

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240307007

农药残留 QuEChERS 前处理方法研究进展及应用探讨

陈 勇^{1,2#}, 毛永琼^{3#}, 薛雨琴⁴, 陈 炜^{1*}

(1. 重庆文理学院化学与环境工程学院, 重庆 402160; 2. 什邡市公共检验检测中心, 德阳 618000;
3. 什邡粮食质量监测站, 德阳 618000; 4. 广汉市农业农村局, 德阳 618000)

摘 要: 农药残留事关环境污染、食品安全等系列问题, 而样品处理是整个分析检测过程中关键的一环, 建立可靠安全的农药检测前处理技术则具有深远意义。QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 作为一种农药残留分析过程前处理方法, 基于其快速、简单、廉价及高效的特点广泛应用于测试分析领域。本文基于 6 种常见的农药残留前处理技术对比分析的基础上, 选取 QuEChERS 作为讨论对象, 分析研究 QuEChERS 方法中涉及的提取剂、分析保护剂、净化剂等材料的选用及配比优化对提高前处理效能的影响, 并综述以 QuEChERS 方法为手段联用不同色谱、质谱分析技术在农药残留检验方面的应用情况; 针对 QuEChERS 技术在实际应用过程中所面临的困扰, 进一步探讨新型净化材料在改进 QuEChERS 方法方面的开发前景, 以期拓展该前处理技术提供进一步的技术参考。

关键词: 农药残留; QuEChERS; 技术应用; 新型材料

Research progress and application of QuEChERS pretreatment method for pesticide residues

CHEN Yong^{1,2#}, MAO Yong-Qiong^{3#}, XUE Yu-Qin⁴, CHEN Wei^{1*}

(1. Chongqing University of Arts and Sciences, College of Chemistry and Environmental Engineering, Chongqing 402160;
2. Shifang Public Inspection and Testing Center, Deyang 618000, China; 3. Shifang Grain Monitoring Station, Deyang 618000, China; 4. Guanghan Agriculture and Rural Bureau, Deyang 618000, China)

ABSTRACT: Pesticide residues are related to a series of problems such as environmental pollution and food safety, and sample processing is a key to the whole process of analysis and detection, so it is of far-reaching significance to establish reliable and safe pretreatment technology for pesticide detection. As a pre-treatment method for pesticide residue analysis, QuEChERS, which stands for “quick, easy, cheap, effective, rugged and safe”, is widely used in the

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202301354)、重庆文理学院塔尖计划项目(P2021HH04)、重庆市永川区自然科学基金项目(2022yc-jckx20013)

Fund: Supported by the Project of Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202301354), the Scientific Research Fund of Chongqing University of Arts and Sciences (P2021HH04), and the Yongchuan District Science and Technology Project of Chongqing (2022yc-jckx20013)

#陈 勇、毛永琼为共同第一作者

#CHEN Yong and MAO Yong-Qiong are Co-first Authors

*通信作者: 陈炜, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料开发与应用。E-mail: envwchen@163.com

*Corresponding author: CHEN Wei, Ph.D, Associate Professor, Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China. E-mail: envwchen@163.com

field of test analysis because of its fast, simple, cheap and efficient characteristics. Based on the comparative analysis of six common pre-treatment technologies for pesticide residues, QuEChERS is selected as the discussion object in this paper, and the effects of the selection and ratio optimization of materials such as extractant, analytical protectant and purifying agent involved in the QuEChERS method on improving the pre-treatment efficiency is analyzed. And the application of QuEChERS method combined with different chromatography and mass spectrometry techniques in pesticide residue detection was reviewed. Furthermore, in view of the problems faced by QuEChERS technology in practical application, the development prospect of new purification materials in improving QuEChERS method is further discussed, in order to provide further technical reference for improving and expanding the pre-treatment technology.

KEY WORDS: pesticide residues; QuEChERS; technology application; new material

0 引言

农药被定义为可应用于预防、控制及消灭农林病虫害的一类或多种化学类物质,在帮助提升农业产量、改善作物品质具有显著作用。但是,农药的过度使用必然带来农药残留等问题,并在不合理使用过程中导致 70%~80% 的农药物质残留于环境中,造成环境污染、食品安全等劣性事件^[1]。根据中国农药信息网披露的数据,截止 2024 年 4 月我国蔬菜登记使用的农药品种便高达 764 种,主要涉及杀虫剂、除草剂、杀菌剂、卫生杀虫剂、植物生长调节剂等类别^[2]。结合国家抽检数据显示,蔬菜残留超标的农药也主要是杀虫剂,且拟除虫菊酯类、烟碱类吡虫啉等农药具有高效广谱的特点,被滥用加剧其残留超标的检出风险。为解决农药残留监管问题,我国省市县均设有农产品检测机构,但各级检测机构却存在着地区间发展不均衡、县级机构缺少资金投入问题。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定的农药最大残留限量虽已达 10092 项,但仍有一些农药的使用和残留限量的规定不太清晰、明确。加之,我国的农药残留检测方法起步较晚,更新也较为缓慢。一些农药残留检测方法前处理操作复杂,检测工作耗时长、准确性低,不利于批量、多参数以及高精度检测。农药残留检测方法可检测的农药种类还不够齐全。因此,农药残留问题依然严峻,建立准确可靠的分析检测技术具有及其重要的现实意义。

分析技术主要分为样品采集、样品处理和分析测定。样品处理因所耗时间占比 50%以上,且潜在分析误差占比 30%以上^[3-5],其成为分析技术中较为关键的一环。国外农产品中农药残留的检测标准与方法一般较为成熟。以欧盟为例,其检测方法体系简单清晰,并多采用以 QuEChERS 为代表的前处理方法。此外,美国分析化学家协会官方方法也确立了 QuEChERS 前处理技术在果蔬农药残留分析领域的重要地位。与此同时,基于我国检测分析的实际需求,国家食品安全标准(23200 系列标准)中强化了对 QuEChERS 的适用性,不仅广泛应用于水果和蔬菜农药残留检测外,还被应用于动物源性兽药残留的检测,并不断

拓展于食品添加剂、多环芳香烃类、生物毒素的测定方面。可见,QuEChERS 作为一种简便、高效、环保的前处理技术被广泛使用在样品处理领域。本文结合 QuEChERS 技术应用进展,重点分析该处理技术影响因素,分析讨论 QuEChERS 方法中提取剂、分析保护剂、净化剂等材料的选用及配比优化对提高前处理效能的影响,并综述不同基质类别条件下以 QuEChERS 方法为手段联用不同色谱、质谱分析技术在农药残留检验方面的应用情况;进一步探讨新型净化材料在改进 QuEChERS 方法方面的开发前景;以期改进该项检测技术提供进一步的技术参考。

1 农药残留样品前处理技术

农药残留实验分析一般都会经过制备、提取、净化、富集、分离等前处理过程以及检测分析等步骤。常见的前处理技术包括超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)、加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)、固相萃取(solid phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)、凝胶色谱(gel permeation chromatography, GPC)以及 QuEChERS 等,QuEChERS 作为主要技术被广泛应用于科学研究与检验检测(图 1)。

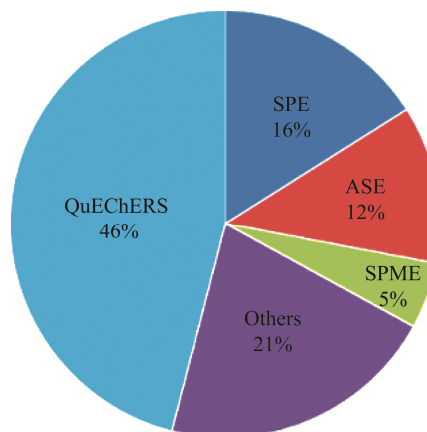


图1 农药残留前处理技术应用情况^[5]

Fig.1 Application of pesticide residue pretreatment technologies^[5]

1.1 超临界流体萃取

超临界流体萃取技术是利用超临界流体为萃取剂, 借助超临界温度、压力条件萃取样品中目标化合物; 并利用超临界流体密度大、粘度低、扩散系数大、兼有气体的渗透性和液体的分配作用的特殊性质, 将所萃取的待测物质分离出来, 实现萃取和分离同步^[6]。目前, 常用的超临界流体有液态 CO₂、NO₂、N₂O 和氨乙烯等, 多用于对非极性或低极性物质的萃取。与传统的萃取法相比, SFE 具有操作温度低, 能最大程度地提取物质的有效成分, 且不易破坏待测组分, 同时兼具操作简便、安全无毒、环境污染小等优点, 但不可否认其对设备、工艺要求高, 存在分析成本高、高浓度萃取不完全短板, 而较少用于水果蔬菜的农药残留分析。

