

◆ 残留与环境 ◆

## 6.25%精甲·咯菌腈悬浮种衣剂有效成分在大豆植株和根围土壤中的降解动态及残留分布

邢小霞, 于鑫, 张清明, 李平亮\*

(青岛农业大学植物医学学院 山东省植物病虫害绿色防控工程研究中心, 山东青岛 266109)

**摘要:**种衣剂有效成分的残留分布和降解行为可影响其使用方法、作用效果和适用范围,也是了解药剂持效期和残留风险的数据基础。本研究建立了大豆植株和根围土壤中精甲霜灵和咯菌腈的HPLC分析方法,并采用该方法研究了6.25%精甲·咯菌腈悬浮种衣剂中的2种有效成分精甲霜灵和咯菌腈在大豆种子、根、叶和根围土壤中的残留降解动态和分布。结果显示,在0.35~50.0 mg/L(精甲霜灵)和0.15~50.0 mg/L(咯菌腈)范围内,2种有效成分的质量浓度与其各自峰面积均呈良好的线性关系( $R^2 > 0.99$ )。在0.10~5.00 mg/kg添加水平下,精甲霜灵在大豆和土壤样品中的平均回收率为84%~97%;咯菌腈在大豆和土壤样品中的平均回收率为80%~95%,相对标准偏差(RSD)均小于7%。两者的降解行为符合一级动力学或一级累积-消解动力学模型,半衰期为1.097~103.2 d。在种植6.25%精甲·咯菌腈悬浮种衣剂包衣的大豆种子后,2种有效成分初期主要累积于根部和种子,随后可被传导或扩散至叶部,咯菌腈在根部和叶片的占比低于精甲霜灵;也可被扩散至根围土壤中,咯菌腈的扩散性能优于精甲霜灵。综上所述,2种有效成分均可被大豆植株吸收、传导或扩散来发挥保护作用。本研究可为该药剂的科学合理使用提供依据。

**关键词:**大豆;种衣剂;精甲霜灵;咯菌腈;降解动态;根围土壤

中图分类号:TQ 455 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.05.005

### Degradation Dynamics and Residue Distribution of the Active Ingredients of 6.25% Metalaxyl-M·Fludioxonil FSC in Soybean Plants and Rhizosphere Soil

XING Xiaoxia, YU Xin, ZHANG Qingming, LI Pingliang\*

(College of Plant Health and Medicine, Qingdao Agricultural University, Shandong Engineering Research Center for Environment-Friendly Agricultural Pest Management, Shandong Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The residual distribution and degradation behaviors of the active ingredients of a seed-coating agent are the key factors affecting its application method, efficacy and applicable scope, as well as the data basis for understanding of its lasting period and residual risk. In this study, a HPLC analytical method of metalaxyl-M and fludioxonil in soybean plants and rhizosphere soil was established. Meanwhile, the residual degradation dynamics and distribution of the two active ingredients of 6.25% metalaxyl-M·fludioxonil FSC in soybean seeds, roots, leaves and rhizosphere soil were studied. The results showed that there were good linear correlations ( $R^2 > 0.99$ ) between the mass concentrations of two active ingredients and their peak areas in the range of 0.35-50.0 mg/L (metalaxyl-M) and 0.15-50.0 mg/L (fludioxonil), respectively. At the spiking levels of 0.10-5.00 mg/kg, the average recoveries of metalaxyl-M in soybean and soil samples were 84%-97%, and the average recoveries of fludioxonil in soybean and soil samples were 80%-95%. The relative standard deviations (RSD)

收稿日期:2022-05-19

基金项目:国家科技部重点研发计划(2017YFD0201603);山东省自然科学基金青年项目(ZR2020QC137);青岛农业大学博士启动基金(663/1114318)

作者简介:邢小霞(1981—),女,山东海阳人,硕士,实验师,主要从事农药毒理学研究。E-mail:xxxhua324@163.com

通信作者:李平亮(1986—),男,河南新乡人,博士,副教授,主要从事农药毒理学研究。E-mail:lipingliang\_2010@126.com

were all less than 7%. Furthermore, the degradation behaviors of the two active ingredients were in accordance with the first-order kinetic equation or the first-order accumulation-dissipation kinetics model, and half-lives were 1.097~103.2 d. After the soybean seeds were treated with 6.25% metalaxyl-M·fludioxonil FSC, the two active ingredients mainly accumulated in roots and seeds at the early stage, being subsequently transmitted or spread to leaves. The proportion of fludioxonil in roots and leaves was lower than that of metalaxyl-M. The two active ingredients were also capable of being diffused into soil, and the diffusion property of fludioxonil was better than that of metalaxyl-M. In summary, the two active ingredients could be absorbed, transmitted or diffused by soybean plants to play a protective role. The findings provided reference for the scientific and rational use of seed-coating agent.

