

◆ 残留与环境 ◆

四氯虫酰胺对大型溞的急性毒性和繁殖毒性

付瑞强, 张燕宁, 毛连纲, 朱丽珍, 蒋红云, 刘新刚, 张 兰*

(中国农业科学院植物保护研究所, 植物病虫害生物学国家重点实验室, 北京 100193)

摘要: 为了探究四氯虫酰胺对大型溞的毒性, 本研究通过急性活动抑制和21 d毒性试验, 研究了四氯虫酰胺对大型溞的急性毒性和繁殖毒性。结果表明, 四氯虫酰胺对大型溞的急性半数活动抑制浓度 EC_{50} (48 h) 为 1.31×10^{-3} mg/L, 表现为剧毒; 经5个不同的浓度暴露21 d后, 5.00×10^{-5} mg/L和 1.00×10^{-4} mg/L浓度组使大型溞的首胎时长显著缩短, 各处理组均对大型溞单雌总产溞数、体长、平均蜕皮次数无显著影响, 而 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大型溞的单雌平均产胎数。综上所述, 四氯虫酰胺对大型溞存在潜在风险。

关键词: 四氯虫酰胺; 大型溞; 急性毒性; 繁殖毒性

中图分类号: TQ 453 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.04.012

Study on the Acute and Reproductive Toxicity of Tetrachlorantraniliprole to *Daphnia magna*

FU Ruiqiang, ZHANG Yanning, MAO Liangang, ZHU Lizhen, JIANG Hongyun, LIU Xingang, ZHANG Lan*

(State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: To study the acute and reproductive toxicity of tetrachlorantraniliprole on the aquatic specials, *Daphnia magna*, acute immobilization test and 21 d toxicity test of tetrachlorantraniliprole to *D. magna* were conducted. The results showed that EC_{50} (48 h) value of tetrachlorantraniliprole for immobilization of *D. magna* was 1.31×10^{-3} mg/L, and exhibited highly toxicity. After exposure to tetrachlorantraniliprole at 5 different concentrations for 21 d, the first brood time of *D. magna* was shifted significantly to an earlier date in 5.00×10^{-5} mg/L and 1.00×10^{-4} mg/L groups. There were no significant effects on the total number of offspring per female, body length and the average eggs of *D. magna* after exposed to tetrachlorantraniliprole at all tested concentrations. However, the total number of broods per female was increased significantly after exposing to tetrachlorantraniliprole at the concentrations of 2.50×10^{-5} , 5.00×10^{-5} mg/L and 1.00×10^{-4} mg/L. In conclusion, tetrachlorantraniliprole has potential risk to *D. magna*.

Key words: tetrachlorantraniliprole; *Daphnia magna*; acute toxicity; reproductive toxicity

四氯虫酰胺 (tetrachlorantraniliprole) 是国内创制的一种双酰胺类杀虫剂 (图1), 其对水稻二化螟、稻纵卷叶螟效果优异^[1], 对蚜虫类、叶蝉类、飞虱类以及部分鞘翅目和双翅目害虫也具有较好的防效^[2]。四氯虫酰胺是以氯虫苯甲酰胺为先导化合物进行结构修饰得到, 二者都属于邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物。通过与鱼尼汀受体结合, 打开钙离子通道, 使细胞内的钙离子持续释放到肌浆中^[3], 钙离子和肌

浆中基质蛋白结合, 进而引起害虫肌肉持续收缩, 靶标害虫因此表现为抽搐、麻痹、拒食, 最终死亡^[4]。

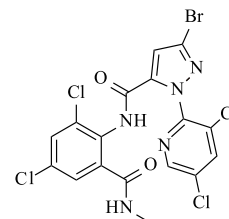


图1 四氯虫酰胺结构式

收稿日期: 2022-11-30

作者简介: 付瑞强 (1998—), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 研究方向为农药环境毒理学。E-mail: 2674988682@qq.com

