DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260128006
引用格式: 朱大伟, 崔岩, 乔乐凤, 等. 磁固相萃取技术在多类型农药残留检测前处理中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(13): 227–237.
Zhu Dawei, Cui Yan, Qiao Lefeng, et al. Research progress on application of magnetic solid-phase extraction in the pretreatment of detection for various types of pesticide residues [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(13): 227–237. (in Chinese with English abstract).

磁固相萃取技术在多类型农药残留检测前处理中的应用研究进展

朱大伟, 崔　岩, 乔乐凤, 刘　敏, 朱梅洁, 王晓伟*
(淄博市粮食和物资储备保障中心, 淄博　255039)

摘　要: 磁固相萃取技术(magnetic solid-phase extraction, MSPE)凭借高灵敏度、高选择性、高准确性及可重复利用等优势, 在农药残留前处理领域应用广泛。其核心组件磁性纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNPs)具备高比表面积、优良生物相容性、可修饰性、稳定化学性能及理想分散性等特质, 可高效萃取多种类型农药。本文聚焦 MSPE 技术在不同类型农药残留检测中的应用实践, 系统梳理近年来该技术在食品与环境领域的研究进展。结合不同材料构成、理化性质及修饰策略下, 磁性纳米吸附剂的结构特征与相互作用机制, 进一步阐明 MSPE 技术与各类目标农药的作用机制, 为技术优化及场景适配提供理论支撑。同时, 深入探讨磁固相萃取技术在农药残留检测中的现存问题, 并对其发展前景进行展望, 为后续相关研究与实践提供参考。

关键词: 磁固相萃取技术; 农药残留; 前处理; 磁性纳米粒子; 修饰策略
中图分类号: TS207.5　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)13–0227–11

Research progress on application of magnetic solid-phase extraction in the pretreatment of detection for various types of pesticide residues

ZHU Da-Wei, CUI Yan, QIAO Le-Feng, LIU Min, ZHU Mei-Jie, WANG Xiao-Wei*
(*Food and Strategic Reserves Guarantee center of Zibo*, *Zibo* 255039, *China*)

ABSTRACT: Magnetic solid-phase extraction (MSPE) has been widely applied in the field of pesticide residue pretreatment due to its advantages of high sensitivity, high selectivity, high accuracy and reusability. Its core component, magnetic nanoparticles (MNPs), possess high specific surface area, excellent biocompatibility, modifiable properties, stable chemical performance and ideal dispersibility, and can efficiently extract various types of pesticides. This paper focused on the application practices of MSPE technology in the detection of different categories of pesticide residues and systematically summarized the research progress of this technology in food and environmental fields in recent years. By considering the structural characteristics and interaction mechanisms of magnetic nano-adsorbents in terms of

收稿日期: 2026-01-28
基金项目: 国家粮食和物资储备局粮食质量安全监测项目专项(SD2024)
第一作者: 朱大伟(1992—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为粮油检验与食品安全。E-mail: zhudawei007@foxmail.com
***通信作者:** 王晓伟(1982—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为粮油检验与食品安全。E-mail: wangxiaowei_mv@163.com

material composition, physicochemical properties and modification strategies, the interaction mechanisms between MSPE and various target pesticides were further elucidated, so as to provide theoretical support for the technical optimization and scenario adaptation. Meanwhile, it thoroughly discussed the existing problems of MSPE technology in pesticide residue detection and prospects its development, offering a reference for subsequent related research and practice.

KEY WORDS: magnetic solid-phase extraction; pesticide residue; pretreatment; magnetic nanoparticles; modification strategies

0 引 言

农药是现代农业防控有害生物、保障粮食产量的重要手段，但不科学的使用农药会造成严重的食品安全和环境污染风险。农药残留可通过富集与生物累积作用在食物链中迁移传递，既影响农产品质量安全，又破坏环境、危害人类健康[1]。近年来低毒、高效、环境友好型农药虽得到了的应用推广，如甲氧基丙烯酸酯类(strobilurin fungicides, SFs)、三唑类(triazole fungicides, TFs)除菌剂，磺酰脲类(sulfonylurea herbicides, SUHs)、苯氧羧酸类(phenoxycarboxylic acid herbicides, PCAs)除草剂及改良型三嗪类(triazine herbicides, THs)、苯基脲类(phenylurea herbicides, PUHs)农药等，有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)等高残留、高生物累积性的农药正在被逐步被禁用。但这也导致多类型农药的混用，使得新型与传统农药残留共存叠加，造成环境中农药残留问题日趋复杂化[2−4]。此外，复杂基质中农药残留检测的准确性高度依赖样品前处理效果，基质中的糖类、色素、脂类、有机酸等杂质易导致净化不彻底，干扰痕量检测结果，污染检测设备。因此，开发能够高效净化、快速富集的前处理方法，是实现复杂基质中痕量农药残留快速、可靠检测的关键。

近年来随着“绿色分析化学(green analytical chemistry, GAC)”理念[5]不断深入，以 QuEChERS 法、加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)[6]、固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)[7]、超临界流体萃取法(supercritical fluid extraction, SFE)[8]、基质分散固相萃取法(matrix solid-phase dispersion, MSPD)[9]、磁性固相萃取法(magnetic solid-phase extraction, MSPE)等为代表新型前处理技术已逐渐成为农药残留分析领域的主流研究趋势。其中灵敏度高、选择性强、可重复利用 MSPE 备受研究者关注，MSPE 技术通过将磁性吸附剂分散于含目标物的溶液中，经涡旋、振荡实现快速吸附，借助外部磁场快速分离收集吸附材料，经洗脱后，完成分析物的净化与富集，无需柱填充操作，极大地缩短了分析时长(图 1)[10−12]。其核心的磁性纳米吸附剂可通过多元化的修饰实现对多种样品基质中不同类型农药的富集回收。

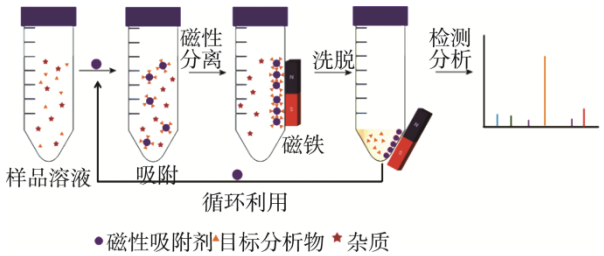


图 1 MSPE 操作示意图[12]

Fig.1 Schematic illustration of MSPE process[12]

本文结合 MSPE 技术的最新研究进展，总结了不同类型磁性纳米粒子对多种类农药的吸附应用潜力，同时对 MSPE 技术在农药残留检测领域未来的发展方向进行了讨论，以期为多类型农药残留前处理体系构建和 MPSE 技术在农药残留检测领域的拓展应用提供一定的参考。

1 磁性纳米颗粒的常用类型及吸附策略

农药种类繁多，化学结构各异，针对防治对象具有一定选择性，且作用机制存在差异[13]。同一类农药往往具有相似结构、尺寸、极性和官能团[14]。C_{18}、聚合树脂等商业化吸附剂，存在比表面积较小、吸附容量有限、缺乏有序孔道结构、萃取机制单一以及化学稳定性较差等问题，难以实现对复杂样品中多种痕量污染物的检测[15]。如何根据目标农药结构特性设计特异性强、分离效率高、吸附范围广的磁性纳米粒子是当前研究的热点。

目前应用最广泛的磁性纳米核心是铁氧化物，包括磁铁矿(Fe_3O_4)、赤铁矿(α-Fe_2O_3)和磁赤铁矿(γ-Fe_2O_3)等磁性纳米微粒，以及其他一些磁性响应材料，如镍、钴、锰、铜和铁的混合氧化物。为提升磁性纳米材料的选择性和富集能力，通常对其进行功能化修饰，以满足对不同类型农药残留的富集吸附。

