

◆ 专论与综述 ◆

保护性杀菌剂代森锰锌的应用研究概况

沈亚明¹,冯建国¹,袁小勇²,陈夕军^{1*}

(1. 扬州大学 园艺与植物保护学院, 江苏扬州 225009 2. 赣南师范大学 国家脐橙工程技术研究中心, 江西赣州 341000)

摘要:代森锰锌是乙撑双二硫代氨基甲酸酯类(EBDCs)杀菌剂的重要品种,被广泛用于防治果树、蔬菜和粮食作物上的多种病害。由于代森锰锌杀菌谱广,不易产生抗性,且对作物具有增产和保护作用,历经几十年使用久盛不衰,应用面积仍不断扩大。对代森锰锌的合成、毒理、加工剂型、生物活性和残留检测等相关内容进行了简单综述,旨在为今后代森锰锌的科学合理使用提供参考依据。

关键词:杀菌剂;代森锰锌;应用研究;综述

中图分类号:TQ 450.6 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.06.001

The General Situation of the Application and Research on Protective Fungicide Mancozeb

SHEN Ya-ming¹, FENG Jian-guo¹, YUAN Xiao-yong², CHEN Xi-jun^{1*}

(1. School of Horticulture and Plant Protection, Yangzhou University, Jiangsu Yangzhou 225009, China; 2. National Navel Orange Engineering Research Center, Gannan Normal University, Jiangxi Ganzhou 341000, China)

Abstract: Mancozeb is one of the important ethylenebisdithiocarbamates (EBDCs) fungicides, and widely used for preventive control of various diseases on fruit trees, vegetables and cereal crops. Because of its wide fungicidal spectrum, the dual effects of crop protection and output increase, and non easily resistance development, the application area of mancozeb is still expanding after several decades of use. This paper reviewed the current situation for the synthesis, toxicity, formulations, biological activity and residue detection of mancozeb, so as to provide a reference for its scientific and rational use in the future.

Key words: fungicide; mancozeb; application and research; review

代森锰锌是由美国罗姆-哈斯公司(Rohm & Hass)于1961年产业化生产的乙撑双二硫代氨基甲酸酯类(EBDCs)杀菌剂。1986年,代森锰锌被列入我国“八五”重点农药攻关项目,西安近代化学研究所和沈阳化工研究院相继开发成功^[1]。代森锰锌是一种优良的保护性杀菌剂,杀菌谱广,被广泛用于防治果树、蔬菜以及粮食作物上由多种卵菌、子囊菌、半知菌和担子菌引起的病害,如蔬菜苗期立枯病、猝倒病,瓜类霜霉病、炭疽病、褐斑病,青椒、番茄疫病,马铃薯晚疫病,小麦锈病和白粉病,烟草黑胫病,梨黑星病,柑橘疮痂病、溃疡病,苹果斑点落

叶病,葡萄霜霉病^[2]。代森锰锌不易产生抗性,防治效果明显优于其他同类杀菌剂,且对作物具有增产和保护作用。代森锰锌属于多作用位点杀菌剂,能有效抑制菌体内丙酮酸的氧化,且锰和锌等元素对作物有明显的促壮、增产作用。代森锰锌常与内吸性杀菌剂混用,以达到提高防治效果,延缓病原菌产生抗性的目的^[3]。近年来,随着果树和蔬菜种植面积不断扩大,相关病害防治需求持续增加,尽管新型杀菌剂层出不穷,但代森锰锌以其突出的优点,历经几十年仍久盛不衰,应用面积不断扩大,其全球销售额在杀菌剂中名列前茅^[4]。2015年,代森锰

收稿日期:2017-05-17

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(15)1037],赣州市重大科技计划项目(赣市财教字[2014]131号),扬州市基础研究计划(自然科学基金)——青年科技人才项目(YZ2016104)