**Key words:** soybean; seed-coating agent; metalaxyl-m; fludioxonil; degradation dynamic; rhizosphere soil

种衣剂是由农药成分混合成膜剂等助剂加工制成的药剂,其有效成分能够随种苗的生长而传导至地上部分。同作用于叶面喷施或土壤处理农药相比,种衣剂成分与土壤的接触面积较小,且总用药量低、持效期长,降低了对环境污染的程度和对非靶标生物的风险<sup>[1]</sup>。活性成分是种衣剂中的关键性功能成分,其在作物中的分布和消解行为,直接决定了种衣剂的用途和功效。虽然其能起到防虫抑菌的功效,但有效成分还可能对作物的生长和环境造成一定的副作用<sup>[2]</sup>。例如,施用种衣剂后其造成的药害,活性成分在作物上的残留所引起的人畜膳食风险以及在土壤中的残留造成的环境污染等<sup>[3]</sup>。因此,种衣剂有效成分的残留分布和消解行为是影响其使用方法、作用效果和适用范围的关键因素,也是了解药剂作用机制、持效期和残留风险的数据基础,这对于药剂的科学使用具有重要的指导意义。

亮盾是由先正达开发的一种高效低毒的种衣剂,由精甲霜灵和咯菌腈2种不同作用机制的杀菌剂组合而成,用来防治大豆根腐病、水稻恶苗病、棉花立枯病、炭疽病等多种病害<sup>[4]</sup>。目前,已有报道精甲霜灵在辣椒、西瓜、西红柿、烟叶、黄瓜以及马铃薯中的残留动态与降解规律<sup>[5]</sup>;咯菌腈在辣椒、樱桃、葡萄、番茄以及棉花等植株中的残留动态<sup>[6-8]</sup>。然而,关于精甲霜灵与咯菌腈作为种衣剂成分,在大豆植株中残留分布和降解动态的研究尚未见报道。

大豆是我国主要的粮油作物,其产量与质量关乎国家粮食安全。大豆根腐病作为世界性土传病害,会危害大豆生产的整个生命周期,造成大豆产量严重降低,因此研究防治大豆根腐病主要种衣剂在大豆植株中的残留分布规律、评价其安全性具有重要意义。本研究将商品化农药亮盾(6.25%精甲·咯菌腈种衣剂)应用于大豆种子处理,研究其有效成分精甲霜灵和咯菌腈在大豆植株及根围土壤中的残留动态,探索药剂在大豆植株中的内吸传导和降解

行为规律,从残留降解角度解释药剂的作用特点,旨在为该有效成分的种衣剂的科学应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

LC-2030D PLus岛津高效液相色谱仪,日本岛津公司;涡旋振荡器,海门市其林贝尔仪器制造公司;离心机,湘仪离心机仪器有限公司;电子天平,西杰天平仪器有限公司。

精甲霜灵标准品(纯度99%),成都化夏化学试剂有限公司;咯菌腈标准品(纯度97%),上海皓鸿生物医药科技有限公司;乙腈(分析纯),济南世纪通达化工有限公司;PSA(乙二胺-*N*-丙基甲硅烷)、弗罗里硅土,博纳艾杰尔试剂公司;甲醇(色谱纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 试验材料

供试品种:大豆品种为‘齐黄28’。

供试药剂:亮盾(6.25%精甲·咯菌腈)悬浮种衣剂,先正达中国投资有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 试验设计

播种前,将大小一致的大豆种子用6.25%精甲·咯菌腈悬浮种衣剂拌种。根据包装推荐剂量,设定试验的用量为每100 g种子0.40 mL制剂,用蒸馏水稀释10倍后,均匀覆盖于种子表面,并小心搅拌,晾干等待播种。将拌有种衣剂的种子种植在盆口直径为20 cm的花盆中,每盆种10粒种子,并于25°C、光暗比为12:12、光照强度为20 000 lx条件下的光照培养箱中培养,每3 d浇水1次,维持土壤含水量在20%左右。药剂处理种子种植30盆,以未施用药剂的大豆种植盆作为对照,对照为5盆。根据大豆植株长势及取样量的要求,于种植后的1、3、5、7、10和14 d翻土收取大豆种子残部样品,取样量为5 g,取3个重复;于7、10、14、21和28 d挖取根系周围土壤样品(在

距离根系5 cm范围内)及大豆整株植物,其中土壤样品先在通风橱通风快速晾干,去除植物根系等杂物后用80目筛成较细颗粒,取样量为10 g,取3个重复;挖取的大豆植株经清洗和晾干后,分离根系和叶片样品,根、叶样品取样量为5 g,取3个重复。以上所采集样品均放置于自封袋,保存于-80°C冰箱。