常见修饰材料如：石墨烯[16−17]、氧化石墨烯[18]、碳纳米管[19]等为代表的纳米碳材料；二氧化硅(SiO_2)、环糊精等为代表的无机及有机功能材料；以沸石咪唑酯骨架(zeolite imidazolate frameworks, ZIFs)[20]、铬金属有机框架[MIL-101(Cr)][11]等为代表的金属有机框架材料(metal

organic frameworks, MOFs); 以共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)[21]、共价三嗪框架材料(covalent triazine frameworks, CTFs)、超交联聚合物(hypercrosslinked polymers, HCPs)[22]等为代表的有机多孔材料(porous organic polymers, POPs); 以及分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)[23]、离子液体(ionic liquids, ILs)[24]、低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)[25]等。

磁性纳米材料可通过介孔/微孔吸附、分子印迹识别、疏水相互作用、共轭相互作用、离子相互作用、抗体-抗原特异性识别等相互作用实现与农药分子的结合[26]。不同多孔材料的理化性质差异显著, MOFs 在水相体系中稳定性与分散性较差, 而由轻质元素有机小分子构筑的 COF 材料具有更好的稳定性[27]。单一吸附材料通常难以满足多种农药残留的高效吸附需求。农药分子的功能团组成、极性特征以及环境体系的 pH、温度等因素, 都会影响磁性吸附材料对农药的富集效率与选择性。研究者往往需根据分析物特性对磁性纳米离子进行改性或复合使用。

磁性纳米吸附剂普遍具有多孔结构, 孔隙填充效率是评价其吸附性能的关键指标。理想孔道不仅需与目标分析物尺寸匹配, 还应具备高效传质能力。目前, 构筑兼具微孔、介孔或大孔的多级孔材料是研究热点之一。Chen 等[28]以氢键有机框架与沸石咪唑框架(ZIF-67@MCA)的复合材料为自模板, 经高温碳化得到具备大孔-介孔共存的三维结构磁性氮掺杂碳材料, 多级孔隙结构带来的大比表面积, 使吸附剂具备稳定的吸附效率。在磁性纳米粒子孔隙中引入特定官能团是常用的吸附剂改性手段。通过增加吸附结合位点, 提升对目标农药的吸附选择性, 例如, 芳香基团修饰的可通过 π-π 相互作用结合含芳香环农药, 增加卤代芳香基团的可借助卤键实现精准结合。Yu 等[29]采用原位生长法在 Fe_3O_4 表面均匀包覆一层厚度约 25 nm 的含氟微孔有机网络(containing microporous organic network, MONs), 氟原子引入使 Fe_3O_4@MON 与含氟苯甲酰脲类杀虫剂(benzoylurea Insecticides, BUs)间形成 F-F 相互作用, 显著提升其对 BUs 的吸附效率。

2　磁性纳米粒子在多类型农药残留检测前处理中的应用

MSPE 在多类型农药残留检测中的应用效果, 核心取决于吸附剂与目标农药的适配性, 由于不同种类农药在极性、官能团结构等方面的显著差异, 选择针对性的磁性纳米粒子吸附剂是优化检测效能的关键。

2.1　有机磷农药

有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPPs)是目前使用最广泛的强毒性农药, 以磷酸酯键为核心结构, 分子结构中通常含有磷酸或含膦酸的酰胺类、酯类或硫醇衍生物, 由于其取代基团多样, 结构类型极其丰富, 往往会根据农药具体结构选择不同的吸附材料和修饰方式。对于含有磷酰基(P=O、P-O、P=S)的极性有机磷分子, 锆基金属有机框架材料(Zr-MOFs)表面丰富的 Zr-O 键及不饱和 Zr 位点, 对其具有显著亲和作用[30]。Yang 等[31]制备的 Fe_3O4/ZrO_2 磁性材料表面富含 Zr-O 位点与羟基, 可通过离子交换作用实现 OPPs 的吸附, 红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)显示吸附后 O-H 及 Zr-O 特征峰显著变化, 证实吸附剂表面羟基被磷酸基团取代; 其结构赋予的稳定性使材料可重复使用至少 10 次。对于含芳香或杂环结构、极性较弱的 OPPs, 疏水相互作用在其吸附富集过程中发挥重要作用, Elencovan 等[32]合成 SS: DoAc@Fe_3O_4, 该材料的 DESs 部分具有亲油性, 使非极性 OPPs 与吸附剂之间形成强疏水相互作用, 从而实现高效富集。

MIPs 通过空间构型与官能团协同识别, 常被用于 OPPs 的选择性吸附。Liu 等[33]以甲基对硫磷与喹硫磷为双模板, 制备了磁性分子印迹材料, 其硝基及含氮官能团可与功能单体形成稳定的预组装复合物, 进而构筑出特异性识别空腔。该材料具备快速吸附与优异的选择性, 对 12 种 OPPs 的吸附平衡时间仅 10 min, 加标回收率为 81.5%~113.4%, 与传统单模板印迹材料相比, 双模板策略可通过引入多样化结构特征, 对苯环或杂环取代型 OPPs 具有更显著的识别效果。

2.2　有机氯农药

OCPs 以氯代苯类和环戊二烯类衍生物为主[34], 整体呈中性、弱极性和高脂溶性, 4,4'-二氯二苯三氯乙烷(4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane, 4,4'-DDT)、4,4'-二氯二苯二氯乙烯(4,4'-dichlorodiphenyldichloroethene, 4,4'-DDE)和 4,4'-二氯二苯二氯乙烷(4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane, 4,4'-DDD)等含芳环 OCPs 具有较强疏水性, 其吸附通常由疏水作用与 π-π 作用协同驱动。石墨烯材料具有丰富的 π 电子结构和较大比表面积可作为芳香型 OCPs 的吸附载体, Sun 等[35]以共价键连接的方式构建了石墨烯磁性材料 Fe_3O_4@G, 对,对'-二氯二苯三氯乙烷、邻,对'-二氯二苯三氯乙烷、对,对'-二氯二苯二氯乙烯和对,对'-二氯二苯二氯乙烷等多种芳香型 OCPs 实现吸附, 样品回收率为 73.8%~105.4%。而狄氏剂、艾氏剂等环戊二烯类 OCPs 的吸附主要取决于疏水作用, Phosiri 等[36]制备了氯化胆碱(choline chloride, ChCl): 苯酚(phenol)型 DESs 改性的吸附剂 MIH@SiO_2@DES, ChCl: phenol 型 DESs 功能层提供的低极性疏水层, 使七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等环戊二烯类 OCPs 得到高效吸附, 同时, SiO_2 的包覆提高了磁性粒子的稳定性和分散性, 使各作用位点能够在水相中充分暴露, 提高吸附效率。Phosiri 等[37]

为进一步增强吸附剂的选择性，基于低共熔溶剂构建了磁性分子印迹聚合物 TDES-MMIP，利用分子印迹过程中形成的识别空腔与目标分子在尺寸、空间构型上进行匹配，而低共熔溶剂单元提供的氢键和 π-π 相互作用进一步稳定了吸附过程，从而实现对 DDT、DDD 和 DDE 等结构高度相似的 OCPs 的特异性识别。

2.3 氨基甲酸酯类农药

氨基甲酸酯类农药(carbamate pesticides, CMs)的结构形式和作用机理与 OPPs 类似[38]。但取代基差异使其极性、疏水性和吸附作用位点明显不同。Gamonchuang 等[39]使用不同苯甲酸配体设计了 6 种磁性 MOF，并经溶剂热反应与铁铝混合金属氢氧化物(Fe-Al MMHs)复合，经验证发现以对苯二甲酸(terephthalic acid, H_2BDC)为配体的 Fe-Al MMH@MOF (Fe-H_2BDC)表现出较高的吸附效率，H_2BDC 芳环经羧基吸电子后的电子缺陷状态，能与电子丰富的芳香型 CMs 间形成 π-π 作用；同时，MOF 上的含氧位点还可作为氢键受体，与氨基甲酸酯基团中的-NHCOO-形成氢键，如图 2 所示。该吸附剂对甲萘威、异丙威等芳香型 CMs 有较强的吸附能力，最大吸附量范围达到 2193~4196 mg/kg。