1.2 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取技术是根据溶质在不同溶剂中溶解度不同的原理, 利用加速溶剂萃取仪以提高萃取池的温度和压力促使溶剂溶解度增加、溶质加速扩散, 从而实现高效、快速地萃取固体或半固体样品中有机物的自动化方法, 可用于水果和蔬菜中的多氯联苯和菊酯类等农药残留物的萃取。该方法具有有机溶剂用量少、萃取效率高、选择性好的优点; 但是, 所需一次性设备投资较大, 故在日常分析中并没有得到广泛推广。

1.3 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱技术依托体积阻排分离原理, 通过具有分子筛性质的固定相(如多孔凝胶)对不同大小分子的排阻效实现物质分离。该方法不仅适用于小分子物质, 还可以用于高分子同系物。GPC 法对流动相要求低、实验条件相对稳定, 具有自动化程度高、净化容量大、重现性好、分析速度快、适用范围广和回收率高等特点^[7]。但是, 涉及手动装柱则耗时, 选用专用设备又投资较大^[8], 因而在推广应用上受到一定制约。

1.4 固相萃取法

结合液固萃取和液相色谱两种技术, 固相萃取技术根据不同化合物在吸附剂上的不同吸附性能, 目标化合物通过吸附作用被固体吸附剂吸附, 与其他杂质和干扰物分离, 然后用洗脱液洗脱或加热解吸附, 从而达到分离或富集分析物的目的。操作流程一般为活化、上样、淋洗、洗脱。根据吸附剂与洗脱液的不同, 可分为正相萃取(吸附剂极性大于洗脱液极性)、反相萃取(吸附剂极性小于洗脱液极性)、离子交换和吸附等^[9]。SPE 技术其优点是重现性好、简单快捷、可自动化和用于现场, 可同时完成样品富集和净化, 缺点则是该技术浓缩过程耗时较长, 实验成本高。

1.5 固相微萃取技术

固相微萃取是在固相萃取的基础上发展而来的一种萃取分离技术, 是一种无溶剂, 集采样、萃取、浓缩、进样于一体的样品前处理新技术。SPME 包括吸附和解吸两

个过程, 吸附过程中待测物在萃取纤维涂层与样品之间遵循相似相容原则平衡分配; 解吸过程随后续分离手段不同而不同^[6], 适用于微量及痕量分析, 是一个类似于气相色谱微量进样器的萃取装置, 从样品中萃取出目标化合物后直接在仪器上进样, 然后进行色谱分析^[10]。SPME 技术所需时间短、无需溶剂、用样量少、选择性强, 但 SPME 也有其自身的缺点, 需要特殊的装置, 萃取纤维脆弱且易损坏, 实验成本很高, 应用范围狭窄, 仅适用于均匀样品的分析, 导致 SPME 技术普及度不高。

1.6 QuEChERS 技术

QuEChERS 是以固相萃取与基质固相分散结合与衍生为基础, 在高效提取和净化处理试剂的作用下, 以涡旋离心作用力实现待测物与样品基质干扰物分离^[11]。典型的 QuEChERS 方法作为一种较为前沿的前处理技术, 应用初期采用氯化钠排除基质干扰, 配比较少的萃取剂; 随后增加使用 1% 醋酸-乙腈溶液、醋酸钠缓冲溶液, 强化对 pH 敏感化合物的提取效力; 最后演变为氯化钠减少干扰配比缓冲试剂以保护碱敏感目标分析物。以 GB 23200.113—2018 《食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定》为例, 详细阐述了不同基质条件下 QuEChERS 前处理的不同侧重之处。果蔬类样品均选取 10 mL 乙腈进行提取, 无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸盐及陶瓷均质子等进行破碎除水。这类样品中多以脂肪、蛋白质、色素为干扰物, 并以颜色深浅为重点考量因子划分在净化剂的选取上有所不同。颜色较浅试样上清液加到内含 900 mg 硫酸镁及 150 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)的 15 mL 塑料离心管中; 对于颜色较深的试样则加入 885 mg 硫酸镁、150 mg PSA 及 15 mg 石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB), 涡旋混匀, 离心取上清液氮吹, 复溶上机待测(图 2)。针对谷物、油料和坚果类样品, 在提取步骤前需要加入水溶解后涡旋混匀, 静置后加入 15 mL 乙腈-醋酸溶液、6 g 无水硫酸镁、1.5 g 醋酸钠及 1 颗陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 剧烈振荡离心。吸取离心后部分上清液加到内含 1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA 及 400 mg 十八烷基键合硅胶(octadecylsilane, C₁₈)的塑料离心管中, 涡旋混匀。茶叶成分复杂, 富含生物碱、茶多酚、咖啡因、叶绿素、糖类和氨基酸等化合物。针对茶叶痕量农药残留高通量测定, 除了在取样量上有所差异以外, 还在提取剂、净化剂方面都有所不同(图 3)。总之, 上述步骤整体概括为提取和净化, 其核心在于样品提取液中直接加入除水剂和杂质吸附剂, 离心后, 提取液可直接进行仪器分析^[12]。

以上 6 种常见的前处理技术(表 1)在农药残留检测分析领域中均有不同程度的应用, 并随着技术的迭代更新不断被升级改进。其中, QuEChERS 技术发展较为快速, 该方法快速简便、经济高效且大幅度降低有机溶剂的使用, 符合“绿色化学”的发展理念, 已成为世界多个国家、地区的标准方法之一。

