

农产品中农药残留分析技术研究进展

贺泽英, 刘潇威*

(农业部环境保护科研监测所, 农业部农产品质量安全环境因子风险评估实验室(天津), 天津 300191)

摘要: 农药残留的极性中毒事件和农产品进出口贸易中农药残留超标问题时有发生, 农药残留分析是保证人民群众食品安全和进出口企业利益的重要手段, 近年来农产品中农药残留分析技术有了快速的发展。本文主要在农药残留分析中的样品前处理和仪器检测 2 方面对近 5 年来的研究进展进行分析和讨论, 主要探讨了前处理中的 QuEChERS 方法的应用、改进和发展, 以及仪器检测手段中串联质谱的应用现状及高分辨质谱的应用前景, 最后对农药残留分析这两方面的发展进行了展望。

关键词: 农药残留分析; 样品前处理; 串联质谱; 高分辨质谱

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2016)04-0310-10

doi: 10.13254/j.jare.2016.0076

引用格式:

贺泽英, 刘潇威. 农产品中农药残留分析技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 310-319.

HE Ze-ying, LIU Xiao-wei. Research Progress on Pesticide Residue Analysis Techniques in Agro-products[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(4): 310-319.

Research Progress on Pesticide Residue Analysis Techniques in Agro-products

HE Ze-ying, LIU Xiao-wei*

(Laboratory of Environmental Factors Risk Assessment of Agro-Product Quality Safety, Ministry of Agriculture(Tianjin), Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: There are constant occurrences of acute pesticide poisoning among consumers and pesticide residue violations in agro-products import/export trading. Pesticide residue analysis is the important way to protect the food safety and the interest of import/export enterprises. There has been a rapid development in pesticide residue analysis techniques in recent years. In this review, the research progress in the past five years were discussed in the respects of samples preparation and instrument determination. The application, modification and development of the QuEChERS method in samples preparation and the application of tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry were reviewed. And the implications for the future of the field were discussed.

Keywords: pesticide residue analysis; sample preparation; tandem mass spectrometry; high resolution mass spectrometry

农药自诞生之日起就伴随着农药残留的问题。但是为了确保粮食产量, 农药又是必需的生产资料。目前有超过 1 100 种不同类别的农药以各种形式和组合使用在各种农作物上, 用来杀虫、杀菌和除草以确保农产品的产量和贮存安全^[1]。近年来随着发展中国家人民生活水平的提高, 对农药残留问题的关注日益

加强, 各国政府部门对农药安全使用管理及农产品农药残留的监测力度也相应地加强。但是农药残留急性中毒事件每年都有发生, 如海南豇豆、西瓜以及夏季韭菜农药极性中毒事件等。然而这些农药残留事件的发生并不是因为使用农药本身而是由于农药的不规范使用。此外, 在农产品进出口贸易中也存在着发达国家尤其是日本和欧美的农残贸易壁垒问题。为了确保农产品质量安全, 维护进出口企业利益, 有必要对农药残留进行例行和及时的监测。因此农药残留检测是农业生产中重要的内容。

农药残留分析经过几十年的发展已经形成了比较成熟的一套完整体系, 包括检测方法标准、农药残

收稿日期: 2016-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41401577)

作者简介: 贺泽英(1986—), 男, 山东聊城人, 博士, 副研究员, 主要从事农药残留分析和环境毒理研究。

E-mail: hezeying222308@163.com

*通信作者: 刘潇威 xwliu2006@163.com

留限量标准、检测体系等。但是农药残留分析技术仍在不断发展,这其中主要涉及新型样品前处理方法和仪器检测方法的开发。近年来,以 QuEChERS 为代表的样品前处理方法迅速发展,适用农产品由初始的蔬菜水果延伸到谷物和茶叶等复杂的基质。对于检测手段,串联质谱已经成为农药多残留检测的主流检测手段,先进的高分辨质谱也逐渐多地应用到农产品中的农药残留筛查和测定。

本文主要在农药残留样品前处理和仪器检测 2 个方面,介绍和分析目前国内外的现状以及发展趋势,以期为我国农药残留分析技术开发、标准制定等提供参考。

1 农药残留分析前处理技术

农药残留在大部分情况下含量较低,国际组织及各国农业部门也制定了农药在各类农产品中的最大残留限量(MRLs)标准。我国也在 2014 年发布了最新的农药残留限量标准 GB 2763—2014《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》。标准中有些农药残留限量会低至 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比如硫线磷在柑橘和甘蔗中的残留限量为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 氯氰菊酯、溴氰菊酯、倍硫磷、抑霉唑、抗蚜威、吡丙醚、啶氧灵、林丹、氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、二嗪磷、腈苯唑、马拉硫磷和五氯硝基苯在一些农产品中限量为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,为了检测各种农产品基质中不同种类不同含量的农药,有效的样品前处理是非常重要的。尤其是对于传统的液相色谱和气相色谱检测手段,更需要前处理技术对样品进行净化和富集。对于农产品的样品前处理,通常的流程是先使用溶剂将目标物从样品中萃取出来,然后通过合适的方法对萃取液进行富集和净化,最后进行仪器检测。传统的液液萃取以及近年来发展起来的一些新颖的样品前处理方法包括液相微萃取等主要应用于水样等液体基质,不适用于农产品中的农药残留分析,因此本部分内容将主要介绍基于固体材料的样品前处理方法包括固相萃取、分散固相萃取等在农药残留分析中的应用与发展。

1.1 固相萃取

固相萃取作为 20 世纪 80 年代中期发展起来的样品前处理技术,目前无论是净化材料种类、商品化 SPE 种类还是应用方法都已经非常成熟。目前常用的 SPE 填料有无机材料类包括硅胶、佛罗里硅土、氧化铝;键合硅胶类包括 C18、C8、SCX、SAX、 NH_2 、PSA

