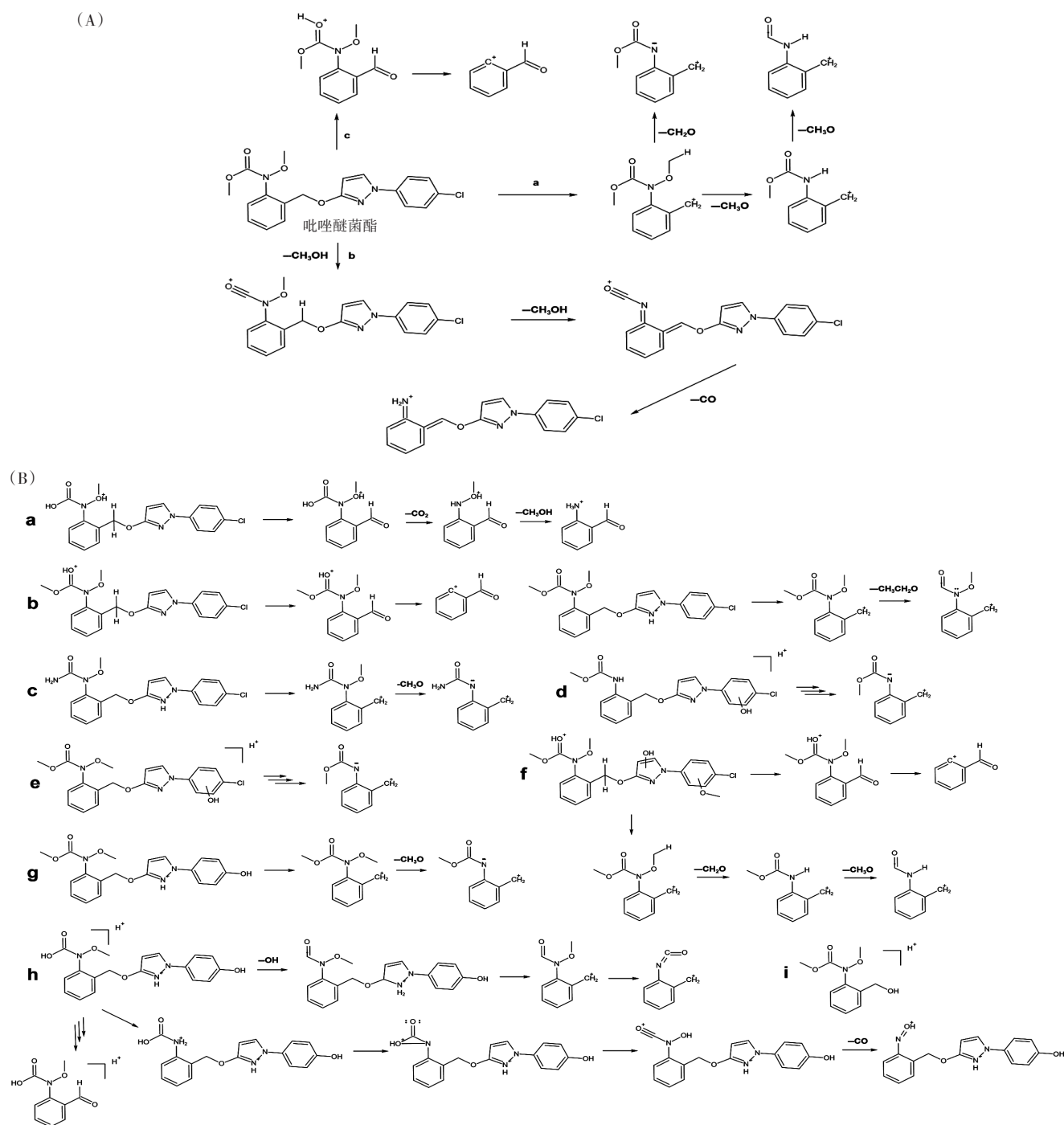
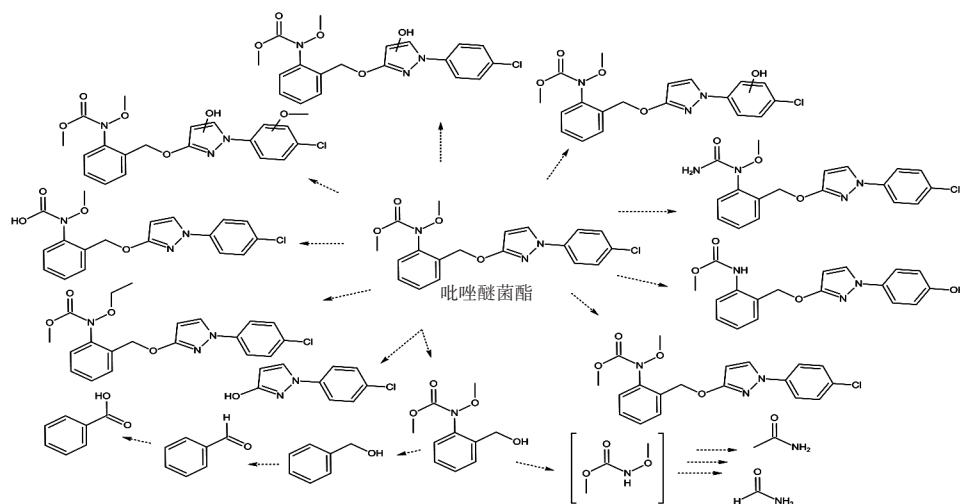


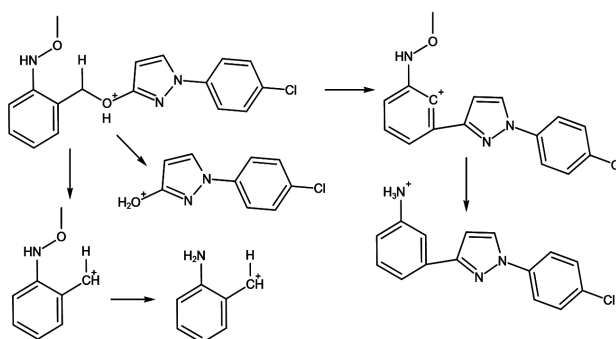
图2 吡唑醚菌酯的微生物降解^[50,52]

