

◆ 残留与环境 ◆

分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法 同时检测玉米中5种农药残留量

魏龙兵¹, 王宽¹, 任叶双², 潘兴鲁¹, 吴小虎¹, 徐军¹, 董丰收^{1*}, 郑永权¹

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 植物病虫害综合治理全国重点实验室, 北京 100193; 2. 海南大学植物保护学院, 海口 570228)

摘要: 玉米田中除草剂和杀虫剂的大量使用会对玉米可食用部分产生农药残留。本研究建立了一种分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测玉米中莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐及氯虫苯甲酰胺的多种残留分析方法。样品经乙腈(含1%甲酸)提取, 分散固相萃取净化, 2 mmol/L 甲酸铵水溶液(含0.01%甲酸)和2 mmol/L 甲酸铵水溶液(含0.01%甲酸)作为流动相梯度洗脱, 苯基色谱柱分离, 多反应监测模式采集数据, 基质外标法定量。结果表明, 5种农药在0.001~1 mg/kg范围内线性关系良好, 决定系数 $R^2 \geq 0.9866$; 在0.001、0.01、0.1 mg/kg和1 mg/kg 4个添加水平下, 目标化合物的平均回收率在73%~111%之间, 相对标准偏差在1.4%~17.2%之间, 方法的定量限为0.001 mg/kg。并成功应用于51份玉米田间实际样品的检测, 所有样品的农药残留量均小于其玉米中最大残留限量标准。该方法快速、准确、灵敏度高, 可满足玉米中莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐及氯虫苯甲酰胺的残留检测需求。

关键词: 玉米; 农药残留; 监测; 液质联用

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2023.04.010

Simultaneous Determination of Five Pesticide Residues in Corn by Dispersive Solid-phase Extraction-ultra High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

WEI Longbing¹, WANG Kuan¹, REN Yeshuang², PAN Xinglu¹, WU Xiaohu¹, XU Jun¹, DONG Fengshou^{1*}, ZHENG Yongquan¹

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China; 2. School of Plant Protection, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The extensive use of herbicides and insecticides in corn fields may produce pesticide residues in the edible parts of corn. In this study, a dispersive solid-phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was developed for simultaneous determination of atrazine, nicosulfuron, mesotrione, emamectin benzoate and chlorantraniliprole residues in corn. The samples were extracted with acetonitrile (containing 1% formic acid) and purified by dispersive solid-phase extraction (d-SPE). 2 mmol/L ammonium formate aqueous solution (containing 0.01% formic acid) and 2 mmol/L ammonium formate methanol solution (containing 0.01% formic acid) were used as mobile phases for gradient elution. The separation was performed on a phenyl chromatographic column. The data were collected in multiple reaction monitoring mode and quantified by external standard method using matrix-matched

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(32172465)

作者简介: 魏龙兵(2000—), 男, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要从事农药残留与环境毒理学研究。E-mail: weilongbing123@163.com

通信作者: 董丰收(1974—), 男, 河南焦作人, 博士, 研究员, 主要从事农药风险评估及控制研究。E-mail: dongfengshou@caas.cn

calibration curves. The results showed that the five pesticides had a good linear relationship in the range of 0.001-1 mg/kg and the correlation coefficients all greater than 0.9866. At the spiked levels of 0.001, 0.01, 0.1 mg/kg and 1 mg/kg, the mean recoveries of the target compounds were between 73% and 111%, and the relative standard deviations ranged from 1.4% to 17.2%. The limit of quantitation of the five pesticides were 0.001 mg/kg. It has been successfully applied to the detection of 51 actual corn samples in the field, and the pesticide residues of all samples were lower than the maximum residue limit(MRLs) in corn. The method is fast, accurate and sensitive, and can meet the requirements of residue detection of atrazine, nicosulfuron, mesotrione, emamectin benzoate and chlorantraniliprole in corn.