等;聚合物类包括聚苯乙烯-二乙烯苯、聚二乙烯苯-N-乙基吡咯烷酮等;复合物类包括 NH_2 -GCB 复合柱、PSA-GCB 复合柱等。作为一种有效的样品富集和净化方法,SPE 目前仍是实验室检测和科学研究中一种重要的样品前处理手段,在日常检测和污染物监测研究中仍大量使用。但是由于 SPE 技术本身已经非常成熟,加之新型的样品前处理技术如 QuEChERS 等的出现,近几年单独使用 SPE 技术的农药残留方法开发报道较少,而且多集中在基质非常复杂的农产品如茶叶、谷物等的农药残留分析。Chen 等^[2]结合 QuEChERS 方法的提取步骤使用 SPE 对提取液进行净化,研究中 5 g 茶叶加 10 mL 醋酸乙腈,涡旋,加入醋酸钠和硫酸镁形成醋酸盐缓冲体系,提取液使用 NH_2 -GCB 复合 SPE 小柱净化。结果显示 65 种农药回收率在 70%~120%之间,相对标准偏差满足 SANCO/12571/2013^[3]的要求。Pang 等^[4]使用不同的 SPE 小柱系统地考察了对茶叶中 653 种农药残留的提取和净化效果,并对不同 SPE、QuEChERS 方法以及水化效果等进行了验证和比较。首先他们考察了 Cleanert TPT 固相萃取柱(GCB- NH_2 -amide polystyrene 复合柱)对茶叶的净化效果。5 g 茶叶加入 15 mL 乙腈, $15\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 匀浆 1 min, $4\,200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 重复提取 1 次,合并提取液后旋转蒸发至约 1 mL 用于 SPE 净化。用 10 mL 乙腈-甲苯溶液预洗固相萃取柱,弃去流出液,下接鸡心瓶,放入固定架上。将上述待净化试样用 3 mL 乙腈-甲苯溶液洗涤并将洗涤液转移至固相萃取柱中,再用 2 mL 乙腈-甲苯洗涤,并将洗涤液移入柱中,重复 2 次。在柱上加上 50 mL 贮液器,用 25 mL 乙腈-甲苯溶液淋洗 SPE 小柱。试验结果表明,对于 GC-MS 检测,94%的农药回收率在 60%~120%之间,77%的农药 RSD 低于 20%。对于 HPLC-MS/MS 检测,91%的农药回收率在 60%~120%之间,76%的农药 RSD 低于 20%。Fan 等^[5]对比了使用 TPT 小柱的 SPE 方法和 QuEChERS 的提净化效果,Pang 等^[6]研究了不同 SPE 小柱(C18、GCB、PSA、 NH_2) 串联与 TPT 小柱的净化效果。结果发现 TPT 小柱对茶叶的净化能力高于 QuEChERS 方法和其他类型的 SPE 小柱。Saito-Shida 等^[7]使用 SPE 方法测定了茶叶中的 162 种农药残留。研究中水化后的茶叶使用乙腈匀浆提取,提取液首先过 C18 小柱,然后洗脱液浓缩后过 GCB-PSA 复合小柱再次净化。结果表明 162 种农药中 98%的农药在 3 种茶叶中的回收率在 70%~120%之间,RSD 小于 20%。

Dong 等^[8]使用 SPE 方法测定了谷物中的 50 种除草剂残留。研究中取 3 g 谷物样品使用 12 mL 乙腈提取样品中的三嗪类和苯胺类除草剂。使用乙腈-磷酸缓冲液(90:10, V:V, pH=7.5)提取其他类型除草剂。样品加提取液后涡旋 1 min、震荡 10 min 后离心转移上清液至鸡心瓶中,重复提取合并上清液。净化使用 C18 固相萃取小柱,用 10 mL 乙腈淋洗三嗪类和其他碱性除草剂,用 10 mL 乙腈(含 5%甲酸)淋洗酸性除草剂。50 种除草剂回收率在 61.6%~110%之间, RSD 小于 12%。李南等^[9]使用 SPE 方法测定了坚果中的 185 种农药残留。研究中使用 15 mL 醋酸乙腈高速匀浆提取花生仁、葵花籽仁、核桃仁和杏仁中的目标物,提取液使用 C18-PSA 串联固相萃取小柱进行净化,取得较好的净化效果。185 种农药中有 86%回收率在 70%~120%之间。除使用商品化的 SPE 小柱之外,也有研究报道开发新型的 SPE 填料,以提高对样品的富集和净化能力。这些新型材料包括分子印迹^[10]、介孔材料^[11]、聚合物^[12]、多壁碳纳米管^[13]等。也有文章对近年来新型 SPE 填料的开发进行了综述^[14-15]。

1.2 分散固相萃取

1.2.1 最初的 QuEChERS 方法

分散固相萃取(dSPE)是将固相萃取净化材料分散在样品的萃取液中,以去除萃取液中的各类干扰物质的一种样品净化方法。目前与该方法结合应用最为广泛的是 QuEChERS 方法。QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)方法是由美国农业部科学家 Anastassiades 等^[16]开发的一种快速高效的样品前处理方法。该方法最初是应用于含水量高于 75%的水果和蔬菜中农药多残留的提取和净化。在最初的 QuEChERS 方法中,通过对提取溶剂、相分离和净化等进行优化后确定最终的方法:将 10 g 样品称入离心管中,加入 10 mL 的乙腈,加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,立即涡旋混匀防止硫酸镁吸水结块;样品经 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min 后,取 1 mL 上清液加入含有 25 mg 一级二级胺(PSA)和 150 mg 无水硫酸镁的离心管中涡旋 30 s;6 000 r·min⁻¹ 离心 1 min 后取上清液进行 GC-MS 分析。该方法使用缓冲液体系提取农药提高了酸碱敏感农药的回收率,同时使用 dSPE 替代了传统的复杂的 SPE 净化过程,显著提高了样品前处理效率。此后 Lehotay 等^[17]及 Anastassiades 等^[18]又对该方法进行了深入研究和验证,可将方法应用于水果和蔬菜中 200 多种农药残留的检测。

1.2.2 提取缓冲盐体系的改进

QuEChERS 方法主要包括 2 个步骤:一是样品提取,二是分散固相萃取。通过对 2 个步骤的改进,使得 QuEChERS 方法应用范围更加广泛,而不仅限于蔬菜和水果。首先是对提取步骤的优化。在样品提取中有些农药如克菌丹、敌菌丹、灭菌丹、甲苯氟磺胺、抑菌灵、百菌清等碱性条件不稳定,而吡蚜酮等在酸性条件下不稳定,会发生降解现象^[19-20]。为了解决这一问题,在样品提取过程中加入缓冲盐,使提取体系为弱酸性,这样能够降低这类农药的降解率,从而提高回收率。缓冲盐体系的加入将最初的 QuEChERS 方法演变为 2 个官方版本即 AOAC 方法^[21]和 CEN 方法^[22]。AOAC 方法使用醋酸盐缓冲体系,CEN 方法使用柠檬酸盐缓冲体系,2 个缓冲盐体系使样品提取环境 pH 值维持在 5 左右,从而提高酸碱不稳定农药的回收率^[23]。这 2 个版本的官方方法自发布以来在世界范围内的很多实验室进行了验证,并作为标准方法使用。