Figure 2 Microbial degradation of pyraclostrobin^[50,52]

(C)



(D)



A: 吡唑醚菌酯不同位置ESI-质子化前体产生的三种不同的裂解途径; B: 根据片段离子结构推测的代谢物 a: 羧酸衍生物, b: 乙酯, c: 初级尿素, d: 氯苯环羟基化代谢物, e: 羟基, f: 甲基化反应, g: 羟基取代氯原子, h: 三个生物转化反应, i: 邻-(N-甲氧基-甲基氨基甲酸酯)-苯基甲醇;

C: 生物降解途径; D: TPs的特征片段和化学结构

A: ESI at different sites in pyraclostrobin—three different cleavage pathways from the protonated precursor; B: Metabolites deduced from the fragment ion structure a: carboxylic acid derivative, b: ethyl ester, c: primary urea, d: chlorobenzene ring hydroxylated metabolite, e: hydroxyl, f: methylation reaction, g: hydroxyl substituted chlorine atom, h: three biotransformation reactions, i: o-(N-methoxy-methyl carbamate)-phenyl methanol;

C: biodegradation pathway; D: characteristic fragments and chemical structure of TPs

续图2 吡唑醚菌酯的微生物降解^[50,52]

Continued figure 2 Microbial degradation of pyraclostrobin^[50,52]

酯的降解率为31.7%。陈少华等^[54]报道了一株可降解吡唑醚菌酯的菌株 *Burkholderia anthina* BA01, 并将其制成菌剂使用。当前对吡唑醚菌酯具有降解作用的菌株仍较少, 总体降解能力不足, 缺少成熟的降解菌剂供污染修复使用。

4 吡唑醚菌酯在动植物体内的代谢

4.1 在植物体内的代谢

吡唑醚菌酯在不同植物基质或同种基质不同时空的代谢速率均存在差别, 但其 $t_{1/2}$ 多数在10.0 d以内, 表明总体代谢速率较快。BF 500-3是吡唑醚菌酯的主要代谢物, 其毒性与母体相近, 美国和加拿大将吡唑醚菌酯的残留量定义为其母体与BF 500-3含量之和, 而联合国粮农组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)、农药残留专家联席会议(JMPR)、中国、欧盟

及日本均仅定义为吡唑醚菌酯含量^[55-56]。当前吡唑醚菌酯及其代谢物BF 500-3在植物体内的代谢动态已有诸多报道(表2)。许振岚等^[44]的研究表明25%吡唑醚菌酯WG在铁皮石斛茎和叶中消解120.0 d的消解率分别为80%和94%, $t_{1/2}$ 为38.1 d, 这是目前其在植物基质中最长 $t_{1/2}$ 的报道。SADLO等^[57]在采摘前6.0 d将33%吡唑醚菌酯WG以120.60 g·hm⁻²的施用量施于树莓, 结果表明, 树莓果实采后第1.0天吡唑醚菌酯的平均残留量为0.25 mg·kg⁻¹, 仅达MRLs的12.5%, 从采果后的第7.0天开始, 吡唑醚菌酯的含量就降至0.10 mg·kg⁻¹以下, 但28.0 d后残留量仍在0.01 mg·kg⁻¹以上, 该树莓不能用于婴儿食品生产。目前关于植物基质内微生物影响吡唑醚菌酯降解代谢的研究鲜有报道, WOLEJKO等^[21]将有效微生物和酵母与33%吡唑醚菌酯WG混合在生菜上使用, 发现添加有

表2 吡唑醚菌酯及其代谢物BF 500-3在植物组织中的残留动态
Table 2 Residue dynamics of pyraclostrobin and its metabolite BF 500-3 in plant tissues

植物组织 Plant tissue	有效成分含量 Available ingredient content	喷施药量(有效成分) Spray amount (Available ingredient)	半衰期 Half-life ($t_{1/2}$)/d	施药频次 Spray frequency	施药至检测时间 Period from application to detection/d	最终残留量 Final residue/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		文献来源 Literature source
						吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin	BF 500-3	
小麦植株	20% SE	187.50 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	7.6	2次、7.0 d	14.0	<0.028	—	[58]
黄瓜果实	50% SC	225.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	8.2	3次、7.0 d	10.0	<0.01	—	[59]
	25% EC	1.80、3.75 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	2.2~2.6	2或3次、5.0 d	3.0~7.0	0.015~0.140	—	[60]
芒果果实	42.4% 吡唑醚菌酯·氟唑菌酰胺 微囊悬浮剂(CS)	150.00、225.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	7.2~9.1	3或4次、10.0~15.0 d	14.0	0.004~0.015	—	[38]
龙眼果实	30% CS	281.25 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	—	3或4次、7.0~10.0 d	5.0~10.0	0.11~0.72	0.011~0.071	[61]
草莓果实	38% 唑醚·啉酰菌CS	2.28、3.42 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	4.8~6.0	3或4次、5.0 d	3.0~7.0	<0.13	—	[46]
	25% EC	30.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	1.7	1或2次	7.0	0.043~0.052	—	[30]
铁皮石斛茎和叶	25% WG	1.88 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	38.1	8次、7.0 d	90.0	<8.00	—	[44]
树莓果实	33% WG	120.60 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	9.0	1次	7.0	0.10	—	[57]
大白菜植株	250 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ EC	187.50、281.25 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	3.0~3.3	3或4次、7.0 d	7.0	0.96~2.70	—	[62]
柑橘果肉	40% 甲基硫菌灵·吡唑醚菌酯 CS	533~800 倍液	5.8~14.4	2或3次、10.0 d	14.0~28.0	0.02~0.08	—	[47]
烟叶	25% EC	13.50 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	3.1~9.5	1次	35.0~42.0	ND	—	[63]
玉米植株	250 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ EC	421.80 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	1.6~1.7	3或4次、7.0 d	7.0~10.0	0.47~4.91	0.063~0.730	[64]
	60% 唑醚·代森联 WG	5.40、8.10 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	3.6~4.4	3或4次、7.0 d	21.0	<0.223	—	[48]
辣椒果实	20% EC	45.00、90.00、180.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	5.5~7.8	1次	1.0~28.0	0.133~0.273	0.043~0.118	[34]
	9.5% AS	100.00、150.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	6.3~13.9	2或3次、10.0 d	30.0、60.0	0.044~0.227、0.010~0.039	—	[49]
大葱	12.8% WG	800.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	3.1	1次	14.0	ND	—	[65]
绿豆	12.8% WG	800.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	4.3		7.0	0.03	—	[65]
人参根、茎、叶	250 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ EC	3.33、6.67 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	6.4~8.8	1次	60.0	0.002~0.021	—	[29]
番茄果实	33% WG	67.00 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.7~2.8	1次	21.0	<0.005	—	[20]
花生仁	60% WG	75.00、112.50 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	10.3~11.2	3或4次、7.0 d	28.0	ND	—	[31]
香蕉全果	15% 水乳剂(ME)	250.00、375.00 $\text{g}\cdot\text{hm}^{-2}$	8.3~9.1	1次	35.0、42.0	0.08~0.36	—	[40]
生菜	33% WG	0.350 0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.1	1次	14.0	0.04	—	[21]
杨梅	60% 吡唑醚菌酯·代森联 WG	800.00、1 200.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	6.6~11.8	3或4次、7.0 d	21.0、25.0、28.0	1.14	—	[66]

