

茶叶中农药残留标准及检测方法研究进展

胡付照¹, 陈正行^{*2}, 李鹤³, 张浩⁴

(1. 江南大学 商学院,江苏 无锡 214122;2. 江南大学 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室,江苏 无锡 214122
214122;3. 正大集团青岛研发中心,山东 青岛 221100;4. 河南科技学院 食品学院,河南 新乡 453000)

摘要: 随着国内国际饮茶需求量的不断增加,消费者对茶叶中农药残留也给予极大关注,茶叶农药残留检测技术研发凸显了重要性和紧迫性。不同种类农药因其理化性质不同,检测方法也有所差异。作者依据茶叶国内外标准规定中限用农药项目的主要类别,综述了茶叶中常见的各类农药特性及其残留的相应检测方法。结合国内外最新的检测技术研究进展,对茶叶农药残留检测技术的未来发展和研究方向进行了展望,为检测新标准的建立提供理论依据。

关键词: 茶叶;农药;残留;检测方法

中图分类号: TS 272.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2018)10—1009—06

Research Advance of Pesticide Residues Standards and New Detection Methods in Tea

HU Fuzhao¹, CHEN Zhengxing², LI He³, ZHANG Hao⁴

(1. School of Business, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. CP Group Qingdao R & D Center Qingdao 221100, China; 4. The School of Food Science and Technology, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453000, China)

Abstract: Along with the increase of the national and international demand for tea, the pesticide residues in tea and the related detection methods also occupy an important position in the food safety control gradually. Because of the different physical and chemical properties, different kinds of pesticides have diverse detection methods. Study the corresponding detection methods according to the characteristics of pesticides in tea is of great significance. In this paper, the main categories of pesticide residues and their detection methods in tea, which are limited by domestic and international standards, are reviewed. Meanwhile, combining the latest detection technology, the paper prospects the future development and research direction of tea pesticide residue detection, which provides a theoretical basis for the establishment of new testing standards.

Keywords: tea, pesticide, residues, detection methods

收稿日期: 2017-09-08

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN007)。

* 通信作者: 陈正行(1960—), 江苏无锡人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品科学与工程研究。E-mail: zxcchen_2008@126.com

引用本文: 胡付照, 陈正行, 李鹤, 等. 茶叶中农药残留标准及检测方法研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(10): 1009-1014.

中国是茶叶的故乡,茶叶在中国具有悠久食用、药用和饮用的历史,也是中国博大精深的饮食文化中必不可少的一部分。茶叶是中国重要的经济作物和出口农产品,中国茶产量世界第一,世界上约三分之二的人口消费茶饮料^[1],其产品质量对保障人体健康、促进贸易增长具有重要意义。自2015年以来,我国每年的茶叶产量居世界第一,随着茶叶生产量的逐渐增加以及新型农药的不断出现,茶叶中的农药残留、种类和类型也不断在发生变化。与此同时,农药残留的检测除须保证茶叶的安全性外,其对相应作物的可持续生产和种植过程中对生态环境的影响也备受国际关注^[2-3]。相比于我国目前茶叶农残检测标准,国际食品法典委员会(CAC)、欧盟、日本等制定的限量标准更为细化,并且多项农药最高残留限量(MRL)低于我国相关标准规定^[4]。为适应趋严发展的茶叶进出口国际标准,对茶叶中的各种农药的监控及相关农药残留测定的各项方法也相应需要更新,更加精确、有效的茶叶农药残留检测方案成为研究热点。

茶叶中的生物活性成分,相对于蔬菜、水果、谷物等大多数传统作物其基质更为复杂,农药残留分

析时杂质干扰更为严重。因此,茶叶需要更具针对性的、抗干扰性更强、更准确快速的农药残留检测方法^[5]。目前,茶叶中农药残留重点检测种类以杀虫剂为主,其次分别为除草剂、杀螨剂、杀菌剂和植物调节剂等,国内外对作物中这些农药残留检测方法主要有:色谱法(气相色谱—质谱法、高效液相色谱法、高效液相色谱—质谱联用法等)、光谱法(分光光度法、气相色谱—红外光谱联用)、酸碱指示剂法、速测卡法、免疫分析法、生物传感技术等,不同种类农药的检测方法有所侧重^[6]。

