

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2018.11.006

# 高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜与土壤中 烯酰吗啉和氰霜唑及其代谢物的残留量

赵民娟<sup>1</sup>, 郭虹娜<sup>2</sup>, 邵华<sup>1\*</sup>, 金芬<sup>1</sup>, 金茂俊<sup>1</sup>, 余永新<sup>1</sup>,  
王珊珊<sup>1</sup>, 郑鹭飞<sup>1</sup>, 王静<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 农业部农产品质量安全重点实验室, 农业部农产品质量安全研究中心, 北京 100081; 2. 南京农业大学 食品科技学院, 江苏 南京 210095)

**摘要:** 为评价烯酰吗啉和氰霜唑在黄瓜和土壤中的安全性, 建立了同时检测烯酰吗啉和氰霜唑及其代谢物4-氯-5-(4-甲基)-1H-咪唑-2-腈(CCIM)的高效液相色谱-串联质谱法。样品经乙腈提取, 乙二胺-N-丙基硅烷键合相(PSA)和十八烷基硅烷键合相(C<sub>18</sub>)净化后, 质谱多反应监测模式扫描, 基质匹配标准曲线外标法定量。烯酰吗啉、氰霜唑和CCIM在0.01~0.5 mg/L范围内均具有良好的线性关系, 相关系数(*r*)均大于0.994 0, 在0.05、0.1、0.5 mg/kg加标浓度下, 3种待测物在黄瓜和土壤中的平均回收率为78%~105%, 相对标准偏差(RSD)为1.3%~14.8%, 定量下限为0.05 mg/kg。对35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂在黄瓜和土壤中的残留动态及最终残留量进行分析, 发现烯酰吗啉、氰霜唑及CCIM之和在黄瓜和土壤中消解较快, 烯酰吗啉在黄瓜和土壤中的半衰期分别为1.2~2.1、3.0~9.6 d; 氰霜唑及CCIM之和在黄瓜和土壤中的半衰期为0.9~2.3、1.8~6.2 d。该方法简单、快速、灵敏度及准确度高, 能够满足黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及CCIM残留量的检测要求。

**关键词:** 烯酰吗啉; 氰霜唑; 代谢物; 黄瓜; 土壤; 高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)

中图分类号: O657.63; S482.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2018)11-1316-06

## Determination of Dimethomorph, Cyazofamid and Its Metabolite Residue in Cucumber and Soil Using High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHAO Min-juan<sup>1</sup>, GUO Hong-na<sup>2</sup>, SHAO Hua<sup>1\*</sup>, JIN Fen<sup>1</sup>, JIN Mao-jun<sup>1</sup>, SHE Yong-xin<sup>1</sup>,  
WANG Shan-shan<sup>1</sup>, ZHENG Lu-fei<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>

(1. Agro-products Quality Standards Research Center of the Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Agro-products Quality and Safety of Chinese Ministry of Agriculture, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** In order to evaluate the safety of dimethomorph and cyazofamid in cucumber and soil, a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous detection of dimethomorph, cyazofamid and its metabolite, 4-chloro-5-p-tolyimidazole-2-carbonitrile(CCIM) in cucumber and soil. Samples were extracted with acetonitrile, cleaned up with PSA and C<sub>18</sub>, and then analyzed by HPLC-MS/MS in multiple reaction monitoring(MRM) mode with the matrix-matched calibrations method. There existed good linearities for All analytes in the range of 0.01-0.5 mg/L with their correlation coefficients(*r*) more than 0.994 0. At three spiked levels of 0.05, 0.1 and 0.5 mg/kg, the recoveries for dimethomorph, cyazofamid and CCIM in cucumber and soil were in the range of 78%-105% with relative standard deviations(RSDs) of 1.3%-14.8%. The limit of quantitation was 0.05 mg/kg. Residues and dissipation of dimethomorph and cyazofamid in cucumber and soil were investigated. The half-lives of dimethomorph in cucumber and soil were 1.2-2.1 d and 3.0-9.6 d, respectively, and the half-lives of cyazofamid

收稿日期: 2018-05-03; 修回日期: 2018-07-10

基金项目: 农业行业标准制定项目(953); 国家重点研发计划项目(SQ2017YFZG20044)

\* 通讯作者: 邵华, 硕士, 副研究员, 研究方向: 食品安全检测技术, E-mail: nkshaohua@163.com

and CCIM in cucumber and soil were 0.9 – 2.3 d and 1.8 – 6.2 d, respectively. The method is simple, rapid, sensitive and accurate, and could meet the requirements for detection of dimethomorph, cyazofamid and CCIM residues in cucumber and soil.