1.2.3 分散固相萃取的改进

最初的 QuEChERS 方法只使用 PSA 作为分散固相萃取净化材料,辅以无水硫酸镁去除乙腈提取液中的少量水分。PSA 为乙二胺-N-丙基硅烷和硅胶键合所得硅胶基质吸附剂,功能基团为 N-丙基乙二胺。PSA 有 2 个氨基,pKa 值分别为 10.1 和 10.9,具有弱的阴离子交换能力,有利于吸附样品基质中的有机酸、糖以及色素。因此在最初的 QuEChERS 方法中可对基质较为简单的蔬菜水果进行净化,去除一些极性干扰物质。但对于色素含量高的基质如韭菜、菠菜、生菜等,乙腈提取液中会含有较高含量的色素,因此需要加入 GCB 去除色素。GCB 是碳黑在惰性气体保护下加热到 2 700 °C 左右生成的一种碳材料。在高温条件下,碳黑表面生成光滑、无孔的石墨晶型结构。与碳黑和活性炭等材料不同,GCB 表面总体表现为憎水性,可以吸附非极性和弱极性化合物;其次表面存在一些极性位点,使它能吸附极性化合物或作阴离子交换剂,因此,它既可以吸附非极性和弱极性的化合物又可以吸附极性化合物,对化合物表现出很广的吸附谱。在农药残留检测中,石墨化碳黑常用于色素的净化,因为其对色素的吸附强于对农药的吸附,几乎所有需要去除色素的样品都要用到它。一般用石墨化碳黑净化之后,如果溶液中还能用肉眼观察到色素,基本上农药的损失率可以忽略不计,但是不包括平面型的农药分子,比如百菌清、噻菌灵、六氯苯等,加甲苯可以提高平面分子过石墨化碳黑的回收率^[24]。Lehotay

等^[25]比较了初始 QuEChERS 方法、AOAC 方法和 CEN 方法在蔬菜水果农药残留检测的效果。结果表明除初始 QuEChERS 方法中几个酸碱敏感的农药回收率较低外所有农药在 3 种方法中都有很好的回收率和 RSD。He 等^[26]使用 QuEChERS 方法同时检测韭菜和大蒜中的 213 种农药残留。该研究使用柠檬酸盐缓冲体系提取样品后分别使用 PSA 和 PSA+GCB 对大蒜和韭菜提取液进行 dSPE 净化,结果表明 7 水平添加回收率在 70%~120%之间,绝大部分农药定量限为 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,展现出很好的方法性能。Zhao 等^[27]使用 QuEChERS 方法同时检测大白菜和黄瓜中 238 种农药残留,并比较了不同 dSPE 材料的净化效果。在大白菜中 183 种农药回收率在 70%~120%之间,RSD 小于 20%;在黄瓜中,203 种农药回收率在 70%~120%之间。方法的定量限在 $0.16 \sim 10.20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。

使用 PSA 配合少量 GCB 去除蔬菜水果中的极性杂质及色素,能够达到比较好的净化效果,农药回收率及重现性满足残留检测的要求,基本形成标准的前处理方法。除 PSA 和 GCB 外,对于含油量较高的基质如谷物、油料和植物油在 dSPE 净化中还需加入一定量的 C18^[28]。C18 为十八烷基硅烷和硅胶键合所得的硅胶基质吸附剂,其功能基团为十八烷基。C18 主要通过非极性相互作用吸附萃取液中的非极性物质如脂肪等。根据含油量的多少,调节 C18 和 PSA 的用量可达到较好的去除油脂的效果。Chamkasem 等^[29]使用改进后的 QuEChERS 方法提取和检测牛油果中的 136 种农药。该研究使用 AOAC 缓冲体系,提取后萃取液直接进行 LC-MS/MS 测定适用于液质检测的农药,对于气质适用的农药,取 1 mL 萃取液使用 150 mg MgSO_4 、50 mg PSA 和 50 mg C18 进行 dSPE 净化。79 个液质检测的农药回收率在 86%以上,RSD 小于 10%,57 个气质检测的农药绝大部分回收率在 70%以上。只有双甲脒因在溶剂中不稳定导致回收率较低。He 等^[30]使用改进的 QuEChERS 方法提取和检测谷物(面粉、玉米、大米)中的 219 种农药残留。研究考察了醋酸盐缓冲体系和柠檬酸盐缓冲体系对提取和净化净化效果的差异,发现 2 种缓冲盐体系下农药回收率差别不大,但是醋酸盐缓冲体系净化后基质干扰较柠檬酸盐缓冲体系干扰低。样品提取后取 8 mL 萃取液使用 1 200 mg MgSO_4 、400 mg PSA 和 400 mg C18 进行 dSPE 净化,大部分农药方法的定量为 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。除个别农药如乙拌磷亚砷、克瘟散、甲胺磷等由于极性大易溶于水,较难提取导致回收率较低外,

其他农药回收率和 RSD 均能满足 SANCO/12571/2013^[3]的要求。但是此方法中对酸碱敏感的农药品种双甲脒、敌菌丹、灭菌丹和三氯杀螨醇在 2 种缓冲盐体系下均不能达到满意的效果。

