

超高效液相色谱—三重四极杆质谱法测定 黄瓜中双炔酰菌胺残留

Determination of mandipropamid residues in cucumber by UPLC-MS

张周莉 黎东 罗斯 罗星宇 雍萍 易达

ZHANG Zhouli LI Dong LUO Si LUO Xingyu YONG Ping YI Da

(南充市食品药品检验所, 四川 南充 637000)

(Nanchong Institute for Food and Drug Control, Nanchong, Sichuan 637000, China)

摘要:目的:建立一种超高效液相串联三重四极杆质谱检测黄瓜中双炔酰菌胺含量的方法。方法:黄瓜试样经乙腈超声提取后,采用分散固相萃取法(QuEChERS)进行净化,超纯水稀释,用 0.1% 甲酸水和乙腈作为流动相进行液相色谱—串联质谱测定。采取电喷雾(ESI)离子源在正离子检测模式下,对双炔酰菌胺进行多反应监测(MRM),并使用外标法进行定量。结果:在 0.01 ~ 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内,双炔酰菌胺具有良好的线性关系, $R^2=0.999\ 8$; 在 10, 50, 100 mg/mL 3 种不同加标水平下,双炔酰菌胺回收率为 89.6% ~ 96.0%, 相对标准偏差(RSD)为 0.72% ~ 1.80% ($n=6$)。试验方法检出限为 0.003 mg/kg ; 定量限为 0.009 mg/kg 。结论:试验方法前处理过程无需浓缩,操作简便,分析灵敏度高、稳定性好、重现性高,适用于黄瓜中双炔酰菌胺的定性与定量分析。

关键词:超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS); 双炔酰菌胺; 黄瓜

Abstract: **Objective:** To establish a detecting method for mandipropamid residues in cucumber by UPLC-MS coupled with the positive ions mods of MRM. **Methods:** The cucumber samples were extracted by ultrasonic acetonitrile and then were purified by dispersed solid phase extraction (QuEChERS). Cucumber solution diluted with ultrapure water, and filtered by 0.22 μm water phase. Then 0.1% formic acid water (A) and acetonitrile (B) were used as mobile phase for isocratic elution. **Results:** The results showed that a good linearity was obtained for the standard curve of the method, its correlation was high, $R^2=$

0.999 8. Its detection limit was 0.003 mg/kg , and its limit of quantification was 0.009 mg/kg . Meanwhile, its recovery rate was between 89.6% ~ 96.0% at the three levels of 10, 50 and 100 mg/mL . **Conclusion:** The method is simple, sensitive and reproducible. This method is suitable for qualitative and quantitative analysis of mandipropamid in cucumber, and it is a suitable method for rapid determination of mandipropamid in cucumber.

Keywords: UPLC-MS; mandipropamid; cucumber

双炔酰菌胺(mandipropamid, MPD)是一种商品化的扁桃酸酰胺类杀菌剂^[1],属于羧酸酰胺类(carboxyl acid amide, CAA)杀菌剂族^[2],目前主要应用于黄瓜霜霉菌^[3]、荔枝霜疫霉菌^[4]、葡萄霜霉病^[5]、辣椒疫霉病^[6]、马铃薯晚疫病^[7]、番茄晚疫病^[8]、“烂芋皮”病^[9]等的防治。MPD是通过干扰致病真菌的磷脂生成,以及阻止细胞壁沉积物的生物合成,来达到抑制孢子囊产生和菌丝体生长^[10-11]的目的,表现出对游动孢子的萌发有明显抑制作用^[12],尤其是对由卵菌引起的叶部和果实病害具有较好的防治效果。

2019 年 2 月 13 日,欧洲食品安全局(EFSA)修订了 MPD 在各种蔬菜中的最大残留限量^[13];2019 年 3 月 22 日,美国环保署发布的 2019-05406 号文件中,规定了 MPD 在部分豆类及蔬菜中的残留限量^[14]。研究表明,MPD 易在果蔬中残留^[15],会对环境、土壤造成一定程度的污染,且其降解过程缓慢,主要依靠微生物进行降解^[16]。同时,MPD 的残留也会对食品的香气成分的潜在变化造成一定程度的影响,影响产品品质。González-Álvarez 等^[17]研究发现,由 MPD 处理后的葡萄加工制得的葡萄酒中的 2-苯乙醇含量明显增加。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中,虽然规定了 MPD 在 20 种食品或农产品、药用植物中的残

基金项目:南充市研发资金项目(编号:20YFZJ0049)