**Key words:** dimethomorph; cyazofamid; metabolite; cucumber; soil; high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS)

烯酰吗啉 (Dimethomorph), 化学名称为 (*E*, *Z*)-4-[3-(4-氯苯基)-3-(3, 4-二甲氧基苯基)丙烯酰]吗啉, 有 *E* 体和 *Z* 体两种异构体, 属于羧酸酰胺类真菌杀菌剂, 对卵菌纲真菌具有专一性。该化合物通过破坏靶目标生物细胞壁膜的形成, 引起孢子囊壁分解, 进而导致病菌死亡。目前已登记在菠菜、观赏牡丹、花椰菜、黄瓜等 13 个作物上, 主要用于防治晚疫病、疫病、霜霉病、黑胫病、早疫病等<sup>[1-5]</sup>。氰霜唑 (Cyazofamid), 化学名称为 4-氯-2-氰基-5-对甲基苯基-咪唑-1-*N*, *N*-二甲基磺酰胺, 是日本石原株式会社研制, 与 BASF 公司共同开发的一种磺胺咪唑类杀菌剂, 为超级保护性杀菌剂, 可通过作用于线粒体电子传递络合物 III Qi 部位来抑制线粒体呼吸作用, 同时能阻碍孢子萌发至孢囊形成的各个阶段, 从而达到抑制病菌生长的目的。氰霜唑已登记在番茄、观赏菊花、黄瓜、荔枝树、马铃薯、葡萄、西瓜 7 个作物上, 主要用于防治霜疫霉病、疫病、晚疫病、霜霉病等<sup>[6-12]</sup>。氰霜唑在使用后会迅速分解, 4-氯-5-(4-甲基苯基)-1*H*-咪唑-2-腈 (CCIM) 是氰霜唑在植物体内的主要降解产物, 比氰霜唑的毒性高, 两者在农产品中的残留可能会给人类健康带来潜在风险<sup>[13-14]</sup>。因此, 我国规定黄瓜中烯酰吗啉的最大残留限量 (MRL) 值为 5 mg/kg, 黄瓜中氰霜唑和代谢物 CCIM 之和的 MRL 值为 0.5 mg/kg<sup>[15]</sup>; 日本肯定列表规定黄瓜中烯酰吗啉和氰霜唑的 MRL 值均为 0.7 mg/kg<sup>[16-17]</sup>; 欧盟规定黄瓜中烯酰吗啉的 MRL 值为 0.5 mg/kg<sup>[18]</sup>, 氰霜唑的 MRL 值为 0.2 mg/kg<sup>[19]</sup>, 且烯酰吗啉的残留定义为“同分异构体之和”, 氰霜唑的残留定义为“氰霜唑及其代谢物 CCIM 之和”。

目前, 烯酰吗啉的测定方法主要有气相色谱法<sup>[20]</sup>、气相色谱-串联质谱法<sup>[21]</sup>、液相色谱法<sup>[22]</sup>及液相色谱-串联质谱法<sup>[23]</sup>等, 其中气相色谱法多采用氮吹以及旋转蒸发等方式, 耗时较长, 灵敏度相对较低。王晓环等<sup>[24]</sup>建立了高效液相色谱-串联质谱测定烟草和土壤中烯酰吗啉残留量的方法。而氰霜唑的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[25-26]</sup>和液相色谱-质谱法<sup>[27]</sup>等。氰霜唑及其代谢产物 CCIM 的检测方法主要为液相色谱-串联质谱法<sup>[28]</sup>, 张翠芳等<sup>[29]</sup>建立了氰霜唑及其代谢物 CCIM 在黄瓜和土壤中的残留检测方法。虽然目前烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 均有较多的检测方法, 但在我国, 复配农药因其独特的特点, 已被广泛应用于植物生长中, 所以单一农药检测方法已不能满足要求, 建立高效的多种农药同时检测的方法显得尤为重要。虽然王艳敏<sup>[30]</sup>报道了烯酰吗啉和氰霜唑复配药物的高效液相色谱测定方法, 但其未对实际样品进行检测。目前未见关于烯酰吗啉、氰霜唑及其代谢物 CCIM 同时检测的文献报道。