注:ND:未检出(<定量下限)。
Note:ND:not detected(< limit of quantification).

效微生物会显著抑制吡唑醚菌酯分解,添加酵母会促进吡唑醚菌酯在生菜中的分布。

吡唑醚菌酯在不同基质中的降解代谢速率存在差异,这可能是由于不同基质组织成分中生长稀释因子、含水量、酸碱度等理化性质不同而导致代谢作用不同,且温度、光照、降雨等环境条件也会影响其代谢速率。总体来看,吡唑醚菌酯在植物基质中的代谢较快,施药至安全间隔期后其残留量多在MRLs之下,食用风险较小。目前在检测吡唑醚菌酯的同时检测其代谢物BF 500-3的研究较少。

4.2 在动物体内的代谢

相比植物、土壤及水体,吡唑醚菌酯在动物体内的代谢研究报道较少。LI等^[42]测定了LC₅₀条件下罗非鱼组织中吡唑醚菌酯的动态残留,发现吡唑醚菌酯在罗非鱼各组织中的含量均为先增加后减少,这可能是由于鱼体的解毒功能将毒素从体内排出以维持内部环境;但在用药后的120 min和720 min时含量急剧下降,这可能与鱼类在急性毒性下的应激反应有关;以0.058 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (LC₅₀)吡唑醚菌酯处理鱼体,2 880 min后其在鱼鳃、血液、肝脏和肌肉中的最终残留量

分别为0.204、0.341、0.052、0.031 mg·kg⁻¹,吡唑醚菌酯在罗非鱼各组织中的积累差异和变化可能与各组织对其母体和代谢物的亲和力以及母体和代谢物对各组织的毒性作用不同有关。

5 吡唑醚菌酯的毒理

5.1 吡唑醚菌酯的毒性评估

在农药注册过程中,欧盟要求对鱼类、啮齿动物和哺乳动物进行风险评估^[67]。吡唑醚菌酯原药对大鼠急性经口LD₅₀>5 000 mg·kg⁻¹,急性经皮LD₅₀>2 000 mg·kg⁻¹,急性吸入LC₅₀(4 h)>0.31 mg·m⁻³;对兔眼睛、皮肤无刺激性^[68]。目前未发现吡唑醚菌酯对哺乳动物存在致畸、致癌、致突变作用。吡唑醚菌酯对罗非鱼的LC₅₀为0.058 mg·L⁻¹^[42],对蓝鳃鳗和水蚤的96 h LC₅₀分别为0.011 mg·L⁻¹^[69]和0.014 mg·L⁻¹^[70]。对鹌鹑的急性经口LD₅₀>2 000 mg·kg⁻¹,对虹鳟鱼的96 h LC₅₀为0.006 mg·L⁻¹,对月牙藻72 h ErC₅₀为0.843 mg·L⁻¹、EbC₅₀为0.152 mg·L⁻¹,对蜜蜂经口LD₅₀>73.10 g·只⁻¹、接触LD₅₀>100.00 g·只⁻¹,蚯蚓LC₅₀为566 mg·kg⁻¹(土壤),对梨盲走螨和缢管芽蜜蜂风险较低^[71]。

MANN等^[72]报道在农药广泛使用的地区出现了许多畸形两栖动物,两栖动物对水生和陆地环境因素都较敏感,因此比其他生物更容易受到环境风险的影响,适用于环境化学污染的评估,热带爪蟾是一种新兴的用于发育毒理学的模式动物^[73]。LI等^[74]开展了吡唑醚菌酯对热带爪蟾胚胎的影响研究,发现当吡唑醚菌酯的浓度超过0.005 mg·L⁻¹时热带爪蟾的生存率快速下降,LC₅₀为0.007 mg·L⁻¹,中致畸浓度(TC₅₀)为0.000 6 mg·L⁻¹,吡唑醚菌酯对热带爪蟾胚胎的毒性浓度已接近环境浓度。

5.2 吡唑醚菌酯的毒性机制

5.2.1 吡唑醚菌酯的组织器官毒性

斑马鱼是经济合作与发展组织(OECD)推荐的生态毒理学试验模式生物。HUANG等^[75]对吡唑醚菌酯作用于斑马鱼成鱼的暴露途径和靶器官进行研究,发现水生暴露、头部浸泡、躯干浸泡和口服暴露对吡唑醚菌酯在鱼体内的毒性积累效应不同,暴露后鳃中发生了严重的组织学异常(鳃片弯曲、融合、空泡化、肿胀等)、线粒体功能障碍和呼吸功能障碍,而在心脏和大脑中未观察到明显变化,据此提出吡唑醚菌酯在鱼体积累的主要途径是通过鳃而不是肠道或皮肤,这可能是由于鳃占鱼体的总表面积比例较大且是鱼体的呼吸过滤器官。DOMINGUES等^[76]发现吡唑醚菌酯