### 1.3.2 样品前处理

大豆样品提取:准确称取1.00 g液氮磨碎的大豆粉末样品(种子、植株和根系)置于试管中,加入5 mL二氯甲烷,涡旋震荡萃取1 min,水浴超声萃取10 min,随后在4°C静置2 h。于5 000 r/min离心10 min,加入无水硫酸钠1.0 g,取上清液转移至离心管,用氮吹仪在45°C条件下快速吹干。吹干后,先在离心管中加入1.00 mL乙腈,涡旋震荡1 min,再加入PSA和弗罗里硅土各50 mg,再次涡旋震荡混匀。随后于10 000 r/min条件下再次离心10 min,取上清液过0.22 μm滤膜,待测。

土壤样品提取:称取10.00 g土壤样品,置于含有10.00 mL乙腈溶剂的试管,涡旋1 min,随后在4°C静置2 h。取1.00 mL上清液于离心管中,再分别加入PSA和弗罗里硅土各50 mg,涡旋震荡混匀,于10 000 r/min离心10 min,取上清液过0.22 μm滤膜,待测。

### 1.3.3 色谱测定条件

岛津InertSustain C<sub>18</sub>反相色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm);柱温:25°C;进样量:20 μL;检测器:PDA;检测波长:220 nm;流速1.0 mL/min。采用梯度

洗脱,流动相为A(甲醇)和B(超纯水):0~5 min, A:15%;5~9 min, A:15%线性增加至100%;9~11 min, A:100%线性减少至95%;11~15 min, A:95%线性减少至15%;15~20 min, A:15%。

### 1.3.4 标准曲线制作

在上述色谱测定条件下,以峰面积(y)为纵坐标,以进样的质量浓度(x)为横坐标分别绘制精甲霜灵和咯菌腈的标准工作曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 分析方法的建立

#### 2.1.1 分析方法的优化

大豆、土壤样品中精甲霜灵和咯菌腈的提取参考已报道的方法<sup>[9]</sup>,并将其进行了优化。结果表明,每毫升大豆植物提取液加入50 mg PSA和50 mg弗罗里硅土时,2种杀菌剂的加标回收率均不低于80%;对大豆样品提取液的净化效果较好,尤其是用于处理根部和叶部样品时,加入2种净化填料可显著降低提取液的颜色,降低色素相关杂质干扰。

对于配备紫外检测器的液相色谱仪,定量检测波长的选择对于方法的灵敏度和选择性至关重要。精甲霜灵和咯菌腈的紫外扫描图(图1)表明,2种杀菌剂的紫外信号强度随着波长的增加而减弱,但分别在267和265 nm处有较弱的吸收峰。200 nm处峰信号较强,但接近溶剂截止波长,干扰较多,综合光谱图中波长与紫外信号强度的关系,确定定量检测波长为220 nm。

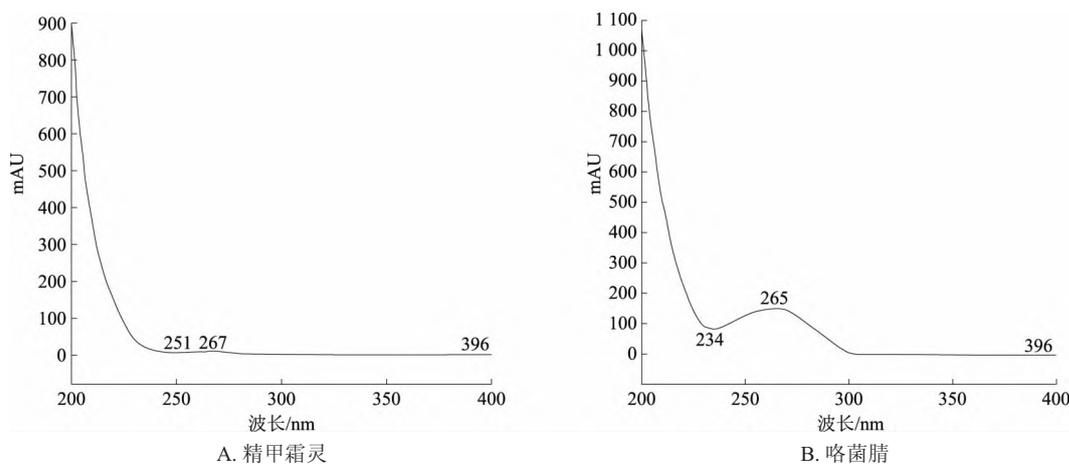


图1 精甲霜灵和咯菌腈的紫外光谱图

由于精甲霜灵和咯菌腈极性有差异,且净化剂处理过的提取液仍有各类杂质植物代谢成分,可能对2种杀菌剂的分离形成干扰,所以有必要对色谱分离参数进行优化。结果显示,采用梯度洗脱方法,

