

啶氧菌酯环境归趋与生态风险研究进展

余海涛^{1,2}, 常一明², 付慧敏², 杨瑾², 赵峰¹, 牛树君¹, 胡冠芳¹, 郭致杰¹

(1. 甘肃省农业科学院植物保护研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要: 啶氧菌酯是一种对生态系统存在安全风险的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 从环境归趋, 生态毒理的角度出发, 综述了啶氧菌酯在土壤、水中、农作物中的归趋, 阐述了啶氧菌酯对蚯蚓、蜜蜂和水生非靶标生物急/慢性毒性, 和对组织、酶活、蛋白、基因等方面的影响进行了归纳, 并讨论了啶氧菌酯未来的生态毒理学研究方向。以期为进一步研究啶氧菌酯对非靶标生物毒性效应和作用机理, 并制定相关策略以减少其生态风险提供依据。

关键词: 啶氧菌酯; 蜜蜂; 水生生物

中图分类号: S481

文献标志码: A

文章编号: 1001-1463(2022)04-0011-05

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2022.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2022.04.002)

Research Progress on the Environmental Fate and Ecological Risk of Picoxystrobin

YU Haitao^{1,2}, CHANG Yiming², FU Huiming², YANG Jin², ZHAO Feng¹, NIU Shujun¹, HU Guanfang¹, GUO Zhijie¹

(1. Institute of Plant Protection, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: Picoxystrobin is a kind of methoxyacrylate fungicide with safety risks for the ecosystem. This study reviewed the fate of picoxystrobin in soil, water, and crops from the perspective of environmental fate, ecotoxicology, described the acute/chronic toxicity of picoxystrobin for earthworms, bees, and aquatic organisms, and generalized the effects on tissues, enzyme activity, proteins, and genes, and discussed the future ecotoxicological research directions of picoxystrobin. The ecotoxicological directions of apicoxystrobin are discussed to provide a basis for further studies on the toxic effects and mechanisms of action of picoxystrobin on non-target organisms and to develop strategies to reduce its ecological risks.

Key words: Picoxystrobin; Bee; Aquatic organisms

啶氧菌酯是2001年由先正达公司开发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 2006年后杜邦收购该产品后, 开始大力推广^[1-2], 2008年进入中国。啶氧菌酯属于线粒体呼吸抑制剂, 在细胞色素b和c1之间的电子转移中抑制线粒体的呼吸, 但它具有比嘧菌酯更好的治疗效应, 是一种既有蒸汽活性又能在木质部中内吸转移活性的广谱、高效杀菌剂^[3]。我们从环境归趋, 生态毒理角度出发, 综述了啶氧菌酯该方面的研究进展, 旨在凝练该杀菌剂的风险, 为后续毒理学研究奠定基础。

1 啶氧菌酯的理化性质

啶氧菌酯为白色粉末固体, 熔点75℃, 密度1.275 g/cm³ (20℃), 分配系数为Kow LogP=3.6 (20℃), 较难溶于水, 水中溶解度为0.128 g/L, 微溶于正辛醇、己烷, 易溶于甲苯、丙酮、乙酸乙酯等^[1]。

2 啶氧菌酯的环境归趋

2.1 啶氧菌酯在土壤和水中的归趋

啶氧菌酯在土壤中有一定风险, 在水中风险较低。郭敏等^[4]研究发现, 在常温好氧条件下, 啶氧菌酯在江西的红壤和东北黑土中是较难降解性, 在太湖水稻土中是最难降解性; 在常温积水厌氧条

收稿日期: 2021-12-06; 修订日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(31750525); 国家特色油料产业技术体系(CARS-14-1-22); 兰州市科技计划(2021-1-174); 甘肃省现代农业科技支撑体系区域创新中心重点科技项目(2021GAAS54)。

作者简介: 余海涛(1981—), 男, 甘肃庆阳人, 助理研究员, 硕士, 研究方向为农药环境毒理学、植物源农药等。Email: yuhaitao1202@126.com。