Key words: corn; pesticide residues; monitoring; UPLC-MS/MS

玉米是我国种植面积最大且产量最高的粮食作物。在“十四五”期间,我国对玉米的需求量将稳步上升,预计至2025年,中国玉米的需求量将达到3.18亿t,因此,通过提高玉米产量保障玉米自给率非常重要^[1]。然而,玉米生长期内虫害和草害的发生严重制约着玉米产量和品质的提升。目前,防治玉米虫害和草害的最主要措施是施用除草剂和杀虫剂。

莠去津(Atrazine)、烟嘧磺隆(Nicosulfuron)和硝磺草酮(Mesotrione)是我国已登记玉米田除草剂数量排前3的品种,登记的主要商业产品有单剂及烟·硝·莠去津、烟嘧·莠去津、硝磺·莠去津等混剂^[2-3],一般选择在玉米3~5叶期,杂草2~4叶期进行茎叶喷雾,对玉米田内常见的一年生杂草有很好的防治效果。氯虫苯甲酰胺(Chlorantraniliprole)是全球市场销量第一的广谱杀虫剂,在玉米田内施用,对玉米螟、粘虫等玉米田间常见鳞翅目害虫防效优异^[4]。甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(Emamectin benzoate,简称:甲维盐)是一种半合成生物源杀虫剂,因其对鳞翅目、双翅目害虫和蓟马高效且低毒,在玉米等作物上广泛使用。玉米田登记产品有甲维·氯虫苯,氯虫苯甲酰胺和甲维盐复配使用,可扩大杀虫谱,延缓害虫抗性的产生与发展^[5-6]。

农药的施用有效保护了玉米的安全生产,但往往也会在农产品中产生农药残留,按照GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》^[7]中规定,莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲维盐、氯虫苯甲酰胺在玉米中的最大残留限量(MRL)分别为0.05、0.1、0.01、0.05、0.02 mg/kg。目前已有玉米中上述农药的残留检测方法报道,如王博等^[8]基于超高效液相色谱串联质谱结合QuEChERS方法建立了烟嘧磺隆、莠去津在玉米中的残留分析方法;赵文卫^[9]报道了硝磺草酮和莠去津在田间玉米上的残留行为;Barmota等^[10]利用超高效液相色谱研究了氯虫苯甲酰胺在玉米上的残留消解;秦世鹏等^[11]报道了甲维盐在田间

玉米中的残留行为并进行了膳食风险评估。然而关于上述我国玉米田主要施用农药品种的农药残留监测报道较少,这可能与缺乏相应的农药多残留分析方法有关。基于此,本研究建立一种分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米中莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲维盐、氯虫苯甲酰胺的分析方法,为玉米田玉米农产品中常用除草剂和杀虫剂的同步监测提供方法工具。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

供试仪器:AB SCIEX QTRAP 5500超高效液相色谱-串联质谱仪,美国AB SCIEX公司;CK-2000高通量组织研磨仪,北京托摩根生物科技有限公司;Sigma 1-15离心机,德国Sigma公司;TG16-WS台式高速离心机,长沙湘仪离心机有限公司;Mili-Q超纯水仪,美国Milipore公司。

供试试剂:莠去津标准品(纯度99.2%),德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;烟嘧磺隆标准品(纯度99%)、硝磺草酮标准品(纯度98.2%),沈阳化工研究院;氯虫苯甲酰胺(纯度95%)、甲维盐(纯度97.6%),国家农药质量监督检验中心;乙腈(分析纯)、氯化钠、无水硫酸镁、甲酸铵,国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯)、甲酸(色谱纯)、甲醇(色谱纯),德国默克公司;N-丙基乙二胺(PSA, 40 μm)、石墨化炭黑(GCB, 40 μm)和Filter Unit滤膜(0.22 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 分析方法

1.2.1 样品前处理方法

准确称取5.0 g粉碎后的匀质玉米样品于50 mL离心管内,加入5 mL超纯水,涡旋2 min后加入5 mL乙腈(含1%甲酸),使用高通量组织研磨仪振荡提取10 min,加入4 g无水MgSO₄和1 g NaCl继续振荡5 min,4 000 rpm/min离心5 min,移取上清液到装有25 mg PSA+30 mg GCB+150 mg MgSO₄的2 mL离心