峰容量较大,可使得极性、非极性物质先后被洗脱,且各个杂质不与精甲霜灵和咯菌腈的峰重合。在最佳仪器条件下,精甲霜灵和咯菌腈标样、大豆提取液空白、大豆提取液添加精甲霜灵和咯菌腈标样、

土壤提取液空白和土壤提取液添加精甲霜灵和咯菌腈标样的色谱图分别见图2。由图可知,单个样品检测的总时长为20 min,精甲霜灵和咯菌腈的保留时间分别为10.99和11.68 min。

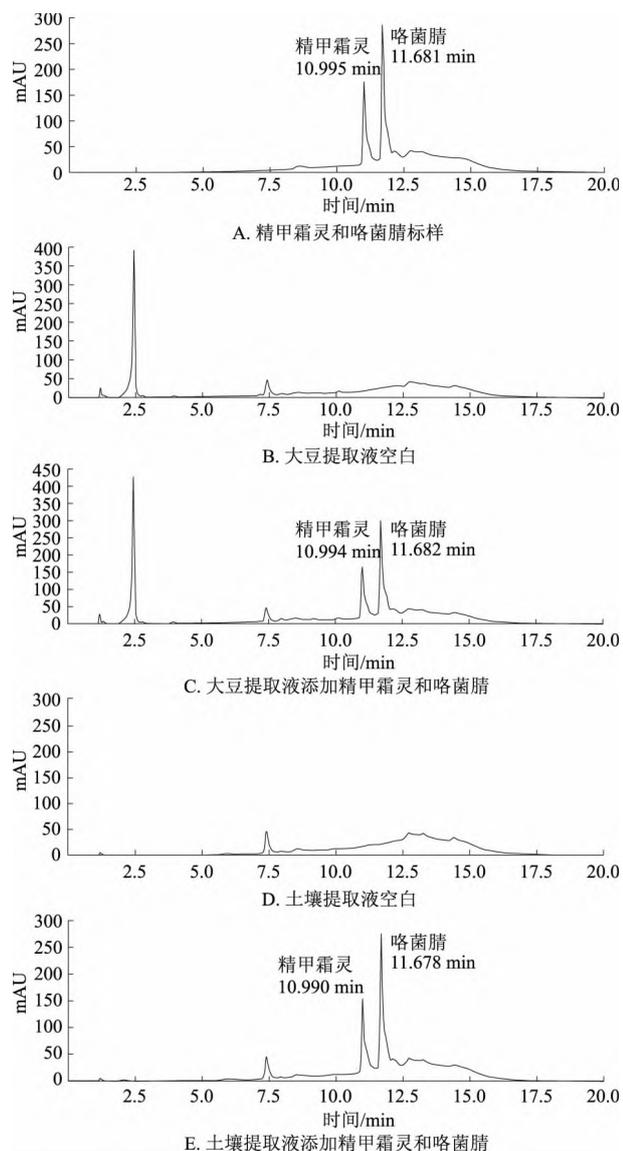


图 2 大豆植株及根围土壤 中精甲霜灵和咯菌腈 高效液相色谱图

### 2.1.2 方法的线性、灵敏度和回收率

由于大豆种、根、叶均属植物样品,为降低方法验证的工作量,本研究将3种未添加杀菌剂的样品粉末按质量比1:1:1混合作为大豆基质,用于研究和验证方法的定量限、添加回收率等。采用建立的样品前处理和仪器检测方法,对分析方法的线性范围、灵敏度和回收率进行了验证。结果表明,精甲霜灵在0.35~50.0 mg/L范围内的线性方程为 $y=67\ 503x-12\ 471$  ( $R^2=0.9\ 912$ );咯菌腈在0.15~50.0 mg/L范围

内的线性方程为 $y=117\ 740x+19\ 514$  ( $R^2=0.9\ 951$ )。大豆样品中精甲霜灵和咯菌腈的定量限分别为0.35和0.15 mg/kg;土壤样品中的定量限则分别为0.20和0.10 mg/kg。此外,大豆和土壤样品中精甲霜灵的平均回收率为84%~97%;咯菌腈的平均回收率为80%~95%,相对标准偏差(RSD)均小于7%(表1)。以上结果表明,大豆和土壤基质中2种药剂残留分析的线性关系较好,灵敏度和回收率较高,符合农药残留检测需求。

表 1 大豆和土壤样品中精甲霜灵和咯菌腈的 添加回收试验结果 (n=5)

有效成分	样品	添加浓度/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
精甲霜灵	大豆	0.35	84	5.5
		0.50	85	6.3
		1.00	91	3.5
	土壤	5.00	91	2.4
		0.20	87	3.6
		0.50	94	3.2
咯菌腈	大豆	1.00	94	2.8
		5.00	97	2.0
		0.15	80	3.4
	土壤	0.50	83	3.6
		1.00	89	3.1
		5.00	92	2.5