本文以黄瓜和土壤为研究对象, 采用 QuEChERS/液相色谱-串联质谱法, 建立了黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及其代谢物 CCIM 的同步检测方法; 通过两年三地田间残留试验, 研究 35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂在黄瓜和土壤中的残留动态及最终残留量, 以期确定烯酰吗啉和氰霜唑在黄瓜上的安全间隔期, 并为其在农产品中的安全使用和风险评估提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

烯酰吗啉标准品、氰霜唑标准品、CCIM 标准品 (纯度 99%, 德国 Dr. E 公司); 35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂 (江西禾益化工股份有限公司); 乙腈、甲酸 (色谱纯, Fisher 公司); 无水硫酸镁、氯化钠 (分析纯, 北京化工厂); 乙二胺-*N*-丙基硅烷键合相 (PSA)、十八烷基硅烷键合相 (C<sub>18</sub>) (天津博纳艾杰尔科技有限公司); Milli-Q 超纯水 (法国 Millipore 公司)。

Agilent 1200 液相色谱仪、API2000 串联四极杆质谱仪 (美国 Agilent 公司); 涡旋混合器 (北京昊诺斯科科技有限公司); 电子天平 (北京赛多利斯公司); 高速冷冻离心机 (美国 Thermo 公司)。

### 1.2 样品前处理

黄瓜: 准确称取粉碎后的黄瓜样品 10 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡

旋 2 min, 再加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠, 涡旋 2 min 后, 以 8 000 r/min 离心 5 min, 上清液为提取液, 待净化。取 1.0 mL 上清液于装有 50 mg PSA 净化剂的 10 mL 离心管中, 涡旋 2 min, 以 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜, 上机检测。

土壤: 准确称取土壤样品 10 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 净化时加入 50 mg PSA 和 50 mg  $\text{C}_{18}$  净化剂, 其余步骤同上。

### 1.3 仪器条件

色谱条件: Agilent Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  色谱柱 (150 mm  $\times$  2.1 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ ); 柱温: 25  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ ; 等度洗脱, 流动相为 0.5% 甲酸水-甲醇 (25 : 75, 体积比), 流速: 0.3 mL/min。

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI); 正离子模式; 喷雾电压 ( $\text{IS}^+$ ): 5 500 V; 离子源温度 (TEM): 450  $^{\circ}\text{C}$ ; 碰撞室入口电压 (EP): 10 V; 碰撞室出口电压 (CXP): 4 V; 雾化气 (GS1):  $34.5 \times 10^3$  Pa; 辅助气 (GS2):  $82.7 \times 10^3$  Pa; 气帘气 (CUR):  $89.6 \times 10^3$  Pa。多反应监测 (MRM) 模式下烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 的质谱参数见表 1。

表 1 多反应监测模式下烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 的质谱参数

Table 1 MS parameters of dimethomorph, cyazofamid and CCIM in the multiple reactions monitoring (MRM) mode

Analyte	Retention time/min	Ion pair ( $m/z$ )	Dwell time/ms	CV/V	CE/eV
Dimethomorph	2.93, 3.25	388.4/257.0, 388.4/301.2*	500, 500	28, 25	49.0, 30.5
Cyazofamid	4.30	325.0/261.1, 325.0/108.0*	200, 200	23, 25	19.0, 17.0
CCIM	3.90	218.0/183.0, 218.0/139.0*	500, 500	23, 23	39.0, 36.0