1 茶叶中常见农药分类及国内外残留检测标准

综合国内外茶叶相关农药使用标准,目前茶叶中限制使用的农药种类主要有:有机氯类、有机磷类、多种氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机杂环类农药等。各种类农药按广泛施用的时间顺序列出,茶叶中常见的不同种类农药及特点,以及农业部和相关部门公告明确禁、限用农药种类见表1,此外,还有其他种类农药如汞制剂、砷类、铅类、敌枯双、百草枯等为明令禁用、禁售农药^[7]。

表1 茶叶中不同种类农药比较

Table 1 Comparison of different kinds of pesticides in tea

类别名称	特点	存在问题	茶叶中农药
有机氯农药	毒性强、刺激性大、难降解、脂溶性	易通过食物链在动物及人体脂肪中高度蓄积,严重危害人体健康	滴滴涕(DDT)、六六六、杀虫脒、五氯硝基苯、百菌清、氯丹、硫丹、氯化苦、三氯杀螨醇、七氯、狄氏剂、艾氏剂等 ^[8]
有机磷农药	用途广、药效高,易分解,在人、畜体内一般不蓄积,目前国内使用量最大	不少品种对人、畜的急性毒性很强,可引起多器官多系统的损伤	甲胺磷、对硫磷、甲基异硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺、甲拌磷、内吸磷、地虫硫磷、特丁硫磷、磷化钙、磷化镁、磷化锌、治螟磷、灭线磷、杀螟硫磷、氯唑磷、苯线磷、氧乐果、水胺硫磷等 ^[9]
氨基甲酸酯类农药	分解快、代谢迅速的高效、广谱型杀虫剂	神经抑制性毒性大、易残留	氧乐果、灭多威、涕灭威、克百威、丁硫克百威、残杀威、甲萘威、福美肿、西维因、叶蝉散 ^[10]
拟除虫菊酯类农药	高效、低毒、低残留	毒性蓄积性,对污染水体中鱼、虾、蟹类有毒副作用	氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰菊酯、氯氟菊酯、三氟氯氰菊酯、苯醚氰菊酯、联苯菊酯、氯菊酯等 ^[11]
有机杂环类农药	内吸传导性好、作用机制合理、与环境相容性高、与其他种类杀虫剂无交互抗性	对人畜有毒,且残效期长、不易降解	吡虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻嗪酮、茚虫威、苯醚甲环唑、多菌灵、哒螨灵、啶螨醚、除草醚、氟菌唑、氟虫脲等

中国推出最新食品安全国家标准 GB2763—2016《食品中农药残留最大限量》于2017年6月18日正式实施,取代GB 2763—2014。新版限量标准相比于2014版,在茶叶农药残留检测方面新增了20项农药限量要求,共计规定48项在茶叶中农药残留的限量标准,除此之外,氨基甲酸酯类农药灭多

威的限量要求趋严,由之前的3 mg/kg降为0.2 mg/kg,充分体现了我国对茶叶生产质量监控方面的重视程度逐年递增。而在新旧版本国家标准中茶叶的限量标准所属于饮料类范畴,并没有针对蔬菜、水果、茶叶等食品分类方法对农药残留的限量规定进行统一划分,检索方式相对繁琐。

虽然中国逐渐重视茶叶农药残留与质量安全控制,但与发达国家相关标准相比仍处于明显劣势。自欧盟 2008 年发布的 EC149/2008 指令^[12]规定的多达 437 项茶叶农残项目,到 2014 年颁布 EU87/2014 法规确定增加至 470 项,同时茶叶农残最高检出限量标准逐年趋严^[13],近 90% 的检测项是依据目前仪器的检测下限制定,如哒螨灵、吡虫啉、噻嗪酮、杀螟硫磷、乙酰甲胺磷等 MRL 均低至 0.05(mg/kg)^[3],大大提高了中国茶叶出口难度。

2006 年 5 月,日本实施的《食品中农业化学品残留肯定列表制度》,规定涉及茶叶的检测项目有 276 种,并采用“干茶法”取代“茶汤法”显著提高了农残检测精度,同时设限以外的农药残留全部按限量为 0.01 mg/kg 的“一律标准”。2012 年,日本对茶叶中三唑磷的 MRL 由 0.05 mg/kg 修降至 0.01 mg/kg,而氟虫腈 0.002 mg/kg 的检出限成为最严苛的限量指标^[14]。极大增加出口茶叶农药被检出的几率,成为主要的茶叶出口贸易壁垒。