管中,涡旋3 min,8 000 rpm/min离心5 min,使用2.5 mL无菌注射器取上清液,过0.22 μm 有机滤膜于进样小瓶中,-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待测。

1.2.2 检测条件

液相色谱条件:色谱柱使用Phenomenex Kinetex Biphenyl苯基色谱柱(3.0 mm \times 50 mm,2.6 μm);柱温为30 $^{\circ}\text{C}$;进样量为2 μL ;流速为0.3 mL/min;流动相A:2 mmol/L甲酸铵水溶液(含0.01%甲酸,0.126 1 g甲酸铵溶于1 000 mL 0.01%甲酸水溶液);流动相B:2 mmol/L甲酸铵甲醇溶液(含0.01%甲酸,0.126 1 g甲酸铵溶于1 000 mL 0.01%甲酸甲醇溶液);梯度洗

脱时间为7 min,梯度洗脱程序:0~1.0 min,95%A;大于1.0~3.0 min,95%A \rightarrow 10%A;大于3.0~6.0 min,10%A;大于6.0~6.1 min,10%A \rightarrow 95%A;大于6.1~7.0 min,95%A。

质谱条件:电喷雾离子源,正离子电离模式(ESI $^{+}$)和负离子模式(ESI $^{-}$)下离子化电压分别为5 500 V和4 500 V;离子源温度:300 $^{\circ}\text{C}$;喷雾气(GS1):0.275 6 MPa;辅助加热气(GS2):0.275 6 MPa;EP电压:10 V;CXP电压:6 V。数据采集采用多反应监测(MRM)模式,莠去津、烟嘧磺隆等5种目标化合物质谱参数见表1。

表1 目标化合物质谱参数

化合物	电离模式	保留时间/min	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞能/eV
莠去津	+	4.05	216.1	174.1*	85	23
				104.0	85	46
烟嘧磺隆	+	5.07	411.1	380.1*	90	17
				216.1	90	24
硝磺草酮	-	3.89	338.0	290.9*	-80	-16
				212.0	-80	-44
甲维盐	+	4.92	886.5	158.1*	50	41
				82.1	50	110
氯虫苯甲酰胺	+	4.28	484.0	452.9*	45	25
				285.9	45	19

注:*为定量离子。

1.3 标准溶液配制及标准曲线绘制

使用电子天平分别称取一定量的5种供试农药标准品于100 mL棕色容量瓶中,加入色谱纯乙腈定容至100 mL,溶解后制得100 mg/L农药标准品混合溶液母液。分别用色谱纯乙腈和玉米空白基质提取液梯度稀释,制备质量浓度分别为0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1 mg/L的系列混合溶剂标准溶液和混合基质匹配标准溶液。以目标化合物的质量浓度为横坐标,对应定量离子的峰面积为纵坐标,绘制出每种农药的溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线。

1.4 添加回收

准确称取5.0 g玉米空白样品,分别添加100 μL 农药混合溶液,5种农药均配制质量浓度为0.001、0.01、0.1、1 mg/kg 4个浓度梯度,每个添加水平重复5次。按照1.2.1节方法进行前处理,1.2.2节仪器条件进行检测,计算平均回收率和相对标准偏差。

1.5 基质效应

基质效应主要由样品中存在的内源性物质和样品制备过程中引入的其他物质产生,基质效应可能影响方法的灵敏度、准确度和精密度^[12]。农药残留

试验中通常使用基质匹配标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值来评价基质效应的强弱。当斜率比值为1时,表示没有基质效应;斜率比值在0.8~1.2之间时,表示为弱基质效应,此时可忽略基质效应的影响;斜率比值在0.5~0.8和1.2~1.5之间时,表现为中等基质抑制或增强效应;斜率比值小于0.5或大于1.5时,表现为强基质抑制或增强效应^[13]。