1.2.4 QuEChERS 提取过程中的样品量

值得注意的是,在处理含油量较高的样品如谷物、植物油等,溶剂与样品比即处理样品的量是需要考虑的一个重要因素。处理的样品多,则萃取液中脂肪及脂肪酸含量就高,这样会对色谱检测,尤其是对气相色谱造成污染,从而增加仪器维护频率和成本。例如处理玉米样品时,在使用相同量的 dSPE 净化材料前提下,处理 5 g 玉米比 2.5 g 样品最终测定提取液中油脂的干扰会大很多。5 g 样品的 GC-MS/MS TIC 图较 2.5 g 样品的 TIC 图基线明显偏高,并有大量脂肪酸洗脱出来的干扰峰,这样会对气相色谱进样口及色谱柱造成污染。因此,在定量限能够满足的前提下,在测定如玉米等含油量较高的样品时,建议提高溶剂与样品比,以取得更好的样品净化效果。此外,对于高脂溶性的农药,在含油量较高的样品中会有回收率偏低的现象,因为含油量高的基质在乙腈提取时会形成乙腈/油脂分层,脂溶性强的农药会更多地保留在脂肪层而造成回收率偏低^[20]。在这种情况下,提高溶剂与样品比能够提高此类农药的回收率。在使用 QuEChERS 方法提取橄榄油中的农药残留时,有机氯类的农药回收率会随着提取样品量的增加而降低^[31]。本实验室的研究表明提取橄榄油中的农药残留当溶剂与样品比为 2 时 DDT 等农药回收率只有 20%左右,当溶剂与样品比提高到 5,回收率可到 40%左右,溶剂与样品比提高到 10 回收率可达 60%左右。近 5 年来,随着 QuEChERS 方法的发展有大量文献报道谷物^[32-33]、花生^[34]、食用油^[35-37]等含油量高的样品基质使用 QuEChERS 方法进行农药多残留检测,并有文章进行综述^[38-40]。

1.2.5 QuEChERS 方法在茶叶农药残留分析中的应用

除上述的水果、蔬菜和谷物油料等农产品,基质更为复杂的茶叶等农产品也在逐渐使用 QuEChERS 方法进行农药多残留检测。Fan 等^[9]使用 QuEChERS 方法测定茶叶中的 653 种农药残留,并与 SPE 方法进行了比较。研究中 10 g 茶叶样品用 40 mL 醋酸乙腈涡旋提取 2 min,取 20 mL 上清液,使用 130 mg PSA、130 mg GCB 和 300 mg MgSO_4 进行 dSPE 净化。试验结果显示,使用该 QuEChERS 方法色素去除效果低于 SPE 方法,但是方法提取效率高于 SPE 方法。

该研究在 QuEChERS 方法提取之前没有对样品进行水化而 CEN 标准方法^[22]中干样需加入一定量的水进行样品水化以保证农药的回收率。标准中推荐茶叶样品量为 2 g,加水 10 mL,每 mL 提取液使用 70 mg PSA 净化。其他文献报道在茶叶样品提取之前也都会加入一定量的水进行水化,并加入较大的 PSA、C18 和 GCB 对提取液进行净化。Guan 等^[41]使用 QuEChERS 方法测定了茶叶中的 11 种农药残留,研究中 0.5 g 茶叶样品加水 10 mL 水化后用 10 mL 乙腈提取,取 5 mL 乙腈提取液使用 800 mg PSA、25 mg GCB 和 750 mg MgSO₄ 进行 dSPE 净化。方法的回收率在 88%~103% 之间,RSD 小于 7.6%。本实验室也对茶叶的 QuEChERS 方法测定进行了研究,使用 2 g 茶叶样品加水 10 mL 水化后加入 15 mL 醋酸乙腈和醋酸盐提取试剂包后手动震荡提取,取 8 mL 乙腈提取液使用 400 mg PSA、400 mg GCB、400 mg C18 和 1 200 mg MgSO₄ 进行 dSPE 净化。结果表明该方法对茶叶净化效果良好,222 种农药回收率满足要求,定量限在 10~50 g·kg⁻¹ 之间。

1.2.6 新型分散固相萃取材料的应用

如以上所述,QuEChERS 方法中最常用的 dSPE 净化材料为 PSA、C18 和 GCB,针对基质复杂程度和色素含量来调节净化材料的使用种类和用量已达到最好的净化效果。除这三种材料以外,近几年也有较多研究使用新型的材料用作 dSPE 净化材料以提高对复杂样品基质的净化能力。Moreno-González 等^[42]使用氧化锆(Z-Sep、Z-Sep+)作为 dSPE 净化材料净化杏仁、牛油果和食用油的乙腈提取液,结果发现氧化锆的油脂和脂肪酸去除能力优于传统的 C18 和 PSA。Chen 等^[43]使用多壁碳纳米管配合 PSA、C18 和 GCB 对茶叶提取液进行 dSPE 净化,取得了更好的样品净化效果。Zhao 等^[44]和 Fan 等^[45]将多壁碳纳米管用作净化材料用于农药残留 QuEChERS 分析,分散固相萃取净化提取液。和 PSA 相比,多壁碳纳米管在去除色素和基质效应方面优于 PSA 的表现。Guan 等^[46]制备了氨基修饰的石墨烯用于油料作物农药残留 QuEChERS 检测,dSPE 净化提取液中的脂肪酸。研究中对氨基修饰的石墨烯和商品化的 PSA、GCB 和多壁碳纳米管在去除脂肪和其他杂质的能力进行了比较,发现氨基修饰的石墨烯具有很好的去除干扰杂质的能力。Zhao 等^[47]制备了功能化的氨基聚合物材料,用于分散固相萃取。该聚合物首先使用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体进行聚合反应得

到纳米聚合材料,然后进行氨基化修饰,引入四乙基五胺。研究对该材料的吸附性能与 PSA、GCB 进行了比较,发现性能优于后者。

1.3 其他基于材料的提取和净化方法

除固相萃取和分散固相萃取外,还有其他基于吸附材料的提取和净化方法包括基质固相分散(matrix solid phase dispersion, MSPD)、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)等应用于农药残留分析中。Li 等^[48]使用 MSPD 方法测定了食用油中的 14 种有机氯农药和 7 种多环芳烃。研究中将 0.5 g 植物油和 3.5 g 酸化硅胶(40%,W/W)充分研磨,将其转移至底部预装筛板和 0.8 g 硅胶的玻璃固相萃取柱中,上层加入 1 g 无水硫酸钠,压实后用正己烷/二氯甲烷(7/3,V/V)淋洗,由于使用了酸化硅胶而取得较好的油脂净化效果。Cao 等^[49]使用 MSPD 方法测定了茶叶中的 16 种农药残留。研究中将 0.5 g 茶叶样品与 0.75 g C18 和 0.75 g FLS 研磨均匀转入下层含有 GCB 和 PVPP 的玻璃管中,使用乙腈淋洗。对茶叶基质净化效果较好。