\* quantitative ion pair

### 1.4 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

分别称取烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 的标准品 0.01 g (精确至 0.000 1 g), 用乙腈溶解并定容至 100 mL, 制得 100 mg/L 的标准储备液,  $-20^{\circ}\text{C}$  保存。分别吸取 3 种标准溶液 1 mL, 用乙腈定容至 10 mL 容量瓶中, 配成 10 mg/L 的混合标准溶液, 于  $4^{\circ}\text{C}$  下避光储存。根据需要, 用乙腈稀释成不同质量浓度的标准工作溶液, 即用即配。

烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 混合标准溶液用乙腈、空白黄瓜和土壤提取液稀释, 配得 0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01 mg/L 系列混合标准溶液, 在上述液相色谱-串联质谱条件下测定, 重复 3 次, 选择不同的离子对, 分别以 3 种农药的进样质量浓度 ( $x$ , mg/L) 为横坐标, 对应峰面积 ( $y$ ) 为纵坐标, 建立标准曲线。

### 1.5 加标回收实验

在黄瓜、土壤空白样品中添加 0.05、0.1、0.5 mg/kg 3 个水平的混合标准溶液, 静置 20 min, 提取和净化操作同“1.2”。每个加标水平重复 5 次, 以上述实验条件测定回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化

**2.1.1 色谱柱及流动相的选择** 考察了不同色谱柱和流动相体系的色谱分离效果。分别以乙腈-水、乙腈-0.1% 甲酸水和甲醇-0.1% 甲酸水为流动相对 X Bridge  $\text{C}_{18}$  色谱柱和 Agilent Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  色谱柱进行比较; X Bridge  $\text{C}_{18}$  色谱柱对目标物的保留能力弱, 在 2 min 之内出峰, 且在 3 种流动相下的峰形均不理想、分离效果较差; Agilent Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  色谱柱对目标物保留能力较好, 以甲醇-0.1% 甲酸水作为流动相时的峰形和分离效果较好, 这是由于在流动相中加少量甲酸可以提高离子化效率, 优化峰形, 通过优化甲酸水的含量以及与甲醇的体积比, 最终选择 Agilent Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  色谱柱, 甲醇-0.5% 甲酸水 (75 : 25) 为流动相。在该条件下烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 均可获得较好的分离效果和色谱峰形, 三者的提取离子流图见图 1。

**2.1.2 净化剂的选择** 黄瓜等植物源性农产品的提取液中含有的糖类、色素、脂肪酸和甾醇等杂质会对回收结果产生一定的影响, 需除去这些杂质。比较了 50 mg PSA + 50 mg  $\text{C}_{18}$ 、50 mg PSA 以及不加净化剂对样品中目标物净化回收效果的影响。结果表明, 黄瓜样品提取液中加入 50 mg PSA + 50 mg  $\text{C}_{18}$

时, 回收率偏高(116%~128%)。加入 50 mg PSA 时回收率符合要求(79.6%~94.4%), 不加净化剂时因受基质中杂质的干扰, 回收率不符合要求(60.8%~66.6%)。土壤样品提取液选用 50 mg PSA + 50 mg C<sub>18</sub> 净化时, 回收率符合检测要求(86.5%~103%), 而单独使用 PSA 和不使用净化剂时, 回收率(47.8%~76.8%)均较低。最终确定 50 mg PSA 为黄瓜样品提取液的净化剂, 50 mg PSA + 50 mg C<sub>18</sub> 为土壤样品提取液的净化剂。