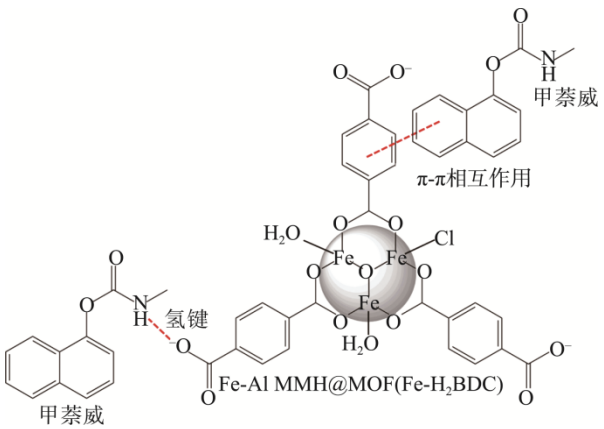


图 2 Fe-Al MMH@MOF(Fe-H_2BDC)与 CMs 间的相互作用[39]

Fig.2 Interactions between Fe-Al MMH @MOF(Fe-H2BDC) and CMs[39]

对结构更复杂、极性跨度更大的 CMs，碳材料更适合作为广谱型吸附材料。Homchun 等[40]通过简单方法合成的磁性碳材料 Fe@C，对 6 种不同类型的 CMs 实现了良好的吸附效果。Shi 等[41]将磁性埃洛石纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)与 MOFs 结合，得到 MHNTs@ZIF-8 复合材料，ZIF-8 提供的咪唑骨架与 CMs 中的芳香环之间存在 π-π 堆积和疏水作用，同时 CMs 中的 O 原子还能与 ZIF-8 中的 H 形成氢键，而 HNTs 提供的良好分散性和高比表面积使 ZIF-8 能够充分与 CMs 结合，使吸附时间缩短至 5 min，对 5 种 CMs 的回收率达到 81%~104%，说明对于抗蚜威、残杀威等含芳香骨架、分子尺寸较小的 CMs，选择高比表面积微孔骨架和良好分散载体，比单纯增加官能团数量更具性价比。对同系物或异构体较多的 CMs，仅靠疏水和 π-π 作用难以分离时，可以选择分子印迹策略，利用结构差异高效分离目标 CMs[42–43]。

2.4 苯基脲类除草剂

PUH 是一类以苯基脲为基本结构的除草剂[44]，同时具有共轭环状结构、脲桥中的 N-H 和羰基氧等活性位点，由氢键、π-π 作用和疏水作用共同参与吸附过程；含氯 PUHs 还可与吸附剂形成卤键作用。Zhang 等[45]基于聚酰亚胺 COF 磁性材料构建了 Fe_3O_4@TAPA-BPDA 吸附剂，三(4-氨基苯基)胺 [tris(4-aminophenyl)amine, TAPA] 和 3,3’4,4’-联苯四甲酸二酐(3,3’,4,4’-biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)骨架单元为吸附剂提供了丰富的芳香基团、羰基和较强结构稳定性，研究发现该吸附剂对 5 种 PUHs 的富集倍数总体随 log*P* 增大而升高，但不含 Cl 的异丙隆例外：其 log*P* 并不最低，富集却偏弱；进一步比较后发现，在 log*P* 相近条件下，含氯 PUHs 的吸附始终更强，这证明，含氯 PUHs 可通过卤键增强与吸附剂的结合。

对于不以卤键结合为主的 PUHs 来说，吸附剂的效率更多取决于芳香基团、氢键和分子间相互作用的协同配合。Xu 等[46]构建了高比表面积、两亲性的羟基功能化多孔有机框架 M-Qu-POF，密度泛函理论计算表明，M-Qu-POF 与 6 种 PUHs 之间 O-H···H 氢键的结合能为–14 kcal/mol 至–32 kcal/mol，而 π-π 相互作用的结合能为–6 kcal/mol 至–25 kcal/mol，说明该体系中氢键和 π-π 作用均参与吸附，其中氢键贡献更强。Tong 等[47]构建的 Fe_3C/MnO/GC 石墨化磁性介孔碳材料，具备丰富的介孔结构、大比表面积，能有效增加灭草隆、绿麦隆等小分子 PUHs 与吸附剂间的 π-π 堆积、氢键、疏水等作用效率。这也说明，对非氯代或弱氯代 PUHs 来说，采用孔隙结构丰富、高比表面积和富含芳香基团的材料有更好的吸附效果。

2.5 磺酰脲类除草剂

SUH 为磺酰脲桥-芳环-杂环三元结构，属于杂环类除草剂[48–49]。除通过芳香基团提供的 π-π 堆积作用外，在其核心磺酰脲桥(-SO_2-NH-CO-)结构中磺酰基(-SO_2-)与羰基(-CO-)的氧原子为强氢键受体，N-H 质子为氢键供体，这一特性使其可通过氢键与功能化吸附材料表面的活性位点稳定结合。此外 SUHs 属于弱酸性化合物，pKa 一般为 3~5，其水溶性和 Kow 均随 pH 变化，所以吸附剂的选择需要考虑两方面因素：一是有能形成氢键和 π-π 作用的官能团；二是萃取体系宜控制在弱酸性，保持 SUHs 的分子态并增强 π-π 堆积等分子间作用力。Qi 等[50]构建的 g-C_3N_4/Fe_3O_4@ZIF-8 吸附剂处理 SUHs 时发现，在 pH=3 时 SUHs 主要以分子态存在，π-π 堆积和疏水作用起主要作用，在 pKa<pH<8 范围内回收率仍可接受，但当 pH=8 时提

取效率出现明显下降。Wang 等[51]在构建负载 DES 的聚多巴胺磁性材料(Fe_3O_4@PDA-DES)与 SUHs 的吸附体系时也发现, 当 pH=3.0 时吸附效果最佳, 实际样品回收率为达到 70.6%~109.4%, 而当 pH > 3.0 时, 萃取效率显著降低。因此对于磺酰脲桥极性强, 氢键位点更突出的磺酰脲类除草剂, 控制 pH, 增加表面活性位点密度是提升吸附效果的有效选择。

2.6　苯基吡唑类杀虫剂

以氟虫腈为代表的苯基吡唑类杀虫剂(phenylpyrazole insecticides, PPZs)是一种含苯基-吡唑环核心骨架的广谱杀虫剂[52], 易溶于有机溶剂且具有强疏水性, 常含有-CF_3、-Cl、-CN 等基团。除疏水作用外, π-π 作用、氢键及氟亲和作用等选择性相互作用也参与吸附过程。基于上述特征, Zhang 等[53]开发了具有大量氟化物亲和位点的磁性共价有机框架 Fe_3O_4@COF-F, 通过增强氟亲和作用提高氟虫腈及其代谢物(fipronils, FPNs)选择性富集, 吸附剂和 FPNs 均具有芳香共轭骨架, 二者之间可形成 π-π 堆积作用, 此外, FPNs 的氢键供体可与 Fe_3O_4@COF-F 中的 C-N 和 C-F 键形成氢键相互作用, -Cl 与-CF_3 基团使 FPNs 苯环呈一定正电性, 与材料上电负性 F 原子产生辅助静电吸引, 如图 3 所示。

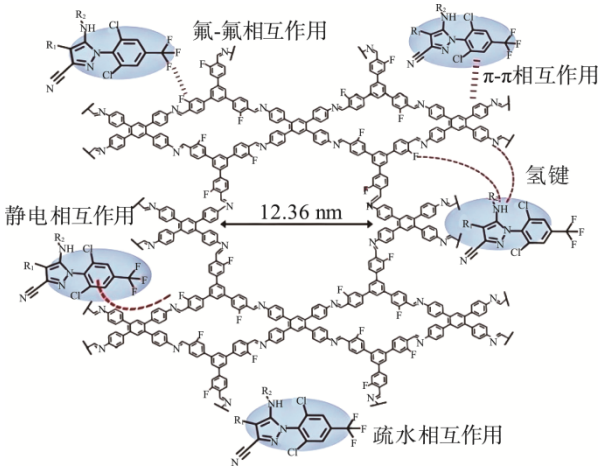


图 3　Fe_3O_4@COF-F 与 FPNs 可能的相互作用示意图[53]