固相微萃取技术(SPM)是一种新型的样品前处理技术,集采集、净化、浓缩、进样于一体,具有无溶剂、高效、快速方便等特点。主要有 3 种萃取形式:纤维针式固相微萃取、管内固相微萃取和搅拌棒固相微萃取^[50]。固相萃取技术已有商品化的纤维膜和搅拌棒,目前对于该技术的研究主要集中在新型吸附材料的制备。Song 等^[51]制备了碳纳米管修饰的中空纤维膜用于 SPME 提取苹果中的氨基甲酸酯类农药。Ke 等^[52]制备了石墨烯修饰的固相微萃取膜,用于有机氯类农药的检测。此外还有大量文献报道制备各种材料用于固相微萃取检测农药残留,包括聚合物^[53-55]、石墨烯-有机复合体^[56]等。

MSPE 也是近年来发展起来的一种新型的样品前处理方式,该方法使用磁性或磁性化的材料提取样品中的目标物。和 SPE 不同,该方法中磁性材料是分散在样品基质中而不是填充在柱管里^[57]。该方法中磁性吸附材料主要以 Fe₃O₄ 或 Fe₂O₃ 为磁性核心,外层键合或包覆聚合物、无机/有机配体、碳类物质等制备成微米或纳米级的颗粒。该方法主要处理对象为水或液态样品基质,也有部分研究报道用于农产品的农药残留分析。Luo 等^[58]和 Zheng 等^[59]制备了 GCB/PSA/Fe₃O₄ 复合材料结合 QuEChERS 方法,检测蔬菜中的农药残留。样品经 QuEChERS 提取后乙腈萃取液使用 PSA、GCB 和磁性纳米材料进行净化,涡旋后用磁场

收集净化材料,净化后的提取液用于农药测定。Wang等^[60]制备了石墨烯修饰的磁性材料用于富集土豆和油菜中的14种农药残留。研究中先将蔬菜样品匀浆后离心,取上清液后用于磁性材料富集目标物,磁性材料收集后洗脱目标物用于检测。此外有研究报道应用MSPE提取和检测水果^[61]、茶叶^[62]等农产品中的农药残留,还有综述文章^[63-64]介绍MSPE在农药残留检测中的应用。

2 农药残留分析检测手段

2.1 色谱串联质谱检测方法

液相色谱/气相色谱-串联质谱是目前农药残留分析最常用最普遍的检测手段。单四级杆、三重四级杆(QqQ)、三维离子阱质谱(^{3D}IT)、四级杆串联线性离子阱(QqLIT)都可以作为质谱检测器进行农药残留分析。但是由于HPLC-MS中单四级杆质谱因很难获得需要的碎片离子,不能够满足EU质谱方法标准,因而HPLC-MS中单四级杆在20世纪90年代底就逐渐被HPLC-QqQ替代^[65]。对于GC-MS,在使用SIM模式时仍难避免基质的干扰,尤其是对于复杂样品基质,而且灵敏度也不能满足现在农药残留分析的要求,因此GC-MS现在也逐步被GC-QqQ取代。三重四级杆在多反应监测(MRM)模式下运行具有良好的基质抗干扰能力,以及较宽的线性范围,因此,目前报道的农药多残留检测方法开发研究大部分都是使用GC-QqQ或HPLC-QqQ进行测定。随着质谱技术的发展,质谱的扫描速率逐渐提高,QqQ单针进样能够检测更多的农药。从上述内容可见,多残留检测目标物从十几个到几十个再到上百个,还有文献报道一针测定300多个目标物^[66]。

除QqQ质谱检测器外,近年来使用HPLC-QqLIT质谱检测器进行农药多残留检测的研究报道也逐渐增多。QqLIT将QqQ扫描方式和灵敏的LIT扫描结合起来,QqLIT可以作为QqQ进行常规的MRM、中性丢失扫描等功能,也可在LIT模式下运行增强全扫描(EMS)、增强子离子扫描(EPI)、MS³等功能。在EPI模式下,质谱可同时采集MRM数据和母离子的子离子全扫图,通过谱库检索或标样图谱对比增强目标物定性能力,减少假阳性的发生。

He等^[67]使用UHPLC-QqLIT同时检测蔬菜水果中的10种手性农药的20个对映异构体。研究中使用MRM+EPI模式,同时采集20个对映体的MRM和子离子全扫图,MRM数据进行定量,子离子全扫图通过

二级谱库检索对目标物进行准确性。Fillatre等^[68]使用HPLC-QqLIT同时测定精油中的256种农药残留,研究中同样使用MRM+EPI模式,通过标样二级谱图对比对目标物进行定性。Zhang等^[69]开发了240种农药在18种食品基质中的筛查方法,并提出了QLIT质谱谱库建立、检索的标准流程。

2.2 高分辨质谱技术

虽然使用串联质谱在MRM模式下进行农药多残留检测是目前应用最为广泛也是最为有效的方法,但是它仍有一定的局限性^[65]:(1)一次检测只能测定有限的农药;(2)只能检测仪器方法中设定的农药品种,而不能对数据进行回顾分析;(3)必须使用标样进行定性和定量;(4)不能进行未知物的筛查。

为了解决以上问题,近年来高分辨质谱(HRMS)越来越多地应用到农药残留的筛查和检测中。目前最常用的高分辨质谱仪为飞行时间质谱(TOF)和静电轨道阱质谱(Orbitrap),这2种质谱因其相对简单的维护、较高的质量分辨率和较宽的线性范围而受到了广泛的关注,且四级杆串联高分辨质谱(Q-TOF、Q-Orbitrap)是现在发展和应用的趋势。TOF和Orbitrap质谱仪的原理、两者在仪器性能比较及相比MS/MS的优越性以及局限性等方面有综述文章进行详细的介绍^[65,70-71],在此就不再赘述。

Grimalt等^[72]使用UHPLC-QTOF对蔬菜水果中的农药残留进行了定量和筛查,并对QqQ、TOF和QTOF的筛查能力进行了比较。结果发现QTOF具有最好的确证能力。研究筛查了蔬菜水果中400种农药残留,TOF通过灵敏的精确质量数全扫描能够快速可靠地进行农药多残留鉴定。结合软件通过理论精确质量数据库可更便捷地进行农药筛查。研究中进一步使用标准品和QTOF的二级质谱对农药筛查阳性样品进行了确认。Mol等^[73]使用单级Orbitrap筛查蔬菜水果中的130种农药残留。研究中通过在5 mg·L⁻¹的质量偏差范围内提取准分子离子峰和第二个定性离子来判断不同添加浓度下的筛查假阴性率。Cervera等^[74]使用GC-(APCI)-QTOF进行蔬菜和蔬果中农药残留的筛查。研究中使用全扫描模式和MSE模式分别采集高分辨全扫描图和分子离子峰(主要是M+H峰)的二级图,通过全扫图和二级图对比进行阳性判断。初始建立了130种农药的筛查方法,在没有新进样品的情况下,对方法重新开发将筛查农药品种增加到416种,通过对原有数据的分析,筛查出了更多的农药,说明高分辨质谱数据能够进行回顾分析。Wang