## 2.2 残留降解动态

### 2.2.1 精甲霜灵的残留降解动态

精甲霜灵在大豆种子、叶片、根部和根围土壤中的残留降解动态如图3所示。由图可知,种子、叶片、根中精甲霜灵的初始含量由大到小依次为种子>根>叶片;在三者中的含量变化趋势均为随时间减少,其中在14和21 d时根、叶中的含量低于检出限;种子中初期降解速度较快,后期变慢,但总体降解速度慢于根、叶。作为包衣处理的受药部位,种子中的药剂成分含量一般最高。大豆种子进行包衣处理后,由于施用剂量较大,未能全部渗透进入种子内部,有一部分精甲霜灵附着于种子表面,保护种子在发芽阶段免受卵菌等有害病原侵袭,因而种子检测到的精甲霜灵应是种子内外含量之和。精甲霜灵是一种内吸传导活性较强的杀菌剂,进入种子内部的药剂成分会随着大豆的发芽和幼苗的生长药剂成分进入根、叶等其他部位。相较于叶部,根部含量较大

的原因可能是传导可能存在2种途径,即种子向根部

的剂量转移,以及根部对周围土壤中药剂的吸收。

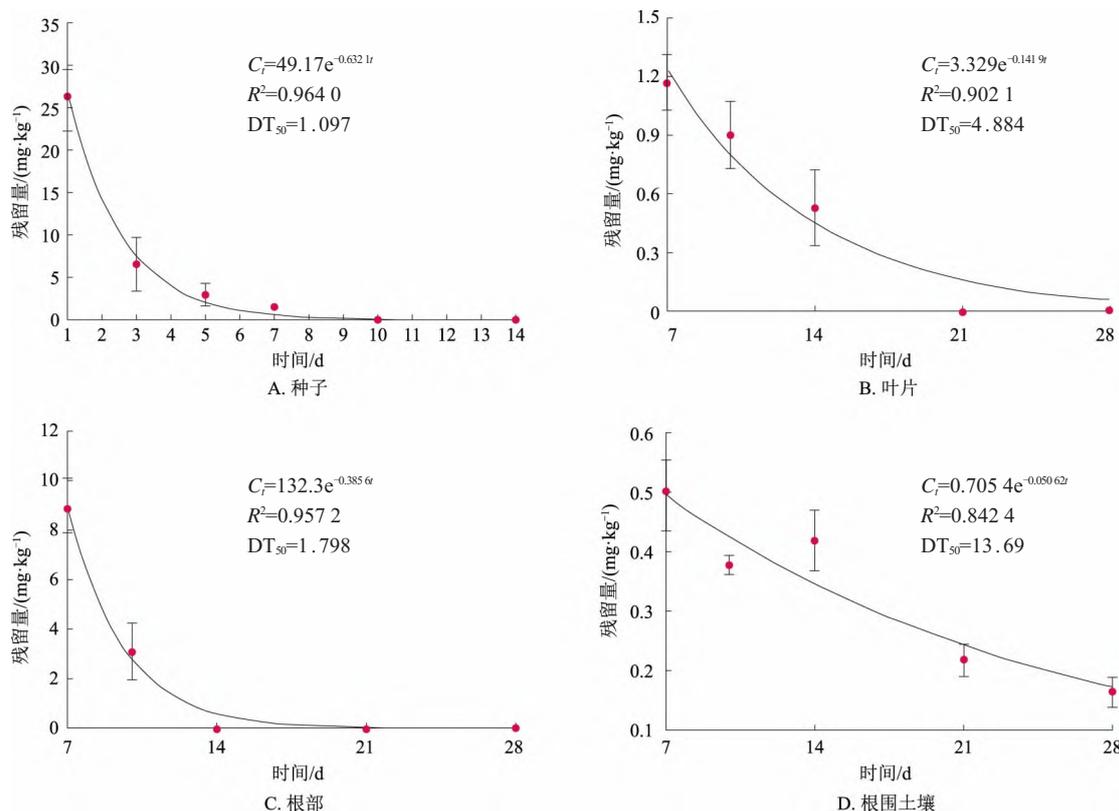


图3 精甲霜灵在大豆中的残留降解动态

根围土壤中精甲霜灵也表现随时间逐渐降解的特征,但28 d时仍保持了一定含量。这表明精甲霜灵具有一定的淋溶性,残留在种子表面的药剂,会持续向周围土壤扩散,其含量大小取决于扩散至土壤中的速度和土壤中降解速度。扩散至土壤中的药剂,一部分继续被附近大豆根系吸收,与从种子转到根系的药剂一起保护植株抵抗病原微生物;另一部分被土壤保留。残留在土壤中的药剂具有抑制一些土传病原物的功能,但也可能对一些有益土壤生物,如蚯蚓,产生危害<sup>[10]</sup>。