综上,中国茶叶中农药残留检测方法 with 规定标准主要面临问题有:检测项目不全,难与国际标准接轨;标准规定的检测技术相对落后,检测精度越来越难以满足趋严发展的残留限量要求;对检测样品的针对性不强,不易排除基质效应,不利于茶叶中农药检测技术的发展。

根据不同农药种类及施用限量,更具有针对性、准确性的多成分残留检测法应成为食品安全检测及标准改进的重心。完善针对茶叶品类农残检测标准的制定,不断提高茶叶农药残留检测技术,进一步提高针对茶叶的出口标准,是中国应对趋严发展的国际茶叶出口标准的主要发展方向。

2 茶叶中农药多残留测定、前处理技术改良及检测新方法

目前,茶叶中多农药残留的高通量检测和农药残留检测的特殊前处理技术的改进方案正逐渐成为研究重点,同时,纳米技术及生物免疫分析检测等新方法的结合与应用,是提高茶叶中农药残留检测精度及检测效率的重要研究内容,茶叶中农药残留检测新方法的研究,有助于中国茶叶农残标准制定,保障茶叶产品安全性,与国际贸易需求接轨^[15]。下面将针对茶叶中农药残留检测的新方法及国内外研究者采用相应方法的研究进展进行介绍。

2.1 茶叶中农药多残留测定

农药多残留检测是同时检测多种类、多项农药残留的方法。由于不同类农残的理化特征不同,且茶叶中的基质干扰较为复杂,采用传统技术同时检测多种农药残留有一定的困难^[16]。中国现行标准 GB/T 23376-2009 规定了用气相色谱/质谱测定茶叶中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯 3 类农药多残留的方法,此外,GB/T 23204-2008、GB 23200.13-2016 分别规定了气相色谱-质谱法和液相色谱-串联质谱法对绿茶、红茶、普洱茶、乌龙茶等茶叶中百种农药及相关化学品残留量的测定方法,GB/T 23204-2008 要求其中 453 种农药检出限为 0.001~0.500 mg/kg,29 种酸性除草剂的方法检出限为 0.01 mg/kg。传统检测方法样品前处理溶剂复杂、操作重复,检测过程条件差异较大,后期检测仪器分析周期长,仍有很大的研究改进空间。

传统检测方法的改进有助于农药多残留的快速检测,如余璐^[17]等采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪(UPLC-Q-TOF/MS),通过一级精确质量数据库和二级谱图库对检测结果化合物信息进行自动检索,检测结果 0.005~0.100 mg/kg 范围线性良好,平均回收率为 68.1%~117.2%,实现了茶叶中 204 种农药的快速高精度检测,该方法无需标准品对照,具有一定的应用前景。

2.2 茶叶样品检测的前处理技术及其改良技术

茶叶样品前处理技术一般采用乙腈做萃取溶剂,经超声波提取,并用 CARB/NH₂ 固相萃取小柱净化或活性炭去除色素等杂质,能够达到相对理想的净化效果^[18-19]。近年来国际上最新发展并应用较广的 QuEChERS (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)法,是一种快速、简单、低成本、有效、稳定、安全的适用于多种农药残留检测的前处理技术。该方法最早由 Anastassiades 等^[20]于 2003 年提出,最初采用乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)等吸附剂对提取样品进行分散相萃取净化,并结合 GC-MS、LC-MS 等方法进行后续检测,之后又被国内外研究者进行了诸多改良,以适应更为复杂的样品基质^[21-22]。

荣杰峰等^[23]采用羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)结合 PSA 和 MgSO₄ 为吸附剂作为改进的 QuEChERS-气相色谱-质谱法检测茶叶中有机磷农药残留,得到了较好的净化效果,实现了 21 种有机磷农药的快速检测。该方法对茶叶样品中

有机磷农药的回收率 81.5%~109.4%，相对标准偏差 2.3%~10.6%，最低检出限范围 0.001~0.040 mg/kg，能够满足茶叶中常见的有机磷农残检测要求，同其他检测方法，能够实现较为精准的、种类范围更广的有机磷农药残留检测。

与此同时，改良的 QuEChERS 前处理方法能够在一定程度上降低基质干扰，简化前处理步骤，实现高效同时检测多种残留农药，但针对茶叶基质的 QuEChERS 方法却少有统一标准^[24]，该方法的样品细化研究将成为茶叶农药多残留检测新技术的突破点之一。Qin 等^[25]采用自动化多插件净化装置(m-PFC)对 QuEChERS 前处理方法进行改良，实现了特定样品中 0.001~1.000 mg/kg 范围的多种农药残留检测，平均回收率达 83%~108%。