等^[75]使用 UPLC-Qorbtrap 对蔬菜水果中的 451 种农药残留进行了筛查。样品使用 QuEChERS 方法提取后通过精确质量数全扫描进行目标物定性和定量,通过自动触发二级全扫描质谱对目标物进行进一步定性。

3 结论与展望

近年来,农药残留分析技术发展迅速,主要体现在样品前处理的简单化、高效化和通用化,以及仪器检测的高通量化。对于样品前处理,QuEChERS 方法自创始以来获得了迅速的发展。该方法简单高效,大大提高了样品前处理效率,且样品分析成本较传统的 SPE 方法低,在实际样品检测中得到了广泛的应用。在今后的方法开发中 QuEChERS 方法无疑将是农药残留分析的主要样品前处理手段,但是目前 QuEChERS 方法中分散固相萃取材料的种类很少,最常用的只有 PSA、C18、GCB 3 种,虽然对于蔬菜水果净化效果较好,但是对于茶叶等基质净化效果仍不够理想。对于新兴净化材料的研发虽有很多报道,但是目前仍没有普遍适用的净化效果超过以上 3 种的商品化材料。因此,高效 dSPE 净化材料的开发将是 QuEChERS 方法未来发展的重要内容。

传统的 SPE 方法已经非常成熟,具有很好的样品净化能力,对于复杂样品基质包括茶叶、谷物和香辛料等农产品比 QuEChERS 方法更有优势,目前仍然是分析实验室最常用的样品前处理手段之一。

对于仪器检测,目前液相色谱/气相色谱-串联质谱是应用最为广泛的手段。串联质谱在 MRM 模式下,可同时分析超过几百种农药,具有很高的灵密度和抗干扰能力。GC-QqQ 结合 HPLC-QqQ 是目前农药残留分析最有利的工具,可对不同物理化学性质、挥发性和热稳定性的农药进行分析。在未来的发展中新的离子源技术、更高灵敏度、抗干扰能力和抗污染能力以及更高通量检测将是串联质谱技术发展的方向。同时串联质谱中四级杆串联线性离子阱质谱结合了 QqQ 和 LIT 的优势,在获得 MRM 数据的同时采集二级全扫描图增强串联质谱的定性能力。

高分辨质谱应用于农药残留检测近年来得到初步的发展。高分辨率和快扫描速度配合精确质量数的数据库使农药残留的高通量快速筛查成为可能。在未来的发展中,高分辨全扫描结合子离子扫描将进一步提高高分辨质谱的筛查和定性能力。同时,高分辨的二级谱库的建立和标准化也是发展的重要方向。

参考文献:

- [1] Renato Zanella, Caroline do Amaral Friggi, Manoel Leonardo Martins, et al. An overview about recent advances in sample preparation techniques for pesticide residues analysis in cereals and feedstuffs[M]. In-tech Open Access Publisher, 2012.
- [2] Chen Guoqiang, Cao Pengying, Liu Renjiang. 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.
- [3] SANCO/12571/2013. Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed[S]. 2014.
- [4] Pang G F, Fan C L, Zhang F, et al. High-throughput GC/MS and HPLC/MS/MS techniques for the multiclass, multiresidue determination of 653 pesticides and chemical pollutants in tea[J]. *Journal of AOAC International*, 2011, 94 (4):1253-1296.
- [5] Fan Chun-lin, Chang Qiao-ying, Pang Guo-fang, et al. High-throughput analytical techniques for determination of residues of 653 multiclass pesticides and chemical pollutants in tea, part II: Comparative study of extraction efficiencies of three sample preparation techniques[J]. *Journal of AOAC International*, 2013, 96(2):432-440.
- [6] Pang G F, Fan C L, Chang Q Y, et al. High-throughput analytical techniques for multiresidue, multiclass determination of 653 pesticides and chemical pollutants in tea-part III: Evaluation of the cleanup efficiency of an SPE cartridge newly developed for multiresidues in tea[J]. *Journal of AOAC International*, 2013, 96(4): 887-896.
- [7] Saito-Shida Shizuka, Nemoto Satoru, Teshima Reiko. Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part B)*, 2015,50 (11):760-776.
- [8] Dong Xinfeng, Liang Shuxuan, Shi Zhihong, et al. Development of multi-residue analysis of herbicides in cereal grain by ultra-performance liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2016, 192: 432-440.
- [9] 李 南, 石志红, 庞国芳, 等. 坚果中 185 种农药残留的气相色谱-串联质谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2011,30 (5):513-521.
LI Nan, SHI Zhi-hong, PANG Guo-fang, et al. Determination of 185 pesticide residues in nuts by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(5):513-521. (in Chinese)
- [10] Tang Kaijie, Gu Xiaohong, Luo Qiushui, et al. Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE adsorbent for the simultaneous determination of five sulphonylurea herbicides by HPLC[J]. *Food Chemistry*, 2014,150:106-112.
- [11] Hu Yeqin, Li Xianliang, Zhang Lei, et al. Mesoporous alumina as a solid phase extraction adsorbent for the determination of abamectin and ivermectin in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6 (13): 4734-4741.
- [12] Tian Tian, Zheng Shenglan, Ye Baofen, et al. Poly-3, 4-ethylene-dioxythiophene nanoclusters for high effective solid phase extraction[J].