Fig.3　Schematic illustration of the possible interactions between Fe_3O_4@COF-F and FPNs[53]

Chen 等[54]构建以方酸连接的磁性共价有机框架 Fe_3O_4-SA@MCOFs, 实现对氟虫腈、氟虫腈砜、氟虫腈硫化物等 7 种 PPZs 的富集, 作者比较不同骨架后发现, 苯环型磁性共价有机框架比含吡啶、三嗪的类型更有利于形成分子间氢键和 π-π 作用, 而过大的空隙结构反而不利于吸附, 说明对于多种类 PPZs 的吸附而言, 芳香骨架间的 π–π 作用与氢键的协同作用比单纯增大孔容更关键。

2.7　苯并咪唑类除菌剂

苯并咪唑类除菌剂(benzimidazole fungicides, BZD)结构中含芳香共轭体系, 易与吸附剂形成 π-π 相互作用, 其 N 原子的孤对电子可作为氢键受体, 一些含硫取代基的种类往往具有较强的疏水性[55]。其吸附由疏水作用、π-π 作用、氢键和离子交换作用等协同控制, 通常优先选择兼具共轭体系和极性位点的多孔框架材料构建吸附剂。Guo 等[56]构建的乙烯基修饰的磁性 COF(Fe_3O_4@v-COF)对噻菌灵(thiabendazole, TBZ)的最大吸附量达 65.62 mg/g, 可在 1 min 内达到吸附平衡, 其提供的 π 共轭体系和氰基提供的多重氢键位点共同促进了 BZDs 吸附。

一些 BZDs, 如: 多菌灵(carbendazim, CBZ)和 TBZ, pKa=5~6 左右, 在酸性介质中易以质子化形式存在, 可在吸附剂上引入磺酸基等阳离子交换位点, 提高其在复杂基质中的抗干扰能力。Zhao 等[22]构建了兼具疏水-亲水平衡(hydrophilic-lipophilic-balance, HLB)和强阳离子交换双机制的磁性共价三嗪框架材料 Ni/CTF-SO_3H。由于 BZDs 分子同时含有疏水芳环和可质子化 N 原子, Ni/CTF-SO_3H 可通过反相相互作用和离子交换作用, 实现对目标物的选择性提取。

在油脂类样品中, 可以通过增加金属配位识别来增强结合能力, 减少基质干扰。Zheng 等[57]构建的花状 Ni-NiO 复合物利用 Ni^{2+}与咪唑基团(电子供体)的可逆配位作用, 成功吸附了食用植物油中的 CBZ 和 TBZ, 吸附容量分别达 226.2 mg/g 和 196.1 mg/g, 回收率 89.3%~110.7%。

2.8　苯氧羧酸类除草剂

PCAs 是一类由极性羧基基团、亲脂性苯氧基团通过烷基链桥链接而成的芳氧基烷酸类化合物, 属于典型两亲性弱酸分子, 苯环上的卤素或烷基取代基的种类和位置直接决定其除草活性与理化性质[58–59]。PCAs 在酸性条件下, 分子态比例升高, 更有利于 π-π 作用和氢键形成; 随 pH 升高, 羧基离解增强, 离子交换和静电作用的重要性上升。基于这一特性, Zhang 等[60]构建了一种混合模式 RP/弱阴离子交换介孔二氧化硅吸附剂(mOAS), 利用疏水作用与离子交换的协同混合作用, 对 8 种酸性 PCAs 的检测表现出良好吸附性。

对含有卤素的 PCAs 来说, 具有共轭结构和丰富 N 位点的材料更具吸附优势, Di 等[59]制备了一种基于六方氮化硼纳米片的磁性复合材料(Fe_3O_4@h-BNNSs), 其独特的类石墨结构提供 π-π 相互作用的环境, 丰富的 N 位点位又能与羧基形成 O-H···N 氢键; 对 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)等多氯取代分子, 还可以进一步形成卤键, 通过多种协同作用, 对水样中 5 种 PCAs 的检测表现出良好的线性范围(20.0~10000.0 ng/L)和

较低的检出限(5.6~10.3 ng/L)。在复杂基质中 PCAs 以阴离子形式存在的比例高, 引入更强的离子交换位点是常用的吸附剂修饰策略。Li 等[61]通过在共轭骨架结构中引入的 ILs 单元, 构建了 ILs 功能化磁性微孔有机网络 IL-MMON, 形成同时具有静电吸引力、离子交换和 π-π 相互作用协同吸附环境, 实现了复杂蔬菜样品基质中 PCAs 的高效选择性吸附。

2.9 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂

SF 源自一类具有杀菌活性的天然 *β*-甲氧基丙烯酸衍生物[62]。SFs 的分子结构较为保守, *β*-甲氧基丙烯酸酯基团(-CH=CH-COOCH$_3$)是核心功能单元[63], 侧链可灵活引入芳香环、杂环等取代基。这种结构赋予 SFs 较强的疏水性, 侧链杂环或卤素的取代也会进一步改变 SFs 的极性和相互作用能力。Li 等[64]通过原位法制备了磁性 ZIF-8 型复合材料(Fe_3O_4/ZIF-8), 得益于 ZIF-8 良好的疏水性和庞大的共轭体系, 通过吸附剂离域 π 键与分析物的苯环间的 π-π 相互作用实现对 5 种 SFs 的富集, 其回收率与相对标准偏差分别为 80.8%~109.0%和 1.2%~6.7%。

当目标物种类多、侧链取代差异大时, 仅靠疏水和相互作用难以满足吸附需求, 往往需要增加吸附剂的结合位点。Wang 等[65]以联苯-3,3’,5,5’-四甲醛(biphenyl-3,3’,5,5’-tetracarbaldehyde, BTA)与 4,4’,4’’-三氨基三苯甲烷[tris(4-aminophenyl)methane, TAPM]为单体, 合成含有 C=N、-OH、-NH_2 等多种官能团的磁性共价有机框架吸附剂 Fe_3O_4@BTA-TAPM, 在多种官能团带来的疏水作用、氢键、范德华力、卤键和 π-π 堆积协同驱动下, Fe_3O_4@BTA-TAPM 对食品中的 11 种痕量 SFs 实现有效吸附, 最大吸附量范围为 42.84 mg/g 至 54.18 mg/g。

2.10 苯甲酰脲类杀虫剂

BUs 的基本骨架为苯甲酰脲结构, 由苯甲酰基部分(A 环)、脲桥与苯基部分(B 环)构成[66], log*K*ow 范围在 3.88~5.97, 具有较强的疏水性, 这使得 BUs 可通过脲基的氢键作用、芳香环的 π-π 堆积作用以及分子间疏水作用与吸附剂高效结合。基于上述结构特征, 富含芳香骨架且具有丰富氢键作用位点的超支化聚合物(hyperbranched polymers, HBPs)材料具有天然优势[67–68]。Liu 等[69]在氨基功能化 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆超支化芳香族聚酰胺(hyperbranched aromatic polyamide, HAPAM), 得到富含芳香环、酰胺基及氨基的三维多孔磁性纳米吸附剂(Fe_3O_4-HAPAM), 该吸附剂的芳香环与 BUs 苯环形成 π-π 堆积, 酰胺基、氨基则与苯甲酰脲基团产生氢键, 协同实现高效萃取。此外, 具有芳香骨架和氢键作用位点的疏水性 POPs、MOFs 材料也是常用的 BUs 吸附材料。对于部分存在氟取代基的 BUs, 当氢键和 π-π 作用难以拉开选择性差异时, 可在骨架上引入亲氟结构增强吸附效果, COFs 中的氧原子与 BUs 中的氟原子可以形成强的卤素键。Xin 等[70]在室温条件下合成了多孔 NH_2-Fe_3O_4@COF 材料, COF 结构中电负性的 O 原子可与 BUs 中电正性的 F 原子形成卤素键, 使该吸附剂对 6 种 BUs 实现了有效吸附。