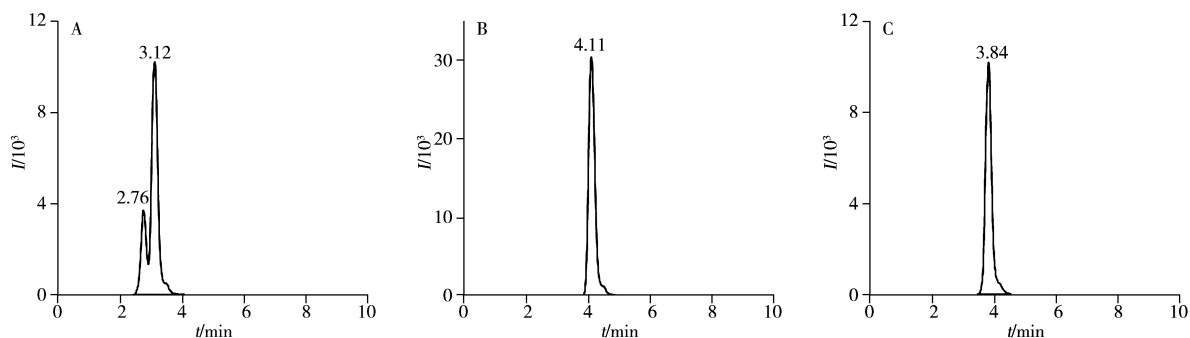


图1 0.5 mg/L 烯酰吗啉(A)、氰霜唑(B)和 CCIM(C)的提取离子流图

Fig. 1 Extracted ion chromatograms of 0.5 mg/L dimethomorph(A), cyazofamid(B) and CCIM(C)  
mobile phase: 0.5% aqueous formic acid - methanol(25 : 75)

## 2.2 基质效应、线性关系及定量下限

在 HPLC - MS/MS 分析中, 电喷雾离子源易受样品基质影响, 表现出离子抑制或离子增强效应, 从而影响仪器的灵敏度和重复性<sup>[31]</sup>。为消除样品基质效应, 本研究选用空白样品提取液稀释标准溶液, 以使标样和样品溶液具有相同的离子化条件, 并考察了烯酰吗啉、氰霜唑和 CCIM 在乙腈、黄瓜和土壤基质中的线性范围、线性方程以及相关系数。结果表明: 在 0.01 ~ 0.5 mg/L 范围内, 烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 在上述基质中的响应值与其浓度之间线性良好, 相关系数为 0.994 6 ~ 0.999 8。以方法的最低添加水平为定量下限 (LOQ)<sup>[32]</sup>, 得黄瓜和土壤中 3 种化合物的 LOQs 均为 0.05 mg/kg, 低于国内外残留限量<sup>[15-19]</sup>, 该方法的灵敏度可满足国内和国际残留限量的测定要求。

## 2.3 方法的准确度与精密度

按“1.5”进行加标回收实验, 结果显示, 在 0.05 ~ 0.5 mg/kg 加标范围内, 黄瓜和土壤样品中烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 的平均回收率为 78% ~ 105%, 相对标准偏差 (RSD,  $n = 5$ ) 为 1.3% ~ 14.8% (表 2)。表明该方法具有较好的准确度、重复性及精密度, 满足农药残留分析的要求。典型加标样品的色谱图见图 2, 其中烯酰吗啉为顺反异构体<sup>[33]</sup>, 故出现两个峰, 本研究中烯酰吗啉的检测量为两种异构体之和。

表2 黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 的加标回收率及相对标准偏差( $n = 5$ )

Table 2 Average recoveries and RSDs for dimethomorph, cyazofamid and CCIM in cucumber and soil samples( $n = 5$ )

Matrix	Spiked (mg/kg)	Dimethomorph		Cyazofamid		CCIM	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Cucumber	0.05	105	10.1	83	13.6	86	3.9
	0.1	105	6.6	85	3.6	90	1.6
	0.5	104	4.1	91	3.1	88	4.2
Soil	0.05	102	5.0	100	4.4	80	14.8
	0.1	105	3.1	95	1.3	85	4.5
	0.5	98	5.3	88	1.6	78	6.1

## 2.4 消解动态与最终残留分析

为验证该方法的可靠性和实用性, 采用本方法对北京市通州区、济南市历城区和哈尔滨市三地 2015 ~ 2016 年两年的黄瓜和土壤田间实际样品(21 d 最终残留和黄瓜中残留量)进行测定, 供试药剂为 35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂, 消解动态实验中黄瓜施药剂量(393.75 g a. i/ha), 土壤施药剂量(1 000 g a. i/ha), 施药后 2 h、1 d、3 d、5 d、7 d、14 d、21 d 采样。最终残留试验按照低剂量(262.5 g a. i/ha)、高剂量(393.75 g a. i/ha)各施药 2 次、3 次(施药间隔 7 d), 收获期采一次(采样距