作者简介:张周莉,女,南充市食品药品检验所助理工程师,硕士。

通信作者:易达(1980—),男,南充市食品药品检验所工程师。

E-mail: 109120090@qq.com

收稿日期:2023-02-21

改回日期:2023-07-11

留限量,但均为临时限量且未匹配相应的检测方法。此外,GB 23200.113—2018 和 GB/T 20769—2008 中均未涉及 MPD 的检测,GB 23200.121—2021 中虽有列出 MPD 的检测方法,但其洗脱时间长,易受基质物质干扰。

目前,有关 MPD 的分析方法主要有液相色谱法(LC)^[18-19]和液相质谱法(LC-MS)^[20-21]。MPD 常常被用于治疗黄瓜霜霉病^[22],但其在黄瓜中的半衰期长^[18]。课题团队^[23]前期通过高效液相色谱法建立了一种准确度和精密度高,线性关系良好的黄瓜中 MPD 残留量的测定方法。研究拟采用乙腈提取样品,QuEChERS 法净化提取液,UPLC-MS 方法检测,开发一种黄瓜中 MPD 残留量的定性及定量分析方法,旨在为 MPD 的安全使用和风险监测提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

MPD 标准品:100 $\mu\text{g/mL}$,北京坛墨质检科技有限公司;

乙腈、甲酸:色谱纯,美国 Fisher 公司;

无水硫酸镁、氯化钠:分析纯,成都市科隆化学制品有限公司;

柠檬酸钠二水化合物、柠檬酸二钠盐倍半水化合物:分析纯,中国医药集团有限公司;

乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶(PSA,40~60 μm)、石墨化炭黑(GCB,40~120 μm):深圳逗点生物技术有限公司;

0.22 μm 有机过滤膜:美国 Ameritech 公司;

实验室用水为 Milli-Q 超纯水;

黄瓜:市售。

1.2 仪器与设备

三重四级杆液质联用仪:QTRAP[®] 4500 型,美国 AB SCIEX 公司;

精密分析天平:ML203/02 型,上海 Mettler Toledo 公司;

涡旋振荡器:Multi-Reax 型,德国 Heidolph 公司;

冷冻离心机:5810R 型,德国 Eppendorf 公司;

超声仪:KQ-700DE 型,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理 按 GB 2763—2021 中附录 A 的规定执行。

1.3.2 样品处理 在前期试验^[23]的基础上稍加改进。称取匀浆后的 10 g(精确至 0.001 g)试样于 50 mL 离心管中,精确加入 10 mL 乙腈,剧烈振荡 2 min,超声 5 min,加入提取包(4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水化合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水化合物),剧烈振荡混匀 2 min,4 000 r/min 离心 10 min。定量吸取 5 mL 上

清液,依次加入 150 mg 无水硫酸镁、25 mg PSA、2.5 mg GCB,涡旋混匀 2 min,4 000 r/min 离心 10 min,吸取上清液过 0.22 μm 有机微孔滤膜,待上机测定。

1.3.3 标准溶液配制 准确吸取 1 mL MPD 标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容,得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 的 MPD 标准储备溶液。

(1) 溶剂标准溶液配制:精确吸取一定量的标准储备溶液,分别用 50% 乙腈水溶液稀释成 0.01,0.05,0.10,0.20,0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的溶剂标准工作液。

(2) 黄瓜基质标准溶液配制:称取空白样品,依次按 1.3.1 和 1.3.2 的方法处理,得到空白基质溶液,按 $V_{\text{超纯水}}:V_{\text{空白基质溶液}}$ 为 1:1 混合并充分混匀,得到 50% 空白基质溶液。精确吸取一定量的标准储备溶液,用 50% 空白基质溶液配制成质量浓度分别为 0.01,0.05,0.10,0.20,0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的基质匹配标准工作溶液。

1.3.4 液相色谱—串联质谱分析

(1) 液相色谱条件:色谱柱为 Shim-pack GIST C₁₈ 柱(2.1 mm $\times$ 100 mm,2.0 μm);流动相 A 为 0.1% 甲酸水,流动相 B 为乙腈;洗脱速度 0.3 mL/min;进样体积 1 μL ;柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 。液相色谱洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱洗脱程序

Table 1 Liquid chromatography elution procedure

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	90	10
1.5	5	95
3.0	5	95
3.1	90	10
5.0	90	10

(2) 质谱条件:ESI 离子源;正离子模式;检测方式为 MRM;气帘气 0.207 MPa;离子化电压 5 500 V;离子源温度 450 $^{\circ}\text{C}$;喷雾气 0.345 MPa;辅助加热气 0.345 MPa;母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量见表 2。