2.11 三嗪类除草剂

THs 的核心骨架为 1,3,5-三嗪六元芳香杂环。其命名规律取决于 R1 处的取代基, 含-Cl 时结尾为-azine, 含-SCH_3 时为-tryn, 含-OCH_3 时为-ton[71]。由于 THs 骨架的共轭结构和氨基可以提供 π-π 相互作用和氢键结合位点, Zhang 等[72]构建了长链羟基功能化的微孔有机网络 MMON-2OH, 长链羟基丰富的氢键位点以及 MON 的苯环结构, 使吸附剂与 THs 之间通过氢键(N-H···O、O-H···N)和 π-π 堆积的协同作用实现高富集灵敏度。含有-SCH_3 基团的硫三嗪更具极性, Guo 等[73]合成了对疏水性 THs 具有更具合亲和力的基于 *β*-环糊精的超交联聚合物 CD-gs-MHCP2, 其具备疏水空腔与网状交联结构, 能够借助氢键、疏水相互作用及 π-π 堆积作用, 实现对 THs 的高效吸附, 对比发现该吸附剂对更疏水的扑灭津(logKow=2.93)、西草净(logKow=2.80)比氯草津(logKow=2.22)、嗪草酮(logKow=1.70)有更高的吸附效率。在吸附剂上引入分子印迹聚合物可以进一步提高对 THs 的选择性[74–75]。Phirisi 等[76]通过整合氨基功能化磁铁矿纳米颗粒、氮掺杂石墨烯量子点(nitrogen-doped graphene quantum dots, N-GQDs)、介孔碳(mesoporous carbon, MPC)以及三模板 MIP, 得到兼具优良选择性和高萃取效率的 MIP@MPC@NGQDs@Fe_3O_4-NH_2 材料。

2.12 三唑类杀菌剂

TFs 属于有机含氮杂环类农药, 其核心结构含有一个 N 取代三唑母核, 母环上的 3 个 N 原子具有孤对电子, 可参与氢键形成、配位作用及 π-π 堆积[77]。Peiman 等[78]制备的 Fe_3O_4@g-C_3N_4@Thiamine 吸附剂, 其结构中 g-C_3N_4 提供了类石墨二维共轭骨架, 硫胺素在其表面引入含 N、O 等极性位点, 使得该吸附剂可以通过氢键和 π-π 堆积作用快速吸附 TFs, 如图 4 所示。此外, 具有稳定共轭结构、富含丰富氢键作用位点的 COFs、MOFs、碳材料等骨架材料以及 DESs 等功能化修饰结构, 都可用于 TFs 吸附剂的构建。除利用氢键和 π-π 作用的构建策略外, MOFs 中的金属簇可以与三唑化合物形成共价键。Lu 等[79]将木质素磺酸盐(lignosulfonate, LS)和 ZIF-8 进行结合制备 Fe_3O_4@LS@ZIF-8 用于去除水中两种唑类杀菌剂, 研究发现 ZIF-8 中的 Zn-O 活性位点与 TFs 之间形成了稳定的共价键, 组成了氢键、π-π 作用主导, 共价键参与的协同吸附体系, 对 4 种环境水样中 3 种唑类杀菌剂的回收率达到 69.6%~99.8%。

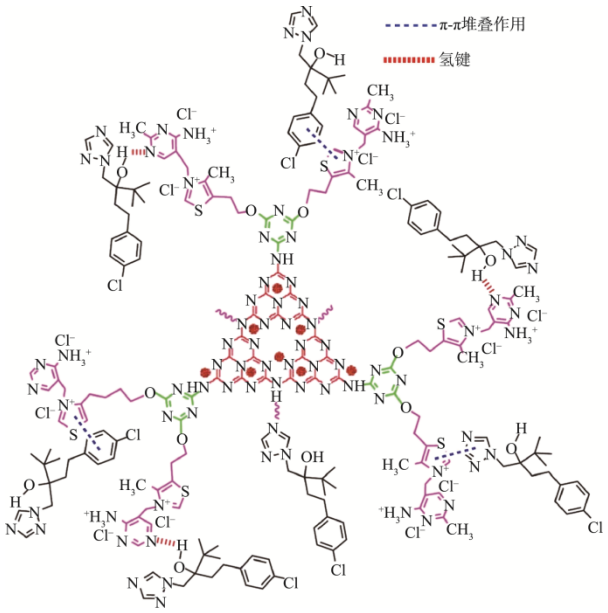


图 4.　戊唑醇在 Fe_3O_4@g-C_3N_4@Thiamine 表面的可能吸附机制[78]
Fig.4　Possible mechanism for tebuconazole adsorption onto Fe_3O_4@g-C_3N_4@Thiamine surface[78]

2.13　拟除虫菊酯类杀虫剂

拟除虫菊酯类杀虫剂(Pyrethroids)最早是从干的除虫菊中提取的多种活性成分, 其中除虫菊素I、除虫菊素II是目前应用较为广泛的类型。天然 Pyrethroids 骨架由环戊烯醇酮(除虫菊醇酮)和环丙烷羧酸(称为菊酸)构成[80]。从结构特征看, 环丙烷环上的烷基(如-CH_3、-C_2H_5)、芳香环(苯环、苯并呋喃环)等修饰基团, 赋予这类农药较强的疏水性。Li 等[81]将离子液体[BMIM]PF6 装载到高温碳化后的 MIL-100(Fe)上, 得到强疏水性的离子液体多孔碳材料 Fe_3O_4@C/[BMIM]PF6, 此外吸附剂所含苯环与咪唑环, 可与 Pyrethroids 中的苯环、C≡N、C=O 发生 π-π 相互作用, 材料表面的羧基及咪唑环氨基能与富含氢键受体的 Pyrethroids 形成氢键作用, 该材料对四种疏水性 Pyrethroids 的最大吸附量为 46.63-56.63 mg/g。

Pyrethroids 中氰基、卤素、氟等基团也为吸附剂提供了丰富的作用位点[82]。Gu 等[24]通过巯基烯烃点击反应制备 ILs 修饰共价有机框架吸附剂 IL-COF@Fe_3O_4, COF 中的氨基可与拟除虫菊酯的苯环、酯基形成 N-H···O 氢键及 C-H…π 作用, IL 中的咪唑基团使吸附剂带正电荷, 可形成咪唑···Cl 或咪唑···F 相互作用, 经 IL 修饰后的孔径结构更有利于识别分析物, 这些因素增强了吸附剂与 Pyrethroids 之间的特异性选择, 有效降低了基质效应的影响。因此, 在 Pyrethroids 吸附剂的选材设计中, 除疏水作用与 π-π 相互作用外, 还需兼顾孔隙结构、氢键位点及卤素作用位点等多重作用的协同匹配。

2.14　新烟碱类杀虫剂

新烟碱类杀虫剂(neonicotinoids, NEOs)的结构具有高度模块化特征, 核心由 3 种杂环甲基取代基与 6 种含氮环状或开环官能团通过共价键连接而成[83]。其结构中的杂环、氯取代基、含氮官能团等能提供丰富的结合位点和多种分子间相互作用, 分子间的组分差异也使不同 NEOs 的极性跨度较大, 需根据农药的具体结构和性质选择吸附策略。Zhang 等[84]设计了含有氨基和大 π 键共轭体系的亲水性 COF 材料(Fe_3O_4@TFPA-DAB-NH_2), 目标 NEOs 中丰富的氢键结合位点以及腈基、硝基等电子吸引基团能与吸附剂形成氢键、π-π 相互作用以及静电作用, 实现对蜂蜜、香蕉、自来水 3 种基质中 NEOs 的高效吸附。Li 等[85]使用 1,3,5-三苯基苯, 2,4-二氯嘧啶和苯基以共价结合的方式制备了富氮嘧啶环的磁性超交联聚合物(Fe_3O_4@Ph-HCP), 吸附剂通过极性作用、Lewis 酸碱作用以及 π-π 堆积作用实现对新烟碱类化合物的高效吸附, 吸附容量达到在 15.10~36.22 mg/g, 并在 5 min 时达到萃取平衡, 提取容量和提取速率均优于商业吸附剂, 同时以共价结合方式制备的磁性 HCPs 更具结构稳定性。一些羟基功能化的亲水性 MOFs[86]、POPs[87–88]材料也可用于 NEOs 的吸附, 羟基的修饰不仅能提升材料亲水性, 还可提供大量氢键作用位点, 增强对分析物的吸附能力。