会促使巴西无刺蜜蜂中肠损伤和细胞凋亡,如引起中肠细胞的细胞质空泡化、诱导产生非典型核或固缩核等,且由于中肠受影响,所有暴露后的无刺蜜蜂存活率均下降。

5.2.2 吡唑醚菌酯的内分泌毒性

ZHANG等^[77]的研究表明吡唑醚菌酯对斑马鱼96 h LC₅₀值为0.056 mg·L⁻¹,肝脏中ROS水平在暴露后显著升高,但随着暴露浓度的增加而降低,可能因为抗氧化酶在一定程度上清除了过量的活性氧;暴露后斑马鱼体内的超氧化物歧化酶(SOD)活性明显下降,可能是过量的ROS抑制了SOD活性;过氧化氢酶(CAT)活性随时间延长而增强,但低于对照组,表明CAT在一定程度上具有清除ROS的作用;谷胱甘肽S-转移酶(GST)活性随吡唑醚菌酯剂量的增加先降低后升高,通过消除过量的ROS发挥解毒功能;处理组的MDA水平均高于对照组,但随着暴露剂量的增加而降低,这表明抗氧化酶降低了脂质过氧化程度;吡唑醚菌酯污染可直接诱导DNA链断裂,而ROS依赖过程可间接诱导DNA链断裂,对DNA损伤的作用具有剂量依赖性,该研究提出DNA链断裂可能是由于抗氧化剂和解毒酶无法消除过量ROS。YANG等^[78]发现吡唑醚菌酯对斑马鱼胚胎及幼鱼的线粒体和非线粒体呼吸均有抑制作用,亚致死剂量的吡唑醚菌酯会使斑马鱼幼鱼在黑暗周期内活动过度;此外,吡唑醚菌酯会影响斑马鱼膀胱膨胀,并导致膜联蛋白A5(anxa5) mRNA水平下调,Pre-B细胞白血病同源框1a(pbx1a)转录水平上调;吡唑醚菌酯更容易与甲状腺激素受体β(TRβ)的拮抗构象相互作用,可能引起斑马鱼内分泌紊乱。

5.2.3 吡唑醚菌酯的发育和免疫毒性

LI等^[79-80]研究了吡唑醚菌酯对斑马鱼胚胎的发育毒性、氧化应激和免疫毒性,得出96 h急性LC₅₀为61.00 mg·L⁻¹,吡唑醚菌酯的暴露使胚胎心跳受抑制,胚胎的孵化率和幼虫孵化体的长度均显著降低;吡唑醚菌酯对胚胎发育的致畸作用表现为引起形态学异常,如生长迟缓、心包水肿、卵黄囊水肿、卵黄囊畸形和色素沉着缺陷等,浓度达36.00 mg·L⁻¹以上时,使幼鱼产生脑损伤畸形、心脑组织和线粒体结构损伤等,降低心脏功能、抑制谷氨酸受体活动及与斑马鱼幼鱼运动行为相关的蛋白浓度;吡唑醚菌酯抑制了鱼体谷胱甘肽(GSH)含量以及抗氧化相关基因(*Mn-sod*、*Cu/Zn-sod*、*Cat*、*Nrf2*、*Ucp2*和*Bcl2*)的mRNA表达水平;吡唑醚菌酯的暴露对胚胎基因表达具有多重影响,

10.00 mg·L⁻¹可诱导氧化应激相关的 *Cu/Zn-sod* 转录,而 20.00、40.00 mg·L⁻¹ 则表现为抑制作用,40.00 mg·L⁻¹ 时显著降低 *Cat* mRNA 水平, *Nrf2* mRNA 水平下降,10.00、40.00 mg·L⁻¹ 时使 *Ucp2* mRNA 水平上升,20.00、40.00 mg·L⁻¹ 时明显抑制 *Bcl2* 的转录;20.00、40.00 mg·L⁻¹ 时抑制 *IL-1b* 的转录,高浓度时导致 *IFN* 和 *CC-chem* 表达显著上调,40.00 mg·L⁻¹ 时诱导 *CIC* mRNA 水平提高,说明吡唑醚菌酯对斑马鱼胚胎发育过程具有免疫毒性。

FENG 等^[81]研究得出吡唑醚菌酯对新生水蚤及其胚胎的 48 h *EC*₅₀ 分别为 0.021、0.004 mg·L⁻¹,吡唑醚菌酯会引起水蚤早期发育停滞、头部和身体异常发育等;水蚤体内 GST 活性随着吡唑醚菌酯浓度的增加而升高,最低效应浓度为 0.005 mg·L⁻¹;水蚤的育雏数量随着吡唑醚菌酯浓度增加而显著减少,21.0 d 慢性毒性试验表明,其对繁殖的最低效应浓度为 0.000 2 mg·L⁻¹,接近其在环境中存在的浓度;蜕皮速率随着吡唑醚菌酯浓度增加而降低,在 0.002 4 mg·L⁻¹ 时显著降低,为对照组的 80.2%,浓度超过 0.000 3 mg·L⁻¹ 时水蚤平均体长显著降低。TADEI 等^[82]认为,吡唑醚菌酯的活性成分和商品化助剂不会影响成年蜜蜂幼虫的胚后发育和存活,但会使其 DNA 片段增加,使 HSP70 免疫标记模式发生改变。吡唑醚菌酯还会导致幼蜗牛的摄食速率降低,回避行为增加,延长蜗牛的孵化时间,降低孵化成功率,且导致蜗牛体内的脂质含量和碳水化合物降低、蛋白质含量升高^[83]。

6 结语与展望

(1)相较于部分半衰期长、毒性强的杀虫剂和除草剂,吡唑醚菌酯对环境和人体的危害不大,但其普遍大量使用,在环境中代谢、迁移、积累,对大气、土壤、水体等生态系统中的非靶标生物构成潜在危害,被评价为对水生生态系统产生不良影响风险最高的 10 种杀菌剂之一。有效降低吡唑醚菌酯的危害应具体到农业生产各环节,首先要健全监管机制并加强监管力度,从源头上控制吡唑醚菌酯向环境中的投入量,普及田间用药规范,指导科学合理用药;其次,吡唑醚菌酯施于农业生态系统后,在不同基质内的降解代谢速率不同,应研究其消解动态及毒性作用,以确定安全施用间隔期,为农产品的安全性评价提供依据;最后在农副产品流向市场的关口做好把关工作,制定完善吡唑醚菌酯在农副产品中的残留限量标准,严格进行残留检测,健全产品追溯体系,促进良性循环。