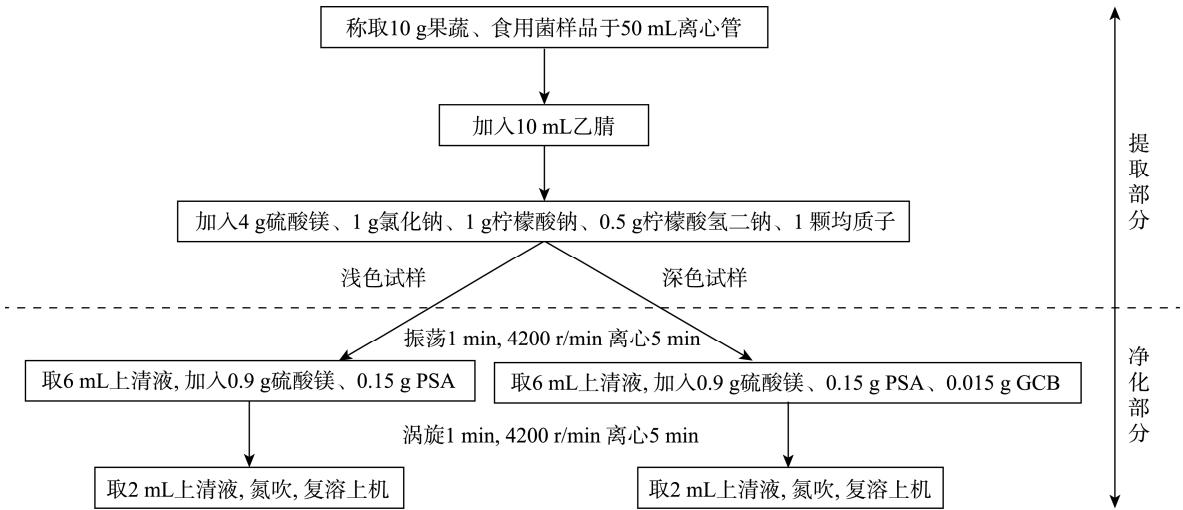


图2 果蔬、食用菌基质QuEChERS提取步骤

Fig.2 QuEChERS extraction steps of fruit, vegetable and edible mushroom matrix

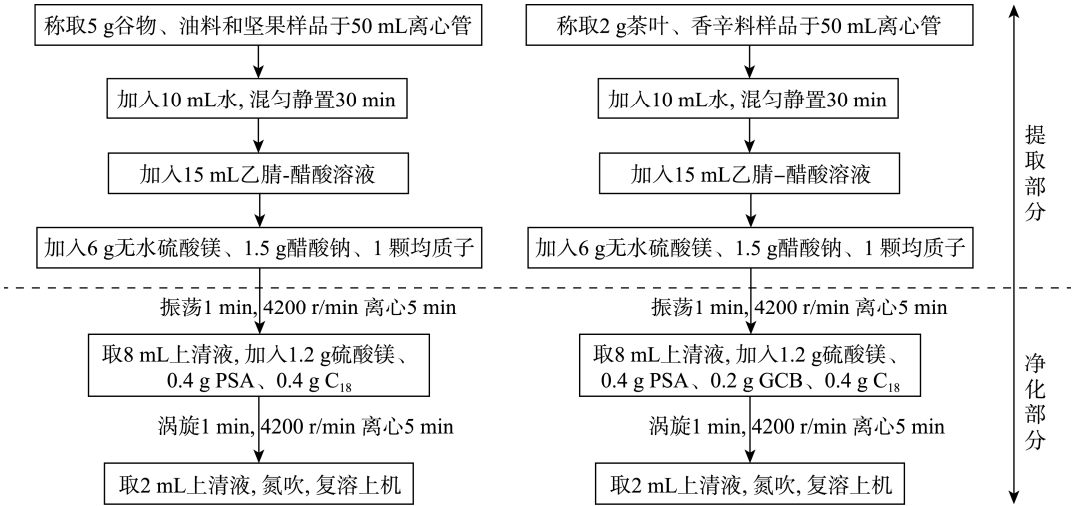


图3 其他基质QuEChERS提取步骤

Fig.3 QuEChERS extraction steps of other substrate species

表 1 常见农药残留前处理技术比较分析

Table 1 Comparative analysis of common pretreatment techniques for pesticide residues

前处理技术	优势	劣势	参考文献
超临界流体萃取技术	溶剂消耗少; 保护分析物; 萃取时间短; 劳动强度低	费用昂贵, 仪器清理耗时; 不同样品需优化方法	[13]
加速溶剂萃取技术	萃取时间短; 萃取剂消耗适中; 样品制备简易; 基质影响不大; 回收率高	仪器购置费用高; 萃取选择性低; 净化时间长	[14]
凝胶渗透色谱	柱子可重复利用且净化效果较好; 适用于各种食品样品提取液的净化, 尤其对脂类和色素含量高的样品净化特别有效	大分子分析物会随脂类干扰物提前流出, 而小分子干扰物会被洗脱到分析物中, 影响回收率	[15]
固相萃取技术	样品净化效率高; 样品处理净化完全	样品量大; 柱需预处理, 有机溶剂蒸发步骤烦杂	[16]
固相微萃取	集萃取、解析、进样于一体, 简化了预处理过程; 不产生二次污染	吸附容量有限; 对基质复杂的样品, 共萃取物多, 干扰比较大; 重复性差	[17]
QuEChERS	回收率高; 精确度和准确度好; 分析范围广; 分析速度快; 有机溶剂使用量少, 对环境污染小, 成本低廉; 操作简便, 可靠安全	复杂的基质, 净化效果良莠不齐; 空白色谱图易出现干扰; 方法检出限过高	[12]

2 QuEChERS 前处理过程影响因素分析

QuEChERS 技术依托提取、净化合并处理手段,达到净化目标组分的效果,此过程中常使用提取剂、保护剂、脱水剂和净化剂,并以此为改良方向成为影响其升级的主要因素。

2.1 提取剂对提取效果的影响

在农药残留的处理过程,以乙腈、乙酸乙酯、丙酮等单一提取剂或配合添加一定比例的乙酸、甲酸、盐酸等混合提取剂为主。存在单一或混合溶剂的选择差异,主要在于上述物质的极性差异,其中,以甲醇、乙酸属极性较大溶剂为代表。此外,丙酮与水混溶,需添加非极性溶剂才能实现水层分离;相反,乙酸乙酯与水混合时则无需添加非极性物质使之与水分分开,针对强极性样品则难以分离。这便使得在提取过程中多选用乙腈作为提取剂进行提取,所得溶液相对干扰性更小,且有机溶剂与水层明显分层。

QuEChERS 方法中最常用于农药残留分析的提取溶剂有乙腈、乙酸乙酯、丙酮或几种溶剂的混合提取剂。邓红莲等^[19]结合气相色谱/质谱法对比分析了乙腈、乙酸乙酯、丙酮单一溶剂和等比例混合溶剂对蔬果中 21 种有机氯农药提取效率。如图 4 所示,单一有机溶剂难以兼顾多种有机氯农药的提取效果,相比而言,一定比例混合溶剂整体提取效果更佳且结果稳定性也较好。

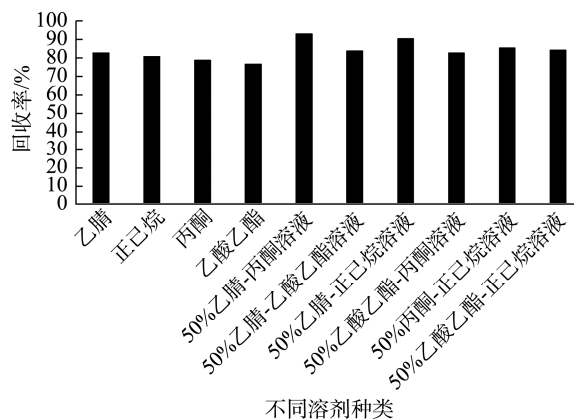


图4 单一或混合溶剂对21种有机氯农药回收率的对比分析^[19]

Fig.4 Comparative analysis of recovery rates of 21 kinds of organochlorine pesticides by single or mixed solvents^[19]

2.2 分析保护剂对提取效果的影响

分析保护剂是模仿基质保护作用的单一化合物或简单的混合物,可竞争衬管中的活性位点,提高农药在纯溶剂中的响应值,使之达到与基质中农药同等的响应,实现多残留、高通量步检测。分析保护剂主要有以下特点:1)不与溶液中分析物发生反应,且不诱导降解;2)对色谱柱或检测器的性能不会产生影响;3)不干扰检测;4)不沉积在分析仪器中;5)能够广泛使用,低廉无害;6)在溶剂中具有可溶解性。在 QuEChERS 前处理中常用的分析保护剂是聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG-400)、D-山梨醇、3-乙氧基-1,2-丙

二醇、赤藓糖醇、缩三甘油等。这些物质以多羟基物质、脂肪族化合物为主,或具有氨基-羧基或氨基-羟基功能两性特征,并以组合分析保护剂更有利于满足分析的需要^[20]。

2.3 脱水剂对提取效果的影响

脱水剂的在目标分析物的萃取过程中产生盐析效应促进分离。QuEChERS 方法中常用的脱水剂包括硫酸镁、硫酸钠、氯化钠。其中,硫酸镁在乙腈中的析出效果最优,并且硫酸镁和氯化钠组合使用在 QuEChERS 前处理应用中最为广泛。刘亚伟^[21]在 QuEChERS 提取技术研究中,分析了不同脱水剂对回收率的影响,结果表明将无水硫酸镁选为除水剂时,除水效果最好,实验回收率在 80%~110%之间,无水硫酸钠除水效果一般,单独使用氯化钠时几乎没有除水效果,但是由于氯化钠对蛋白质有较强的盐析作用,故在均质提取之前加入少量的氯化钠可以发挥较好的蛋白去除效果。

2.4 净化剂对回收效果的促进作用

QuEChERS 使用到的净化剂对农药残留分析的净化回收效果具有积极的促进作用,适当的净化剂选择和配比能提高整个方法的分析性能,包括减少基质效应、提高灵敏度以及在复杂基质中提高目标分析物的回收率。QuEChERS 方法常用净化剂包括 PSA、C₁₈ 和 GCB。上述净化剂对样品的净化效果侧重有所不同。PSA 具有极性作用和弱阴离子交换作用,可从非极性的混合乙腈溶液中去除极性化合物,如糖类和脂肪酸、有机酸、脂类和一些色素等,但是 PSA 对氰戊菊酯、溴氰菊酯等农药的回收率存有抑制作用,且去除干扰物质的能力有限。C₁₈ 属于非极性吸附剂,主要用来从极性样品中吸附长链脂肪类化合物、甾醇类和其他非极性干扰物质,但却会降低戊菌唑等农药的回收效果^[22]。GCB 多用来除去具有平面结构的叶绿素、类胡萝卜素等色素、类固醇和多酚类等^[23];然而, GCB 对具有平面结构的丙环唑、甲基柳磷等农药却具有较强的吸附能力^[24]。因此,为了平衡较佳的净化效果,研究人员使用新型材料代替传统的 PSA,或将 PSA 与其他的吸附剂相配合使用,以适合更多成分复杂的样品,达到更好的除杂效果。董静等^[25]在 QuEChERS 方法净化过程中,除使用 PSA 以外,还加入 C₁₈、GCB、氨丙基等吸附剂,PSA 去除脂肪酸效果较好,但去除色素、维生素的效果一般, C₁₈、GCB 的加入强化色素、维生素去除能力,以混合型的分散固相萃取方式改善净化效果;邵华等^[26]还研究了 GCB 的用量、加入的时间等因素对回收率的影响,在得到良好的回收率的基础上大大降低样品的检出限。