末次施药间隔期 1、2、3、5 d)。结果表明:在黄瓜和土壤消解动态样品中烯酰吗啉残留量分别为 ND~7.21、ND~5.20 mg/kg, 氰霜唑及其代谢物 CCIM 之和的残留量分别为 ND~4.32、ND~2.21 mg/kg, 在施药 7、14 d 后, 烯酰吗啉和氰霜唑残留量均小于最低检测浓度, 表明黄瓜和土壤样品中烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 的最终残留量随采收时间的延长呈递减趋势(其中 ND 表示农药残留量低于 LO-Qs), 烯酰吗啉在黄瓜和土壤中的半衰期为 1.2~2.1、3.0~9.6 d; 氰霜唑与 CCIM 之和在黄瓜和土壤中的半衰期为 0.9~2.3 d、1.8~6.2 d, 氰霜唑与 CCIM 之和比烯酰吗啉的降解速率快, 另外不同地区的降解速率也不同, 可能是受天气、作物生长状况差异以及土壤类型等因素的影响。在合理的使用情况下, 35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂不会造成黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 残留污染。在黄瓜和土壤样品中, 烯酰吗啉的最终残留量分别为 ND~7.60、ND~2.22 mg/kg, 氰霜唑及其代谢物 CCIM 之和的最终残留量分别为 ND~3.58、ND~0.31 mg/kg, 距采收间隔期 3 d 的黄瓜中烯酰吗啉最高残留量为 4.26 mg/kg, 氰霜唑及 CCIM 之和的最高残留量为 0.17 mg/kg, 均低于我国规定的黄瓜中烯酰吗啉的 MRL 值(5 mg/kg)和氰霜唑及其代谢物之和的 MRL 值(0.5 mg/kg), 故建议其采收安全间隔期为 3 d。

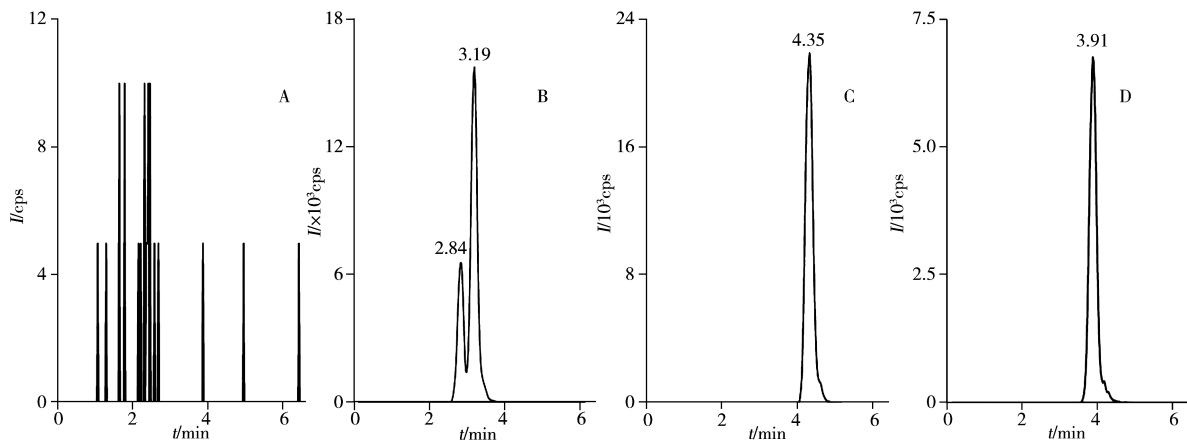


图 2 空白样品及加标样品的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of blank and spiked samples

A: blank cucumber; B: cucumber spiked with 0.5 mg/kg dimethomorph; C: cucumber spiked with 0.5 mg/kg cyazofamid;  
D: cucumber spiked with 0.5 mg/kg CCIM