表 2 质谱条件

Table 2 Mass spectrometry information

母离子/Da	子离子/Da	去簇电压/V	碰撞能量/V
412.0	327.9	79.0	21.0
412.0	355.9	79.0	15.0

1.4 定性判断

试样中 MPD 色谱峰的保留时间与 MPD 标准溶液的保留时间应当一致,变化范围在 $\pm 2.5\%$ 以内,且同时应检测到 2 对离子。样品中 MPD 的 2 对离子的相对丰度比与浓度相当标准溶液的相对丰度比符合表 3 规定,则判定该样品中存在 MPD 为阳性。

表 3 定性判断依据

Table 3 Qualitative judgment basis %

相对离子丰度	允许的相对偏差
>50	±20
20~50	±25
10~20	±30
≤10	±50

1.5 回收率和精密度

称取阴性黄瓜样品 3 份,分别加入 0.1,0.5,1.0 mL 的 MPD 标准储备溶液,其他处理步骤同样品处理。

1.6 检出限与定量限

取标准曲线第 1 个点标准溶液,通过 UPLC-MS 仪进行分析,测其信噪比,以 $S/N=3$ 计算检出限(LOD),以 $S/N=10$ 计算定量限(LOQ)。

1.7 数据处理

通过 Analyst® 软件采集试验数据,通过 Sciex OS-MQ 软件进行数据分析处理,结果使用外标法进行定量计算,并按式(1)计算样品中 MPD 含量。

$$X = \frac{c \times V}{m} \times f, \tag{1}$$

式中:

X——样品中 MPD 含量,mg/kg;

c——测得质量浓度,μg/mL;

V——定容体积,mL;

m——称样量,g;

f——稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

将 0.1 μg/mL 的 MPD 标准溶液以针泵注射的方式进行 MPD 的一级质谱母离子全扫描,确定出准分子离子质量数为 412.0 Da。由图 1 可知,MPD 具有一个手性碳原子,由一对对映异构体组成,结合化学结构分析,母离子受到电子轰击后,极易失去末端丙炔的碳原子或造成末端乙炔断裂,分别生成醇或酚^[24]。

将准分子离子作为母离子进行二级质谱扫描,经质谱扫描后得到离子碎片如图 2 所示。其中,355.9,327.9,204.0,125.1 Da 的响应值明显高于其他碎片离子的。

将得到的 4 组离子对分别固定去簇电压和碰撞能量,并对其进行优化,使离子碎片的响应达到最高,优化后的质谱条件见表 4。

2.2 色谱条件优化

查阅相关文献发现,当在正离子模式下采用 MRM 方式扫描目标化合物时,有机相通常选用乙腈或甲醇溶液^[25],水相通常选用甲酸水、乙酸铵水溶液或两者的混合

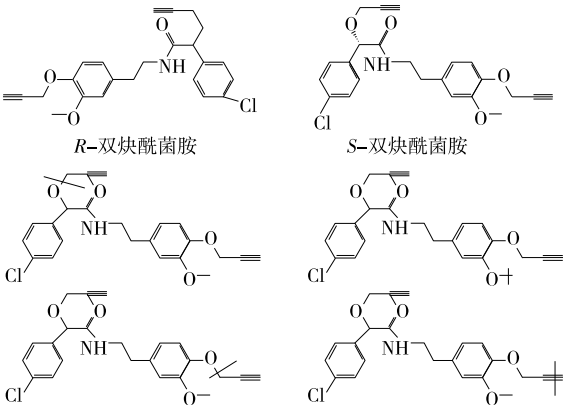


图 1 双炔酰菌胺可能的裂解途径

Figure 1 Possible lytic pathways of mandipropamid

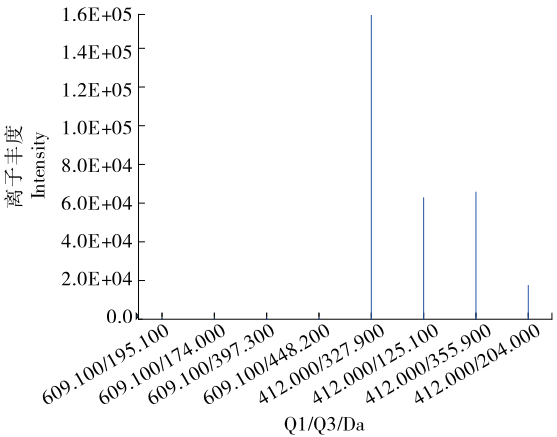


图 2 双炔酰菌胺的子离子碎片

Figure 2 Daughter ion fragment of mandipropamid

表 4 质谱条件

Table 4 Mass spectrometry information

母离子/Da	子离子/Da	去簇电压/V	碰撞能量/V
412.0	327.9	79.0	21.0
412.0	355.9	79.0	15.0
412.0	204.0	79.0	29.0
412.0	125.1	79.0	60.0