3 QuEChERS 前处理技术应用

3.1 基于 QuEChERS 技术在不同基质中的实际应用

QuEChERS 最早开发应用于测定蔬菜和水果农残研究,并已逐步扩展应用于谷物及其制品、油料作物、食用菌、药用植物、土壤农药和茶叶等方面(表 2)。

表 2 QuEChERS 技术在各类制品农药残留提取方面的应用

Table 2 Application of QuEChERS technology in the extraction of pesticide residues from various products

类别	基质种类	分析物数量	提取方法	分析方法	回收率	定量限	参考文献
果蔬	葡萄	6 种农药	QuEChERS	HPLC-MS/MS	78.8%~106.3%	LOQ: 0.02~13.33 µg/kg	[44]
	青花菜、番茄、枝豆、萝卜、大葱	66 种农药	QuEChERS	LC-MS/MS	55%~122%	0.1~8 µg/kg	[45]
	苹果	304 种农药	QuEChERS	UPLC-MS/MS	73.7%~115.9%	LOQ: 10 µg/kg	[46]
	番茄	19 种农药	QuEChERS	UPLC-MS/MS	79.8%~103.9%	LOQ: 0.15~1.50 µg/kg	[47]
	喀什石榴	70 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS	71.6%~108%	LOQ: 0.015~0.060 mg/kg	[48]
谷物及其制品	黄瓜	12 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS	89.11%~98.92%	LOQ: 0.0060~0.0088 mg/kg	[49]
	小麦	1 种农药(氟氯吡啶酯)	QuEChERS	GC-MS/MS	107.8%~117.5%	LOQ: 4.80 µg/kg	[50]
	稻谷	20 种农药	QuEChERS 改良技术	LC-MS/MS	61.4%~113.3%	/	[51]
	大米	5 种农药	QuEChERS	UPLC-MS/MS	88%~111%	LOQ: 0.002 mg/kg	[52]
	花生油	172 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS	70.1%~114.9%	LOQ: 2~10 µg/kg	[53]
油料作物	芝麻油	7 种农药	QuEChERS	HPLC-MS/MS	86.9%~106.3%	LOQ: 5~50 µg/kg	[54]
	油菜籽、大豆、花生	1 种农药(氟磺胺草醚)	QuEChERS	LC-MS/MS	89.9%~102.3%	LOQ: 70 µg/kg	[29]
	复杂基质油料	1 种农药(苯磺隆残留量)	QuEChERS	LC-MS/MS	87.1%~110.5%	LOQ: 0.01 mg/kg	[55]
	食用菌(冬菇、草菇和金针菇)	13 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS/ LC-MS/MS	68.2%~119.8%	/	[56]
	食用菌(香菇、杏鲍菇、海鲜菇、金针菇、鸡腿菇和白玉菇)	13 种农药	QuEChERS	LC-MS/MS	84.3%~102%	LOQ: 0.1~1 µg/kg	[57]
药用植物	食用菌	73 种农药	QuEChERS	PTV-GC-MS/MS	67.1%~111.4%	/	[58]
	食用菌(香菇、金针菇、平菇和双孢菇)	6 种菊酯类农药	QuEChERS	GC-NCI-MS	87.0~103.6%	/	[59]
	蘑菇	25 种农药残留	QuEChERS	GPC+GC-MS	73.1%~114.0%	LOQ: 0.001~0.01 mg/kg	[60]
	金银花	72 种农药	多壁碳纳米管为吸附剂 QuEChERS	GC-MS/MS	60.1%~118.0%	LOQ: 0.002~0.593 µg/kg	[61]
	人参	30 种农药	QuEChERS	UPLC-MS/MS	76.4%~108.0%	LOQ: 0.001~0.005 mg/kg	[62]
土壤	半夏块茎	31 种农药	QuEChERS	UPLC-MS/MS	72%~115%	LOQ: 0.00002~0.002 mg/kg	[63]
	地参	63 种农药残留	QuEChERS	GC-MS/MS	71.5%~120.4%	LOQ: 1.7~12.0 µg/kg	[64]
	南京市郊区黄瓜种植土壤	2 种农药(甲基硫菌灵和多菌灵)	QuEChERS	HPLC-ESI-MS/MS	88.8%~93.4%多菌灵: 85.8%~90.9%	/	[65]
	北京区域土壤	1 种农药(苯醚甲环唑残留)	QuEChERS	GC-MS	74.2%~91.9%	LOQ: 0.005 mg/kg	[66]
	饲用苕麻种植土壤	8 种有机磷农药	QuEChERS	GC	71.1%~114.2%	LOQ: 0.02~0.05 mg/kg	[67]
茶叶	贵州区域茶叶	12 种农药残留	QuEChERS	GC	71.6%~109.0%	LOQ: 0.006~0.05 mg/kg	[68]
	某茶叶公司检测中心茶叶	47 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS	81%~102.2%	LOQ: 0.0029~0.0712 mg/kg	[69]
	市场随机采购和实验室留存的茶叶	33 种农药	QuEChERS	GC-MS/MS	82.7%~103.8%	/	[70]
	市购茶叶	23 种有机磷农药	MWCNTs-QuEChERS	GC	81.8%~107.2%	LOQ: 0.03~0.06 mg/kg	[71]
	山东省主要茶叶产地茶叶	10 种农药	SBA-15-C ₁₈ -QuEChERS	UPLC-MS/MS	72%~111%	LOQ: 0.2~0.9 µg/kg	[72]

注: 气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS); 液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS/MS); 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS); 高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS); 气相色谱-负化学离子化质谱法(gas chromatography-mass spectrometry operated in negative-ion chemical ionization mode, GC-NCI-MS); 凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱法(gel permeation chromatographic clean-up coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GPC+GC-MS); 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法(high performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry, HPLC-ESI-MS/MS); 气相色谱法(gas chromatography, GC); 多壁碳纳米管(multi walled carbon nanotubes, MWCNTs); 新型介孔材料-QuEChERS (QuEChERS with self-synthesized novel mesoporous materials, SBA-15-C₁₈-QuEChERS); /代表参考文献未列明具体数值。