### 2.2.2 咯菌腈的残留降解动态

咯菌腈在大豆种子、叶片、根部和根围土壤中的残留降解动态如图4所示。由图可知,与精甲霜灵一样,种子中的咯菌腈也呈现含量随时间减少的趋势,但前3 d降解速度较快,从4.89 mg/kg降至1.82 mg/kg,之后降解速度变缓,至14 d时仍维持一定含量(0.40 mg/kg)。不同于精甲霜灵的含量变化特点,咯菌腈在根中的含量均表现为先增加、后减少,根部的药剂平均含量远高于叶部。叶部的咯菌腈含量低于精甲霜灵,说明精甲霜灵对叶部的保护作用相对较强。根部中咯菌腈含量以较高水平维持较长时

间,而精甲霜灵在14 d后含量低于定量限,表明保护根部的主要药剂成分是咯菌腈。作为一种非内吸或弱内吸传导的药剂,咯菌腈由种子向根的剂量转移主要来源于根对根围土壤药剂的吸收和附着,而叶片中的较低含量则可能来源于种子发芽阶段胚芽中的残留。

根围土壤中咯菌腈的含量呈现缓慢减少的趋势,含量维持相对稳定至28 d(0.583~0.502 mg/kg)。根围土壤中咯菌腈的含量动态主要与种子表面药剂脱落扩散至土壤中的药量和药剂降解速度有关,还和取样土壤与种子的距离有关。根围土壤中农药的持续存在,一方面有利于抑制土壤中的病原菌,维持大豆种子发芽和幼苗生长的安全环境;另一方面其残留也可能影响土壤生态环境。

### 2.2.3 2种有效成分的降解动力学分析

采用已报道的数学模型<sup>[11-12]</sup>,对精甲霜灵和咯菌腈在大豆种、叶、根、土中的残留降解动态数据进行了拟合回归,结果显示:精甲霜灵在4种基质中的降解动态均各符合一级农药降解动力学模型  $C_t = C_0 e^{-kt}$ ,拟合曲线和拟合方程分别见图3 A、B、C和D,拟合度( $R^2$ )均大于0.84,种、叶、根、土中的半衰期

(DT<sub>50</sub>) 分别为 1.097、4.884、1.798 和 13.69 d; 咯菌腈在种子、叶片和土壤中的降解动态也符合一级农药降解动力学模型, 拟合曲线和拟合方程分别见图 4A、B 和 D, 但拟合度较差 (0.338 1 < R<sup>2</sup> < 0.747 6), DT<sub>50</sub> 值分别为 1.908、5.698 和 103.2 d; 咯菌腈在根部呈现先增加后减少的特征, 符合一级农药累积-降解动力学模型  $C_t = IF [t < t_{max}, C_0 e^{k_1 t}, C_{min} + (C_0 e^{k_1 t} - C_{min}) e^{-k_2(t-t_{max})}]$ , 拟合曲线见图 5C, 拟合方程为  $C_t = IF [t <$

14.11, 0.888 7 e<sup>0.071 80t</sup>, 0.9356 + (0.888 7 e<sup>0.071 80t</sup> - 0.935 6) e<sup>-0.146 4(t-14.11)}</sup>], R<sup>2</sup>=0.760 5, 含量峰值为 0.888 7 mg/kg, 达峰时的时间为施药后 14.11 d, 峰值后降解半衰期为 4.733 d。以上结果表明, 精甲霜灵和咯菌腈在土壤中降解速度最慢, 在种子中降解速度最快; 咯菌腈在土壤中的残留期长于精甲霜灵在土壤中的残留期, 精甲霜灵在叶片中的降解速度慢于根部, 咯菌腈在根部有一个含量峰值, 即先累积后降解。