3　结束语

在多种类型农药残留检测场景中, MSPE 技术虽凭借优异富集效率展现出较强应用潜力, 但受农药多样性、基质复杂性及技术本身特性限制, 仍面临诸多问题。从农药的适配性来看, 不同类别农药在极性、分子量、官能团结构上差异显著, 现有磁性吸附材料多针对单一或少数几类农药设计, 难以实现对多类型农药的同步高效吸附。从实际样品检测来看, 面对食品、土壤、水体等复杂基质中的多类型农药残留, 基质中的共存组分易与不同农药竞争吸附位点, 加剧了检测干扰, 导致部分低含量农药残留检出准确性下降; 同时, 现有 MSPE 方法难以兼顾多类型农药的快速筛查与高通量检测需求, 在批量样品中多组分农药同步处理能力上, 与 QuEChERS 等成熟方法存在明显差距。

针对 MSPE 在多类型农药残留检测中存在的问题, 未来磁性吸附材料的开发和研究应聚焦以下几个方面重点突破, 推动其在多组分农药检测中实现高效化、通用化与商品化: (1)在材料设计层面, 以绿色化学理念为导向, 优化功能化磁性材料合成工艺, 减少有机溶剂使用, 同时通过多元材料复合与表面修饰, 增强材料对不同极性、不同结构类型农药的吸附广度, 实现单一材料对多类别农药的同步高效富集, 提升在复杂基质中低含量混合农药残留的检出灵敏度。(2)在实验装备层面, 开发适配多类型农药检测

的自动化、智能化 MSPE 处理装置，结合多通道设计与程序控制，实现批量样品中多组分农药的高通量检测，缩小与传统方法在检测效率上的差距。(3)在商品化推广层面，需通过工艺优化降低磁性吸附材料的研发与生产成本，制定统一的操作标准与质量控制规范，提升检测方法的重现性与稳定性；同时加快成熟商业化产品的开发，推动 MSPE 技术从实验室研究性检测，向食品、环境监测等一线应用场景应用，充分发挥其在农药残留精准检测中的技术价值。

参考文献

[1] Xu Lingyuan, Abd El-Aty A M, Eun J B, et al. Recent advances in rapid detection techniques for pesticide residue: a review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(41): 13093–130117.

[2] 李娟华, 刘钧淇, 覃宁, 等. 海南与广西地区农药污染及人体暴露现状[J]. 广西医科大学学报, 2024, 41(11): 1464–1469.
Li Juanhua, Li Junqi, Tan Ning, et al. Pesticide pollution and human exposure in Hainan and Guangxi [J]. Journal of Guangxi Medical University, 2024, 41(11): 1464–1469.

[3] Osaka A, Ueyama J, Kondo T, et al. Exposure characterization of three major insecticide lines in urine of young children in Japan-neonicotinoids, organophosphates, and pyrethroids [J]. Environmental Research, 2016, 147: 89–96.

[4] Anand N, Chakraborty P, Ray S. Human exposure to organochlorine, pyrethroid and neonicotinoid pesticides: comparison between urban and semi-urban regions of India [J]. Environmental Pollution, 2021, 270: 116156.

[5] Sajid M, Płotka-Wasylka J. Green analytical chemistry metrics: a review [J]. Talanta, 2022(Pt. 2): 238.

[6] Sun Hanwen, Ge Xusheng, Lv Yunkai, et al. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1237: 1–23.

[7] Sajid M, Khaled N M, Rutkowska M, et al. Solid phase microextraction: apparatus, sorbent materials, and application [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2018, 49(3): 271–288.

[8] Yousefi M, Rahimi-Nasrabadi M, Mirsadeghi S, et al. Supercritical fluid extraction of pesticides and insecticides from food samples and plant materials [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020, 51(5): 1–20.

[9] Liang Ping, Zhao Yuxuan, Li Pei, et al. Matrix solid-phase dispersion based on cucurbit[7]uril-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of benzimidazole fungicides from vegetables [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1658: 462592.

[10] Zhou Qingxiang, Yuan Yongyong, Sun Yi, et al. Magnetic solid phase extraction of heterocyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples with multiwalled carbon nanotube modified magnetic polyamido-amine dendrimers prior to gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1639: 461921.

[11] Liang Li, Wang Xinghua, Sun Ying, et al. Magnetic solid-phase extraction of triazine herbicides from rice using metal-organic framework MIL-101(Cr) functionalized magnetic particles [J]. Talanta, 2018, 179: 512–519.

[12] 李银龙, 聂雪梅, 杨敏莉, 等. 新型磁性固相萃取材料在食品样品前处理中的应用进展[J]. 食品科学, 2022(5): 043.
Li Yinlong, Nie Xuemei, Yang Minli, et al. The overview on recent applications of novel magnetic solid-phase extraction materials for food sample pretreatment [J]. Food Science, 2022(5): 043.

[13] 范晓光, 刘盛星, 史珊珊, 等. 粮油原料中农药残留检测存在的问题与对策[J]. 食品安全导刊, 2024(28): 187–189.
Fan Xiaoguang, Liu Shengxing, Shi Shanshan, et al. Problems and countermeasures in pesticide residue detection in grain and oil raw materials [J]. Journal of Food Safety Guide, 2024(28): 187–189.

[14] Mojiri A, Zhou J L, Robinson B, et al. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods [J]. Chemosphere, 2020, 253: 126646.

[15] 张文敏, 方敏, 张兰. 多孔环糊精聚合物固相萃取柱-高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中微囊藻毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(24): 226–235.
Zhang Wenmin, Fang Min, Zhang Lan. Determination of microcystins in aquatic products by porous cyclodextrin polymer solid-phase extraction columns with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(24): 226–235.

[16] Matthew J A, Vincent C T, Richard B K. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. Chemical reviews, 2010, 110(1): 132–145.

[17] Shahsavani A, Fakhari A R. Facile extraction and determination of organophosphorus pesticides using poly (8-hydroxyquinoline) functionalized magnetic multi-walled carbon nanotubes nanocomposite in water, fruits, and vegetables samples [J]. Food Chemistry, 2024, 447: 138848.

[18] Yang Jiajie, Li Minmin, Liu Xiaowei, et al. Magnetic functionalized graphene oxide combined with ultra-high performance liquid chromatography for trace detection of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in food [J]. Journal of Separation Science, 2023, 46(19): e2300108.

[19] Zhang Wei, Zhao Xin, Meng Hengling, et al. Determination of pyrethroids in Paris polyphylla sample by high-performance liquid chromatography using ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2019, 2019: 1–7.

[20] Senosy I A, Guo Haoming, Ouyang Meina, et al. Magnetic solid-phase extraction based on nano-zeolite imidazolate framework-8-functionalized magnetic graphene oxide for the quantification of residual fungicides in water, honey and fruit juices [J]. Food Chemistry, 2020, 325: 126944.

[21] Jiang Liushan, Dong Guangyu, Song Denghao, et al. Covalent organic framework-functionalized magnetic MXene nanocomposite for efficient pre-concentration and detection of organophosphorus and organochlorine pesticides in tea samples before gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry analysis [J]. Food Chemistry, 2024, 459: 140352.

[22] Zhao Wenjie, Wang Xiaoyu, Guo Jianhua, et al. Evaluation of sulfonic acid functionalized covalent triazine framework as a hydrophilic-lipophilic balance/cation-exchange mixed-mode sorbent for extraction of benzimidazole fungicides in vegetables, fruits and juices [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1618: 460847.

[23] Wang Jialin, Zhang Chenyi, Li Xuan, et al. “UV-driven self-cleaning” magnetic molecularly imprinted absorbents coupled with LTP-MS and LC-TQ-MS for rapid high-throughput screening and quantification of organophosphorus pesticides in agro-products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023, 71(20): 7891–7903.