在测定果蔬农药残留方面, QuEChERS 前处理技术应用相对较为完善, 涉及果蔬类别可涵盖磷茎类蔬菜、芸薹属类蔬菜、叶菜类蔬菜、瓜类蔬菜等蔬菜品种以及核果类、仁果类、瓜果类等水果类别。结合不同的色谱、质谱分析测试技术, QuEChERS 方法已经能够在不同基质中测定几十至百余种农药残留组分。果蔬基质中大部分农药回收能够实现 70% 以上的回收率^[27], 取得良好的回收效果。针对个别农药, 还能通过添加酸类物质等优化提取剂得方式解决易降解问题以保证回收率^[27]。与果蔬基质的提取不同, 采用 QuEChERS 技术应用于谷物及其制品方面, 在提取剂、净化剂方面的选择侧重有所不同。以国家标准规定为例, 谷物类的 QuEChERS 提取技术提取剂增加乙酸的使用, 以及在净化过程中强化 C_{18} 的使用^[28]。同样的, 油料作物作为一类日常饮食所需物质, 在油料加工过程中, 残留农药被带入成品油对人体造成危害。目前, 多以大中小型油籽类作物整粒为测定对象, 基本已能够实现常见农药残留种类的高效测定。针对我国重要的油料种类(如花生油、菜籽油), 研究者更不断探索条件改良以覆盖更多种类农药残留的测定^[29-30]。因部分农药毒性高、持久性强的特点, 加之我国标准仅对少量药用植物规定最大残留限量^[21], 中药材的绿色安全也成为重点管控方向。不少研究者选取不同药食同源类中药材为研究对象, 就其常见的农药残留种类进行分类研究, 以期建立更为全面的快速筛查、检测手段^[31-32]。更有采用改进的 QuEChERS 技术应用于花类药材上, 提高提取效能, 实现更准确的测定效果^[33]。农业生产农药的使用在防治病虫害的同时, 渗入土壤的残留必然影响产地环境的优劣。目前, 采用 QuEChERS 技术检测土壤农药残留已有较多报道, 并在结合气相、气相质谱、液相质谱等方法基础上囊括多种农药残留的测定。同时, 由于土壤基质复杂性, 在应用时仍需据实际情况考察优化前处理方法^[34-35]。我国作为茶叶重要原产地, 对其品质的把控切实为提高我国进出口贸易具有重要意义。基于 QuEChERS 方法的优点, 广泛将其应用于此方面的研究并在加标回收率、精密度、检出限方面获得良好的效果。茶叶富含生物碱、茶多酚等物质, 对前提取过程造成干扰, 不少分析者更是以优化取样量、提取剂和净化剂种类及含量的方面着手, 达到降低检出限、提高检测效率的目的^[36-39]。此外, QuEChERS 方法还被应用于牛乳^[40-41]、鸡蛋^[42]、蜂蜜和肌肉组织^[43]等样品中的农药及兽药残留检测。

基于 QuEChERS 前处理技术具备回收率高; 精确度和准确度好处理速度快; 操作简便, 可靠安全等优势, 使得其大量应用于果蔬、谷物及其制品、油料作物和茶叶等方面。但是, 化学农药的使用也是处于日新月异的动态变化中, 加之国内外食用农产品类别差异及数量需求的日益增长, 倒逼残留物分析技术既要考虑残留物分析范围的广泛性, 又要满足待检样本的数量剧增。为了解决这些问题,

立足于本身具备诸多优点的 QuEChERS 技术并结合功能材料进行改良成为新的探索方向。

3.2 新型材料对 QuEChERS 技术的改良情况

相比传统 QuEChERS 方法中所选用的材料而言, 新型材料因其独特的物理化学特性, 已成为优化改良 QuEChERS 方法的重要研究方向。目前, 以石墨烯、碳纳米管、二氧化锰纳米片、氮掺杂石墨化碳、低共熔溶剂等为主的新型材料在提升有机污染物分析效率方面的研究居多^[73-76]。新型材料之所以引发关注用于改进 QuEChERS 技术, 多得益于其独特的导电性、机械性能、光学特性^[77]、表面力学和表外电子分布特性^[78]。特殊的外表特征使得其本身结构与目标分析物之间以产生氢键、 $\pi-\pi$ 堆叠、分散力、配位键以及疏水作用等多种作用力的方式发生关联以引用于产品的制备处理过程中^[79-82]。

基于巨大的比表面积, 石墨烯、碳纳米管可作为前处理过程中的吸附剂能为目标物提供丰富的吸附点位, 其中以 $\pi-\pi$ 堆叠为代表的作用方式, 多以多环芳烃、联苯等芳香族化合物和蛋白质大分子化合物为目标对象^[83]。上述材料在农药种类的适用性方面十分广泛、基质的选择性更是多种多样。特别是针对色素、茶多酚等含量高组分的菠菜、韭菜以及茶产品均体现出较好的净化效果。磁性纳米材料最重要的特点体现在磁性上, 利于分离; 磁性材料在基质中实现吸附目标物后, 提炼出来后, 再借助外部磁性作用从基质中分离, 并采用适合的洗脱剂对附着目标物的磁性材料进行洗脱, 收集的洗脱液再次利用磁场进行分离, 浓缩洗脱液便可实现待测目标物的测定。以 Fe_3O_4 为核心的磁性材料研究较为广泛^[83-84], 均在植物油、蔬菜基质中的农药残留实现较好的回收率和良好的精密度, 并实现磁性材料的二次回收利用。氮掺杂石墨化碳因含氮基因的存在, 提升了酸性化合物的吸附能力, 利于除去有机酸、糖类等基质; 并且具备与传统 GCB 相当甚至更优的去除能力。此外, 在萃取分离过程中, 疏水性低共熔溶剂是一种绿色溶剂, 因为其具备多变性和可调性的理化性质, 叶学敏等^[85]曾基于萃取剂和分析物保护剂的双重作用, 选用该类低共性溶剂作用于番茄中拟除虫菊酯农药分析, 结果表明, 针对 7 种拟除虫菊酯农药在线性范围内线性关系良好, 回收率不低于 80%。相对而言, 关于二氧化锰纳米片应用于农药污染物方面的报道较为少见^[86], 仅出现 DENG 等^[87]利用二氧化锰纳米片氧化还原硫代乙酰胆碱的方式, 建立乙酰胆碱酯酶活性的荧光检测方法备用于农药残留毒性监控, 进而达到以有机磷农药抑制乙酰胆碱酯酶活性建立可视化检测途径。与之类似的应用材料还包括金纳米颗粒以及碳量子点, 同样地, 他们能够以荧光强度增减、光源猝灭等方式实现荧光检测。此外, 由金属离子和有机配体自组装而成的金属有机框架材料, 具有骨架结构的配位聚合物, 在吸附

和分离化学物方面的潜力也成为检验领域的热点^[88-89]。总之,以新型材料为出发点,建立改进的 QuEChERS 方法正逐步由理论研究扩展至商业应用。

4 结束语

样品前处理技术是农药残留检测分析中重要步骤,QuEChERS 方法因操作简单、成本低廉、效率高、快速准确,成为一项主流技术广泛适用于高通量检测分析。结合前文分析,QuEChERS 技术提取净化介质涉及水果、蔬菜、谷物、动物肝脏、肉类以及土壤、血液等;提取目标物也延伸至农药、兽药、医药、真菌毒素等类别。该项处理技术对净化材料的选择与使用是该项技术得到广泛应用的关键所在;也正因如此,探索新型环保溶剂、开发新型净化材料是 QuEChERS 方法改进优化的重要方向。与此同时,联用色谱、质谱条件等后端仪器分析技术的发展以相互促进整个检验过程的灵敏性,同样也成为发展 QuEChERS 技术的有效途径。