通信作者: 常一明(1994—), 男, 河南洛阳人, 博士, 主要从事农药环境毒理学研究工作。Email: 13721671212@163.com。

件下, 啶氧菌酯在江西红壤、太湖水稻土和东北黑土中都是中等降解性。啶氧菌酯在江西红壤、东北黑土、太湖水稻土中的吸附较好地符合 Freundlich 吸附等温方程, 土壤有机碳分配系数(K_{oc})分别为 811、613、926, 属较难吸附等级。土壤有机质含量是影响啶氧菌酯在土壤中吸附性能的主要因素, 啶氧菌酯在 3 种土壤中的地下水污染指数(GUS)值为 2.24、2.56、2.44, 在 1.8~2.8 范围内, 具有中等的淋溶性, 对地下水有潜在污染风险。罗香文等^[5]研究发现, 在潮土、褐土、红壤土和水的表面, 24 h 吸收液中均未检测到挥发性的啶氧菌酯。啶氧菌酯在 3 种土壤表面的光降解半衰期分别为 26.70、32.80、12.80 h, 在水中的光解半衰期为 3.20 h, 在 3 种土壤中的迁移率分别为 0.083、0.080、0.250。因此, 啶氧菌酯在 3 种土壤中稳定性高、迁移率低, 长期高频率的使用容易导致土壤中啶氧菌酯累积, 而在水中易于降解, 不容易累积。

2.2 啶氧菌酯在农作物中的归趋

啶氧菌酯在农作物中的半衰期为 1.43~12.6 d。孙扬等^[6]、Zhao 等^[7]研究了啶氧菌酯在田间黄瓜和土壤中的消减动态, 发现啶氧菌酯在天津的黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为 5.71、12.90 d, 在山东的黄瓜和土壤中残留消解半衰期分别为 2.70、10.30 d, 在江苏的黄瓜和土壤中残留消解半衰期分别为 9.76、14.90 d。施药 5 d 后采摘黄瓜, 啶氧菌酯在黄瓜中的最大残留量为 0.014 mg/kg, 远低于欧盟规定的啶氧菌酯在黄瓜中的最大残留量 0.050 mg/kg。胡秀卿等^[8]研究发现, 啶氧菌酯在葡萄果实和园地土壤中的半衰期分别为 5.90~12.60 d 和 2.20~10.70 d。Zhu 等^[9]研究表明, 啶氧菌酯在山东的西瓜和土壤中的半衰期分别为 1.43、4.18 d, 在安徽的西瓜和土壤中的半衰期分别为 3.71、17.32 d, 两地西瓜中的最终残留量远低于 0.001 mg/kg。在河北、湖北、山东三省的花生地, 啶氧菌酯在土壤中的半衰期为 1.50~8.60 d, 在幼苗中的半衰期为 2.10~2.80 d, 在茎秆、土壤、花生壳、花生仁中的残留量分别为 0.050~6.820 mg/kg、 ≤ 0.381 mg/kg、 ≤ 0.069 mg/kg、 ≤ 0.005 mg/kg。Wang 等^[10]发现, 啶氧菌酯在香蕉中的消减半衰期为 10.70~12.10 d, 在广西南宁和广东湛江土壤中的半衰期为 12.50~13.40 d; 施药后 28 d 后, 在香

蕉中的残留低于 0.686 mg/kg, 在果肉中的残留低于 0.159 mg/kg, 土壤中的残留低于 0.227 mg/kg。Kabir 等^[11]研究发现, 啶氧菌酯在韩国 Seoungju 地区温室的两处甜瓜地中, 半衰期分别为 3.40、3.70 d。Gao 等^[12]发现, 山东泰安 2016 年和 2017 年的露地试验中, 啶氧菌酯在辣椒中的半衰期分别是 5.09 d 和 5.68 d。Malhat 等^[13]发现, 在埃及地中海南部的草莓地中, 啶氧菌酯在草莓中的半衰期为 5.40 d, 14 d 后能够降解掉 79%。Zhang 等^[14]研究发现, 啶氧菌酯在新鲜茶叶中的半衰期为 2.70~6.80 d, 在土壤中的半衰期为 2.50~14.40 d, 在茶叶的浸泡过程中浸出率低于 35.8%。冯义志等^[15]发现, 按照 73.5 g a.i./hm² 的施药剂量在小麦上每隔 7 d 喷雾 1 次, 最后 1 次施药 28 d 后麦粒中啶氧菌酯残留量小于 0.010 mg/kg。膳食摄入风险评估结果表明, 啶氧菌酯针对普通人群的风险商值 (RQ) 为 0.067, 小于 1, 即按照推荐剂量使用啶氧菌酯不会对人群健康产生影响。