[24] Gu Sitan, Zhu Wenli, Liu Yufei, et al. Ionic liquid-modified magnetic covalent organic framework for the extraction of four pyrethroids in traditional Chinese herbs [J]. Journal of Chromatography A, 2025, 1743: 465719.

[25] Surapong N, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. A water-compatible magnetic dual-template molecularly imprinted polymer fabricated from a ternary biobased deep eutectic solvent for the selective enrichment of organophosphorus in fruits and vegetables [J]. Food Chemistry, 2022, 384: 132475.

[26] Yu Xi, Zhong Tian, Zhang Yujia, et al. Design, preparation, and application of magnetic nanoparticles for food safety analysis: a review of recent advances [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 70(1): 46–62.

[27] Wang Wei, Deng Shubo, Ren Lu, et al. Stable covalent organic frameworks as efficient adsorbents for high and selective removal of aryl-organophosphorus flame retardant from water [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(36): 30265–30272.

[28] Chen Yanyan, Wang Chaozhan. High speed enrichment of benzoylurea insecticides by hierarchical pore nitrogen doped carbon materials induced with hydrogen-bonded organic frameworks [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1735: 465308.

[29] Yu Huiping, Xu Qianqian, Wang Xin, et al. Fabrication of fluorinated magnetic microporous organic network for selective and efficient extraction of benzoylurea insecticides in tea beverages [J]. Food Chemistry, 2024, 460(Part1): 140529.

[30] Feng Wanfang, Hu Yuyan, Wang Maoqing, et al. Highly defective zirconium-based metal-organic frameworks for the efficient adsorption and detection of sugar phosphates in the biological sample [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(29): 37641–37655.

[31] Yang Yuhua, Li Yuting, Huang Zhijun, et al. Trace detection of organophosphorus pesticides in vegetables via enrichment by magnetic zirconia and temperature-assisted ambient micro-fabricated glow discharge plasma desorption ionization mass spectrometry [J]. The Analyst, 2021, 146(22): 6944–6954.

[32] Elencovan V, Yahaya N, Raoov M, et al. Exploring a novel silicone surfactant-based deep eutectic solvent functionalized magnetic iron particles for the extraction of organophosphorus pesticides in vegetable samples [J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133670.

[33] Liu Lixia, Yang Minli, He Muyi, et al. Magnetic solid phase extraction sorbents using methyl-parathion and quinalphos dual-template imprinted polymers coupled with GC-MS for class-selective extraction of twelve organophosphorus pesticides [J]. Microchimica Acta, 2020, 187(9): 503.

[34] Femina C C, Kamalesh T, Senthil K P, et al. An insights of organochlorine pesticides categories, properties, eco-toxicity and new developments in bioremediation process [J]. Environmental Pollution, 2023, 333: 122114.

[35] Sun Ting, Yang Jie, Li Lanjie, et al. Preparation of graphene sheets with covalently bonded Fe3O4 for magnetic solid-phase extraction applied to organochlorine pesticides in orange juice [J]. Chromatographia, 2016, 79(5-6): 345–353.

[36] Phosiri P, Burakham R. Deep eutectic solvent-modified mixed iron hydroxide-silica: application in magnetic solid-phase extraction for enrichment of organochlorine pesticides prior to GC-MS analysis [J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(19): 3636–3645.

[37] Phosiri P, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. A magnetic molecularly imprinted polymer based on an eco-friendly deep eutectic solvent for the selective recognition of dichlorodiphenyl trichloroethane and its degradation products in fruits and vegetables [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1712: 464494.

[38] Mdeni N L, Adeniji A O, Okoh A I, et al. Analytical evaluation of carbamate and organophosphate pesticides in human and environmental matrices: a review [J]. Molecules, 2022, 27(3): 618.

[39] Gamonchuang J, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. Magnetic solid-phase extraction of carbamate pesticides using magnetic metal-organic frameworks derived from benzoate ligands, followed by digital image colorimetric screening and high-performance liquid chromatography analysis [J]. ACS Omega, 2022, 7(14): 12202–12211.

[40] Homchun P, Gamonchuang J, Burakham R. Magnetic carbon as an adsorbent for the enrichment of carbamate pesticides in magnetic solid phase extraction prior to high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatographic Science, 2025, 63(5): bmaf030.

[41] Shi Zhihong, Tian Yuehong, Liu Junjie, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 modified magnetic halloysite nanotube-based solid phase extraction for the analysis of carbamate pesticides by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2022, 14(45): 4659–4668.

[42] Wang Shimiao, Zhao Qi, Li Jian. Fast determination of carbamates in environmental water based on magnetic molecularly imprinted polymers as adsorbent [J]. Journal of Chromatographic Science, 2021, 59(6): 584–595.

[43] Boontongto T, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. Biomass waste-derived magnetic material coated with dual-dummy-template molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction of organophosphorus and carbamate pesticides [J]. Food Chemistry, 2024, 441: 138325.

[44] 刘恩梅, 生威, 韩静, 等. 苯脲类除草剂残留检测方法研究进展[J]. 食品与机械, 2011, 27(3): 160–164.
Liu Enmei, Sheng Wei, Han Jing, et al. Progresson analysis of phenylurea herbicides residue [J]. Food & Machinery, 2011, 27(3): 160–164.

[45] Zhang Xiaoxia, Liu Jinchang, Zhang Han, et al. Facile construction of a stable core-shell spherically magnetic polyimide covalent organic framework for efficient extraction of phenylurea herbicides [J]. Talanta, 2024, 275: 126184.

[46] Xu Mingming, An Yangjuan, Wang Qianqian, et al. Construction of hydroxyl functionalized magnetic porous organic framework for the effective detection of organic micropollutants in water, drink and cucumber samples [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125307.

[47] Tong Yao, Liu Xueyan, Zhang Lei. One-pot fabrication of magnetic porous Fe3C/MnO/graphitic carbon microspheres for dispersive solid-phase extraction of herbicides prior to their quantification by HPLC [J]. Microchimica Acta, 2019, 186(4): 256.

[48] Hay J V. Chemistry of sulfonylurea herbicides [J]. Pesticide Science, 1990,

29(3): 247–261.

[49] 杨森, 吴勇, 刘洪明. 磺酰脲类除草剂的研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 14–21.
Yang Sen, Wu Yong, Liu Hongming. Research progress of sulfonylurea herbicides [J]. Modern Agrochemicals, 2022, 21(2): 14–21.

[50] Qi Yan, Wan Mengfei, Abd El-Aty A M, et al. A “half” core-shell magnetic nanohybrid composed of zeolitic imidazolate framework and graphitic carbon nitride for magnetic solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides from water samples followed by LC-MS/MS detection [J]. Microchimica Acta, 2020, 187(5): 1–12.

[51] Wang Dandan, Lu Zhiheng, Guan Xiaoyu, et al. Magnetic polydopamine modified with choline-based deep eutectic solvent for the magnetic solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides in water samples [J]. Journal of Chromatographic Science, 2021, 59(1): 95–102.

[52] Li Peipei, Abd El-Aty A M, Jiang Haiyang, et al. Immunoassays and emerging analytical techniques of fipronil and its metabolites for food safety: a review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(4): 2059–2076.

[53] Zhang Xinyue, Yang Minli, Wang Xiujuan, et al. Facial synthesis of fluorine-engineered magnetic covalent organic framework for selective and ultrasensitive determination of fipronil, its metabolites and analogs in food samples [J]. Food Chemistry, 2025, 462: 140666.

[54] Chen Li, Zhou Cuiyun, Jiang Feng, et al. Squaraine-linked magnetic covalent organic framework as a solid-phase extraction absorbent to determine trace phenylpyrazoles [J]. Small Methods, 2024, 8(12): e2400777.

[55] 李焱, 马会强, 王玉炉. 苯并咪唑及其衍生物合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2008(2): 210–217.
Li Yan, Ma Huiqiang, Wang Yulu. Progress in the synthesis and application of benzimidazoles and their derivatives [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2008(2): 210–217.