参考文献

- [1] CLAEYS WL, SCHMIT JF, BRAGARD C, *et al.* Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption [J]. *Food Control*, 2011, 22(3): 508–516.
- [2] 农业农村部农药管理司. 农药登记信息(2024 年第 4 期)[EB/OL]. [2024-04-08]. www.chinapesticide.org.cn. [2024-04-17]. Department of Pesticide Management, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Pesticide registration information (No.4 of 2024) [EB/OL]. [2024-04-08]. www.chinapesticide.org.cn. [2024-04-17].
- [3] 赵文婷. 新型样品前处理技术在有机污染物分析中的应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
ZHAO WT. Application of novel sample pretreatment in organic pollutants analysis [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [4] 王静, 金芬, 邵华, 等. 农药多残留检测样品前处理技术研究进展[J]. 农业质量标准, 2007, (1): 28–32.
WANG J, JIN F, SHAO H, *et al.* Research progress on pretreatment technology of pesticide multi-residue detection samples [J]. *Agric Qual Stand*, 2007, (1): 28–32.
- [5] 赵珊珊, 李敏敏, 肖欧丽, 等. 葡萄及其制品中农药残留现状及检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6639–6655.
ZHAO SS, LI MM, XIAO OUL, *et al.* Research progress on the status and detection methods of pesticide residues in *Grapes* and their products [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6639–6655.
- [6] 钱立立. 农药残留的快速检测和前处理技术的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
QIAN LL. Rapid detection technologies and sample pretreatment means in determination of pesticide residues [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007.
- [7] 马金凤. 凝胶渗透色谱-气相色谱质谱法测定花生中 46 种农药残留[D]. 山东: 山东农业大学, 2012.
MA JF. Determination of 46 pesticide residues in *Peanut* using gel permeation chromatography and gas chromatography mass spectrometry [D]. Shandong: Shandong Agricultural University, 2012.
- [8] 赵子刚, 吕建华, 王建. 凝胶渗透色谱技术在农药残留检测中的应用[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(2): 47–50.
ZHAO ZG, LV JH, WANG J. Application of gel permeation chromatography in detecting pesticide residue [J]. *Food Sci Technol*, 2010, 18(2): 47–50.
- [9] 王绪卿, 吴永宁. 色谱在食品安全分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] WANG XQ, WU YN. Application of chromatography in food safety analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [10] 黎小鹏, 刘红梅. 水果和蔬菜中农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2013, 26(4): 65–70.
LI XP, LIU HM. Research progress on sample preparation technology in analytical procedures pesticide residue in fruits and vegetables [J]. *J Zhong Kai Univ Agric Eng*, 2013, 26(4): 65–70.
- [11] ANASTASSIAEDS M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in product [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [12] 赵鹏跃. 基于多壁碳纳米管的农药多残留前处理方法的开发与应用[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
ZHAO PY. Development and application of pesticide multi-residue pretreatment method based on multi-walled carbon nanotubes [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [13] ANASTASSIADES M, SCHWACK W. Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 825(1): 45–54.
- [14] RICHTER BE, JONES BA, EZZELL L, *et al.* Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation [J]. *Anal Chem*, 1996, 68(6): 1033–1039.
- [15] PANG GF, CAO YZ, ZHANG JJ, *et al.* Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1125(1): 1–30.
- [16] CASANOVA JA. Use of solid-phase extraction disks for analysis of moderately polar and nonpolar pesticides in high-moisture foods [J]. *J AOAC Int*, 1995, 79(4): 936–940.
- [17] LIGOR M, BUSZEWSKI B. Determination of menthol and menthone in food and pharmaceutical products by solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 847(1): 161–169.
- [18] 吴岩. 植物源农产品中几种主要农药残留降解动态分析及粮谷与果蔬中农药残留检测方法研究[D]. 黑龙江: 东北林业大学, 2017.
WU Y. Several major pesticide residues degradation dynamic in agricultural products of Plant origin and testing method research in cereals and fruits and vegetables [D]. Heilongjiang: Northeast Forestry University, 2017.
- [19] 邓红莲, 陈怡, 许姝丽, 等. 不同萃取溶剂提取蔬果中有机氯农药的效果比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(9): 1039–1042.
DENG HL, CHEN Y, XU SL, *et al.* Efficiency comparison of different extraction solvents on extraction of organochlorine pesticides in vegetables and fruits [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2022, 32(9): 1039–1042.
- [20] 罗璇. 韭菜中农药多残留分析方法建立与基质效应研究[D]. 山东: 山东理工大学, 2022.
LUO X. Mutiresidue determination of pesticides in *Leek* and study on matrix effects [D]. Shandong: Shandong University of Technology, 2022.
- [21] 刘亚伟. QuEChERS 在药用植物的农药多残留分析中的应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
LIU YW. Research on the determination of multi-pesticides residue in Chinese herbal medicine [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [22] 黄松, 刘佳, 陈彦宏, 等. 改良 QuEChERS 法在农药多残留检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3683–3688.
HUANG S, LIU J, CHEN YH, *et al.* Application of the modified QuEChERS in the multi-class pesticide residues [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 3683–3688.
- [23] 李彦霏. 改进 QuEChERS-GCMS/MS 方法结合磁性纳米粒子检测果蔬中农药多残留[M]. 山东: 山东农业大学, 2015.
LI YF. Determination of multiple pesticides in fruits and vegetables using modified QuEChERS extraction with magnetic absorbent and gas chromatography tandem mass spectrometry [M]. Shandong: Shandong

- Agricultural University, 2015.
- [24] CABRERA LC, CALDAS SS, PRESTES OD, *et al.* Evaluation of alternative sorbents for dispersive solid-phase extraction clean-up in the QuEChERS method for the determination of Pesticide residues in rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39: 1945–1954.
- [25] 董静, 潘玉香, 朱莉萍, 等. 果蔬中 54 种农药残留的 QuEChERS/GC-MS 快速分析[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(1): 66–69.
- DONG J, PAN YX, ZHU LP, *et al.* Improvements and applications of the QuEChERS method in multi-residue analysis of 54 pesticides in vegetables and fruits [J]. *J Ins Anal*, 2008, 27(1): 66–69.
- [26] 邵华, 刘肃, 杨锚, 等. 石墨化碳黑分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定蔬菜中农药多残留[J]. *农业质量标准*, 2008, (3): 43–45.
- SHAO H, LIU S, YANG M, *et al.* Determination of pesticide residues in vegetables by graphitized carbon black dispersion solid phase extraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Agric Qual Stand*, 2008, (3): 43–45.
- [27] 梅婷, 吴荣顺, 魏波. QuEChERS 方法在食品农残检测中的应用研究[J]. *中国果菜*, 2014, 34(2): 62–66.
- MEI T, WU RS, WEI B. Development and application progress of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in food [J]. *China Fru Veg*, 2014, 34(2): 62–66.
- [28] 蒋林惠, 周易枚, 陈煜, 等. QuEChERS 结合 LC-MS/MS 法在粮谷有机污染物检测中的研究进展[J]. *粮食与食品工业*, 2021, 28(3): 64–68.
- JIANG LH, ZHOU YM, CHEN Y, *et al.* Research progress in the detection of grains/organic pollutants by QuEChERS and LC-MS/MS [J]. *Ger Food Ind*, 2021, 28(3): 64–68.
- [29] 陈果. QuEChERS-高效液相色谱法检测油料作物中氟磺胺草醚残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(8): 2380–2384.
- CHEN G. Determination of fomesafen residue in oil crops by QuEChERS-high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(8): 2380–2384.
- [30] 花锦, 张小燕, 杜利君. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定油料和植物油中 77 种农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(5): 1691–1697.
- HUA J, ZHANG XY, DU LJ. Simultaneous determination of 77 pesticides in oil plants and plant oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(5): 1691–1697.
- [31] 陈婷, 闫君, 张文, 等. 改良 QuEChERS-LC-MS/MS 测定药食同源食品苯基吡唑类农药残留[J]. *食品工业*, 2021, 42(6): 489–493.
- CHEN T, YAN J, ZHANG W, *et al.* Detection of phenylpyrazole pesticide residues in medicine food homologous food by modified QuEChERS-LC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2021, 42(6): 489–493.
- [32] 王晓圆, 张丽萍, 谢秉湘, 等. QuEChERS 前处理技术结合气相色谱-串联质谱法测定药食同源中药材 59 种农药残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2023, 33(18): 2195–2202.
- WANG XY, ZHANG LP, XIE BX, *et al.* Determination of 59 pesticide residues in Chinese medicinal materials with homology of medicine and food by QuEChERS pretreatment technology combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2023, 33(18): 2195–2202.
- [33] 杨光梅, 黄燕, 卢琦, 等. QuEChERS 结合 LC-MS/MS 法测定灯盏花中农药残留[J]. *云南化工*, 2023, 50(9): 62–66.
- YANG GM, HUANG Y, LU Q, *et al.* Determination of 29 prohibited pesticide residues in *Erigeron breviscapus* by QuEChERS combined with LC-MS/MS [J]. *Yunnan Chem Technol*, 2023, 50(9): 62–66.
- [34] 张芬, 张新忠, 罗逢健, 等. QuEChERS 净化 GC/ECD 测定茶叶与土壤中噻虫嗪、虫螨腈及高效氯氟氰菊酯残留[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(4): 393–400.
- ZHANG F, ZHANG XZ, LUO FJ, *et al.* Residue Analysis of Thiamethoxam, chlorfenapyr and lambda-cyhalothrin in tea and soil by GC/ECD after QuEChERS clean-up [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(4): 393–400.
- [35] 李福琴, 石丽红, 王飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法同时检测土壤和柑橘中吡啶啉菌酯、甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的残留[J]. 色谱, 2017, 35(6): 620–626.
- LI FQ, SHI LH, WANG F, *et al.* Simultaneous determination of pyraclostrobin and thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim residues in *Soil* and *Citrus* by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(6): 620–626.
- [36] 张媛媛, 张卓, 陈忠正, 等. QuEChERS 方法在茶叶农药残留检测中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2711–2716.
- ZHANG YY, ZHANG Z, CHEN ZZ, *et al.* QuEChERS methodology and its application in pesticide residues determination in tea [J]. *Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2711–2716.
- [37] 李春艳, 孔祥虹, 何强, 等. 改进的 QuEChERS-GC-MS 法快速分析茶叶中 30 种农药残留[J]. *中国食物与营养*, 2010, (2): 57–60.
- LI CY, KONG XH, HE Q, *et al.* Determination of 30 pesticide residues in tea using modified QuEChERS gas chromatography mass spectrometry [J]. *Food Nutr China*, 2010, (2): 57–60.
- [38] 黄合田, 谢双, 涂祥婷, 等. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查绿茶中农药及代谢物残留[J]. *分析化学*, 2020, 48(3): 423–430.
- HUANG HT, XIE S, TU XT, *et al.* Rapid screening of pesticide and metabolites residues in green tea by Sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(3): 423–430.
- [39] 官金艳, 董军, 韩艳云, 等. 茶叶中农药多残留测定的样品前处理方法综述[J]. *湖北农业科学*, 2020, 59(S1): 20–27.
- GUAN JY, DONG J, HAN YY, *et al.* Summary of sample pretreatment for determination of pesticide residues in tea [J]. *Hubei Agric Sci*, 2020, 59(S1): 20–27.
- [40] 曲斌. QuEChERS 在动物源性食品兽药残留检测中的研究进展[J]. *食品科学*, 2013, 34(5): 327–331.
- QU B. Advances in application of QuEChERS for detection of veterinary drug residues in animal-derived foods [J]. *Food Sci*, 2013, 34(5): 327–331.
- [41] 宓捷波, 许迪明, 李淑静, 等. 奶粉中残留兽药的 QuEChERS 方法应用研究[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(2): 121–125.
- MI JB, XU DM, LI SJ, *et al.* Applied research on QuEChERS using to determine veterinary drugs residues in milk powder [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(2): 121–125.
- [42] 莫迎, 盘正华, 蒋湘, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中兽药多残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(16): 5443–5452.
- MO Y, PANG ZH, JIANG X, *et al.* Determination of veterinary drug residues in eggs by multiwalled carbon nanotube QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(16): 5443–5452.
- [43] 何悦, 严华, 崔凤云, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉组织中噻乙醇及卡巴氧代谢物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 4989–4994.
- HE Y, YAN H, CUI FY, *et al.* Simultaneous determination of 60 multi-residues of veterinary drugs in honey by modified QuEChERS and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(15): 4989–4994.
- [44] 钟浩文, 杨国顺, 陈文婷, 等. 稳定同位素内标 GC-QqQ-MS/MS 法测定葡萄中 33 种农药残留及其污染特征分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(14): 263–269.
- ZHONG HW, YANG GS, CHEN WT, *et al.* Determination and pollution characteristics of 33 pesticide residues in grapes by GC-QqQ-MS/MS with stable isotope internal standard [J]. *Food Sci*, 2021, 42(14): 263–269.
- [45] 王连珠, 周昱, 陈泳, 等. QuEChERS 样品前处理-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 66 种有机磷农药残留量方法评估[J]. *色谱*, 2012, 30(2): 146–153.
- WANG LZ, ZHOU Y, CHEN Y, *et al.* Evaluation of QuEChERS methods for the analysis of 66 organophosphorus pesticide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(2): 146–153.
- [46] 何成军, 成长玉, 钟慈平, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速测定苹果中 304 种农药残留[J]. *食品工业*, 2022, 43(9): 305–310.
- HE CJ, CHENG CY, ZHONG CP, *et al.* Rapid determination of 304