通信作者: 张兰 (1978—), 女, 辽宁葫芦岛人, 博士, 研究员, 从事农药环境毒理研究。E-mail: lanzhang@ippcaas.cn

鉴于双酰胺类杀虫剂的潜在环境风险,四氯虫酰胺对环境和非靶标生物的安全性也需引起关注。有研究证明,四氯虫酰胺对天敌昆虫、家蚕、蜜蜂、水生生物存在潜在风险^[5];张琦等^[6]研究证明氯虫苯甲酰胺和四氯虫酰胺2种双酰胺类农药对2龄家蚕毒性均属于中毒,在应用于桑园害虫防治中该农药毒性残留相对其他农药较低,四氯虫酰胺相比氯虫苯甲酰胺对家蚕的毒性更强。且四氯虫酰胺在土壤中不易降解,在pH=7的水中中等光解,其在土壤中也较易被吸附^[7]。

大型溞(*Daphnia magna*)广泛分布于淡水、海水和内陆半咸水中^[8],其作为受试生物的优点为:对环境变化的敏感性高,繁殖周期短,容易培养,体型透明易观察等^[9]。本文以四氯虫酰胺设计暴露浓度,进行大型溞生长、发育、繁殖等指标测试,主要包括首胎时长、初次产溞数、单雌总产溞数、产胎数、蜕皮次数、体长等^[10],评价四氯虫酰胺对浮游动物的毒理效应,为四氯虫酰胺使用对水生生物影响的环境风险评估提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

91.3%四氯虫酰胺原药,中国农业科学院植物保护研究所提供;99.9%四氯虫酰胺标准品,天津阿尔塔科技有限公司;乙腈(色谱纯),Fisher公司;纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司;乙腈(分析纯),北京市通广精细化工公司;甲酸(分析纯)、氯化钠(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

万分之一天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;人工气候箱,宁波海曙赛福仪器厂;150 mL烧杯,北京广达恒益科技有限公司(北玻博美);体式镜OLYMPUS SZX10,广州市明美光电技术有限公司;全温度光照振荡器DHZ-DB,宁波海曙赛福仪器厂;超高效液相色谱仪Agilent 1290-DAD,美国安

捷伦科技有限公司;三重四极杆质谱仪SCIEX TRIPLE QUAD 3500,SCIEX公司;高速离心机75007211,Thermo公司。

1.2 试验生物

大型溞,引自农业农村部农药检定所,于室内多年饲养。饲养温度为(22±1)℃,L/D=16 h/8 h,每24 h投喂一次近头状尖胞藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*) (浓度约为1.00×10⁶个/mL)。

试验用溞为24 h内的非头胎溞,来源于同一母系,且母溞保种培养期间未表现出任何受胁迫现象,例如死亡率高、出现雄溞和冬卵、头胎延迟、体色异常等。试验用溞在试验条件下驯养至少3 w。驯养期间,大型溞的日常培养条件如光照、温度、饲喂量等须与试验条件一致。每24 h投喂一次近头状尖胞藻,每48 h更换曝气自来水。

1.3 仪器分析条件

(1)液相色谱。Agilent 1290 Infinity 型液相色谱仪(UHPLC),SCIEX TRIPLE QUAD 3500质谱仪;色谱柱:Acquity UPLC BEH C₁₈,2.1 mm×50 mm (1.7 μm);柱温箱:35℃;进样量:2 μL;流动相洗脱:A:0.2%甲酸水,B:色谱纯乙腈。洗脱程序见表1。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱参数

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	流动相(V _{乙腈} :V _{0.2%甲酸水})
0.00	0.3	10:90
1.10	0.3	10:90
2.20	0.3	90:10
3.40	0.3	90:10
3.50	0.3	10:90
5.00	0.3	10:90

(2)质谱分析条件。电离方式:电喷雾电离(ESI),负离子;多反应监测(MRM)模式;离子源喷嘴电压(IS):4 500.0V;离子源温度(TEM):500.0℃;碰撞气(CUR):68.95 kPa;气帘气(CAD):55.16 kPa;离子源气1(GS1):344.75 kPa;离子源气2(GS2):413.7 kPa。