### 3 结 论

本研究基于 QuEChERS 前处理技术, 建立了一种同步检测分析黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及其代谢物 CCIM 的 HPLC-MS/MS 检测方法。该方法简单、快速、灵敏度及准确度高, 能够满足同时快速检测和确证黄瓜和土壤中烯酰吗啉、氰霜唑及其代谢物的要求, 可应用于农药登记残留田间试验样品中的农药残留分析。另外, 对黄瓜和土壤实际样品的测定, 以及对 35% 氰霜唑·烯酰吗啉悬浮剂在黄瓜和土壤中的残留动态及最终残留量的分析, 可为烯酰吗啉和氰霜唑的科学使用、在黄瓜上的安全间隔期, 以及黄瓜中烯酰吗啉、氰霜唑及 CCIM 的残留分析和风险评估提供重要的数据支撑。

#### 参考文献:

- [1] Wang H C, Zhou M G, Wang J X, Chen C J, Li H X, Sun H Y. *Agric. Sci. Chin.*, **2009**, 8(2): 172-181.
- [2] Liang S, Dun Y N, Hou Z G, Zhao X F, Wang X H, Lu Z B. *J. Northwest A&F Univ. : Nat. Sci. Ed.* (梁爽, 敦亚楠, 侯志广, 赵晓峰, 王鑫宏, 逯忠斌. 西北农林科技大学学报: 自然科学版), **2016**, 44(11): 161-165, 171.
- [3] Huang Q C, Ye Z Y. *Pestic. Sci. Admin.* (黄青春, 叶钟音. 农药科学与管理), **2000**, (5): 28-31.
- [4] Caldiz D O, Rolon D A, Rico J D, Andreu A B. *Potato Res.*, **2007**, 50(1): 59-70.
- [5] Washington W S, Mcgee P. *Australasian Plant Pathol.*, **2000**, 29(1): 46-51.
- [6] Jiang C G, Pan G F, Wang Y F, Li D L, Liao W B. *Fine Chem. Intermed.* (蒋成刚, 潘光飞, 王艳飞, 李冬良, 廖文斌. 精细化工中间体), **2015**, 45(6): 63-66.
- [7] Liu Z K, Zhang X, Zhang H. *Jilin Vegetables*(刘振库, 张雪, 张浩. 吉林蔬菜), **2017**, (10): 37-38.