1.6 样品测定

在内蒙古兴安盟市内选取若干家种玉米种植农户,根据推荐剂量,在玉米生长期使用22%烟嘧·莠去津可分散油悬浮剂120 mL/667 m 2 及10%硝磺草酮悬浮剂70 mL/667 m 2 混合喷雾控制草害。19.4%甲维·氯虫苯可分散油悬浮剂施药量15 mL/667 m 2 防控虫害。待玉米采收期采集51份玉米籽粒样品,使用上述方法测定农药残留量。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

乙腈能够溶解并提取多种有机、无机及气体物质,且与水互溶,通过加盐的方式可将提取液中的

水分析出,不影响定量结果,目前已成为农药残留分析最常用的提取溶剂^[14]。使用乙腈作提取剂时,玉米中5种农药的回收率在18%~109%之间(图1),其中硝磺草酮和甲维盐的回收率为18%和63%。通过向乙腈中加入少量酸性物质,如甲酸,可改变提取溶液的pH,影响农药在溶液中的解离状态,可提高目标化合物的添加回收率^[5,15]。使用乙腈(含1%甲酸)和乙腈(含2%甲酸)时,5种农目标化合物的回收分别为87%~106%和58%~99%之间,其中使用乙腈(含2%甲酸)时硝磺草酮的回收率为58%,因此,本研究中的玉米样品均使用乙腈(含1%甲酸)提取。

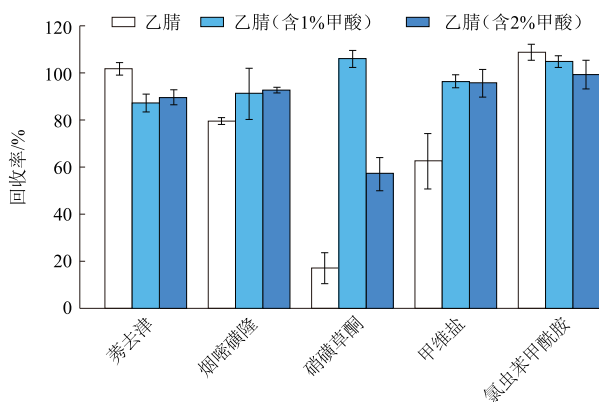


图1 不同提取剂对目标农药的回收率

2.2 净化剂的选择

玉米中主要成分为淀粉、蛋白质和脂肪,且存在少量色素^[16]。PSA可用于从非极性样品中吸附糖、有机酸、脂肪等极性物质,GCB主要用于吸附色素和非极性干扰物^[17-18]。比较了使用不同质量规格的PSA与GCB组合作为净化剂对目标化合物的平均回收率的影响(图2)。使用25 mg PSA+10 mg GCB、50 mg PSA+10 mg GCB、25 mg PSA+30 mg GCB、50 mg PSA+30 mg GCB时,玉米提取液中5种目标化合物的平均回收率在82%~108%、70%~109%、

87%~106%、87%~107%之间,均符合农药残留分析要求,但是使用25 mg PSA+30 mg GCB、50 mg PSA+30 mg GCB时,玉米样品提取液颜色澄清,可减少色素杂质对分析仪器的污染,对比不同用量的PSA的净化组合,其回收率数值差别很小,因此从成本角度综合考虑,最终选用25 mg PSA+30 mg GCB作为玉米样品提取液的净化剂。