(2)农药污染修复是环境治理的重要部分。当前对吡唑醚菌酯污染土壤和水生态系统修复治理的研究较少,针对性强的高效降解微生物、降解剂和富集植物等开发工作尚不足,降解菌株和降解酶开发、富集植物筛选等对污染修复尤为重要,然而自然界的生物修复更依赖于复杂微生物种群的协同代谢活动,单纯菌株的生物降解难以代表环境微生物在天然污染土壤中的实际行为,在评估菌株降解能力时应综合分析,鉴定和表征具有降解农药能力的基因或酶,以及重组 DNA 表达研究等是吡唑醚菌酯降解研究的重要方向。一些新兴技术的出现还可能为促进吡唑醚菌酯的降解提供新方法,如通过产生足够的羟基自由基来降解吡唑醚菌酯的高级氧化过程(AOP),其过程包括双氧化水、紫外线、臭氧、二氧化钛和芬顿反应等组合。

(3)吡唑醚菌酯对哺乳动物和鸟类是相对安全的,其在经口、接触和注射方面,被归类为微毒、微刺激的 III 类,无论急性毒性、慢性毒性还是长期影响,均无致畸、致癌、致突变作用,也无对繁殖产生不良影响的报道。然而,吡唑醚菌酯对水生生态系统中的鱼类、无脊椎动物以及两栖动物都有剧毒,因此研究其在环境中的归趋以及带来的生态毒性是很有必要的。吡唑醚菌酯在环境和生物体中会降解为一系列代谢产物,如 BF 500-3 的毒性就与其母体相似,多项研究均有检出且含量不低,代谢物的残留检测、毒理研究及毒性评价是研究吡唑醚菌酯环境行为和毒性评估不可忽略的部分。当前吡唑醚菌酯在动植物体内的代谢研究多以毒性机理、消解动态等为主,为深入探索其在动植物体内的毒性机制,更全面地评估综合效应,应加强其在动植物体内相关代谢途径研究和产物鉴定。

(4)当前吡唑醚菌酯的残留检测仍以色谱分析为主,色谱分析测定技术已趋于成熟,具备快速、灵敏等优点,可满足不同基质的检测要求。吡唑醚菌酯是直接施用于植物的杀菌剂,植物性农产品及其加工的食品是人类摄入农药残留的主要来源,相关检测分析方法以植物性样品居多,而关于其在动物源食品中残留检测的研究较少,但杀菌剂会通过食物链在动物体中蓄积,因而动物源食品中常用杀菌剂的残留检测同样必要。动物组织中的蛋白质、脂肪、纤维素等含量与植物组织差异较大,提取过程与检测方法存在区别,动物源样品的检测方法有待进一步研究。

参考文献:

[1] 马超,赵宜君,张力卜,等. 吡唑醚菌酯悬浮剂的研制及配方中表面

- 活性剂的复配性能分析[J]. 农药, 2021, 60(1): 18-22, 37. MA C, ZHAO Y J, ZHANG L B, et al. The preparation of pyraclostrobin SC and the combination of surfactant in the formulation[J]. *Pesticide*, 2021, 60(1): 18-22, 37.
- [2] 喻歆茹, 路彩红, 徐玲英, 等. GC-MS/MS法测定草莓中吡唑醚菌酯残留量及安全评价[J]. 植物保护, 2021, 47(4): 141-147. YU X R, LU C H, XU L Y, et al. Residue analysis and safety evaluation of pyraclostrobin in strawberry by GC-MS/MS[J]. *Plant Protection*, 2021, 47(4): 141-147.
- [3] 安亚杰. 吡唑醚菌酯 风正盛 如何走远[J]. 营销界(农资与市场), 2016(6): 32-33. AN Y J. How does popular pyraclostrobin go far[J]. *Marketing(Agricultural Materials and Market)*, 2016(6): 32-33.
- [4] LI B X, WANG W C, ZHANG X P, et al. Using coordination assembly as the microencapsulation strategy to promote the efficacy and environmental safety of pyraclostrobin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(29): 1701841.
- [5] GAO Y Y, LI X X, HE L F, et al. Role of adjuvants in the management of anthracnose—change in the crystal morphology and wetting properties of fungicides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(33): 9232-9240.
- [6] SMALLING K L, KUIVILA K M, ORLANDO J L, et al. Environmental fate of fungicides and other current-use pesticides in a central California estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 73(1): 144-153.
- [7] OLIVEIRA F A, REIS L P G, SOTO-BLANCO B, et al. Pesticides residues in the *Prochilodus costatus* (Valenciennes, 1850) fish caught in the São Francisco River, Brazil[J]. *Journal of Environmental Science & Health B*, 2015, 50(6): 398-405.
- [8] WIGHTWICK A M, BUI A D, ZHANG P, et al. Environmental fate of fungicides in surface waters of a horticultural-production catchment in southeastern Australia[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 62(3): 380-390.
- [9] HNÁTOVÁ M, GBELSKÁ Y, OBERNAUEROVÁ M, et al. Cross-resistance to strobilurin fungicides in mitochondrial and nuclear mutants of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Folia Microbiologica*, 2003, 48(4): 496-500.
- [10] LI P P, SUN P Y, LI D, et al. Evaluation of pyraclostrobin as an ingredient for soybean seed treatment by analyzing its accumulation-dissipation kinetics, plant-growth activation, and protection against *Phytophthora sojae*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(43): 11928-11938.
- [11] XIONG H, LIU X F, FAN Y H, et al. Effect of membrane integrity on survival competition of *Botrytis cinerea* upon QoI fungicide pyraclostrobin[J]. *Journal of Phytopathology*, 2020, 168(10): 601-608.
- [12] ESTEVE-TURRILLAS F A, MERCADER J V, CONSUELO A, et al. Development of immunoaffinity columns for pyraclostrobin extraction from fruit juices and analysis by liquid chromatography with UV detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(30): 4902-4909.
- [13] 中国农药信息网. 农药登记信息[EB/OL]. (2020-05-03)[2021-01-16]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>. China Pesticide Information Network. Pesticide registration information[EB/OL]. (2020-05-03)[2021-01-16]. <http://www.chinapesticide.org.cn/>.
- [14] LI X X, LIU Y, HE L F, et al. Fungicide formulations influence their control efficacy by mediating physicochemical properties of spray dilutions and their interaction with target leaves[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(5): 1198-1206.
- [15] GAO Y, LI X, HE L, et al. Effect of application rate and timing on residual efficacy of pyraclostrobin in the control of pepper anthracnose[J]. *Plant Disease*, 2019, 104(3): 958-966.
- [16] JIANG H, MENG X, MA J, et al. Control effect of fungicide pyraclostrobin alternately applied with Bordeaux mixture against apple *Gloemerella* leaf spot and its residue after preharvest application in China[J]. *Crop Protection*, 2021, 142(5): 105489.
- [17] 师勇强, 王文魁, 冯自力, 等. 40% 噻虫嗪·吡唑醚菌酯·萎锈灵悬浮种衣剂对棉花立枯病的防治效果[J]. 中国棉花, 2020, 47(12): 13-14, 23. SHI Y Q, WANG W K, FENG Z L, et al. Control efficacy of 40% thiamethoxam·fludioxonil·metalaxyl flowable concentrate for seed coating on cotton seedling damping-off[J]. *China Cotton*, 2020, 47(12): 13-14, 23.
- [18] HETHERTON C L, SYKES M D, FUSSELL R J, et al. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruit and vegetables using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(20): 2443-2450.
- [19] BANERJEE K, OULKAR D P, DASGUPTA S, et al. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1173(1/2): 98-109.
- [20] JANKOWSKA M, KACZYNSKI P, HRYNKO I, et al. Dissipation of six fungicides in greenhouse-grown tomatoes with processing and health risk[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12): 11885-11900.
- [21] WOLEJKO E, LOZOWICKA B, KACZYNSKI P, et al. The influence of effective microorganisms(EM) and yeast on the degradation of strobilurins and carboxamides in leafy vegetables monitored by LC-MS/MS and health risk assessment[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188: 64.
- [22] 张志恒, 李红叶, 吴珉, 等. 百菌清、腈菌唑和吡唑醚菌酯在草莓中的残留及其风险评估[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 449-455. ZHANG Z H, LI H Y, WU M, et al. Residue and risk assessment of chlorothalonil, myclobutanil and pyraclostrobin in greenhouse strawberry[J]. *Acta Pesticide Science*, 2009, 11(4): 449-455.
- [23] 吴洁珊, 冯家望, 任永霞, 等. 气相色谱测定柑橘中多种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留量[J]. 农药, 2011, 50(10): 754-755, 766. WU J S, FENG J W, REN Y X, et al. Determination of residues of various methoxyacrylate fungicides in citrus by gas chromatography[J]. *Pesticides*, 2011, 50(10): 754-755, 766.
- [24] 王岩, 姚威风, 梁爽, 等. 甘蓝和土壤中吡唑醚菌酯·烯酰吗啉残留分析[J]. 农药, 2011, 50(1): 46-47, 57. WANG Y, YAO W F, LIANG S, et al. Residues determination of pyraclostrobin dimethomorph in cabbage and soil[J]. *Pesticides*, 2011, 50(1): 46-47, 57.