3 啶氧菌酯的生态毒理

啶氧菌酯在土壤中易累积, 且对地下水存在一定淋溶性的风险。因此要非常注意啶氧菌酯的生态毒性, 可能会对非靶标生物产生一定影响。

3.1 啶氧菌酯对陆生非靶标生物的影响

啶氧菌酯对陆生非靶标生物多为低毒, 主要集中在蚯蚓 (*Eisenia foetida*) 方面。谭丽超等^[16]研究发现, 22.5% 的啶氧菌酯悬浮剂对鹌鹑 (*Coturnix japonica*) 的 LC_{50} (48 h) 为 1 000.00 mg a. i. /kg 体重, 为低毒; 对家蚕 (*Bombyxmori* L.) 的 LC_{50} (48 h) 为 345.48 mg a. i. /L, 为低毒; 对蚯蚓的 LC_{50} (48 h) > 100 mg a. i. /kg 干土, 为低毒。

Wang 等^[17]发现, 采用接触滤纸法, 啶氧菌酯对赤子爱胜蚯蚓的 LC_{50} 为 3.15 (2.17~3.16) μ g/cm²; 采用人工土壤法, 7 d 的 LC_{50} 为 9.22 (7.44~10.65) mg/kg, 14 d 的 LC_{50} 为 7.22 (5.29~8.68) mg/kg, 均为中等毒性。Schnug 等^[18-20]发现, 啶氧菌酯不影响蚯蚓两代之间的存活率, 但影响了 F_1 代蚯蚓的繁殖率。在土壤多物种测试系统中 61 d 的试验中, 幼蚓的存活率指标比增重率更加敏感。另外, 啶氧菌酯还可以影响蚯蚓的种群, 在暴露啶氧菌酯的蚯蚓种群中, 幼蚓的数量急剧减少, 可能是通过中间或者种内之间的资源竞争间接地影响了蚯

蚓。Schnug 等^[20-21]还发现, 啶氧菌酯对幼年跳虫 (*Folsomia fimetaria*) 增长率比对成虫的存活率更加敏感。在土壤多物种测试系统中, 啶氧菌酯可以显著的抑制 4 种跳甲的种群数量, 结果发现啶氧菌酯可以抑制跳甲的取食活性, 从而影响了跳甲的种群。Tentu 等^[22]的研究表明, 22.5% 的啶氧菌酯悬浮剂可以显著增加碳转移方面的微生物, 但不影响长期的微生物特征。Stenrød 等^[23]研究发现, 啶氧菌酯对土壤菌群结构和微生物呼吸作用方面可造成不可逆的影响。

在授粉昆虫和天敌方面, 谭丽超等^[16]研究发现 22.5% 的啶氧菌酯悬浮剂对意大利蜜蜂 (*Apis mellifera* L.) 的 LD_{50} (48 h) 为 $>100 \mu\text{g a. i. / 蜂}$, 为低毒。Domingues C E C 等^[24]研究表明, 在 $0.018 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 浓度的慢性暴露下, 啶氧菌酯对非洲蜜蜂 (*africanized A. mellifera*) 的肝肾系统产生超负荷影响, 同时降低了寿命。Batista A C 等^[25]利用非洲蜜蜂为模型, $9 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $18 \mu\text{g}/\text{L}$ 浓度下经口暴露 24、48、72、96 h 后, 在蜜蜂的中肠的各个浓度和各个时间段均发现组织病理学和细胞死亡。毛连纲等^[26]研究发现, 啶氧菌酯原药和 22.5% 啶氧菌酯悬浮剂对拟澳洲赤眼蜂 (*Trichogramma confusum*) 的 LR_{50} 分别为 2.66×10^{-4} 、 $5.02 \times 10^{-5} \text{ mg a.i. / cm}^2$, 对应风险等级为高风险和极高风险。

3.2 啶氧菌酯对水生非靶标生物的影响

啶氧菌酯对水生生物的毒性较大, 目前对水生生物毒性的研究多集中在斑马鱼 (*Danio rerio*) 方面。啶氧菌酯对斑马鱼急性毒性处于高毒和剧毒之间, 文献报道的 96 h 的 LC_{50} 分别为 0.0509 ^[27]、 0.0860 ^[28]、 0.0970 ^[25]、 $0.1200 \text{ mg}/\text{L}$ ^[16], 郭宝元等^[27]分析了啶氧菌酯在斑马鱼体内生物累积性, 其 BCF 8 d 为 99.42, 即具有中等生物累积效应, 因此需要考虑水生食物链的放大效应。此外, Jia 等^[29]发现啶氧菌酯可引起斑马鱼氧化应激, 还可以影响胚胎发育、酶活和 MDA, 雄鱼对啶氧菌酯的解毒能力较强。Li 等^[28]发现, 暴露于啶氧菌酯的斑马鱼胚胎, ROS、MDA、CAT 都随着啶氧菌酯浓度的增加而增加, SOD 和 GSH 随着浓度的增加而降低, 和氧化应激相关的基因 *Mn-sod*、*Nrf2*、*Ucp2*、*Bcl2* 均发生变化, 和免疫相关的基因 *IL-1b*、*IFN*、*CC-chem* 发生变化。