- Journal of Chromatography A*, 2013,1275:17–24.
- [13] Ma Jiping, Lu Xi, Xia Yan, et al. Determination of pyrazole and pyrrole pesticides in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2014: bmu055.
- [14] Fabio Augusto, Leandro W Hantao, Noroska G S Mogollón, et al. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013,43:14–23.
- [15] Bruno Henrique Fumes, Meire Ribeiro Silva, Felipe Nascimento Andrade, et al. Recent advances and future trends in new materials for sample preparation[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015,71: 9–25.
- [16] Anastassiades Michelangelo, Lehotay J Steven, Stajnbaher Darinka, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce[J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86 (2):412–431.
- [17] Lehotay S J, De A Kok, Hiemstra M, et al. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection[J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2):595–614.
- [18] Anastassiades Michelangelo, Tasdelen B, Scherbaum E, et al. Recent developments in QuEChERS methodology for pesticide multiresidue analysis[M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [19] González-Curbelo MÁ, Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera AV, et al. Evolution and applications of the QuEChERS method[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015,71:169–185.
- [20] Mastovska Katerina, Dorweiler J Kelly, Lehotay J Steven, et al. Pesticide multiresidue analysis in cereal grains using modified QuEChERS method combined with automated direct sample introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS techniques[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 58(10):5959–5972.
- [21] AOAC Official Method. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate[S]. 2007.
- [22] BS EN 15662: 2008. Foods of plant origin—determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method[S]. 2008.
- [23] Lehotay J Steven, Anastassiades Michelangelo, Majors E Ronald. The QuEChERS revolution[J]. *Chromatography Online*, 2010.
- [24] Wong Jon W, Zhang Kai, Tech Katherine, et al. Multiresidue pesticide analysis in fresh produce by capillary gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC-MS/SIM) and-tandem Mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(10):5868–5883.
- [25] Lehotay J Steven, Son Ae Kyung, Kwon Hyeyoung, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2548–2560.
- [26] He Zeying, Chen Shanshan, Wang Lu, et al. Multiresidue analysis of 213 pesticides in leek and garlic using QuEChERS-based method and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(9):2637–2643.
- [27] Zhao Mei-Ai, Feng Ya-Nan, Zhu Yong-Zhe, et al. Multi-residue method for determination of 238 pesticides in Chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison of different purification procedures[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62 (47):11449–11456.
- [28] Maria Concetta Bruzzoniti, Leonardo Checchini, Rosa Maria De Carlo, et al. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(17): 4089–4116.
- [29] Narong Chamkasem, Lisa W Ollis, Tiffany Harmon, et al. Analysis of 136 pesticides in avocado using a modified QuEChERS method with LC-MS/MS and GC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(10):2315–2329.
- [30] He Zeying, Wang Lu, Peng Yi, et al. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry-based method[J]. *Food Chemistry*, 2015, 169: 372–380.
- [31] Narong Chamkasem, Tiany Harmon. Analysis of pesticides in olive oil using a modified QuEChERS method with LC-MS/MS and GC-MS/MS [J]. *Journal of Regulatory Science*, 2015, 3(1):16–35.
- [32] Hou Xue, Han Mei, Dai Xiaohang, et al. A multi-residue method for the determination of 124 pesticides in rice by modified QuEChERS extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2–3):1198–1205.
- [33] Chris Sack, John Vonderbrink, Michael Smoker, et al. Determination of acid herbicides using modified QuEChERS with fast switching ESI+/ESI LC-MS/MS[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(43): 9657–9665.
- [34] Renata Pereira Lopes, Fabiano AS Oliveira, Fernando D Madureira, et al. Multiresidue analysis of pesticides in peanuts using modified QuEChERS sample preparation and liquid chromatography-mass spectrometry detection[J]. *Analytical Methods*, 2015,7(11):4734–4739.
- [35] Elham Sobhanzadeh, Nor Kartini Abu Bakar, Mhd Radzi Bin Abas, et al. A simple and efficient multi-residue method based on QuEChERS for pesticides determination in palm oil by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(9):5821–5828.
- [36] Polgár L, Kmellár B, García-Reyes J F, et al. Comprehensive evaluation of the clean-up step in the QuEChERS procedure for the multi-residue determination of pesticides in different vegetable oils using LC-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(4):1142–1148.
- [37] Pragnay Deme, Tirupathi Azmeera, Devi B L A, et al. An improved dispersive solid-phase extraction clean-up method for the gas chromatography-negative chemical ionisation tandem mass spectrometric determination of multiclass pesticide residues in edible oils[J]. *Food Chemistry*, 2014, 142(1):144–151.