- pesticides residues in apple by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food Ind, 2022, 43(9): 305–310.
- [47] 田金凤. QuEChERS 净化-UPLC-MS/MS 法测定番茄中 19 种农药残留 [J]. 中国酿造, 2022, 41(12): 235–239.
- TIAN JF. Determination of 19 kinds of pesticide residues in tomato by QuEChERS with UPLC-MS/MS [J]. Chin Brew, 2022, 41(12): 235–239.
- [48] 阿不力米提·玉麦尔, 曹续, 崔智超, 等. QuEChERS-气质联用仪测定喀什石榴中 70 种农药残留 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(14): 263–271.
- YUMAIER A, CAO X, CUI ZC, *et al.* Determination of 70 kinds of pesticide residues in Kashi pomegranate by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(14): 263–271.
- [49] 舒畅, 潘志明. QuEChERS-气质联用技术测定黄瓜中农药残留 [J]. 食品工业, 2022, 43(5): 311–314.
- SHU C, PAN ZM. Determination of pesticides residues in cucumber by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Food Ind, 2022, 43(5): 311–314.
- [50] 王光英, 赵萍, 张国华, 等. QuEChERS-气相色谱三重四极杆串联质谱法测定小麦中氟氯吡啶酯的残留 [J]. 农药, 2023, 62(5): 348–351.
- WANG GY, ZHAO P, ZHANG GH, *et al.* Determination of halauxifen-methyl residue in wheat by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Agrochemicals, 2023, 62(5): 348–351.
- [51] 李圆圆. QuEChERS 法检测稻谷中的 20 种农药残留 [J]. 食品安全导刊, 2022, (26): 50–54.
- LI YY. Detection of 20 pesticide residues in rice by QuEChERS method [J]. Chin Food Saf Magaz, 2022, (26): 50–54.
- [52] 魏进, 张盈, 王洪瑶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大米中 5 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1783–1788.
- WEI J, ZHANG Y, WANG HY, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in rice by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(5): 1783–1788.
- [53] 蒋康丽, 扈斌, 吴兴强, 等. 自动 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定花生油中 172 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6857–6864.
- JIANG KL, HU B, WU XQ, *et al.* Determination of 172 kinds of pesticide residues in peanut oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with automatic QuEChERS [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(17): 6857–6864.
- [54] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留 [J]. 分析化学, 2020, 48(7): 928–936.
- XU ZY, CHEN MT, HOU XAI, *et al.* Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2020, 48(7): 928–936.
- [55] 王坦, 董茂锋, 宋卫国, 等. QuEChERS-高效液相色谱串联质谱法测定油料作物中苯磺隆残留量 [J]. 农药, 2017, 56(4): 269–272.
- WANG T, DONG MF, SONG WG, *et al.* Determination of tribenuron-methyl residues in oil crops by QuEChERS-HPLC/MS/MS [J]. Agrochemicals, 2017, 56(4): 269–272.
- [56] 雷艳怡, 韩文节, 欧志鹏, 等. QuEChERS 结合质谱法测定食用菌中 13 种农药残留 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6544–6551.
- LEI YY, HAN WJ, OU ZP, *et al.* Determination of 13 kinds of pesticide residues in edible fungi by QuEChERS combined with mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(16): 6544–6551.
- [57] 杨路平, 邵立君, 王国玲, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法测定食用菌中 13 种农药残留 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 247–253.
- YANG LP, SHAO LJ, WANG GL, *et al.* Determination of thirteen pesticides in edible mushrooms by QuEChERS with UPLC MS/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(14): 247–253.
- [58] 钟志铭, 黄子敬, 符靖雯. QuEChERS 结合 PTV-GC-MS/MS 测定食用菌中多种农药残留 [J]. 分析试验室, 2016, 35(6): 648–653.
- ZHONG ZM, HUANG ZJ, FU JW. Determination of pesticide residues in edible mushrooms by QuEChERS-PTV-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2016, 35(6): 648–653.
- [59] 余苹中, 贾春虹, 赵尔成, 等. GC-NCI-MS 快速检测食用菌中菊酯类农药 [J]. 农药科学与管理, 2012, 33(5): 33–37.
- YU PZ, JIA CH, ZHAO EC, *et al.* Determination of pyrethroid pesticides residue in edible fungus by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Pes Sci Administra, 2012, 33(5): 33–37.
- [60] 王慧彬, 李琳, 封利会, 等. 凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱法测定鲜食用菌中 25 种农药残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(13): 2090–2093.
- WANG HB, LI L, FENG LH, *et al.* Determination of 25 pesticide residues in edible fresh mushroom by GPC-GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(13): 2090–2093.
- [61] 杨志敏, 朱仁愿, 薛华丽, 等. 改良 QuEChERS-气相色谱质谱联用法测定金银花中农药残留 [J]. 分析试验室, 2023, 42(1): 49–56.
- YANG ZM, ZHU RY, XUE HL, *et al.* A modified QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of pesticide residues in *Lonicera Japonicaeflos* [J]. Chin J Anal Lab, 2023, 42(1): 49–56.
- [62] 武晓丽, 丁自勉, 柯润辉. 基于改进 QuEChERS 法联合超高效液相色谱-质谱法的人参中禁用农药残留分析 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(12): 2376–2382.
- WU XL, DING ZM, KE RH. Modified QuEChERS combined with UPLC-MS/MS for analysis of banned pesticide residues in *Ginseng Radix et rhizoma* [J]. Mod Chin Med, 2022, 24(12): 2376–2382.
- [63] 宋邦燕, 张海艳, 龙育盛, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法同时检测中药材半夏中 31 种农药残留 [J]. 农药, 2023, 62(10): 735–740.
- SONG BY, ZHANG HY, LONG YJ, *et al.* Simultaneous determination of 31 pesticide residues in *Pinelliaternata* by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2023, 62(10): 735–740.
- [64] 黄小兰, 周祥德, 何旭峰, 等. QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定地参中 63 种农药残留 [J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 170–176.
- HUANG XL, ZHOU XD, HE XF, *et al.* Determination of 63 kinds of pesticide residues in *Lycopus lucidus* by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Chin Brew, 2021, 40(3): 170–176.
- [65] 张志勇, 龚勇, 单炜力, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和土壤中甲基硫菌灵和多菌灵 [J]. 色谱, 2012, 30(1): 91–94.
- ZHANG ZY, GONG Y, SHAN WL, *et al.* Determination of thiophanate-methyl and carbendazim in cucumber and soil by QuEChERS-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogra, 2012, 30(1): 91–94.
- [66] 薛晓航, 戴守辉, 张璐珊, 等. QuEChERS/GC-MS 快速分析土壤中的苯醚甲环唑残留 [J]. 农药学报, 2010, 12(3): 309–312.
- YUE XH, DAI SH, ZHANG LS, *et al.* Rapid determination of difenoconazole residue in soil using QuEChERS/GC-MS [J]. Chin J Pes Sci, 2010, 12(3): 309–312.
- [67] 周勇, 王彦辉, 周小毛, 等. QuEChERS-气相色谱法检测苎麻及其土壤中 8 种有机磷农药残留 [J]. 农药学报, 2013, 15(2): 217–222.
- ZHOU Y, WANG YH, ZHOU XM, *et al.* Determination of 8 organophosphorus pesticide residues in ramie and soil by QuEChERS-gas chromatography [J]. Chin J Pes Sci, 2013, 15(2): 217–222.
- [68] 张放, 雷霁卿, 杨霁. QuEChERS 提取与气相色谱-电子捕获检测器串联测定茶叶中 12 种农药残留 [J]. 化学试剂, 2016, 38(1): 47–51.
- ZHANG F, LEI JQ, YANG F. Residue analysis of 12 pesticides in *Tea* by GC-ETD after QuEChERS clean-up [J]. Chem Rea, 2016, 38(1): 47–51.
- [69] 叶江雷, 金贵娥, 吴云辉, 等. QuEChERS 法提取净化结合气-质联法快速检测茶叶中农药残留 [J]. 食品科学, 2013, 34(12): 265–271.
- YE JL, JIN GE, WU YH, *et al.* Rapid determination of pesticide residues in tea by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Food Sci, 2013, 34(12): 265–271.
- [70] 张秀丰, 翟硕莉, 杨亚君, 等. 改良的 QuEChERS-气相色谱-质谱联用法测定茶叶中多种农药残留 [J]. 分析试验室, 2018, 37(5): 524–528.
- ZHNG XF, ZHAI SL, YANG YJ, *et al.* Dermination of multi-pesticides in tea by improved QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2018, 37(5): 524–528.
- [71] 黄田田, 汤彬, 董晓倩, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-气相色谱法测定茶叶中 23 种有机磷农药残留量 [J]. 食品科学, 2018, 39(6): 315–321.