啶氧菌酯对大型溞 (*Daphnia magna* Straus) 的急性毒性为剧毒, EC_{50} 为 $0.018 \text{ mg}/\text{L}$ ^[16]。Li 等^[30]发现, 啶氧菌酯对非洲爪蟾 (*Xenopus laevis*) 胚胎的 LC_{50} 为 $37.450 \mu\text{g}/\text{L}$, 致畸中浓 TC_{50} 为 $27.270 \mu\text{g}/\text{L}$, 在 $51.950 \mu\text{g}/\text{L}$ 浓度下, 致畸症状表现为肛门水肿、头小畸形、色素减退。啶氧菌酯对绿藻 (*Chlorella vulgaris* Beij.) 的 EC_{50} 为 $0.036 \text{ mg}/\text{L}$ ^[16], 为高毒。Liu 等^[31]发现啶氧菌酯对蛋白小球藻 (*Chlorella pyrenoidsa*) 的毒性比小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 弱, 两者的 EC_{50} 分别为 0.068 、 $3.632 \mu\text{g}/\text{L}$, bc1 复合体的活性被抑制, SOD、CAT、POD 活性被激发。

4 小结与展望

啶氧菌酯较易在土壤中富集, 而不易在水中累积, 在土壤中半衰期最长为 17.32 d, 但在水中的光解半衰期仅为 3.20 h, 如果长期连续使用, 需要注意啶氧菌酯在土壤中的富集。同时, 啶氧菌酯还有一定的淋溶性, 还要注意对地下水的污染。

啶氧菌酯的生态风险, 在陆地上主要是对传粉昆虫和天敌影响较大, 对传粉昆虫中蜜蜂的急性毒性较低, 但低浓度下仍然能发现对非洲蜜蜂的肠道和寿命产生影响, 需要特别关注。在水生生态系统中, 啶氧菌酯对鱼和大型溞的毒性均为高毒或剧毒, 因此水田应用时候应该注意啶氧菌酯对水生生物的影响。

啶氧菌酯是一种广谱性、内吸性、活性高的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 这种内吸性是一把双刃剑, 对于防治病虫害防治具有显著的积极效应, 但也可能会对非靶标生物造成负面的影响, 如以内吸性强、杀虫活性高为主要特征的新烟碱类化合物, 已经对蜜蜂、熊蜂、野生蜂等多种授粉昆虫造成了灾难性的后果^[32-34], 目前新烟碱农药中的多个品种已被欧美禁止在大田使用^[35-36]。这种农药学上的环境风险事故值得每位毒理学工作者深思, 也要求我们必须警惕内吸性农药的危害。

内吸性农药会很容易的传递到作物的各个生长部位, 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂已经多次在花朵、花粉、蜂蜡、蜂粮、蜂蜜中检测到了^[37-38]。啶氧菌酯在低浓度下 ($9 \mu\text{g}/\text{L}$) 也能对非洲蜜蜂产生严重的负面效应, 是非常值得警惕的。虽然目前还没有啶氧菌酯对意大利蜜蜂、中华蜜蜂、欧洲熊蜂、壁蜂等我国常见主要授粉昆虫的亚致死毒

性研究报道,但非洲蜜蜂只是意大利蜜蜂的非洲型,该药很有可能会对意大利蜜蜂和中华蜜蜂有同样的负面效应。如同一类杀菌剂的吡唑醚菌酯对无刺蜂(*Melipona scutellaris*)在5 ppb浓度下也会对中肠造成影响。因此,很有可能甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,和新烟碱类杀虫剂一样,对授粉昆虫,都具有一定的负面效应,该领域值得后续毒理学工作者关注和深入研究。

在当前啉氧菌酯登记的作物,大部分都是异花授粉的植物,即需要传粉昆虫的帮助才能结果,因此存在一定的暴露风险。Batista等^[24]在非洲蜜蜂上的实验表明,啉氧菌酯在极低浓度下,也能对蜜蜂的中肠造成损伤,造成营养吸收不良,进而使得整个蜜蜂种群寿命萎缩。因此在粮食作物荞麦、油料作物油菜、向日葵,纤维作物棉花,果树柑橘、枣、龙眼等大面积种植的优质蜜源植物上使用或者登记时,必须考虑啉氧菌酯对蜜蜂等授粉昆虫的负面效应。