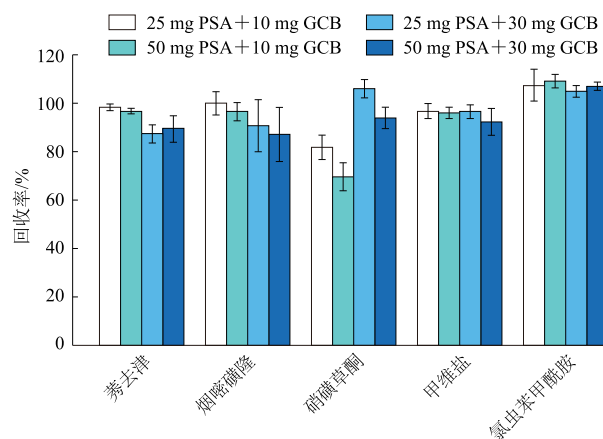


图2 不同净化剂对目标化合物的回收率

2.3 线性关系、基质效应和定量限

检测结果(表2)表明:在0.001~1 mg/kg范围内,5种目标化合物的峰面积与质量浓度之间具有良好的线性关系($R^2 \geq 0.9866$),满足外标法定量的要求。5种目标化合物在玉米中的基质效应在0.49~3.86之间,其中玉米对甲维盐的基质效应很弱,对莠去津、硝磺草酮表现出中等基质抑制效应和中等基质增强效应,对氯虫苯甲酰胺、烟嘧磺隆具有强基质抑制效应和强基质增强效应。因此,为了降低基质效应的影响,使用基质匹配标准曲线对实际样品定量分析。以最小检测浓度作为方法的定量限,5种目标化合物的定量限均为0.001 mg/kg,与之前的研究相比^[8-11],该方法的灵敏度提高了5~20倍。

表2 目标化合物的线性方程、决定系数、基质效应及定量限

化合物	基质	线性方程	R^2	基质效应	LOQ/(mg·kg ⁻¹)
莠去津	溶剂	$y=817.33x+2420.236$	0.9933		
	玉米基质	$y=534.70x+435.282$	0.9993	0.65	0.001
烟嘧磺隆	溶剂	$y=922.57x+31.758$	0.9866		
	玉米基质	$y=3563.4x+2.551$	0.9997	3.86	0.001
硝磺草酮	溶剂	$y=4197.7x+23.783$	0.9994		
	玉米基质	$y=5586.1x+92.270$	0.9962	1.33	0.001
甲维盐	溶剂	$y=85.249x+1078.318$	0.9977		
	玉米基质	$y=84.199x+252.606$	0.9997	0.99	0.001
氯虫苯甲酰胺	溶剂	$y=63.942x+675.312$	0.9978		
	玉米基质	$y=31.108x+78.247$	0.9998	0.49	0.001

2.4 方法的准确度和精密度

添加回收试验结果(表3)表明:在0.001~1 mg/kg范围内的4个添加水平下,莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲维盐和氯虫苯甲酰胺在玉米中的平均回收率在73%~111%之间,相对标准偏差(RSD)在1.4%~17.2%之间($n=5$),符合NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》中农药残留分析方法的要求^[19]。

表3 目标化合物的平均回收率和相对标准偏差($n=5$)

化合物	添加水平/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回收率/ %	相对标准 偏差/%
莠去津	0.001	88	7.0
	0.01	81	6.3
	0.1	83	6.1
	1	85	5.2
烟嘧磺隆	0.001	85	17.2
	0.01	90	10.9
	0.1	105	8.9
	1	106	1.4
硝磺草酮	0.001	94	12.2
	0.01	93	5.1
	0.1	111	4.5
	1	101	2.3
甲维盐	0.001	85	3.3
	0.01	73	3.5
	0.1	94	5.0
	1	96	2.2
氯虫苯甲酰胺	0.001	88	4.9
	0.01	86	5.8
	0.1	92	3.4
	1	93	2.8

2.5 实际样品测定

用该方法来检测采集于内蒙古自治区的51份玉米样品,结果发现:仅有1份玉米样品中检出氯虫苯甲酰胺(残留量为0.002 mg/kg),其余样品中5种农药的残留量均 <0.001 mg/kg,按照GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[7]中规定,所有样品中的5种农药残留量均小于其在玉米上的最大残留限量标准,表明采集于内蒙古地区的玉米样品不存在农药残留风险。

3 结论

本研究基于分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法,成功建立了玉米中的莠去津、烟嘧磺隆、硝磺草酮、甲维盐、氯虫苯甲酰胺的多残留分析