[56] Guo Hongying, Li Yang, Li Yijun, et al. Construction of stable magnetic vinylene-linked covalent organic frameworks for efficient extraction of benzimidazole fungicides [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023; 15(11): 14777–14787.

[57] Zheng Dan, Hu Xizhou, Fu Xiaofang, et al. Flowerlike Ni-NiO composite as magnetic solid-phase extraction sorbent for analysis of carbendazim and thiabendazole in edible vegetable oils by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131761.

[58] Blachnio M, Kusmierek K, Swiatkowski A, et al. Adsorption of phenoxyacetic herbicides from water on carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents [J]. Molecules, 2023, 28(14): 5404.

[59] Di Xiaoning, Li Na, Li Mengjun, et al. Hexagonal boron nitride nanosheets based magnetic solid phase extraction for the extraction of phenoxy carboxylic acid herbicides from water samples followed by HPLC-MS/MS determination [J]. SSRN Electronic Journal, 2022, 1682: 463519.

[60] Zhang Huixian, Zheng Dan, Zhou Youxiang, et al. Multifunctionalized magnetic mesoporous silica as an efficient mixed-mode sorbent for extraction of phenoxy carboxylic acid herbicides from water samples followed by liquid chromatography-mass spectrometry in tandem [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1634: 461645.

[61] Li Xuhui, Li Yanhong, Cui Yuanyuan, et al. Ionic liquid functionalized magnetic microporous organic network for efficient extraction of phenoxyacetic acid herbicides from vegetables [J]. Food Chemistry, 2025, 493(Pt 1): 145699.

[62] Bartlett D W, Clough J M, Godwin J R, et al. The strobilurin fungicides [J]. Pest Management Science, 2002, 58(7): 649–662.

[63] 刘阳, 刘明, 陈明桂, 等. 含噁二唑结构的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的合成及生物活性研究[J]. 有机化学, 2017, 37(2): 8.
Liu Yang, Liu Ming, Chen Minggui, et al. Design, synthesis and bioactivities of novel strobilurin derivatives containing 1,3,4-oxadiazole moity [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2017, 37(2): 403.

[64] Li Xinyi, Li Bingzhi, Chen Min, et al. Preparation of magnetic zeolitic imidazolate framework-8 for magnetic solid-phase extraction of strobilurin fungicides from environmental water samples [J]. Analytical Methods, 2021, 13(26): 2943–2950.

[65] Wang Qian, Wu Yujie, Guo Wei, et al. A magnetic covalent organic framework as selective adsorbent for preconcentration of multi strobilurin fungicides in foods [J]. Food Chemistry, 2022, 392: 133190.

[66] 王燕燕. 苯甲酰脲类杀虫剂研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(19): 102–103.
Wang Yanyan. Research progress of benzoylurea insecticides [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 102–103.

[67] Liu Chaoran, Liu Xinya, Marriott P J, et al. Magnetic solid-phase extraction of benzoylurea insecticides in tea samples with Fe3O4-hyperbranched polyester magnetic composite as sorbent [J]. Journal of Separation Science, 2019, 42(8): 1610–1619.

[68] Liu Zikai, Lin Xiwen, Liu Xinya, et al. Magnetic nanoparticles modified with hyperbranched polyamidoamine for the extraction of benzoylurea insecticides prior to their quantitation by HPLC [J]. Microchimica Acta, 2019, 186(6): 351.

[69] Liu Zikai, Xu Qinqin, Yan Chen, et al. Hyperbranched aromatic polyamide modified magnetic nanoparticles for the extraction of benzoylurea insecticides [J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(9): 1931–1938.

[70] Xin Junhong, Zhou Yiran, Wang Xia, et al. Room-temperature synthesis of magnetic covalent organic frameworks for analyzing trace benzoylurea insecticide residue in tea beverages [J]. Food Chemistry, 2021, 347: 129075.

[71] Abbas H H, Elbashir A A, Aboul-Enein H Y. Chromatographic methods for analysis of triazine herbicides [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2014, 45(3): 226–240.

[72] Zhang Min, Liu Lu, Liu Feng, et al. Hydroxylated magnetic microporous organic network for efficient magnetic solid phase extraction of trace triazine herbicides [J]. Journal of Chromatography A, 2025, 1741: 465606.

[73] Guo Linna, Wang Qianqian, Wu Qiuhua, et al. β-Cyclodextrin based magnetic hyper-crosslinked polymer: a recyclable adsorbent for effective preconcentration of triazine herbicides in complex sample matrices [J]. Food Chemistry, 2025, 463(Pt 2): 141219.

[74] Yin Ran, Gao Lei, Qin Dongli, et al. Preparation of porous carbon-based molecularly imprinted polymers for separation of triazine herbicides in corn [J]. Microchimica Acta, 2022, 10; 189(1): 23.

[75] Wang Shanshan, She Yongxin, Hong Sihui, et al. Dual-template imprinted polymers for class-selective solid-phase extraction of seventeen triazine herbicides and metabolites in agro-products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 686–693.

[76] Phirisi N, Płotka-Wasylka J, Bunkoed O. A magnetic imprinted polymer nano-adsorbent with embedded quantum dots and mesoporous carbon for the microextraction of triazine herbicides [J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1726: 464977.

[77] 曹克广, 杨夕强. 三唑类化合物杀菌剂的发展现状与展望[J]. 精细石油化工, 2007(6): 82–86.
Cao Keguang, Yang Xiqiang. Fungicides of 1,2,4-triazole compands [J]. Speciality Petrochemicals, 2007(6): 82–86.

[78] Peiman S, Maleki B, Ghani M. Fe3O4@gC3N4@Thiamine: a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of heterocyclic compounds and microextraction of tebuconazole in food samples [J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 21488.

[79] Lu Zhiheng, Lv Daizhu, Zhou Dongdong, et al. Enhanced removal efficiency towards azole fungicides from environmental water using a metal organic framework functionalized magnetic lignosulfonate [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119785.

[80] Matsuo N. Discovery and development of pyrethroid insecticides [J]. Proceedings of the Japan Academy, Series B, 2019, 95(7): 378–400.

[81] Li Xiang, Du Lili, Lu Xiaofeng, et al. Green preparation of magnetic porous carbon by high value utilization of metallurgical waste liquid for efficient extraction of pesticide residues in the environment [J]. Environmental Research, 2025, 264(Pt 1): 120319.

[82] 王莹, 石中亮. 拟除虫菊酯类杀虫剂的研究与开发进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(8): 50–58.
Wang Ying, Shi Zhongliang. Research and development progress of pyrethroid insecticides [J]. Chemical Reagents, 2024, 46(8): 50–58.

[83] Thany S H. Neonicotinoid insecticides: historical evolution and resistance mechanisms [J]. Advances in Experimental Medicine and Biology, 2010, 683: 75–83.

[84] Zhang Xinyue, Yang Minli, Zhang Feng, et al. Amino-functional magnetic covalent organic framework as an effective adsorbent for the determination of neonicotinoids in food samples [J]. Microchimica Acta, 2024, 191(4): 220.

[85] Li Shuofeng, Li Zhi, Ma Sicheng, et al. Synthesis of nitrogen-rich magnetic hypercrosslinked polymer as robust adsorbent for the detection of neonicotinoids in honey, tomatoes, lettuce and Chinese cabbage [J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1677: 463326.

[86] Liu Yaonan, Tang Yan, Du Zhenxia, et al. Development of boronic-acid-functionalized magnetic metal organic framework coupled with ambient ionization mass spectrometry for the analysis of neonicotinoid insecticides in fruits and vegetables [J]. Food Chemistry, 2025, 490: 145189.

[87] An Yangjuan, Wang Junmin, Jiang Sichang , et al. Synthesis of natural proanthocyanidin based novel magnetic nanoporous organic polymer as advanced sorbent for neonicotinoid insecticides [J]. Food Chemistry, 2022, 373(Pt B): 131572.

[88] Jiang Sichang, Meng Xufeng, Xu Mingming, et al. Green synthesis of novel magnetic porous organic polymer for magnetic solid phase extraction of neonicotinoids in lemon juice and honey samples [J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132599.

(责任编辑: 曹岱琳 韩晓红)