2.3 茶叶中农药检测新方法

2.3.1 免疫分析检测法 相比于传统的理化检测方法，免疫分析检测法以其灵敏度高、耗时短、操作简便、专一性强等优势逐渐占据农药残留检测技术要位^[26]，广泛应用于蔬菜、水果、茶叶等样品中该类农药的残留检测^[27]。目前用于茶叶中农药残留检测的免疫分析技术主要有酶联免疫吸附测定法(Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay, ELISA)、放射免疫测定法(radioimmunoassay, RIA)和荧光免疫分析法(fluorescence immunoassay, FIA)，但各种方法优势及目的性各异，多用于特定种类农药的快速检测，尚有一定的操作局限。

例如，LI 等采用 ELISA 法和半定量胶体金免疫层析(GICA)检测农药噻虫胺，检测限分别为 25.6 和 3.8 ng/mL，相对标准偏差 3.0%~12.8%，78%~114.5%，其中胶体金单克隆抗体探针视觉检测限为 8 ng/mL，可通过肉眼检测^[28]。赵颖等采用基于竞争免疫层析法研制金标速测试纸条，该方法获得的单克隆抗体抗体效价大于 1:10 000，对啉虫脒肉眼判断的检出限为 10 ng/mL，茶叶中啉虫脒的实际检出限为 0.5 mg/kg，检测时间 10 min，符合检测要求，实现了检测茶叶中啉虫脒的快速检测与残留诊断^[29]。

Wang 等通过壳聚糖将氰戊菊酯抗体以戊二醛修饰交联的方式固定在玻碳电极玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)上，以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 为探针检测反应过程中电阻的变化以测定氰戊菊酯类农药残留量，该实验结果显示，在 0.001~0.1 mg/L 范围内线性关系良好，检出限 0.80 $\mu\text{g/L}$ ^[30]。该方法

应用于茶叶中拟除虫菊酯类农残的检测，操作简单、灵敏度高、线性范围宽，且实验用 HCl 及 NaOH 等溶剂可回收再利用。免疫检测法及相关免疫传感器的研究将成为茶叶中农药残留高精度检测发展的新趋势。

2.3.2 纳米材料法 纳米材料具有光学、电学、磁学、化学等多方面优势，在农药残留检测上多用于前期农残分离富集、去除样品基质干扰^[31]，以发挥其高效吸附净化能力。国内外研究者对引进纳米技术的农残检测方法进行了较多尝试与改进，如 Lei 等^[32]采用磁性碳纳米管作为前处理吸附剂，通过优化震动吸附时间和频率、洗脱条件等，结合高效液相色谱-紫外检测法测定茶叶中高效氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、苯醚氰菊酯的检出限分别为 0.017, 0.010, 0.018 $\mu\text{g/g}$ ，在 0.05~25 $\mu\text{g/g}$ 范围内呈线性关系，样品回收率 82.2%~94.4%，达到较好的检测精度。

此外，石墨烯及其衍生物作为新型纳米材料在茶叶农残检测中的应用较广。如 Chen 等^[33]通过物理沉积的方法将石墨烯固定在不锈钢丝表面，首次制备了粗糙多孔的石墨烯涂层固相微萃取(SPME)纤维，用于萃取环境水样中的菊酯类杀虫剂，体现了该材料的良好针对性吸附性能。Guan 等^[34]运用改进的 QuEChERS 技术和基于氨基修饰石墨烯的反相分散固相萃取(r-DSPE)技术作为基质处理方案，联合 LC-MS/MS 法对食品中的 24 种农药进行检测，整体平均回收率 70.1%~109.7%，相对标准偏差<15.6%该方法仍然满足 1~10 $\mu\text{g/kg}$ 的高精度检测需求。

同时，纳米电化学传感器在农药残留的快速检测技术也不断发展，在增强传感器稳定性和提高检测灵敏度等方面具有明显优势^[35-36]。

综上，QuEChERS 与高效液相色谱、质谱联用结合纳米粒子的检测新技术^[37]，免疫分析法与纳米技术联合使用的新方法的研究，将成为食品中农药残留检测新技术研发的重点内容。

3 展望

多农药残留同时检测方法是必然趋势。随着茶叶相关质量认证体系的完善、检测项目及限量指标的增加，更快速、精确、高效的多农药残留同时检测方法是日后研究的必然趋势。针对茶叶基质特性的