方法,该方法的5种目标化合物在0.001~1 mg/kg范围内线性关系良好($R^2\geq 0.9866$),在0.001~1 mg/kg添加水平下,5种目标化合物的平均回收率为73%~111%,相对标准偏差在1.4%~17.2%之间,方法的定量限为0.001 mg/kg。该方法成功用于实际玉米样品的农药残留监测,发现采集于内蒙古自治区的玉米中5种目标农药的残留水平很低,符合我国玉米中农药残留限量安全标准。

参考文献

- [1] 仇焕广,李新海,余嘉玲.中国玉米产业:发展趋势与政策建议[J].农业经济问题,2021(7): 4-16.
- [2] 中国农药信息网.农药登记数据[EB/OL]. [2023-03-05]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [3] 张玉,谷莉莉,曹丽,等.大豆玉米带状复合种植田除草剂的种类及其应用[J].中国植保导刊,2022,42(7): 71-75.
- [4] BABU A, REISIG D D, PES M P, et al. Effects of chlorantraniliprole residual on *Helicoverpa zea* in Bt and non-Bt cotton [J]. Pest Management Science, 2021, 77(5): 2367-2374.
- [5] 张斌斌,董丰收,潘兴鲁,等.超高效液相色谱-串联质谱同时检测水稻中3种农药及2种代谢物残留[J].农药学报,2022,24(6): 1508-1517.
- [6] 胡飞,苏贤岩,胡本进,等.甲维盐·氯虫苯甲酰胺组合物对草地贪夜蛾室内毒力测定及田间防治效果[J].植物保护,2020,46(3): 303-307.
- [7] 中华人民共和国农业农村部. GB 2763—2021食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2021.
- [8] 王博,侯志广,刘良月,等.烟嘧磺隆、莠去津、2甲4氯异辛酯及其代谢物在玉米和土壤中的残留分析[J].现代农药,2018,17(6): 40-44.
- [9] 赵文卫.硝磺草酮、莠去津与异丙甲草胺在玉米上的残留行为研究[D].天津:天津农学院,2017.
- [10] BARMOTA H, MANDAL K, SHARMA S, et al. Dissipation studies of chlorantraniliprole in maize leaves, grains, baby corn and soil[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021: 1-10.
- [11] 秦世鹏,胡继业.田间条件下玉米中氨基阿维菌素苯甲酸盐和吡丙醚的残留水平与膳食风险评估[J].南京农业大学学报,2022,45(6): 1162-1173.
- [12] CORTESE M, GIGLIOBIANCO M R, MAGNONI F, et al. Compensate for or minimize matrix effects? Strategies for overcoming matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry technique: a tutorial review[J/OL]. Molecules, 2020,

(下转第77页)

酰胺对大型溞的繁殖存在一定毒性: 5.00×10^{-5} 、 1.00×10^{-4} mg/L浓度组使大型溞的首胎时长显著提前,而对其初次产溞数有低浓度促进,高浓度抑制的现象。各浓度处理组对单雌总产溞数无显著影响,处理组单雌总产溞数稍多于空白对照组单雌总产溞数。对于平均产胎数来说, 2.50×10^{-5} 、 5.00×10^{-5} mg/L和 1.00×10^{-4} mg/L浓度处理组显著促进其产胎。但是其对大型溞的体长无显著抑制作用,随着浓度的升高,大型溞体长无显著变化。四氯虫酰胺对大型溞平均蜕皮次数也无显著影响。本研究结果表明,四氯虫酰胺对大型溞体长、蜕皮次数、单雌总产溞数无显著影响,对首胎时长和平均产胎数有促进作用,而对种群繁衍无不良影响。综上,四氯虫酰胺在农业生产上使用对大型溞存在潜在风险,有必要进一步进行包括生态毒理学风险评估在内的一系列试验。