表2 MRM模式下四氯虫酰胺质谱分析参数

化合物	保留时间/mm	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
四氯虫酰胺	2.93	535.8	499.7	89.48	12.34
	2.94		201.9*	75.28	15.84

注:*定量离子。

1.4 四氯虫酰胺标准曲线绘制

用电子天平准确称取1.01 mg四氯虫酰胺标准品,用乙腈做溶剂,配制100 mg/L的储备液10 mL,

继续用乙腈分别稀释成0.30、0.50、1.00、3.00、6.00、10.00 μg/L的系列标准溶液,在1.3的条件下进行测定,以峰面积和进样浓度为纵、横坐标做图,得到四

氯虫酰胺标准溶液线性回归曲线。

1.5 水样中四氯虫酰胺检测

量取10 mL水样于50 mL离心管中,加入10 mL萃取液(0.2%甲酸乙腈),在振荡机上振荡提取15 min后,加入氯化钠1 g,无水硫酸镁4 g,摇匀后再次振荡提取5 min。置于台式高速离心机以4 000 r/min离心5 min,分液后移取8 mL上清液至10 mL离心管中,吸取适量上清液过0.22 μm有机滤膜待测。

1.6 试验中暴露溶液的配制

准确称取91.30%的原药10.95 mg溶于50 mL水中,加入100 μL丙酮后超声助溶,并定容至100 mL,得到母液浓度为100 mg/L的试验药液,应用于急性毒性试验和繁殖毒性试验。

1.7 急性毒性试验

参考经济合作与发展组织(OECD)化学品测试准则202^[11]和童丽丽等^[12]的方法并稍作改进。用1.6中母液稀释为1 mg/L后,配制急性毒性试验浓度依次为0、1.00×10⁻³、1.50×10⁻³、2.30×10⁻³、3.00×10⁻³、4.00×10⁻³、6.00×10⁻³ mg/L的四氯虫酰胺溶液。其中曝气水为空白对照组,0.1%丙酮为溶剂对照组。在每个150 mL烧杯中加入供试药液75 mL和5只幼溞(出生6~24 h之内的非头胎溞),每处理设置4个平行试验共20只小溞。急性毒性试验期间不喂食,培养条件同1.2小节所述。分别在24 h和48 h观察并记录大型溞的活动受抑制情况(或死亡率),并分析急性毒性结果。

1.8 繁殖毒性试验

参考经济合作与发展组织(OECD)化学品测试准则211^[13]进行试验并稍作修改。根据1.6中的急性毒性试验结果,参照48 h-EC₅₀值1.31×10⁻³ mg/L,分别设置1.25×10⁻⁶、6.25×10⁻⁶、2.50×10⁻⁵、5.00×10⁻⁵、1.00×10⁻⁴ mg/L 5个暴露浓度,设曝气水为空白对照组,同时设置0.1%的丙酮为溶剂对照,每个处理设置3个平行试验。在每个150 mL烧杯中加75 mL试验药液,每个烧杯中饲养1只溞,每24 h喂食一次,间隔48 h更换试验药液。

试验周期为21 d,期间培养条件同1.2小节,每24 h统计大型溞首胎时长、蜕皮次数、产小溞数、产胎数,并记录21 d内的死亡率和单雌总产溞数。在试验的最后1 d即第21 d,在体式镜下测量存活大型溞的体长(含肛刺)。

1.9 数据处理

采用胡好远等^[14]的方法计算种群内禀增长率;

IBM SPSS Statistics 19软件分析四氯虫酰胺对大型溞急性毒性和繁殖毒性数据。

2 结果和分析

2.1 试验药液中四氯虫酰胺稳定性分析

在0.3~10 μg/L范围内,质量浓度与对应的峰面积间呈良好的线性关系,其线性回归方程为 $y=3705.1x+65.552$, $R^2=0.9972$ 。根据测定的质量浓度,换算得四氯虫酰胺的质量浓度(表3)。结果表明,所测定的0.50、3.00、6.00 μg/L浓度处理组0 h和48 h的实测浓度与理论浓度的偏差小于20%。因此,本研究中大型溞急性运动抑制试验过程中可不更换药液,在繁殖毒性试验21 d暴露过程中每48 h更换一次药液。