- [38] Ma Fei, Wu Rao, Li Peiwu, et al. Analytical approaches for measuring pesticides, mycotoxins and heavy metals in vegetable oils: A review[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2015, 118:339–352.
- [39] Tomasz Rejczak, Tomasz Tuzimski. A review of recent developments and trends in the QuEChERS sample preparation approach[J]. *Open Chemistry*, 2015, 13(1): 980–1010.
- [40] Miguel Ángel González-Curbelo, Antonio V Herrera-Herrera, Lidia M Ravelo-Pérez, et al. Sample-preparation methods for pesticide-residue analysis in cereals and derivatives[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 38(9):32–51.
- [41] Guan Yaqian, Tang Hua, Chen Dazhou, et al. Modified QuEChERS method for the analysis of 11 pesticide residues in tea by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(5):3056–3067.
- [42] David Moreno-González, José F Huertas-Pérez, Ana M García-Campaña, et al. Determination of carbamates in edible vegetable oils by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry using a new clean-up based on zirconia for QuEChERS methodology[J]. *Talanta*, 2014, 128: 299–304.
- [43] Chen Hongping, Yin Peng, Wang Qinghua, et al. A modified QuEChERS sample preparation method for the analysis of 70 pesticide residues in tea using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(8):1577–1587.
- [44] Zhao Pengyue, Wang Lei, Zhou Li, et al. Multi-walled carbon nanotubes as alternative reversed-dispersive solid phase extraction materials in pesticide multi-residue analysis with QuEChERS method [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1225(1588):17–25.
- [45] Fan Sufang, Zhao Pengyue, Yu Chuanshan, et al. Simultaneous determination of 36 pesticide residues in spinach and cauliflower by LC-MS/MS using multi-walled carbon nanotubes-based dispersive solid-phase clean-up[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(1):73–82.
- [46] Guan Wenbi, Li Zhuonan, Zhang Hongyan, et al. Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry for pesticide multi-residue analysis in oil crops[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1286(8):1–8.
- [47] Zhao Yong-gang, Shen Hao-yu, Shi Jia-wei, et al. Preparation and characterization of amino functionalized nano-composite material and its application for multi-residue analysis of pesticides in cabbage by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(33):5568–5580.
- [48] Li Jindong, Liu Donghui, Wu Tong, et al. A simplified procedure for the determination of organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls in edible vegetable oils[J]. *Food Chemistry*, 2014, 151:47–52.
- [49] Cao Yalin, Tang Hua, Chen Dazhou, et al. A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2015, 998:72–79.
- [50] 陈春燕, 新型固相萃取涂层的制备及其在环境分析中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- CHEN Chun-yan. Preparation and application of novel solid-phase microextraction coating for the analysis of environmental samples[D]. Changsha: Hunan University, 2013. (in Chinese)
- [51] Song Xin-yue, Shi Yan-ping, Chen Juan. Carbon nanotubes-reinforced hollow fibre solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of carbamate pesticides in apples[J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1–4):246–252.
- [52] Ke Yuanyuan, Zhu Fang, Zeng Feng, et al. Preparation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber and its application on organochlorine pesticides determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300:187–192.
- [53] Mohammad T Jafari, Mohammad Saraji, Hossein Sherafatmand. Polypyrrole/montmorillonite nanocomposite as a new solid phase microextraction fiber combined with gas chromatography corona discharge ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of diazinon and fenthion organophosphorus pesticides [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 814: 69–78.
- [54] Sara Zali, Fahimeh Jalali, Ali Es-Haghi, et al. Electrospun nanostructured polystyrene as a new coating material for solid-phase microextraction: Application to separation of multipesticides from honey samples[J]. *Journal of Chromatography B*, 2015, 1002:387–393.
- [55] Ai Youhong, Zhang Jingqiang, Zhao Faqiong, et al. Hydrophobic coating of polyaniline-poly(propylene oxide) copolymer for direct immersion solid phase microextraction of carbamate pesticides[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1407:52–57.
- [56] Ali Mehdinia, Hamideh Khani, Shahla Mozaffari. Fibers coated with a graphene-polyaniline nanocomposite for the headspace solid-phase microextraction of organochlorine pesticides from seawater samples[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(1–2): 89–95.
- [57] He Zeying, Liu Donghui, Li Ranhong, et al. Magnetic solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides in environmental water samples by Fe₃O₄@dioctadecyl dimethyl ammonium chloride@silica magnetic particles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 747:29–35.
- [58] Luo Yan-bo, Zheng Hao-bo, Jiang Xing-yi, et al. Determination of pesticide residues in tobacco using modified QuEChERS procedure coupled to on-line cel permeation chromatography-gas chromatography/ tandem mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(10):1538–1544.
- [59] Zheng Hao-bo, Zhao Qin, Mo Jie-zhen, et al. Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method with magnetic graphitized carbon black and primary secondary amine as adsorbent and its application in pesticide residue analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300:127–133.
- [60] Wang Lu, Zang Xiaohuan, Chang Qingyun, et al. A graphene-coated magnetic nanocomposite for the enrichment of fourteen pesticides in tomato and rape samples prior to their determination by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(1): 253–260.
- [61] Tang Qinghua, Wang Xilong, Yu Fan, et al. Simultaneous determination of ten organophosphate pesticide residues in fruits by gas chromatography coupled with magnetic separation [J]. *Journal of Separation*

- Science*, 2014, 37(7):820–827.
- [62] Du Zhuo, Liu Miao, Li Gongke, et al. Novel magnetic SPE method based on carbon nanotubes filled with cobalt ferrite for the analysis of organochlorine pesticides in honey and tea[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(20):3387–3394.
- [63] Ranjeet Kaur, Abshar Hasan, Nusrat Iqbal, et al. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review[J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(14):1805–1825.
- [64] Wa Wan Ibrahim, Nodeh H R, Aboul-Enein H Y, et al. Magnetic solid-phase extraction based on modified ferum oxides for enrichment, preconcentration, and isolation of pesticides and selected pollutants[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2015, 45(3):1–18.
- [65] Ana Masiá, Cristina Blasco, Yolanda Picó. Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2014(2):11–24.
- [66] Kaushik Banerjee, Sagar Utture, Soma Das gupta, et al. Multiresidue determination of 375 organic contaminants including pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in fruits and vegetables by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry with introduction of semi-quantificati[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 57(10):4068–4078.
- [67] He Zeying, Peng Yi, Wang Lu, et al. Unequivocal enantiomeric identification and analysis of 10 chiral pesticides in fruit and vegetables by QuEChERS method combined with liquid chromatography–quadruple/linear ion trap mass spectrometry determination[J]. *Chirality*, 2015, 27(12):958–964.
- [68] Yoann Fillatre, David Rondeau, Antoine Daguin, et al. A workflow for multiclass determination of 256 pesticides in essential oils by liquid chromatography tandem mass spectrometry using evaporation and dilution approaches: Application to lavandin, lemon and cypress essential oils[J]. *Talanta*, 2016, 149:178–186.
- [69] Zhang Kai, Wong Jon W, Yang Paul, et al. Protocol for an electrospray ionization tandem mass spectral product ion library: Development and application for identification of 240 pesticides in foods[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(13):5677–5684.
- [70] Kaufmann A. Combining UHPLC and high-resolution MS: A viable approach for the analysis of complex samples?[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014,63:113–128.
- [71] Steven J Lehotay, Yelena Sapozhnikova, Hans G J Mol. Current issues involving screening and identification of chemical contaminants in foods by mass spectrometry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 69: 62–75.
- [72] Susana Grimalt, Juan V Sancho, Óscar J Pozo, et al. Quantification, confirmation and screening capability of UHPLC coupled to triple quadrupole and hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry in pesticide residue analysis[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 45(4):421–436.
- [73] Hans G J Mol, Paul Zomer, Maarten De Koning. Qualitative aspects and validation of a screening method for pesticides in vegetables and fruits based on liquid chromatography coupled to full scan high resolution (Orbitrap) mass spectrometry[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(10):2891–2908.
- [74] Cervera M I, Portolés T, López F J, et al. Screening and quantification of pesticide residues in fruits and vegetables making use of gas chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(27): 6843–6855.
- [75] Wang Jian, Chow Willis, Chang James, et al. Ultrahigh-performance liquid chromatography electrospray ionization Q–Orbitrap mass spectrometry for the analysis of 451 pesticide residues in fruits and vegetables: Method development and validation[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(42):10375–10391.