参考文献

- [1] 董燕. 四氯虫酰胺原药高效液相色谱分析[J]. 农药, 2018, 57(11): 817-819.
- [2] 孙丽娜, 闫晓静, 芮昌辉, 等. 以昆虫鱼尼丁受体为靶标的化合物活性筛选方法研究进展[J]. 农药学报, 2010, 12(4): 402-407.
- [3] TEIXEIRA L A, ALORO J T. Diamide insecticides: global efforts to address insect resistance stewardship challenges[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2013, 106(3): 76-78.
- [4] 宋玉泉, 李轲轲, 李斌. SYP-9080对水稻二化螟、稻纵卷叶螟田间应用[J]. 农药, 2013, 52(7): 533-534; 539.
- [5] 张天竟, 杨海荣, 陈光, 等. 东北地区半田间条件下四氯虫酰胺和吡虫啉对蜜蜂的影响[J]. 农药, 2020, 59(12): 891-895.
- [6] 张琦. 两种双酰胺类农药对家蚕和鲤鱼的毒性安全评价[J]. 基层农技推广, 2020, 8(1): 47-52.
- [7] 董广新, 张国生, 丑靖宇. 20%四氯虫酰胺·甲氧虫酰肼悬浮剂高液相色谱分析[J]. 农药, 2019, 58(10): 730-732.
- [8] 巩宁, 孟紫强, 邵魁双, 等. 模式生物大型溞在水生生态毒理学实验教学中的应用[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(3): 355-360.
- [9] 宋大祥. 大型溞(*Daphnia magna* Straus)的初步培养研究[J]. 动物学报, 1962, 14(1): 49-62.
- [10] 陈颖, 陶芳怡, 刘训悦, 等. 螺虫乙酯对大型溞的急性及慢性毒性效应[J]. 农药学报, 2018, 20(1): 118-123.
- [11] OECD. Test No. 202: *Daphnia* sp. acute immobilisation test[M/OL]. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, [2022-06-02]. https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-202-daphnia-sp-acute-immobilisation-test_9789264069947-en.
- [12] 童丽丽, 陶芳怡, 孙永祺, 等. 噻唑啉对大型溞的急性及慢性毒性效应[J]. 农药学报, 2020, 22(4): 652-659.
- [13] OECD. Test No. 211: *Daphnia magna* reproduction test | OECD guidelines for the testing of chemicals, section 2: effects on biotic systems | OECD iLibrary[EB/OL]. [2022-06-02]. https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-211-daphnia-magna-reproduction-test_9789264185203-en.
- [14] 胡好远. 种群内禀增长率精确值的简便求法[J]. 安徽农学通报, 2010, 16(3): 173-174.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 31270.13—2014 化学农药环境安全评价试验准则 第13部分: 溞类急性活动抑制试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [16] USEPA. Pesticide fact sheet: chlorantraniliprole[R]. Washington D C: Environmental Protection Agency, 2008.

(责任编辑: 金兰)

(上接第 68 页)

25(13): 3047. DIO: 10.3390/molecules25133047.

- [13] PING X, MIN S, ZHUO X Y, et al. Matrix effects in liquid chromatographic-mass spectrometric analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(6): 753-756.
- [14] 钱传范. 农药残留分析原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 47-49.
- [15] CHEN G, CAO P, LIU R. A multi-residue method for fast determination of pesticides in tea by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry combined with modified QuEChERS sample preparation procedure[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(4): 1406-1411.
- [16] TROTTA R J, KREIKEMEIER K K, ROYLE R F, et al. Corn processing, flake density, and starch retrogradation influence ruminal solubility of starch, fiber, protein, and minerals[J]. *Journal of Animal Science*, 2022, 100(6): 1-8.
- [17] DA SILVA R C, DOS SANTOS I D, NEU J P, et al. Commercial yerba mate (*Ilex paraguariensis*) produced in South America: determination of dithiocarbamate residues by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2022, 394: 133513.
- [18] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, et al. QuEChERS-fundamentals, relevant improvements, applications and future trends [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1070: 1-28.
- [19] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 788—2018农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

(责任编辑: 金兰)