- [8] Xu Y, Ma C, Tao J, Pan J, Gao J Y, Wang J, Dong Q. *World Pestic.* (徐妍, 马超, 陶婧, 潘静, 高敬雨, 王佳, 东琴. 世界农药), **2016**, 38(5): 51-53.
- [9] Ning B K, Xu C, Shi C X, Wang Y M, Li Z Y, Sun Q N. *Agrochemicals*(宁斌科, 许诚, 时春喜, 王月梅, 李宗英, 孙侨南. 农药), **2010**, 49(12): 922-923.
- [10] Huang Y L, Wu H M, Mao L J, Zhang J, Zhu G N. *Acta Agric. Zhejiangensis*(黄雅丽, 吴慧明, 毛黎娟, 张晶, 朱国念. 浙江农业学报), **2005**, (1): 21-24.
- [11] Sun Q, Ye J G, Wu Z J, Zhang D X, Wu Y F, Li H L. *Pestic. Sci. Admin.* (孙倩, 叶进刚, 吴志杰, 章大诩, 吴元凤, 李慧灵. 农药科学与管理), **2016**, 37(2): 32-36.
- [12] Singh N, Tandon S. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 12(8): 2475-2484.
- [13] Xu Z L, Zhang C P, Yu J Z, Zhang C R, Wu M, He H M, Zhu Y H, Lou F Y, Wang Y H, Chen L Z, Zhao H, Wang Q, Cai L M. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2017**, 24(4): 3483-3492.
- [14] Lee H, Kim E, Shin Y, Lee J H, Hur H G, Kim J H. *Appl. Biol. Chem.*, **2016**, 59(1): 9-14.
- [15] GB 2763-2016. National Food Safety Standard - Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of People's Republic of China(食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [16] Japan - Maximum Residue Limits for Pesticides - Dimethomorph(日本-农药残留最大限量标准-烯酰吗啉).
- [17] Japan - Maximum Residue Limits for Pesticides - Cyazofamid(日本-农药残留最大限量标准-氰霜唑).
- [18] European Union - Maximum Residue Limits for Pesticides - Dimethomorph(欧盟-农药残留最大限量标准-烯酰吗啉).
- [19] European Union - Maximum Residue Limits for Pesticides - Cyazofamid(欧盟-农药残留最大限量标准-氰霜唑).
- [20] Wu N C, Zhang Q, Liu C H. *Pestic. Sci. Admin.* (吴南村, 张群, 刘春华. 农药科学与管理), **2014**, 35(1): 35-37.
- [21] Ding L P, Cai C P, Wang D H. *Chin. J. Chromatogr.* (丁立平, 蔡春平, 王丹红. 色谱), **2014**, 32(8): 851-856.
- [22] Zhai S H, Lin B, Di F J, Li L, Wu P. *Shandong Chem. Ind.* (翟淑华, 林波, 狄凤娟, 李磊, 吴培. 山东化工), **2018**, 47(2): 62-63, 66.
- [23] Liu L, Li H, Shao H, Li N, Li J, Guo Y Z, Zhang Y T. *J. Food Saf. Quali.* (刘磊, 李辉, 邵辉, 李娜, 李晶, 郭永泽, 张玉婷. 食品安全质量检测学报), **2017**, 8(8): 2983-2988.
- [24] Wang X H, Yao J J, Li C Y, Tang M M, Zhang K K, Hu D Y. *Agrochemicals*(王晓环, 姚加加, 李春艳, 唐明明, 张侃侃, 胡德禹. 农药), **2018**, 57(4): 279-282.
- [25] Zhao R, Li E H, Zhang W, Li G H, Qiu W, Zhang Y Y. *Pestic. Sci. Admin.* (赵瑞, 李二虎, 张武, 李桂红, 仇微, 张圆圆. 农药科学与管理), **2014**, 35(7): 28-31.
- [26] Lee H, Kim E, Moon J K, Zhu Y Z, Do J A, Oh J H, Kwon K, Lee Y D, Kim J H. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, **2012**, 55(2): 241-247.
- [27] Zhu G Y, Zheng Z T, Jian Q, Nie S Q, Liang J, Fu Q M. *Agrochemicals*(朱光艳, 郑尊涛, 简秋, 聂思桥, 梁骥, 付启明. 农药), **2015**, 54(6): 438-441.
- [28] Lee H, Kim E, Lee J H, Sung J H, Choi H, Kim J H. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2014**, 93(5): 586-590.
- [29] Zhang C F, Chen Z J, Song S M, Cheng X R, Lei Y H, Tan H H, Li X S. *Chin. J. Pestic. Sci.* (张翠芳, 陈兆杰, 宋世明, 程夕冉, 雷雨豪, 谭辉华, 李雪生. 农药学报), **2018**, (2): 204-210.
- [30] Wang Y M. *Hebei Iron Steel Comp.* (王艳敏. 河北企业), **2015**, (5): 149.
- [31] Yan Z, Nie J Y, Xu G F, Li H F, Li J, Li Z X, Wu Y L, Kuang L X. *J. Instrum. Anal.* (闫震, 聂继云, 徐国锋, 李海飞, 李静, 李志霞, 毋永龙, 匡立学. 分析测试学报), **2014**, 33(9): 1000-1009.
- [32] Li H, Jiang Z J, Cao W Q, Yang L H, Shao H, Jin F, She Y X, Jin M J, Wang S S, Zheng L F, Wang J. *J. Instrum. Anal.* (李辉, 江泽军, 曹维强, 杨丽华, 邵华, 金芬, 余永新, 金茂俊, 王珊珊, 郑鹭飞, 王静. 分析测试学报), **2016**, 35(11): 1434-1439.
- [33] Pu X Y, Tao C J, Jiang H, Wang X J. *Chin. J. Pestic. Sci.* (朴秀英, 陶传江, 姜辉, 王晓军. 农药学报), **2011**, 13(2): 169-173.