作者简介:沈亚明,硕士,主要从事农药剂型加工原理与技术研究。E-mail sym111597@sina.com

通讯作者:陈夕军,博士,副教授,主要从事水稻病害防治技术研究。E-mail xjchen@yzu.edu.cn

锌全球销售额为6.10亿美元,在全球杀菌剂中排名第五。

1 代森锰锌的理化性质

代森锰锌(mancozeb),化学名称乙撑双二硫代氨基甲酸锰和锌的络盐,CAS号8010-01-7,分子式 $(C_4H_6MnN_2S_4)_x \cdot (Zn)_y$,相对分子质量 $(265.24)_x + (65.38)_y$,分子结构如下。

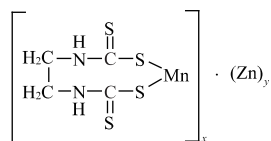


图1 代森锰锌的分子结构

代森锰锌纯品为白色粉末,工业品为灰白色或淡黄色粉末,有臭鸡蛋味。其难溶于水,不溶于大多数有机溶剂,能溶于吡啶,对光、热、潮湿不稳定^[5-6],遇碱性物质或铜、汞等均易分解形成二硫化碳(CS_2),降低药效^[2]。

2 代森锰锌的合成工艺

代森锰锌的合成工艺如图2所示^[2]。1)将二硫化碳缓慢滴入乙二胺和氢氧化钠的水溶液中,反应生成代森钠;2)在代森钠中添加 $MnSO_4$ 反应生成代森锰;3)继续添加 $ZnSO_4$,生成代森锰锌。反应结束后将获得的代森锰锌湿品与有机溶剂混合蒸馏脱水,脱水工序和湿法粉碎、调制以及包装工序实现连续操作,其中络合物生成与脱水转晶工序同时完成,减少产品分解,降低有害杂质和粉尘污染,避免产品干燥过程中产生危险(着火)。目前,国内共有29个代森锰锌原药生产登记,国外生产企业包括美国默赛技术公司和印度联合磷化物有限公司等^[7]。由于生产工艺不同,不同企业生产的原药差别较大,有效成分质量分数也不同(一般为85%~96%)。

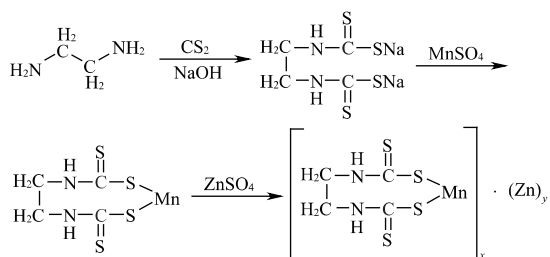


图2 代森锰锌的合成路线

3 代森锰锌的毒理研究

代森锰锌对哺乳动物低毒,大鼠急性经口毒性

LD_{50} 值 >5000 mg/kg,吸入毒性 LC_{50} 值 >5.14 mg/L。其对兔皮肤无刺激性,对眼睛刺激性为Ⅱ级(EPA分级)。Zoeller等^[8]对代森锰锌慢性毒性研究发现,长期暴露于代森锰锌可能引起帕金森等神经退行性疾病。此外,相关研究表明,体外培养中脑脑片暴露于 $10 \sim 50 \mu\text{mol/L}$ 代森锰锌,可以降低多巴胺能神经元以及 γ -氨基丁酸(GABA)能神经元的活力^[9]。代森锰锌对雄性生殖细胞有严重损害作用,欧盟依据《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS)对人类生殖毒性的分类标准,认为其可能对人类具有生殖毒性。大鼠3代繁殖试验表明,代森锰锌剂量水平在 50 mg/kg时,导致成年大鼠生育力下降,但没有观察到胚胎毒性和致畸效应。Kackar等^[10]研究发现,长期暴露于代森锰锌的小鼠,其睾丸重量明显增加,而附睾重量明显减少,精液生成量降低且精子数量显著下降。朱勤等^[11]研究发现,代森锰锌对小鼠生精细胞T型钙通道的半数最大抑制浓度(K_{50})为 $35.6 \mu\text{mol/L}$,证实其对生精细胞T型钙通道有抑制作用,且呈浓度依赖性。值得关注的是,代森锰锌的主要降解产物是乙撑硫脲(ETU),长期接触该物质会影响哺乳动物甲状腺功能。ETU对动物体致癌证据充分,但对人体致癌证据不足,国际癌症研究机构(IARC)将ETU定为2B类致癌物^[12]。