表3 四氯虫酰胺在试验水样中48 h实测浓度

处理	0 h实测浓度/ (μg·L ⁻¹)	偏差/%	48 h实测浓度/ (μg·L ⁻¹)	偏差/%
0.50 μg/L	0.50±0.088	6.19	0.48±0.028	1.99
3.00 μg/L	2.99±0.037	2.99	3.03±0.029	2.03
6.00 μg/L	6.03±0.018	1.49	5.96±0.021	1.49
空白对照	ND		ND	
溶剂对照	ND		ND	

注:ND为未检出。

2.2 急性毒性

在大型溞急性毒性试验中,空白对照组及溶剂对照组大型溞均活动正常,无死亡。证明此次试验选用的大型溞状态良好,试验结果可靠。其具体受抑制情况如表4所示。

表4 四氯虫酰胺大型溞急性毒性试验结果

处理浓度/(mg·L ⁻¹)	受试大型溞总数/只	活动受抑制总数/只
1.00×10 ⁻³	20	9
1.50×10 ⁻³	20	11
2.30×10 ⁻³	20	14
3.00×10 ⁻³	20	14
4.00×10 ⁻³	20	17
6.00×10 ⁻³	20	20
空白对照	20	0
溶剂对照	20	0

根据表4,以IBM SPSS Statistics 19进行分析,得到四氯虫酰胺对大型溞急性毒性试验测定结果如表5,依据GB/T 31270.13—2014《化学农药安全评价试验准则第13部分:溞类急性活动抑制试验》^[15]中的毒性分级标准,四氯虫酰胺对大型溞急性毒性等级为剧毒。

表 5 四氯虫酰胺对大型溷急性毒性试验 48 h 测定结果

暴露时间/h	回归方程	相关系数	EC ₁₀ (95%CI)/(mg·L ⁻¹)	EC ₅₀ (95%CI)/(mg·L ⁻¹)
48	y=1.80x+5.23	0.97	1.25×10 ⁻⁴ (1.00×10 ⁻⁵ ~3.16×10 ⁻⁴)	1.31×10 ⁻³ (7.55×10 ⁻⁴ ~1.72×10 ⁻³)

2.3 繁殖毒性

试验进行到 21 d 时,空白对照组及溶剂对照组中大型溷存活率为 80%,表明试验结果可靠。由表 6 可以看出四氯虫酰胺可影响大型溷的首胎时长,空白对照组与 5.00×10⁻⁵ mg/L 和 1.00×10⁻⁴ mg/L 处理组有显著差异 ($p < 0.05$),两个浓度组使大型溷的首胎时长显著缩短;对初次产溷数来说,2.50×10⁻⁵、6.25×10⁻⁶、1.25×10⁻⁶ mg/L 3 个处理组间差异不显著。四氯虫酰胺暴露,缩短了大型溷首胎时长,而对其初次产溷数有低浓度促进,高浓度抑制的现象。

表 6 四氯虫酰胺对大型溷首胎时长和初次产溷数的影响

处理	首胎时长/d	初次产溷数/只
1.25×10 ⁻⁶ mg/L	10.7±0.36 ab	9.07±3.34 a
6.25×10 ⁻⁶ mg/L	10.6±0.20 ab	9.25±2.96 a
2.50×10 ⁻⁵ mg/L	10.7±0.13 ab	9.15±2.76 a
5.00×10 ⁻⁵ mg/L	10.0±0.33 b	6.50±2.11 b
1.00×10 ⁻⁴ mg/L	10.3±0.24 b	6.92±3.40 ab
空白对照	11.3±0.30 a	7.86±2.54 ab
溶剂对照	11.3±0.38 a	7.89±3.01 ab