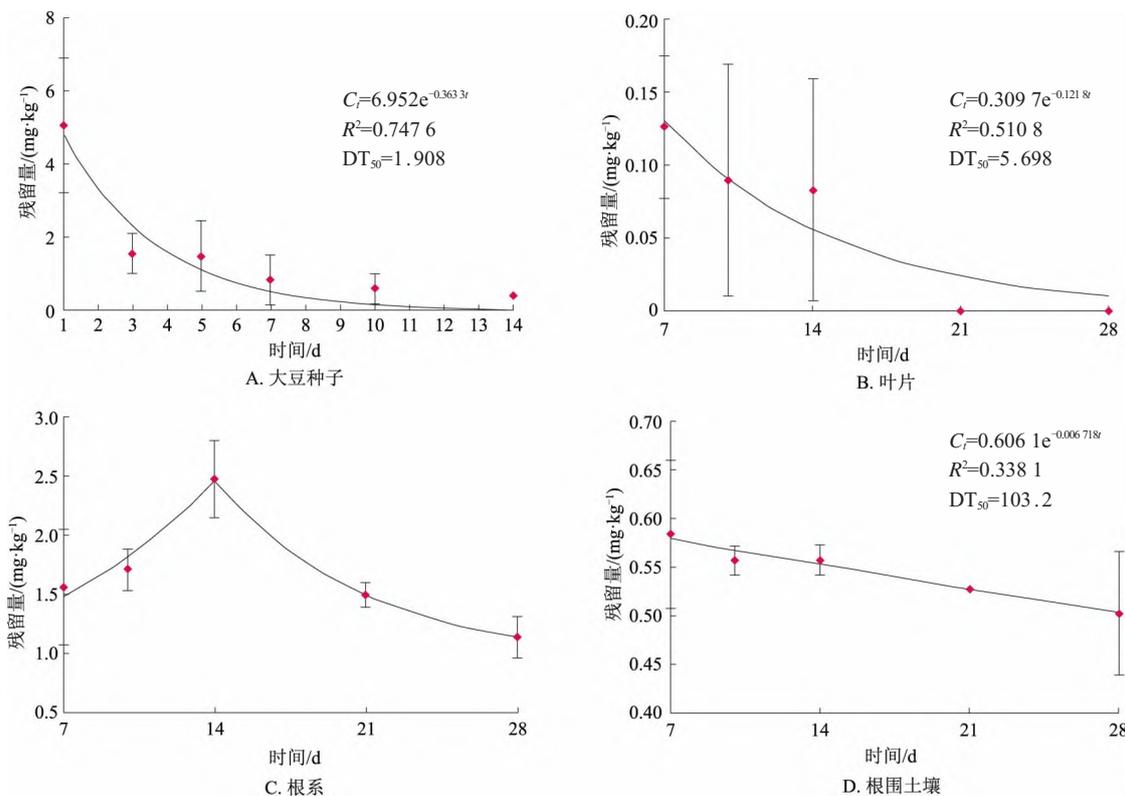


图 4 咯菌腈在大豆中的残留消解动态

### 2.2.4 2种有效成分的分布特点

种衣剂防控持效期及其残留安全性除了与有效成分的初始含量、降解速度和半衰期有关外, 还与在植株不同部位和根围土壤中的分布密切相关。本文采用 Graphpad Prism 进行了种植后第 7 d 2 种有效成分的部位平均含量分布的饼状图特点分析。见图 5 所示, 精甲霜灵大部分累积于大豆根部 (占比 73.1%), 种子、叶片次之, 土壤中最少; 咯菌腈同样主要累积于根部, 但占比相对较低 (占比 49.8%), 其次累积部位是种子, 在土壤中的量远大于叶部。以上结果表明, 虽然种子部位是种衣剂处理的部位, 未种植前承载着 100% 的药量, 但随着大豆种子发芽和幼苗生长, 2 种有效成分可通过渗透、内吸、传导等多个途径进入与种子邻近的根系及根围土壤, 与种子相距相对较远的叶片, 维持一定的剂量来满足防

控病原菌的需求。精甲霜灵的内吸传导性较强, 较多地被传导至根、叶部位; 咯菌腈非内吸或弱内吸, 主要残留于种子表面, 而后因土壤水分的淋溶作用进入根围土壤, 部分土壤中咯菌腈则进一步被根系吸收。

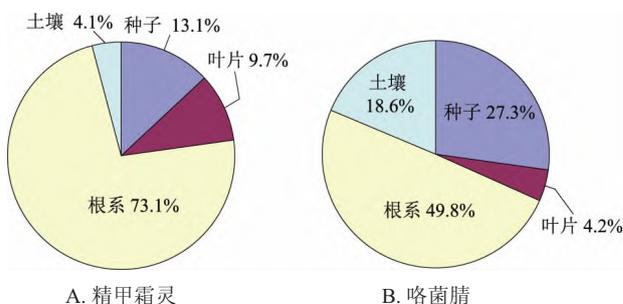


图 5 包衣种子种植后第 7 d 在大豆种、叶、根和根围土壤的剂量分布

### 3 结 论

通过优化前处理步骤和色谱仪器分析参数,本文建立了大豆植株和根围土壤中精甲霜灵和咯菌腈的HPLC分析方法。该分析方法线性范围适中,灵敏度和选择性较好,回收率满足农药残留检测要求。将精甲·咯菌腈包衣的大豆种子种植后,2种有效成分均可被大豆植株的根、叶所利用,用来保护自身的生长免受大豆病原菌的侵染。其中,精甲霜灵具有较强的内吸传导性,主要保护大豆叶片,而咯菌腈内吸性弱,主要对根部起保护作用。种衣剂2种有效成分在大豆植株和根围土壤中的残留降解动态符合一级农药降解动力学或一级农药累积-降解动力学模型,且两者在种子中的降解速度最快,而在土壤中降解速度最慢。本研究初步揭示了6.25%精甲·咯菌腈悬浮种衣剂的有效成分精甲霜灵和咯菌腈在大豆植株和根围土壤中的残留分布和降解规律,并从药剂剂量分布的角度解释了该药剂的作用特点,所得研究结果有助于为指导该药剂的科学应用提供重要参考。