- [25] 杨珂, 李雪生, 刘晓亮, 等. 吡唑醚菌酯·苯醚甲环唑在黄瓜及土壤中的残留分析[J]. 农药, 2016, 55(11): 832-834. YANG K, LI X S, LIU X L, et al. Determination of pyraclostrobin·difenoconazole residues in cucumber and soil[J]. *Pesticides*, 2016, 55(11): 832-834.
- [26] ZHANG K, WONG J W, HAYWARD D G, et al. Multiresidue pesticide analysis of wines by dispersive solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(10): 4019-4029.
- [27] 王思威, 刘艳萍, 孙海滨. 超高效液相色谱-串联质谱法测定荔枝花粉花蜜中吡唑醚菌酯及其代谢物[J]. 分析化学, 2018, 46(5): 84-89. WANG S W, LIU Y P, SUN H B. Determination of pyraclostrobin and its metabolite residues in pollens and honeys of litchi by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(5): 84-89.
- [28] YOU X, PENG W, LIU F, et al. Simultaneous determination of five strobilurin fungicides and the metabolite BF-500-3 in cereals, fruits and vegetables[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 95(11): 989-1000.
- [29] 王燕, 王春伟, 高洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法研究吡唑醚菌酯在人参根、茎、叶和土壤中的残留动态及最终残留量[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(3): 69-73. WANG Y, WANG C W, GAO J, et al. Determination of residual dynamics and final residues of pyraclostrobin in the ginseng root, stem, leaf and soil by HPLC-MS/MS[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2014, 35(3): 69-73.
- [30] SUN C X, CANG T, WANG Z W, et al. Degradation of three fungicides following application on strawberry and a risk assessment of their toxicity under greenhouse conditions[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015, 187(5): 303.
- [31] ZHANG F, WANG L, ZHOU L, et al. Residue dynamics of pyraclostrobin in peanut and field soil by QuEChERS and LC-MS/MS[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, 78: 116-122.
- [32] 乐渊, 刘春华, 尹桂豪, 等. 多壁碳纳米管滤过型净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(6): 874-878. LE Y, LIU C H, YIN G H, et al. Determination of fluxapyroxad and pyraclostrobin residues in banana by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with multipug filtration clean up with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(6): 874-878.
- [33] 侯根连, 曾利红, 俞泉. UPLC-MS/MS测定西瓜中噁霉灵和吡唑醚菌酯的残留量[J]. 精细化工中间体, 2020, 50(5): 73-76. HOU G L, ZENG L H, YU Q. Determination of hymexazol and pyraclostrobin in watermelon by UPLC-MS/MS[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2020, 50(5): 73-76.
- [34] GAO Y, YANG S, LI X, et al. Residue determination of pyraclostrobin, picoxystrobin and its metabolite in pepper fruit via UPLC-MS/MS under open field conditions[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109445.
- [35] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ R M, CANCHO-GRANDE B, SIMAL-GÁNDARA J. Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by liquid-liquid extraction/clean-up and programmable temperature vaporization injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(32): 6033-6042.
- [36] FILHO A M, DOS SANTOS F N, PEREIRA P A D P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96(1): 139-145.
- [37] 张志勇, 王冬兰, 刘贤进. 西瓜与土壤中吡唑醚菌酯残留的分析方法[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(34): 19386-19387. ZHANG Z Y, WANG D L, LIU X J. Determination of pyraclostrobin residues in watermelon and soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(34): 19386-19387.
- [38] 刘艳萍, 王思威, 孙海滨. 田间条件下氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯在芒果上的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 509-515. LIU Y P, WANG S W, SUN H B. Residue and decline dynamics of fluxaproxad and pyraclostrobin in mango under supervised field conditions[J]. *Acta Pesticide Science*, 2016, 18(4): 509-515.
- [39] 胡月, 刘萌萌, 侯志广, 等. 平菇和榆黄蘑中吡唑醚菌酯残留动态研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(1): 30-33. HU Y, LIU M M, HOU Z G, et al. Degradation kinetics of the pyraclostrobin residue in *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus citrinipileatus*[J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(1): 30-33.
- [40] FU J T, LI Z H, HUANG R L, et al. Dissipation, residue, and distribution of pyraclostrobin in banana and soil under field conditions in south China[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96: 1367-1377.
- [41] RAO T N, RAMESH A, PARVATHAMMA T, et al. Development and validation of a HPLC-UV method for simultaneous determination of strobilurin fungicide residues in tomato fruits followed by matrix solid-phase dispersion (MSPD)[J]. *Indian Journal of Scientific Research*, 2012, 3(1): 113-118.
- [42] LI H, YANG S, LI T, et al. Determination of pyraclostrobin dynamic residual distribution in tilapia tissues by UPLC-MS/MS under acute toxicity conditions[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206: 111182.
- [43] MU Z, FENG X, ZHANG Y, et al. Trace analysis of three fungicides in animal origin foods with a modified QuEChERS method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(5): 1515-1522.
- [44] 许振岚, 陈丽萍, 徐明飞, 等. 氯虫苯甲酰胺和吡唑醚菌酯在铁皮石斛中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(2): 223-231. XU Z L, CHEN L P, XU M F, et al. Residues and dissipation dynamics of chlorantraniliprole and pyraclostrobin in *Dendrobium officinale* [J]. *Acta Pesticide Science*, 2018, 20(2): 223-231.
- [45] 国家市场监督管理总局, 农业农村部, 国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. State Administration for Market Management, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Health