前处理及检测方法将不断更新,更加简化的净化机制有待研发。

传统检测方法的改进与新方法的运用。逐渐降低的检测限量要求具有绝对优势的新检测技术的开发,除了传统技术的不断更新,生物传感技术与纳米技术作为农药检测等前沿技术将成为茶叶中

农药残留检测的研究重点,各种新技术的联合运用更有助于新方法的建立。

加强茶叶科学种植体系建设,从源头上合理运用农药、降低农药施用率也将成为日后重点研究的方向之一。

参考文献:

- [1] XIONG Chunhong. Multivariate analysis of heavy metals in fresh tea leaves from Jiangxi province [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(1): 55-60. (in Chinese)
- [2] LIU Y, PAN X, LI J. Current agricultural practices threaten future global food production [J]. **Journal of Agricultural & Environmental Ethics**, 2014, 28(2): 1-14.
- [3] Jie Feng, Hua Tang, Dazhou Chen, et al. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in tea samples from China [J]. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, 2015, 21(1): 169-183.
- [4] ZHENG Zuntao. The present situation and comparative analysis of domestic and foreign standards of pesticide residues in tea [J]. **Beverage Industry**, 2014, 17(9): 5-7. (in Chinese)
- [5] 李岩. 茶叶中农药多残留测定时基质效应研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2013.
- [6] 顾佳丽, 赵刚. 农药残留分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2014.
- [7] NIE Yanlin. A total of 50,000 rewards were awarded to the 61 categories of high-toxic pesticides listed in Qingdao, shandong province [J]. **Pesticide Market News**, 2016(9): 16. (in Chinese)
- [8] LEWIS-MIKHAEL A M, OLMEDO-REQUENA R, MARTINEZ-RUIZ V, et al. Organochlorine pesticides and prostate cancer, Is there an association A meta-analysis of epidemiological evidence [J]. **Cancer Causes & Control**, 2015, 26(10): 1375-1392.
- [9] XU Minghua, HU Guanjiu. The pesticides residue which should be mainly controlled in our environment and their determination methods [J]. **Environmental Monitoring in China**, 2013, 29(3): 103-108. (in Chinese)
- [10] LIU Shaoying, HUANG Xihui, JIN Quan. Investigation on the carbamates contamination in food in Hangzhou area in 2013 [J]. **Chinese Journal of Health Laboratory Technology**, 2015, 25(17): 2977-2979. (in Chinese)
- [11] LIU Yunlong, CHEN Rui, LI Wei. Research progress on rapid detection techniques for pyrethroids pesticide residues [J]. **Guangxi Agricultural Sciences**, 2010, 41(10): 1076-1078. (in Chinese)
- [12] COMMISSION DIRECTIVE EC149/2008 of 29 July 2008 [M]. Official Journal of the European Union, 2008-07-28.
- [13] JIAO Zhiyue, ZHAO Lingyun. Analysis of the effect of pesticide residue limit measures in European Union and countermeasures for China's tea export [J]. **World Agriculture**, 2015, 434(6): 132-136+220. (in Chinese)
- [14] CHEN Di, CAI Zhiling. A brief discussion on the influence of Japan's implementation of affirmative list system on tea leaves [J]. **Tea in Fujian**, 2014, 36(5): 47-49. (in Chinese)
- [15] LIU Yanhui, YU Changhong, LIU Yan, et al. Simultaneous determination of 11 kinds of pesticide residues in tea by HPLC-MS-MS [J]. **Journal of Tea Science**, 2014, 34(3): 271-278. (in Chinese)
- [16] CHEN F F, XING-ZHI L I, WANG J Q, et al. A simultaneous determination of multiple pesticide residues in health food method [J]. **Food Research & Development**, 2012, 33(10): 123-126.
- [17] YU Lu, SONG Wei, LYU Yaning, et al. Rapid determination of 204 pesticide residues in tea by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2015, 33(6): 597-612. (in Chinese)
- [18] LIAO Hejing, ZHANG Xuechun, HU Liyuan, et al. Simultaneously detection of 10 kinds of organophosphorus pesticides residues in tea by gas chromatography [J]. **Chinese Journal Of Food Hygiene**, 2015, 27(1): 41-44. (in Chinese)
- [19] XU Chenxi, FU Dayou, TAN Wenyan, et al. Studying on the detection methods of the organophosphorus pesticide residues in tea [J]. **Food Research and Development**, 2016, 37(2): 114-116. (in Chinese)
- [20] ANASTASSIADES M, SCHERBAUM E, BERTSCH D. Validation of a simple and rapid multiresidue method (QuEChERS) and