溶液^[26]。分别采用甲醇—水、乙腈—水作为流动相,考察不同流动相条件下 MPD 的分离和响应情况。结果表明,在相同的仪器条件下,当流动相为乙腈时,MPD 的响应更高且峰型良好。因此,采用乙腈—水体系作为流动相。进一步对乙腈—水、乙腈—0.1%甲酸水、乙腈—乙酸铵水的体系进行比较,随着甲酸的加入,MPD 的分离度更高、峰型更好且保留时间稳定,响应值较高。通过对乙腈—甲酸水体系和乙腈—乙酸铵水体系的比较,发现乙腈—0.1%甲酸水体系的峰型更好,分离度更高。因此,选择乙腈—0.1%甲酸水溶液作为流动相。

2.3 离子对的选择

通过查阅文献发现,有学者^[27]将 412.0/327.9, 412.0/125.1 分别作为定量离子对和定性离子对的情况,也有学者^[28]将 412.0/327.9, 412.0/355.9 分别作为定量离子对和定性离子对的情况。这是由于在不同的仪器条件和试验环境下,不同离子对的响应有所不同。将质量浓度为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的 MPD 标准溶液在优化后的质谱和色谱条件下进行分析,提取离子流色谱图和信噪比如图 3 所示。

由图 3 可知,412.0/327.9, 412.0/355.9 两对离子对具有较强的信号强度和较高的信噪比,与李建敏^[28]的结果相似,这可能与所采用的仪器品牌和型号比较接近,MPD

响应具有一定相似性有关。通常将响应强度相对较大的离子碎片设定为定量离子,响应强度相对较弱的离子碎片设定为定性离子,由图 3 可知,327.9 离子碎片的响应值较 355.9 离子碎片的高,故选取 412.0/327.9 作为定量离子对,412.0/355.9 作为定性离子对。

2.4 基质效应

分别配制黄瓜基质标准曲线和溶剂标准曲线,采用标准曲线斜率比较法来进行基质效应评价。将溶剂标准溶液和黄瓜基质标准溶液分别注入仪器进行测定,以 MPD 浓度为 X 轴、412.0/327.9 定量离子峰面积为 Y 轴作标准曲线。结果表明,在 0.01~0.50 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,两组标准工作液的标准曲线线性关系均良好。黄瓜基质标