4 代森锰锌的加工剂型

截至目前,国内代森锰锌制剂登记产品846个,其中,单剂257个,混剂589个。登记前3位的国家分别是中国(820个)、美国(11个)和印度(6个)。图3列出代森锰锌混剂产品的登记情况^[7]。

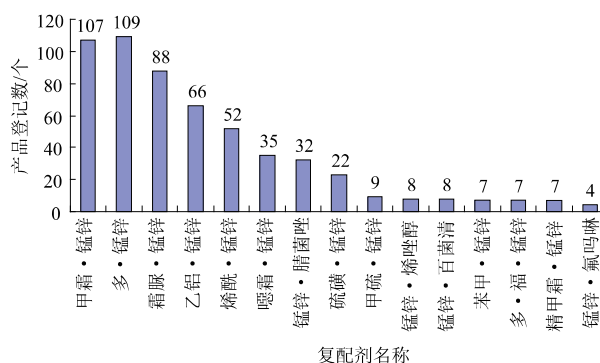


图3 代森锰锌复配剂产品登记情况

代森锰锌的主要加工剂型有可湿性粉剂(792个,占全部制剂产品的93.8%)、水分散粒剂(32个)、悬浮剂(22个)。代森锰锌生产企业主要分布在江苏、陕西、河北和山东等几个省份^[7]。由此可见,在代森

锰锌应用初期,可湿性粉剂占主导地位,但其在加工过程中存在环境污染和安全隐患,产生的粉尘及分解产物会对操作者呼吸道、皮肤和眼睛产生刺激,甚至还会有爆炸危险。与可湿性粉剂相比,悬浮

剂、水分散粒剂和油悬浮剂等具有无溶剂和粉尘污染,生物活性高等突出优点,符合人们对农药高效、环保和安全的需要,具有广阔的应用前景^[13-14]。表1对代森锰锌几种剂型进行了比较^[15-16]。

表1 代森锰锌不同加工剂型之间的比较

项目	可湿性粉剂	悬浮剂	水分散粒剂
英文名称缩写	WP	SC	WG
配方组成	原药、润湿分散剂、填料	原药、润湿分散剂、增稠剂、水	原药、润湿分散剂、填料、黏结剂、崩解剂
有效成分含量	高	低	中等
外观	可流动粉状固体	可流动黏稠液体	可流动颗粒状固体
对水后状态	不透明悬浮液	不透明悬浮液	不透明悬浮液
粒子大小	<44 μm	3~5 μm	2~10 μm
加工方法	干法粉碎	湿法粉碎	干法/湿法粉碎
施用方法	兑水喷雾	兑水喷雾	兑水喷雾
主要质量指标	流动性、润湿性、悬浮率、分散性、细度、水分、持久起泡性、贮存稳定性	黏度、倾倒性、pH值、悬浮率、细度、持久起泡性、贮存稳定性	堆密度、水分、pH值、润湿性、悬浮率、崩解性、分散性、持久起泡性、贮存稳定性

5 代森锰锌的生物活性

代森锰锌是一种广谱性多作用位点的保护性杀菌剂,可用于防治蔬菜、粮食和果树上的多种病害。其既可单独使用,又可与多种内吸性杀菌剂复配使用,均能获得理想的防治效果,且不易产生抗性。代森锰锌可以从多方面满足农户和市场的需要,降低用药成本,解决病原菌的抗性问题。

李俊虎等^[17]通过田间小区试验,研究了代森锰锌拌种以及5叶期、8叶期、9叶期茎叶喷雾等不同处理方式对玉米褐斑病空间分布的影响和控制效果。结果表明,代森锰锌在玉米5~9叶期喷雾处理能有效抑制玉米褐斑病由下部叶片向上部叶片的扩展,尤其是8叶期喷雾处理,可以将发病叶片控制在第6展开叶以内,防治效果达88.9%,增产率达31.5%。8叶期为防治玉米褐斑病的最佳用药时期。