啉氧菌酯对水生生物中的代表物种斑马鱼和大型蚤均为高毒,当前的研究主要集中在斑马鱼上,对其他水生生物的研究还比较少。同类型杀菌剂的嘧菌酯,在50 μg/L浓度时对慈鲷鱼(*Australoheros facetus*)有遗传毒性,即使在0.5 μg/L浓度时,肝部SOD酶的活性也受到了抑制^[39],但嘧菌酯对斑马鱼的96 h的LC₅₀为1.09 mg/L^[40],和上述的0.5 μg/L浓度相差了2 000倍,以此类推,啉氧菌酯可能在0.05 μg/L对某些鱼有影响,但目前还未见深入的研究报道。因此后续还需要对更多种类的鱼等水生生物开展更加详细的研究,为啉氧菌酯这款优秀的农药做好基础研究,为粮食安全和食品安全的绿色发展夯实基础^[41-42]。

参考文献:

- [1] 赵玉雪,孙建昌,朱佳敏,等.啉氧菌酯的研究进展[J].农业灾害研究,2019,9(4):24-25;78.
- [2] 范文玉,马韵升,王维.广谱杀菌剂啉氧菌酯[J].农药,2005,44(6):269-270.
- [3] 关爱莹,胡耐冬.Strobilurin类杀菌剂[J].世界农药,2002,24(2):16-19.
- [4] 郭敏,吴文铸,张圣虎,等.2种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂在土壤中的降解吸附特性及对地下水的影响[J].生态与农村环境学报,2017,33(5):460-465.
- [5] 罗香文,严清平,陈武瑛,等.土壤和水中啉氧菌酯的环境行为研究[J].农业环境科学学报,2016,35(5):926-930.
- [6] 孙扬,徐应明,秦旭,等.新型杀菌剂啉氧菌酯在田间黄瓜和土壤中的残留消解动态及残留分析[J].农业资源与环境学报,2014,31(5):476-481.
- [7] 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.
- [8] 胡秀卿,朱亚红,张昌朋,等.超高效液相色谱-串联质谱法分析啉氧菌酯在葡萄果实和园地土壤中的消解动态[J].果树学报,2016,33(5):624-628.
- [9] ZHU K, LI P, FENG M, et al. Dissipation and residues of picoxystrobin in peanut and field soil by QuEChERS and HPLC-MS/MS[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(8): 1-10.
- [10] WANG Y, YANG Y, ZHOU Q, et al. Dissipation and residue of picoxystrobin in banana and soil under field conditions[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2014, 23(4): 1361-1365.
- [11] KABIR M H, RAHMAN M M, EL-ATY A A, et al. Residue analysis of picoxystrobin in oriental melon using gas chromatography coupled with electron capture detection and mass spectrometric confirmation: application to dissipation kinetics and risk assessment[J]. Food Science & Biotechnology, 2017, 26(4): 1145-1153.
- [12] 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: e109445.
- [13] MALHAT F, SABER E S, AMIN A S, et al. Magnitude of picoxystrobin residues in strawberry under Egyptian conditions: dissipation pattern and consumer risk assessment[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2020, 37(152): 1-10.
- [14] ZHANG X, CUI X, WANG X, et al. Residue dissipation, transfer and safety evaluation of picoxystrobin during tea growing and brewing[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(1): 194-204.
- [15] 冯义志,卞艳丽,张爱娟,等.田间条件下啉氧菌酯在小麦中残留及长期膳食摄入风险评估[J].山东农业科学,2021,53(8):119-123.
- [16] 谭丽超,葛峰,程燕,等.4种常用甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的急性毒性评价[J].农药科学与管理,2021,42(1):33-38.
- [17] WANG Y, WU S, CHEN L, et al. Toxicity assessment of 45 pesticides to the epigeic earthworm *Eisenia fetida* [J]. Chemosphere, 2012, 88(4): 484-491.