- HUANG TT, TANG H, DONG XQ, *et al.* Determination of 23 organophosphorus pesticide residues in tea by QuEChERS extraction with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) coupled to gas chromatography [J]. Food Sci, 2018, 39(6): 315–321
- [72] 杨松, 刘尚可, 张俊杰, 等. 新型介孔材料-QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测茶叶中 10 种农药残留[J]. 分析化学, 2021, 49(5): 830–838, 207–208.
- YANG S, LIU SK, ZHANG JJ, *et al.* Detection of 10 kinds of pesticide residues in tea based on novel mesoporous materials-QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2021, 49(5): 830–838, 207–208.
- [73] 王军. 新型 QuEChERS 净化材料和食品中农药残留检测方法研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020.
- WANG J. Study on a new QuEChERS method for detecting pesticide residues in purified materials and food [D]. Xi'an: Shanxi Normal University, 2020.
- [74] REJCZAK T, TUZIMSKI T. QuEChERS-based extraction with dispersive solid phase extraction clean-up using PSA and ZrO₂-based sorbents for determination of pesticides in bovine milk samples by HPLC-DAD [J]. Food Chem, 2017, 217: 225–233.
- [75] MORRIS BD, SCHRINER B. Development of an automated column solid-phase extraction clean-up of QuEChERS extracts, using a Zirconia-Based Sorbent, for pesticide residue analyses by LC-MS/MS [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63: 5107–5119.
- [76] HUEBLER AW, OSUAGWU O. Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays [J]. Complexity, 2010, 15: 48–55.
- [77] SUDHIR PR, WU HF, ZHOU ZC. Identification of peptides using gold nanoparticle-assisted single-drop microextraction coupled with AP-MALDI mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2005, 77: 7380–7385.
- [78] LI YH, DU QJ, LIU TH, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of pheno onto graphene [J]. Mater Res Bulletin, 2012, 47: 1898–1904.
- [79] APUL OG, WANG QL, ZHOU Y, *et al.* Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon [J]. Water Res, 2013, 47: 1648–1654.
- [80] LIU JW. Adsorption of DNA onto gold nanoparticles and graphene oxide: Surface science and applications [J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14: 10485–10496.
- [81] WEI H, YANG WS, XI Q, *et al.* Preparation of Fe₃O₄@graphene oxide core-shell magnetic particles for use in protein adsorption [J]. Materials Letters, 2012, 82: 224–226.
- [82] ZHAO Q, LU Q, YU QW, *et al.* Dispersive microextraction based on “magnetic water” coupled to gas chromatography/mass spectrometry for the fast determination of organophosphorus pesticides in cold-pressed vegetable oils [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61: 5397–5403.
- [83] YU X, ANG HC, YANG HS, *et al.* Low temperature clean-up combined with magnetic nano particle extraction to determine pyrethroids residue in vegetables oils [J]. Food Cont, 2017, 74: 112–120.
- [84] YU X, YANG H. Pyrethroid residue determination in organic and conventional vegetables using liquid-solid extraction coupled with magnetic solid phase extraction based on polystyrene-coated magnetic nanoparticles [J]. Food Chem, 2017, 217: 303–310.
- [85] YE XM, SHAO H, ZHOU T, *et al.* Analysis of organochlorine pesticides in tomatoes using a modified QuEChERS method based on N-doped graphitized carbon coupled with GC-MS/MS [J]. Food Anal Meth, 2020, 13: 823–832.
- [86] 武晓丽. 几种纳米材料在农药残留和有机污染物分析方面的应用[D]. 北京: 中国农业大学, 2017.
- WU XL. Applications of several nanomaterials in pesticide residue and organic contaminant analysis [D]. China Agricultural University, 2017.
- [87] DENG JJ, LU DK, ZHANG XL, *et al.* Highly sensitive GQD-MnO₂ based assay with turn-on fluorescence for monitoring cerebrospinal acetylcholinesterase fluctuation: A biomarker for organophosphorus pesticides poisoning and management [J]. Envir Pollution, 2017, 224: 436–444.
- [88] AHMED I, JHUNG SH. Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: Contribution of π -complexation [J]. J Hazardous Materials, 2017, 325: 198–213.
- [89] KHAN NA, JHUNG SH. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions [J]. Chem Eng J, 2017, 310: 197–215.

(责任编辑: 蔡世佳 张晓寒)

作者简介



陈 勇, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品分析检测。

E-mail: 18696544245@163.com



毛永琼, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品分析检测。

E-mail: 1142174916@qq.com



陈 伟, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料开发与应用。

E-mail: envwchen@163.com