顾春燕等^[18]选取5个蚕豆品种开展代森锰锌防治赤斑病的大田示范试验。结果表明:80%代森锰锌可湿性粉剂1200 g/hm²(有效成分用量)对蚕豆赤斑病的防治效果为61.84%~84.06%,增产率为32.73%~44.04%,优于对照药剂50%多菌灵可湿性粉剂600 g/hm²的防治效果和增产率。80%代森锰锌可湿性粉剂对蚕豆赤斑病具有显著的防治效果和增产效果。

马立功^[19]使用50%锰锌·氟吗啉可湿性粉剂(43.5%代森锰锌+6.5%氟吗啉)进行2年田间药效试验。在马铃薯晚疫病发生初期,50%锰锌·氟吗啉可湿性粉剂有效成分用量600~800 g/hm²,连续喷施3次,间隔7~10 d条件下,对晚疫病防治效果良好,防

效为79.5%~84.3%,且对马铃薯生长安全。迟海军等^[20]研究结果显示,70%噁菌·锰锌可湿性粉剂(10%噁菌酯+60%代森锰锌)787.5 g/hm²(有效成分用量)对葡萄霜霉病最佳防效达到76.36%,略优于250 g/L吡唑醚菌酯乳油90 mL/hm²的最佳防效,显著优于25%噁菌酯悬浮剂112.5 mL/hm²和50%烯酰吗啉可湿性粉剂450 g/hm²的最佳防效。

赵建江等^[21]采用菌丝生长速率法测定了氟硅唑、代森锰锌及其不同配比对梨黑星病菌的毒力,并通过田间试验验证其对梨黑星病的防治效果。结果表明:氟硅唑与代森锰锌以质量比1:25复配,增效作用最明显。在田间药效试验中,40%氟硅唑乳油与80%代森锰锌可湿性粉剂以质量比1:25进行桶混,750~1200倍稀释液对梨黑星病的防治效果均在85%以上,与40%氟硅唑乳油和对照药剂10%苯醚甲环唑水分散粒剂对梨黑星病的防治效果相当,但显著高于80%代森锰锌可湿性粉剂的防治效果。

凌金锋等^[22]采用菌丝生长速率法、菌丝干重法测定了代森锰锌、吡唑醚菌酯及其不同配比混剂对荔枝霜疫霉病菌和香蕉尾孢叶斑病菌的毒力。结果表明:吡唑醚菌酯与代森锰锌质量比为1.35:35的混剂对荔枝霜疫霉病菌表现出相加作用,吡唑醚菌酯与代森锰锌质量比为8:66、6:77和4:88的混剂对香蕉尾孢叶斑病菌同样表现出较好的相加作用。