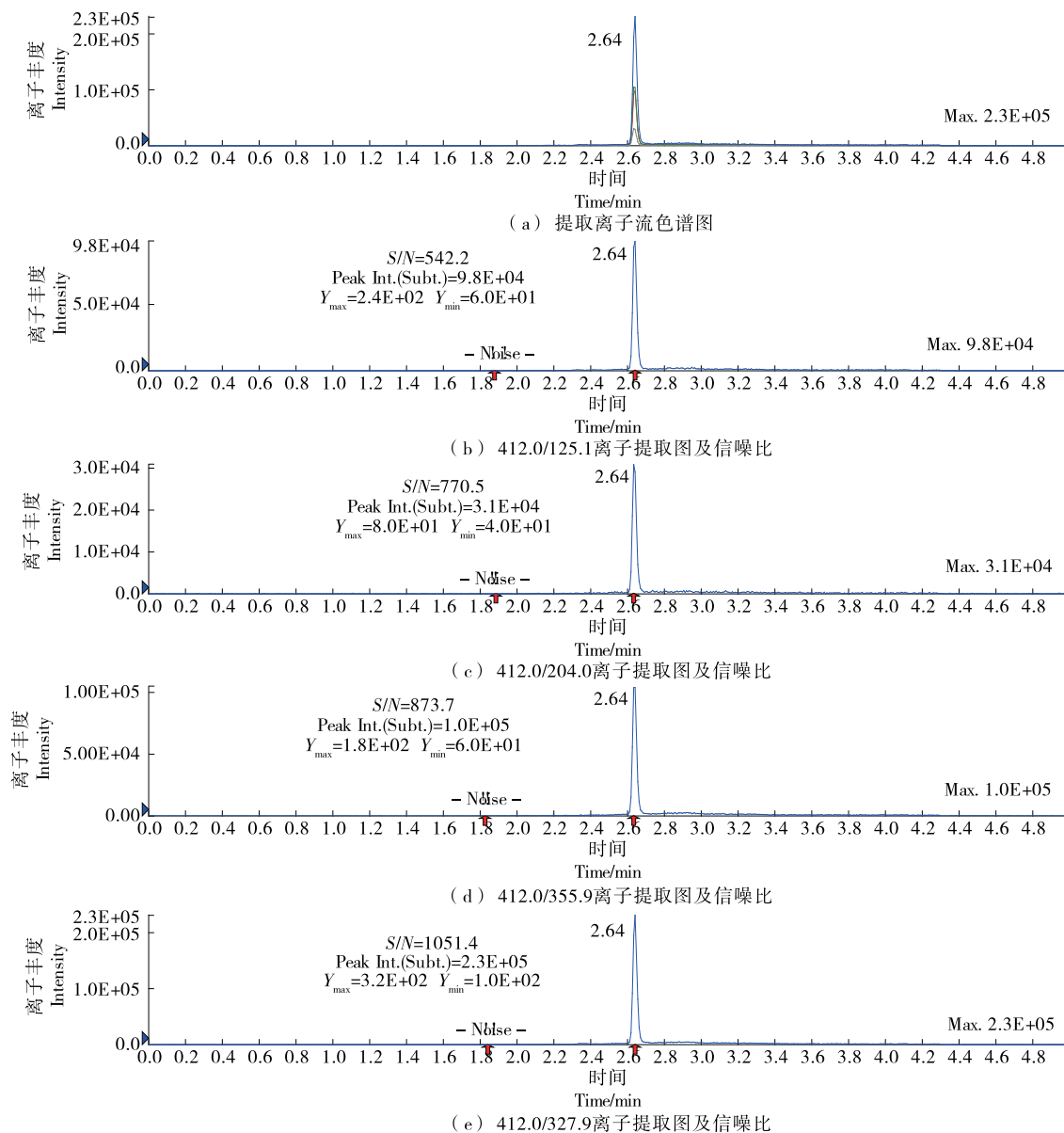


图 3 双烯酰菌胺 XIC 图及信噪比图

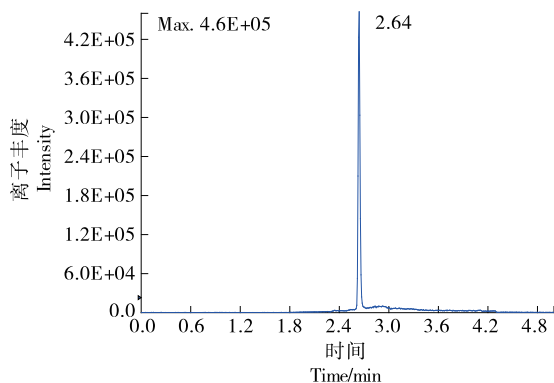
Figure 3 The XIC diagram of mandipropamid and signal to noise ratio in positive mode

准曲线斜率对溶剂标准曲线斜率的比值为 0.95, 在 0.8~1.2 范围内, 基质效应不明显, 说明黄瓜基质对 MPD 含量检测结果的影响较小。这可能是由于试验过程中在样品提取净化后加入一定量的超纯水对样品进行稀释后再上机检测, 使得进入检测仪器的基质浓度降低, 减弱了基质干扰。因此, 结合试验操作的简便和检测结果的准确性

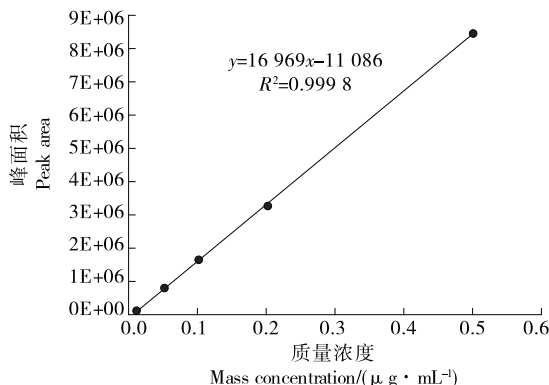
等综合因素考察, 采用 50% 乙腈水作为溶剂配制标准曲线。

2.5 标准曲线

将溶剂标准曲线注入 UPLC-MS 中, 以标准工作液质量浓度为 X 轴, 以 MPD 定量离子的质量色谱峰面积为 Y 轴进行线性回归建立标准曲线, 结果见图 4。