- Commission of the PRC. National food safety standard: Maximum residue limits of pesticides in food: GB 2763—2019[S]. Beijing: China Standards Press, 2019.
- [46] 杨霄鸿, 赵楠楠, 赵文文, 等. 38% 唑醚·啶酰菌悬浮剂在草莓和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(1): 67–74. YANG X H, ZHAO N N, ZHAO W W, et al. Residue and dissipation dynamics of 38% pyraclostrobin · boscalid SC in strawberry and soil [J]. *Acta Pesticide Science*, 2018, 20(1): 67–74.
- [47] 李福琴. 40% 甲基硫菌灵·吡唑醚菌酯悬浮剂在柑橘上的残留分析及消解动态研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017: 20–45. LI F Q. Residual analysis and digestion dynamics of 40% thiophanate-methyl · pyraclostrobin suspension concentrate on citrus[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017: 20–45.
- [48] 李亮亮, 王明林, 于建奎, 等. 60% 唑醚·代森联水分散粒剂中吡唑醚菌酯在辣椒和土壤中的残留测定[J]. 山东农业科学, 2012, 44(12): 81–84. LI L L, WANG M L, YU J L, et al. Residue determination of pyraclostrobin from 60% pyraclostrobin & metiram in pepper and soil[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2012, 44(12): 81–84.
- [49] GUO X, WU W, SONG N, et al. Residue dynamics and risk assessment of pyraclostrobin in rice, plants, hulls, field soil and paddy water [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2017, 23(1): 67–81.
- [50] BIROLI W G, SILVA B F D, FILHO E R. Biodegradation of the fungicide pyraclostrobin by bacteria from orange cultivation plots[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 140968.
- [51] HOWELL C C, SEMPLE K T, BENDING G D. Isolation and characterisation of azoxystrobin degrading bacteria from soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 95(1): 370–378.
- [52] CHEN X, HE S, LIANG Z, et al. Biodegradation of pyraclostrobin by two microbial communities from Hawaiian soils and metabolic mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 225–230.
- [53] LOPES F M, BATISTA K A, BATISTA G L A, et al. Biodegradation of epoxyconazole and piraclostrobin fungicides by *Klebsiella* sp. from soil [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2010, 26(7): 1155–1161.
- [54] 陈少华, 冯彦媚, 杨晶晶, 等. 一种杀菌剂吡唑醚菌酯的降解菌株及其生产的菌剂和应用[P]. 广东: CN106591201B, 2019–07–19. CHEN S H, FENG Y M, YANG J J, et al. Degradation strain of a fungicide pyraclostrobin and its produced fungus and application[P]. Guangdong: CN106591201B, 2019–07–19.
- [55] GOVREGS U S. Code of federal regulations[DB/OL]. (2013–12–31) [2021–01–18]. https://www.govregs.com/regulations/title40_chapter1_part180_subpartC_section180.582.
- [56] Government of Canada. Proposed maximum residue limit PMRL 2019–15, pyraclostrobin[DB/OL]. (2020–11–04) [2021–01–18]. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/pesticides-pest-management/public consultations/proposed-maximum-residue-limit/2019/pyraclostrobin/document.html>.
- [57] SADLO S, SZPYRKA E, STAWARCZYK M, et al. Behavior of pyrimethanil, pyraclostrobin, boscalid, cypermethrin and chlorpyrifos residues on raspberry fruit and leaves of Laszka variety[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 2014, 49(1/2/3): 159–168.
- [58] ZHAO Z X, SUN R X, SU Y, et al. Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207: 111236.
- [59] ZHAO H, ZHAO Y, HU J. Dissipation, residues and risk assessment of pyraclostrobin and picoxystrobin in cucumber under field conditions[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(14): 5145–5151.
- [60] 洪文英, 吴燕君, 章虎, 等. 噁菌酯和吡唑醚菌酯在黄瓜中的残留降解行为及安全使用技术[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(3): 469–475. HONG W Y, WU Y J, ZHANG H, et al. Degradation behavior and safely applying technology of azoxystrobin and pyraclostrobin in cucumber[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2012, 24(3): 469–475.
- [61] 刘艳萍, 王思威, 王潇楠, 等. 龙眼中吡唑醚菌酯及其代谢物 BF-500–3 残留分析[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 864–868. LIU Y P, WANG S W, WANG X N, et al. Residue of pyraclostrobin and its metabolite BF-500–3 in *Dimocarpus longan* Lour.[J]. *Acta Pesticide Science*, 2020, 22(5): 864–868.
- [62] 张少军, 郑振山, 陈勇达, 等. 杀菌剂吡唑醚菌酯在大白菜上的残留动态[J]. 中国蔬菜, 2011(18): 77–80. ZHANG S J, ZHENG Z S, CHEN Y D, et al. Residue dynamics of fungicide pyraclostrobin on Chinese cabbages[J]. *Chinese Vegetables*, 2011(18): 77–80.
- [63] 闫晓阳, 徐金丽, 徐光军, 等. 高效液相色谱法检测吡唑醚菌酯在烟叶和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2013, 15(5): 528–533. YAN X Y, XU J L, XU G J, et al. Residue and dissipation of pyraclostrobin by high performance liquid chromatography in tobacco and soil[J]. *Acta Pesticide Science*, 2013, 15(5): 528–533.
- [64] YOU X, LIU C, LIU F, et al. Dissipation of pyraclostrobin and its metabolite BF 500–3 in maize under field conditions[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, 80: 252–257.
- [65] AHMADHANAFI, GARAU V, PIERLUIGIABONI, et al. Minor crops for export: A case study of boscalid, pyraclostrobin, lufenuron and lambda-cyhalothrin residue levels on green beans and spring onions in Egypt[J]. *Journal of Environmental Science & Health. Part B*, 2010, 45(6): 493–500.
- [66] 俞建忠, 陈列忠, 侯佳音, 等. 吡唑醚菌酯在杨梅和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2020, 22(5): 857–863. YU J Z, CHEN L Z, HOU J Y, et al. Residue and dissipation dynamics of pyraclostrobin in waxberry (*Myrica rubra*) and soil[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(5): 857–863.
- [67] OLSVIK P A, KROGLUND F, FINSTAD B, et al. Effects of the fungicide azoxystrobin on Atlantic salmon (*Salmo solar* L.) smolt[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2010, 73(8): 1852–1861.
- [68] 毛丹, 胡锐, 张俊涛, 等. 农作物科学用药手册(2017新版)[M]. 郑州: 中原农民出版社, 2018: 203. MAO D, HU R, ZHANG J T, et al. Crop science and medicine manual (2017 new edition)[M]. Zhengzhou: Zhongyuan Farmers Publishing House. 2018: 203.
- [69] USEPA. ECOTOX user guide: Ecotoxicology database system (Version 4.0)[R]. Washington DC: USEPA, 2007.
- [70] OCHOA-ACUA H G, BIALKOWSKI W, YALE G, et al. Toxicity of