6 代森锰锌的残留检测

在保护性杀菌剂中,代森锰锌的推广应用面积较大,长期过量和不合理施用导致代森锰锌及其代谢物ETU在土壤和农产品中的残留增加,将直接威

胁人类健康。因此,对代森锰锌及其代谢物的残留检测成为人们研究的热点之一,残留研究主要集中在黄瓜^[23]、马铃薯^[24]、香蕉^[25]、柑橘^[26]、苹果^[27]、西瓜^[28]和水稻^[29]等作物。由于代森锰锌难溶于水且不溶于大多数有机溶剂,只能通过间接法进行测定。目前,针对农产品、土壤和水等环境介质中代森锰锌的残留分析方法报道较多,归纳起来主要有顶空气相色谱法^[30]、甲基化衍生液相色谱法^[31]和分光光度法^[32]等几种方法。其中,顶空气相色谱法是最早也是较经典的代森锰锌残留分析方法,其基本原理是将挥发性组分的样品置于密闭系统中,在一定温度下使样品中挥发性组分挥发,在气-液、气-固两相或气-液-固三相中达到动态分配平衡,然后对气相中气体进行气相色谱分析。代森锰锌在酸性条件下易转化为二硫化碳(CS_2),低沸点 CS_2 在一定温度下挥发,再通过静态顶空进样和非极性柱分离后,利用火焰光度检测器直接测定顶空瓶气相中 CS_2 浓度,即可间接获得代森锰锌的质量分数^[28]。此外,林琏等^[28]采用高效液相色谱法分析水样中代森锰锌。原理是代森锰锌在L-半胱氨酸盐酸盐和乙二胺四乙酸二钠溶液中先转化为代森钠,再与碘甲烷发生甲基化反应,以乙腈-磷酸水为流动相,选用 C_{18} 色谱柱,在272 nm波长下进行液相色谱分析。在0.09~45 mg/L范围内,方法具有良好的线性关系,平均回收率为90.88%~93.44%,相对标准偏差为2.22%~3.58%。该方法操作便捷、准确,适用于分析水体中常量和微量代森锰锌。

针对农药在登记作物和环境中的消解、代谢及其监测方法的研究,可以为农药市场准入和农药残留风险评估提供更多的基础数据。徐应明等^[34]利用气相色谱定量分析研究代森锰锌及其代谢物ETU在马铃薯和土壤中的残留动态。两者在马铃薯中的消解半衰期分别为6.41~7.89 d和6.16~7.15 d,在土壤中的消解半衰期分别为5.26~7.71 d和9.80~10.16 d。按照推荐剂量的2倍,在马铃薯上施用72%锰锌·霜脲可湿性粉剂4次,采收期距最后1次施药7 d,马铃薯中代森锰锌残留量小于1.0 mg/kg,ETU残留量小于0.05 mg/kg。卢植新等^[25]研究发现,代森锰锌及ETU在香蕉和土壤中的残留量与施药剂量、施用次数呈正相关,与采收间隔期呈负相关。42%代森锰锌悬浮剂稀释150倍,施用4次,采收间隔期为7 d时,代森锰锌在香蕉皮中的残留范围是0.641~0.670 mg/kg,在蕉肉中为未检出,香蕉、土壤中未检出ETU残留。

7 代森锰锌的科学合理使用

目前,代森锰锌仍是农林业病害防治中的重要品种,然而,随着新型杀菌剂的陆续出现以及人们环保和安全意识的不断增强,代森锰锌在使用过程中暴露出一些不足之处。为了继续发挥代森锰锌在病原菌防治中的突出作用,在今后使用代森锰锌过程中需要注意以下几个方面。

7.1 重视毒理学研究

农药对人和有益生物的安全性是其推广应用的基础。由于代森锰锌仍是保护性杀菌剂的主要使用品种,且对人体具有一定危害,因此,进一步开展代森锰锌环境行为的研究,评估代森锰锌的暴露风险,以便研究者做出风险评估,将更有利于代森锰锌的科学合理使用。

7.2 改良加工剂型

可湿性粉剂是代森锰锌的主要加工剂型,由于其存在粉尘污染和爆炸危险,已无法满足人们对农药安全使用的要求。其水分散粒剂和悬浮剂等粒状化、水基化的农药剂型成为未来农药剂型的主要发展方向。此外,油悬浮剂对植物亲和力强,易黏附于蜡质或光滑的叶面,可增强代森锰锌的渗透性和耐雨水冲刷能力,具有广阔的发展前景^[35]。

7.3 关注药害问题

代森锰锌使用过程中,因施药时间、施药剂量、施药次数不当易产生药害,轻者造成作物叶片损伤,光合作用减弱,影响作物长势,重者在果面及叶面形成药斑(褐斑、黄斑、网斑等),甚至造成斑点过大,果面粗糙,产生果锈,严重影响果品的商业价值。因此,代森锰锌在果树、蔬菜和粮食作物幼叶、花期、幼果期等敏感期使用时,应控制使用量和使用次数,避免药害的产生。