(a) 总离子流图



(b) 双炔酰菌胺标准曲线

图 4 双炔酰菌胺标准曲线图

Figure 4 Standard curve of mandipropamid

由图 4 可知, 在优化后的仪器条件下, MPD 保留时间为 2.64 min, 峰型较好, 无明显拖尾或前移等情况, 也未出现异常峰, 响应值能满足定量需求。通过相对丰度比计算, 符合表 3 的判定要求。当 MPD 质量浓度为 0.01~0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 标曲的线性关系良好, 其回归方程为 $Y = 16\,969X - 11\,086$, $R^2 = 0.999\,8$, 符合试验要求。

2.6 回收率和精密度

在阴性黄瓜样品中分别添加 1, 5, 10 倍定量限浓度的 MPD 标准溶液进行回收率试验, 计算出精密度结果见表 5。

由表 5 可知, 黄瓜中 MPD 的回收率分别为 89.6%, 93.8%, 96.0%, RSD 为 0.72%~1.80%。彭茂民等^[29]用酸化后的乙腈提取番茄并通过分散固相萃取法 (QuEChERS) 净化, 再采用 UPLC-MS-MS 测定其中 MPD 残留量, 平均回收率为 84.5%~98.4%, 与试验结果相似。MPD 回收率为 89.6%~96.0%, 说明试验方法对黄瓜的

处理步骤能在有效排除杂质干扰的基础上, 尽可能地弱化其他试验因素对 MPD 残留量检测的影响, 测定结果与真实值接近。

2.7 检出限

取标准曲线第 1 个点的标准溶液, 即质量浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 MPD 溶液注入 UPLC-MS, 测得信噪比。以正离子模式信噪比为响应, 按照 $S/N=3$ 或 10 代入计算, 测得 LOD 值和 LOQ 值分别为 0.003, 0.009 mg/kg 。

2.8 实际样品检测

随机在市场上抽取 10 份黄瓜作为待测样品, 按照试验步骤处理、上机分析, 样品中 MPD 含量结果见表 6。

抽检的 10 份黄瓜中, 有 5 份样品中检出 MPD 残留, 范围为 0.081 6~0.177 mg/kg , 检出率达 50%。GB 2763—2021 中规定, MPD 的 ADI 值为 0.2 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{BW}$, 且黄瓜中 MPD 的临时最大残留量为 0.2 mg/kg , 说明此次抽检的样品存在不同程度使用 MPD 农药的情况, 但是均未超出标准所允许残留的最大限值。

3 结论

采用 UPLC-MS 法对黄瓜中双炔酰菌胺进行检测, 分别优化了质谱、色谱条件并考察了不同流动相的洗脱效果以及基质效应的影响。结果表明, 样品经 QuEChERS 法净化后用 0.1% 甲酸水和乙腈作为流动相进行测定, 线性关系良好, 回收率及精密度等符合分析要求。该方法操作简便快捷、准确度高、稳定性好、用时短, 满足黄瓜中双炔酰菌胺残留量的分析测定。后续可考察试验方法对其他品种的水果或蔬菜中双炔酰菌胺残留量

表 5 黄瓜中添加双炔酰菌胺标准品的回收率和精密度试验结果

Table 5 Test results of recovery rate and RSD value containing cyclamate adding mandipropamid standard in cucumber ($n=6$)

取样量/ g	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均回收率/ %	RSD/ %
10.102	10	8.962	89.6	1.80
10.095	50	46.903	93.8	0.96
10.144	100	96.005	96.0	0.72

表 6 黄瓜中双炔酰菌胺含量测定结果[†]

Table 6 Test results of mandipropamid content in cucumber (*n* = 3)

编号	称样量/ g	测得质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	稀释倍数	含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	精密密度/ %
样品 1	10.092	nd	1	nd	nd	—
	10.182	nd	1	nd		
样品 2	11.080	0.021 9	5	0.098 6	0.100	3.48
	10.109	0.020 7	5	0.102 0		
样品 3	11.431	nd	1	nd	nd	—
	10.789	nd	1	nd		
样品 4	10.431	nd	1	nd	nd	—
	10.558	nd	1	nd		
样品 5	9.761	0.015 6	5	0.079 7	0.081 6	4.66
	11.206	0.018 7	5	0.083 5		
样品 6	9.890	0.017 4	10	0.176 0	0.177 0	1.13
	10.321	0.018 4	10	0.178 0		
样品 7	10.943	0.017 5	10	0.160 0	0.162 0	1.82
	11.354	0.018 5	10	0.163 0		
样品 8	11.941	nd	1	nd	nd	—
	11.142	nd	1	nd		
样品 9	9.787	nd	1	nd	nd	—
	10.005	nd	1	nd		
样品 10	10.654	0.022 2	5	0.104 0	0.102 0	2.94
	11.210	0.022 6	5	0.101 0		

[†] nd 表示未检出;—表示无法计算。

的测定,不断优化检测方法,加强对双炔酰菌胺应用的风险监测。

参考文献

[1] LAMBERTH C, JEANGUENAT A, CEDERBAUM F, et al. Multicomponent reactions in fungicide research: The discovery of mandipropamid[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008, 16(3): 1 531-1 545.