注:不同小写字母表示不同处理在 0.05 水平上差异显著。下表同。

表 7 为四氯虫酰胺对大型溷单雌总产溷数和平均产胎数的影响。由表中数据可以看出,各浓度处理组对单雌总产溷数无显著影响。浓度为 1.25×10⁻⁶~5.00×10⁻⁵ mg/L 的单雌总产溷数多于对照组单雌总产溷数,但浓度达到 1.00×10⁻⁴ mg/L 时,单雌总产溷数降低;对于单雌平均产胎数来说,四氯虫酰胺显著促进其产胎,5 个浓度的处理组平均产胎数均高于两对照组,其中,2.50×10⁻⁵、5.00×10⁻⁵ mg/L 和 1.00×10⁻⁴ mg/L 处理组相比 2 个对照组有显著差异。

表 7 四氯虫酰胺对大型溷单雌总产溷数和平均产胎数的影响

处理	单雌总产溷数/只	单雌平均产胎数/胎
1.25×10 ⁻⁶ mg/L	27.3±1.35 a	3.48±0.17 ab
6.25×10 ⁻⁶ mg/L	26.7±2.26 a	3.25±0.18 b
2.50×10 ⁻⁵ mg/L	27.2±1.85 a	3.71±0.19 a
5.00×10 ⁻⁵ mg/L	28.3±1.97 a	3.88±0.20 a
1.00×10 ⁻⁴ mg/L	24.5±3.02 a	3.75±0.13 a
空白对照	26.7±2.04 a	3.12±0.11 b
溶剂对照	26.3±1.84 a	3.11±0.11 b

表 8 为四氯虫酰胺对大型溷蜕皮次数和体长的影响。由表中数据可以看出,随着浓度的升高,大型溷 21 d 体长无显著差异;而四氯虫酰胺对大型溷平均蜕皮次数也无显著影响。

表 8 四氯虫酰胺对大型溷蜕皮次数和体长的影响

处理	21 d 体长/mm	单只平均蜕皮次数/次
1.25×10 ⁻⁶ mg/L	4.10±0.12 a	8.50±1.34 a
6.25×10 ⁻⁶ mg/L	3.85±0.44 a	8.42±1.08 a
2.50×10 ⁻⁵ mg/L	4.02±0.29 a	8.31±0.85 a
5.00×10 ⁻⁵ mg/L	3.92±0.23 a	9.00±0.95 a
1.00×10 ⁻⁴ mg/L	4.07±0.12 a	9.00±1.15 a
空白对照	4.12±0.27 a	8.79±1.19 a
溶剂对照	4.09±0.31 a	8.43±1.11 a

采用胡好远等^[14]的方法计算种群内禀增长率,由表 9 可看出四氯虫酰胺暴露后,其种群内禀增长率无明显变化,空白对照和溶剂对照内禀增长率均为 0.24;5 个药剂处理的内禀增长率为 0.23~0.25,表明该试验浓度的持续暴露不会影响大型溷种群的繁衍。

表 9 四氯虫酰胺对大型溷种群内禀增长率的影响

处理	内禀增长率
1.25×10 ⁻⁶ mg/L	0.25±0.012 a
6.25×10 ⁻⁶ mg/L	0.23±0.009 a
2.50×10 ⁻⁵ mg/L	0.25±0.018 a
5.00×10 ⁻⁵ mg/L	0.24±0.009 a
1.00×10 ⁻⁴ mg/L	0.24±0.021 a
空白对照	0.24±0.010 a
溶剂对照	0.24±0.014 a

3 结论

四氯虫酰胺在土壤中的残留期比较长,移动比较活跃,所以一旦该药在环境中富集到一定浓度,就会对非靶标生物乃至其他生物产生慢性毒性^[16]。本研究以四氯虫酰胺为供试药剂,以大型溷为评估对象,研究了该药剂对大型溷的急性毒性及繁殖毒性。急性毒性结果显示,四氯虫酰胺对大型溷 EC₅₀ 为 1.31×10⁻³ mg/L,表明该药剂对大型溷急性毒性等级为剧毒。在供试药剂暴露 21 d 后,评估其对大型溷的生长发育和繁殖的影响,试验数据表明,四氯虫

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)