- [18] SCHNUG L, JAKOB L, HARTNIK T. The toxicity of a ternary biocide mixture to two consecutive earthworm (*Eisenia fetida*) Generations [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2013, 32 (4): 937-947.
- [19] SCHNUG L, JENSEN J, SCOTT-FORDSMAND J J, et al. Toxicity of three biocides to springtails and earthworms in a soil multi-species(SMS) test system[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2014, 74(74): 115-126.
- [20] SCHNUG L, ERGON T, JAKOB L, et al. Responses of earthworms to repeated exposure to three biocides applied singly and as a mixture in an agricultural field[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505: 223-235.
- [21] SCHNUG L, LEINAAS H P, JENSEN J. Synergistic sub-lethal effects of a biocide mixture on the springtail *Folsomia fimetaria*[J]. Environmental Pollution, 2014, 186: 158-164.
- [22] TENTU N R, TENTU M N. Soil microorganisms' carbon transformation test for picoxystrobin 25% SC (w/v) in loamy sand soil[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(1): 50-55.
- [23] STENRØD M, KLEMSDAL S S, NORLI H R, et al. Effects of picoxystrobin and 4-n-nonylphenol on soil microbial community structure and respiration activity [J]. PloS One, 2013, 8(6): e66989.
- [24] DOMINGUES C E C, ABDALLA F C, BALSAMO P J, et al. Thiamethoxam and picoxystrobin reduce the survival and overload the hepato-nephrotoxic system of the Africanized honeybee[J]. Chemosphere, 2017, 186: 994-1005.
- [25] BATISTA A C, DOMINGUES C E C, COSTA M J, et al. Is a strobilurin fungicide capable of inducing histopathological effects on the midgut and Malpighian tubules of honey bees[J]. Journal of Apicultural Research, 2020, 59(5): 834-843.
- [26] 毛连纲, 贾伟, 张兰, 等. 4种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对拟澳洲赤眼蜂成蜂的急性毒性及安全性评价[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(4): 279-284.
- [27] 郭宝元, 张洋, 王松雪. 啉氧菌酯对斑马鱼的安全性评价及其生物富集行为研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 320-324.
- [28] 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.
- [29] JIA W, MAO L, ZHANG L, et al. Effects of two strobilurins (azoxystrobin and picoxystrobin) on embryonic development and enzyme activities in juveniles and adult fish livers of zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Chemosphere, 2018, 207: 573-580.
- [30] LI D, LIU M, YANG Y, et al. Strong lethality and teratogenicity of strobilurins on *Xenopus tropicalis* embryos: Basing on ten agricultural fungicides[J]. Environmental Pollution, 2016, 208: 868-874.
- [31] LIU X, WANG Y, CHEN H, et al. Acute toxicity and associated mechanisms of four strobilurins in algae[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2018, 60: 12-16.
- [32] WHITEHORN P R, O'CONNOR S, WACKERS F L, et al. Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production[J]. Science, 2012, 336(6079): 351-352.
- [33] STANLEY D A, GARRATT M, WICKENS J B, et al. Neonicotinoid pesticide exposure impairs crop pollination services provided by bumblebees[J]. Nature, 2015, 528(7583): 548-550.
- [34] RUNDLOF M, ANDERSSON G K S, BOMMARCO R, et al. Seed coating with a neonicotinoid insecticide negatively affects wild bees[J]. Nature, 2015, 521(7550): 77-80.
- [35] 李瑞珍. 欧洲投票禁止新烟碱类杀虫剂[J]. 中国蜂业, 2018, 69(9): 14.
- [36] 武丽芬. 加拿大禁止某些新烟碱杀虫剂的使用以保护蜜蜂[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(2): 41.
- [37] PETTIS J S, LICHTENBERG E M, MICHAEL A, et al. Crop pollination exposes honey bees to pesticides which alters their susceptibility to the gut pathogen *Nosema ceranae*[J]. PloS One, 2013, 8(7): e70182.
- [38] NOA S D, GILLES S M, ETIENNE B, et al. Honeybee colony disorder in crop areas: The role of pesticides and viruses[J]. PloS One, 2014, 9(7): e103073.
- [39] DA COSTA DOMINGUES C E, INOUE L V B, DA 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: e111395.
- [40] 贾伟, 蒋红云, 张兰, 等. 4种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂不同剂型对斑马鱼急性毒性效应[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 242-251.
- [41] 白滨, 李瑞琴, 于安芬, 等. 甘肃省农产品质量安全科技现状及创新发展初探[J]. 甘肃农业科技, 2017(12): 95-99.
- [42] 白滨, 李瑞琴, 于安芬, 等. 甘肃省农产品质量安全现状及绿色发展方向[J]. 甘肃农业科技, 2019(12): 56-60.