[2] BLUM M, WALDNER M, GISI U. A single point mutation in the novel PvCesA3 gene confers resistance to the carboxylic acid amide fungicide mandipropamid in Plasmopara viticola[J]. Fungal Genetics and Biology, 2010, 47(6): 499-510.

[3] 吴燕君, 洪文英, 李丹, 等. 新型杀菌剂对黄瓜关键病害的综合控制效果[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(2): 257-260.

WU Y J, HONG W Y, LI D, et al. Comprehensive control effect of new fungicides on key diseases of cucumbers [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2019, 60(2): 257-260.

[4] ZHENG H T, HAN C W, YI P H, et al. Baseline and differential sensitivity to mandipropamid among isolates of Peronophythora litchii, the causal agent of downy blight on litchi[J]. Crop Prot, 2011, 30(3): 354-359.

[5] 陈亚云. 葡萄霜霉病药剂防治试验[J]. 江西农业, 2018(10): 5, 7.

CHEN Y Y. Grape downy mildew agent control test [J]. Jiangxi Agriculture, 2018(10): 5, 7.

[6] 张爱民, 梁传静, 蓬桂华. 不同药剂对辣椒疫病防治效果及根际微生物种群的影响[J]. 南方农业学报, 2021, 52(8): 2 211-2 219.

ZHANG A M, LIANG C J, PENG G H. Control efficacy of several fungicides on pepper phytophthora blight and effects on rhizosphere microorganism[J]. Journal of Southern Agriculture, 2021, 52(8): 2 211-2 219.

[7] 孙平立, 韩玉杰. 4 种杀菌剂对马铃薯晚疫病的防效研究[J]. 现代农业科技, 2020(15): 119-120.

SUN P L, HAN Y J. Study on the prevention effect of four fungicides on potato late blight[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2020(15): 119-120.

[8] 陈瑾, 田宝华, 赖瑞联, 等. 新型复配剂 26% 氟噻唑吡乙酮·双炔酰菌胺悬浮剂对番茄晚疫病的田间防效[J]. 农药, 2021, 60(2): 154-156.

CHEN J, TIAN B H, LAI R L, et al. Field efficacy of new mixtures of oxathiapiprolin mandipropamid 26% SC against tomato late blight[J]. Agrochemicals, 2021, 60(2): 154-156.

[9] 王健康, 梁俊, 谢昀烨, 等. 4 种药剂对芋“烂芋皮”的田间防效及施药方法[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(5): 978-980.

WANG J K, LIANG J, XIE Y Y, et al. Control efficiency and application methods of four pesticides for taro rotten skin [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2021, 62(5): 978-980.