- its implementation in routine pesticide analysis[J]. **Journal of Supply Chain Management**, 2003, 17(4):314-334.
- [21] PAULA P, MICHELANGELO A, DOROTHEA M, et al. Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection[J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2007, 389(6):1697-1714.
- [22] NORLI H R, CHRISTIANSEN A L, STUVESETH K. Analysis of non-cleaned QuEChERS extracts for the determination of pesticide residues in fruit, vegetables and cereals by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. **Food additives & contaminants: Part A**, 2016, 33(2):300-312.
- [23] RONG Jiefeng, WEI Hang, LI Yijun, et al. Determination of 21 organophosphorus pesticides in tea by gas chromatography-mass spectrometry coupled with hydroxylated multi-walled carbon nanotubes based on dispersive solid-phase extraction [J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2016, 34(2):194-201.(in Chinese)
- [24] LIU X Q, LI Y F, MENG W T, et al. A multi-residue method for simultaneous determination of 74 pesticides in Chinese material medica using modified QuEChERS sample preparation procedure and gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. **Journal of Chromatography B**, 2016, 1015-1016:1-12.
- [25] QIN Y, ZHANG J, YUAN Z, et al. Automated multi-plug filtration cleanup for liquid chromatographic-tandem mass spectrometric pesticide multi-residue analysis in representative crop commodities[J]. **Journal of Chromatography A**, 2016, 1462(2):19-26.
- [26] SHRUTI S, RAMRAO G, MANISHA S. Development of immunochromatographic assay for identification of organophosphate pesticides in environmental samples[J]. **Journal of Immunoassay and Immunochemistry**, 2016, 37(2):167-188.
- [27] WANG Huiqing, XU Fei, ZHANG Jianguo, et al. Determination technologies of synthetic pyrethroid pesticide residue [J]. **Food And Fermentation Industries**, 2013, 39(9):150-155.(in Chinese)
- [28] LI M, HUA X D, MA M, et al. Detecting clothianidin residues in environmental and agricultural samples using rapid, sensitive enzyme-linked immunosorbent assay and gold immunochromatographic assay[J]. **Sci Total Environ**, 2014, 499:1-6.
- [29] ZHAO Ying, YANG Bin, LIU Ying, et al. Development and application of gold immunostrip for the detection of acetamiprid residue in tea samples[J]. **Chinese Journal of Pesticide Science**, 2016, 18(3):337-343.(in Chinese)
- [30] WANG M R, KANG H M, XU D, et al. Label-free impedimetric immunosensor for sensitive detection of fenvalerate in tea[J]. **Food Chemistry**, 2013, 141(1):84-90.
- [31] LI Yuan, XIAO Lehui, ZHOU Naiyuan, et al. Purification of pigments by iron oxide nanoparticles for analysis of pesticide residues in tea[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 2013, 41(1):63-68.(in Chinese)
- [32] GAO L, CHEN L G. Preparation of magnetic carbon nanotubes for separation of pyrethroids from tea samples [J]. **Microchimica Acta**, 2013, 180(5-6):423-430.
- [33] CHEN J, ZOU J, ZENG J, et al. Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber [J]. **Analytica Chimica Acta**, 2010, 678(1):44-49.
- [34] GUAN W, LI C, LIU X, et al. Graphene as dispersive solid phase extraction materials for pesticides LC-MS/MS multi-residue analysis in leek, onion and garlic[J]. **Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment**, 2014, 31(2):250-261.
- [35] VISWANATHAN S, MANISANKAR P. Nanomaterials for electrochemical sensing and decontamination of pesticides [J]. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2015, 15(9):6914-6923.
- [36] LIANG P, KANG C Y, YANG E J, et al. A sensitive magnetic nanoparticle-based immunoassay of phosphorylated acetylcholinesterase using protein cage templated lead phosphate for signal amplification with graphite furnace atomic absorption spectrometry detection[J]. **The Analyst**, 2016, 141(7):2278-2283.
- [37] 李彦霏. 改进 QuEChERS-GC/MS/MS 方法结合磁性纳米粒子检测果蔬中农药多残留[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.