7.4 监测病原菌抗药性

目前,关于病原菌对代森锰锌抗药性的报道并不多,在今后很长时间内,代森锰锌仍是相关病害防治的重要杀菌剂品种,如果过量且不合理使用,必将导致病原菌抗性的快速发展。因此,进一步开展病原菌对代森锰锌抗药性监测方法以及预防措施的研究,将有利于延长代森锰锌的使用寿命^[36]。

7.5 加强残留检测

农药残留是由于农药的应用而残存于生物体、农产品、环境中的农药母体及其具有毒理学意义的杂质、代谢转化产物和反应物等所有衍生物的总称。其中,乙撑硫脲作为代森锰锌的主要代谢产物,

对人群具有致癌、致畸、致突变作用,在今后的应用中需要加强对该化合物的监测和治理^[37]。

8 展望

农药创制具有周期长、耗资多、风险大等特点,因此,提高现有优良农药品种的防治效果以及延长其使用寿命具有极其重要的意义。代森锰锌于1961年产业化生产,历经几十年,至今仍作为优良的杀菌剂品种用于病原菌的防治。今后,只有重视当前应用过程中存在的问题,并提出科学合理的应对措施,才能使代森锰锌拥有更加广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 孙克. 全球十大杀菌剂的市场与展望 [J]. 农药, 2013, 52 (7): 469-475.
- [2] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 298-300.
- [3] 王文桥, 马志强, 韩秀英, 等. 霜脲氰和代森锰锌对马铃薯晚疫病病菌的离体活性及混合增效作用 [J]. 农药学报, 2002, 4 (1): 28-33.
- [4] 张一宾, 张悱, 伍贤英. 世界农药新进展(三) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 238.
- [5] 杨扬, 徐丽亚, 顾浩. 国产代森锰锌的鉴定及其热稳定性的研究 [J]. 农药, 2006, 45 (7): 456-460.
- [6] 徐丽亚, 储秋生, 顾浩. 国产代森锰锌在水溶液中的稳定性 [J]. 农药, 2007, 46 (6): 390-392.
- [7] 北京众联新科信息技术有限公司. 农药助手查询软件 [DB/OL]. [2017-05-16]. <http://www.ny188.cn/>.
- [8] Zoeller R T, Crofton K M. Thyroid Hormone Action in Fetal Brain Development and Potential for Disruption by Environmental Chemicals [J]. NeuroToxicology, 2000, 21 (6): 935-945.
- [9] Meaney M J, Viau V, Bhatnagar S, et al. Cellular Mechanisms Underlying the Development and Expression of Individual Differences in the Hypothalamic-pituitary-adrenal Stress Response [J]. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 1991, 39 (2): 265-274.
- [10] Kackar R, Srivastavam M K, Raizadar B. Induction of Gonadal Toxicity to Male Rats After Chronic Exposure to Mancozeb [J]. Industrial Health, 1997, 35 (1): 104-111.
- [11] 朱勤, 王强, 王文娟, 等. 代森锰锌对小鼠生精细胞T型Ca²⁺通道的作用 [J]. 南京医科大学学报: 自然科学版, 2011, 31 (7): 996-1001.
- [12] 任铁真, 岳永德. 乙撑硫脲的降解和残留分析研究(综述) [J]. 安徽农业大学学报: 自然科学版, 2001, 28 (3): 242-245.
- [13] 鲜艳, 王列平. 30%代森锰锌悬浮剂的研究 [J]. 农药科学与管理, 2003, 24 (7): 20-21.
- [14] 邱德梅, 陈明成, 刘建华. 40%代森锰锌油悬浮剂的研制 [J]. 农药, 2014, 53 (10): 720-722.
- [15] 冯建国, 张小军, 于迟, 等. 我国农药剂型加工的应用研究概况 [J]. 中国农业大学学报, 2013, 18 (2): 220-226.
- [16] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 496; 656-673; 760-764.