[10] 刘亚磊. 手性酰胺类杀菌剂双炔酰菌胺的微生物降解及蚯蚓

- 解毒机制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- LIU Y L. The degradation by microorganism and earthworm detoxification mechanism of typical chiral amide fungicide mandipropami [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.
- [11] BLUM M, BOEHLER M, RANDALL E, et al. Mandipropamid targets the cellulose synthase-like PiCesA3 to inhibit cell wall biosynthesis in the oomycete plant pathogen, *Phytophthora infestans*[J]. Molecular Plant Pathology, 2010, 11(2): 227-243.
- [12] 程佳雯. 双炔酰菌胺对烟草黑胥病的防效及抗性突变株生物学特性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2022.
- CHENG J W. Study on the control effect of mandipropamid on tobacco black shank and biological characteristics of mandipropamid-resistant mutants [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2022.
- [13] 欧盟拟修订双炔酰菌胺在各种蔬菜中的现有最大残留限量[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 112.
- The EU intends to revise the existing maximum residue limits for diynylamide in various vegetables[J]. Food & Machinery, 2019, 35(2): 112.
- [14] 美国修订双炔酰菌胺在部分豆类及蔬菜中的残留限量[J]. 中国食品卫生杂志, 2019, 31(2): 173.
- The United States revised the residue limit of diynylamine in some legumes and vegetables[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2019, 31(2): 173.
- [15] XI A H, ZHI Y X, YUAN L Z, et al. Rapid analysis and residue evaluation of six fungicides in grape wine-making and drying[J]. J Food Compos Anal, 2020, 89: 103465.
- [16] HAN L, LIU Y, NIE J, et al. Indigenous functional microbial degradation of the chiral fungicide mandipropamid in repeatedly treated soils: Preferential changes in the R-enantiomer[J]. J Hazard Mater, 2022, 435: 128961.
- [17] GONZÁLEZ-ÁLVAREZ M, GONZÁLEZ-BARREIRO C, CANCHO-GRANDE B, et al. Impact of phytosanitary treatments with fungicides (cyazofamid, famoxadone, mandipropamid and valifenalate) on aroma compounds of Godello white wines[J]. Food Chemistry, 2012, 131(3): 826-836.
- [18] 陆洋, 王雅贺, 侯新港, 等. 23.4% 双炔酰菌胺悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2021, 60(10): 735-737.
- LU Y, WANG Y H, HOU X G, et al. Determination of mandipropamid 23.4% SC by HPLC[J]. Agrochemicals, 2021, 60(10): 735-737.
- [19] 姜宜飞, 李友顺, 赵永辉. 双炔酰菌胺原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(10): 46-48.
- JIANG Y F, LI Y S, ZHAO Y H. Analytical method of mandipropamid TC by HPLC [J]. Pesticide Science and Administration 2011, 32(10): 46-48.
- [20] 祝子铜, 雷美康, 许源, 等. 液相色谱—串联质谱法测定植物源性产品中 5 种酰胺类杀菌剂残留[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(9): 1 579-1 586.
- ZHU Z T, LEI M K, XU Y, et al. Determination of five amide fungicides in plant-derived product by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2018, 38(9): 1 579-1 586.
- [21] LÓPEZ-RUIZ R, ROMERO-GONZÁLEZ R, MARTÍN-TORRES S, et al. Applying an instrument-agnostic methodology for the standardization of pesticide quantitation using different liquid chromatography-mass spectrometry platforms: A case study[J]. J Chromatogr A, 2022, 1 664: 462791.
- [22] 陈永明, 谷莉莉, 林双喜, 等. 黄瓜霜霉病的研究进展及登记防治农药的分析[J]. 农学学报, 2018, 8(8): 9-15, 100.
- CHEN Y M, GU L L, LIN S X, et al. Cucumber downy mildew: Research progress and registered fungicides [J]. Journal of Agriculture, 2018, 8(8): 9-15, 100.
- [23] 黎东, 张周莉, 雍萍, 等. 高效液相色谱法测定黄瓜中双炔酰菌胺残留量[J]. 现代食品, 2022, 28(7): 165-167, 178.
- LI D, ZHANG Z L, YONG P, et al. Determination of mandipropamid residues in cucumber by high performance liquid chromatography[J]. Modern Food, 2022, 28(7): 165-167, 178.
- [24] 韩佳华. 手性杀菌剂双炔酰菌胺在土壤中的残留分析和立体选择性降解研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- HAN J H. Residue analysis and stereoselective degradation of chiral fungicide diynylamine in soil [D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.
- [25] 陈倩娟. 超高效液相色谱—串联质谱法测定洋葱中双炔酰菌胺[J]. 现代食品, 2017(17): 113-115.
- CHEN Q J. Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of mandipropamid in onion[J]. Modern Food, 2017(17): 113-115.
- [26] HOU Z, HOU X, WEI L P, et al. Residue dissipation, degradation dynamics, and dietary risk assessment of mandipropamid in ginseng under field application[J/OL]. Environmental Science and Pollution Research. (2022-08-31) [2023-04-11]. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1202328/v2>.
- [27] 龚洋, 雷正达, 税丹, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法快速测定马铃薯中多种酰胺类杀菌剂方法的研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(3): 95-99.
- GONG Y, LEI Z D, SHUI D, et al. Simultaneous determination of amide fungicideresidues in potato by using QuEChERS-ultra high performance liquid chromatographytandem mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2019, 55(3): 95-99.
- [28] 李建敏. 手性农药双炔酰菌胺在蔬菜上的残留分析和选择性降解研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- LI J M. Residue analysis and selective degradation of chiral pesticide diynylamide on vegetables [D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [29] 彭茂民, 刘丽, 王小飞, 等. UPLC-MS-MS 法快速测定番茄中双炔酰菌胺的残留量[J]. 农村经济与科技, 2017, 28(S1): 59-61.
- PENG M M, LIU L, WANG X F, et al. UPLC-MS-MS method for rapid determination of diynylamine residue in tomatoes[J]. Rural Economy and Science-Technology, 2017, 28(S1): 59-61.