- soybean rust fungicides to freshwater algae and *Daphnia magna*[J]. *Ecotoxicology*, 2009, 18(4):440-446.
- [71] 杨丽娟, 柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂——吡唑醚菌酯[J]. 现代农药, 2012, 11(4):46-50, 56. YANG L J, BAI Y L. Strobilurin fungicide: Pyraclostrobin[J]. *Modern Pesticide*, 2012, 11(4):46-50, 56.
- [72] MANN R M, HYNE R V, CHOUNG C B, et al. Amphibians and agricultural chemicals: Review of the risks in a complex environment[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11):2903-2927.
- [73] HU L L, ZHU J M, ROTCHELL J M, et al. Use of the enhanced frog embryo teratogenesis assay-*Xenopus* (FETAX) to determine chemical-induced phenotypic effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 508:258-265.
- [74] LI D, LIU M Y, YANG Y S, et al. Strong lethality and teratogenicity of strobilurins on *Xenopus tropicalis* embryos: Basing on ten agricultural fungicides[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208(Part B):868-874.
- [75] HUANG X P, YANG S, LI B X, et al. Comparative toxicity of multiple exposure routes of pyraclostrobin in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777:145957.
- [76] DOMINGUES C E D C, INOUE L V B, SILVA-ZACARIN E C M, et al. Fungicide pyraclostrobin affects midgut morphophysiology and reduces survival of Brazilian native stingless bee *Melipona scutellaris*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206:111395.
- [77] ZHANG C, WANG J, ZHANG S, et al. Acute and subchronic toxicity of pyraclostrobin in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Chemosphere*, 2017, 188:510-516.
- [78] YANG L, HUANG T, LI R, et al. Evaluation and comparison of the mitochondrial and developmental toxicity of three strobilurins in zebrafish embryo/larvae[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270:116277.
- [79] LI H, CAO F, ZHAO F, et al. Developmental toxicity, oxidative stress and immunotoxicity induced by three strobilurins (pyraclostrobin, trifloxystrobin and picoxystrobin) in zebrafish embryos[J]. *Chemosphere*, 2018, 207:781-790.
- [80] LI H, ZHAO F, CAO F, et al. Mitochondrial dysfunction-based cardiotoxicity and neurotoxicity induced by pyraclostrobin in zebrafish larvae[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251(8):203-211.
- [81] FENG C, CHAI T, LIU X, et al. Toxicity of three strobilurins (kresoxim-methyl, pyraclostrobin, and trifloxystrobin) on *Daphnia magna*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(1):182-189.
- [82] TADEI R, MENEZES O V B, SILVA Z E C. M. Silent effect of the fungicide pyraclostrobin on the larval exposure of the non-target organism Africanized *Apis mellifera* and its interaction with the pathogen *Nosema ceranae* in adulthood[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267:115622.
- [83] FIDDER B N, REÁTEGUI-ZIRENA E G, OLSON A D, et al. Energetic endpoints provide early indicators of life history effects in a freshwater gastropod exposed to the fungicide, pyraclostrobin[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211:183-190.