- [17] 李俊虎, 庞效花, 金岩, 等. 代森锰锌对高产夏玉米登海661褐斑病空间分布及产量影响 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2011, 42 (2): 172-178.
- [18] 顾春燕, 葛红, 陈满峰, 等. 80%代森锰锌可湿性粉剂防治蚕豆赤斑病示范试验研究 [J]. 现代农业科技, 2015 (12): 123; 132.
- [19] 马立功. 50%氟吗啉·代森锰锌WP防治马铃薯晚疫病药效试验 [J]. 中国马铃薯, 2010, 24 (1): 41-43.
- [20] 迟海军, 陈京鸿. 70%啮菌·锰锌WP防治葡萄霜霉病田间药效对比试验 [J]. 现代农药, 2012, 11 (4): 54-56.
- [21] 赵建江, 张小风, 王文桥, 等. 氟硅唑与代森锰锌混配对梨黑星病菌的联合毒力及田间防效 [J]. 植物保护, 2014, 40 (3): 195-198.
- [22] 凌金锋, 周娟, 彭埃天, 等. 吡唑醚菌酯与代森锰锌对两种果树病原菌的联合毒力 [J]. 植物保护, 2016, 42 (5): 246-250.
- [23] 杨周宇, 杨仁斌, 简韬, 等. 代森锰锌在黄瓜和土壤中的残留动态 [J]. 中国农学通报, 2011, 27 (2): 167-170.
- [24] 秦冬梅, 徐应明, 黄永春, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态 [J]. 环境化学, 2008, 27 (3): 305-309.
- [25] 卢植新, 黄辉晔, 林明珍, 等. 代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的消解动态及残留安全性评价 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27 (3): 1194-1198.
- [26] 李欢, 杨仁斌, 郭正元, 等. 代森锰锌在柑橘橘肉、橘皮及土壤中的残留分析 [J]. 中国环境监测, 2009, 25 (2): 94-95.
- [27] 陈武瑛, 董丰收, 廖晓兰, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌残留 [J]. 分析化学, 2010, 38 (4): 508-512.
- [28] 马恒麟, 纪然, 张永刚, 等. 西瓜、瓜叶及土壤中代森锰锌残留气相色谱分析方法的研究 [J]. 农药学报, 2000, 2 (2): 63-70.
- [29] 马婧玮, 潘灿平, 张军锋. 衍生化-高效液相色谱法测定水稻中的代森锰锌 [J]. 农药, 2008, 47 (6): 440-442.
- [30] 石利利, 单正军, 金怡, 等. 荔枝中代森锰锌及其代谢产物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定 [J]. 分析测试学报, 2005, 24 (2): 92-94.
- [31] 马婧玮, 董姝君, 游文字, 等. 甲基化衍生-高效液相色谱法检测代森锰锌在花生中的残留量 [J]. 农药学报, 2007, 9 (3): 297-300.
- [32] Garacia-Santos G, Keller-Forrer K. Avoidance Behaviour of *Eisenia fetida* to Carbofuran, Chlorpyrifos, Mancozeb and Metamidophos in Natural Soils from the Highlands of Colombia [J]. Chemosphere, 2011, 84 (5): 651-656.
- [33] 林璉, 孙欣, 杨松, 等. 水体中代森锰锌高效液相色谱分析方法 [J]. 现代农药, 2016, 15 (6): 45-46.
- [34] 徐应明, 秦冬梅, 何丽丽, 等. 马铃薯和土壤中代森锰锌的气相色谱分析方法 [J]. 环境化学, 2007, 26 (4): 535-537.
- [35] 华乃震. 农药可分散油悬浮剂的进展、加工和应用(1) [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 1-4.
- [36] 詹家绥, 吴娥娇, 刘西莉, 等. 植物病原真菌对几类重要单位点杀菌剂的抗药性分子机制 [J]. 中国农业科学, 2014, 47 (17): 3392-3404.
- [37] 马婧玮, 潘灿平, 张玲, 等. 二硫代氨基甲酸盐类(DTCs)杀菌剂残留分析方法综述 [J]. 农药学报, 2010, 12 (1): 22-30.

(责任编辑:顾林玲)