#### 参 考 文 献

- [1] 武奕彤. 内吸性农药种衣剂在玉米中的残留分布及生理响应[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- [2] 刘亚冬. 玉米种衣剂中的农药在土壤中的残留及对细菌和酶活性的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- [3] 杨丹, 郑娇莉, 李飞, 等. 中国生物型种衣剂的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(22): 9-12; 19.
- [4] 佳文. 62.5克/升精甲·咯菌腈(亮盾)[J]. 农家致富, 2019, 1: 25.
- [5] 丁蕊艳, 陈子雷, 李瑞菊, 等. 马铃薯及土壤中精甲霜灵残留动态[J]. 农药学报, 2008, 10(4): 450-454.
- [6] 孙明娜, 汪楚依, 王梅, 等. 高效液相色谱测定咯菌腈在葡萄和土壤中的残留行为[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(2): 46-53.
- [7] 蒋梦云, 巩文雯, 刘庆菊, 等. 辣椒及土壤中咯菌腈、精甲霜灵和溴氰虫酰胺的残留及消解动态研究[J]. 广东农业科学, 2018, 45(11): 60-67.
- [8] 冯玉洁, 潘飞, 谢圣华, 等. 超高效液相色谱法测定啶酰菌胺和咯菌腈在番茄与土壤中的残留[J]. 热带作物学报, 2019, 40(3): 596-600.
- [9] FENOLL J, GARRIDO I, CAVA J, et al. Photometabolic pathways of chlorantraniliprole in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of Zn and Ti[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 720-727.
- [10] LIU T, ZHU L, HAN Y, et al. The cytotoxic and genotoxic effects of metalaxyl-M on earthworms (*Eisenia fetida*) [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2014, 33: 2344-2350.
- [11] WANG Y, LIAN S, DONG X, et al. Analysis of the dissipation kinetics of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim in apple leaves using a modified QuEChERS-UPLC-MS/MS method [J]. Biomedical Chromatography, 2019, 33: e4394.
- [12] LI P, SU N P, DONG X, et al. Residue analysis and kinetics modeling of thiophanate-methyl, carbendazim, tebuconazole and pyraclostrobin in apple tree bark using QuEChERS/HPLC-VWD [J]. Biomedical Chromatography, 2020, 34: e4851. (责任编辑:高蕾)
- (上接第12页)
- 性监测[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
- [36] ZHANG C. Difenconazole resistance shift in *Botrytis cinerea* from tomato in China associated with inducible expression of *cyp51*[J]. Plant Disease, 2021, 105(2): 400-407.
- [37] BATTISTINI G, GAZZETTI K, COLLINA M. A new approach: determining *cyt b* G143A allele frequency in *Zymoseptoria tritici* by digital droplet PCR[J]. Biology, 2022, 11(2): 240.
- [38] CHEN S, SCHNABEL G, YUAN H, et al. LAMP detection of the genetic element 'Mona' associated with DMI resistance in *Monilinia fructicola*[J]. Pest Management Science, 2019, 75(3): 779-786.
- [39] HU X R, DAI D J, WANG H D, et al. Rapid on-site evaluation of the development of resistance to quinone outside inhibitors in *Botrytis cinerea*[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 13861.
- [40] ZHAO Y, CHI M, SUN H, et al. The FgCYP51B Y123H mutation confers reduced sensitivity to prochloraz and is important for conidiation and ascospore development in *Fusarium graminearum* [J]. Phytopathology, 2021, 111(8): 1420-1427.
- [41] 陶丽红, 李佳俊, 夏美荣, 等. 五种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂与灰葡萄孢琥珀酸脱氢酶的结合模式及抗性机制分析[J]. 农药学报, 2021, 23(6): 1085-1096.
- [42] ELDERFIELD J A D, LOPEZ-RUIZ F J, VAN DEN BOSCH F, et al. Using epidemiological principles to explain fungicide resistance management tactics: why do mixtures outperform alternations?[J]. Phytopathology, 2018, 108(7): 803-817.
- [43] BIAN C, DUAN Y, XIU Q, et al. Mechanism of validamycin a inhibiting DON biosynthesis and synergizing with DMI fungicides against *Fusarium graminearum*[J]. Molecular Plant Pathology, 2021, 22(7): 769-785. (责任编辑:金兰)