



环境中手性农药的检测方法及其应用研究进展

刘瑞敏, 吴慧慧, 胥欣欣, 胥传来, 吴晓玲*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 手性农药是一类典型的手性有机污染物, 理化性质相似, 但其环境归趋和生物效应与对映体的立体选择性有关。为了更好地评估不同对映体的立体选择性行为, 需要从对映体水平对手性农药进行准确定量, 目前关于手性农药的检测分析方法已被大量报道。该文通过介绍手性农药在环境中的归趋, 归纳了不同检测分析方法如色谱法/色谱-质谱联用法、光谱法和电化学法等特点, 并讨论了常规方法和新兴技术在手性农药中的应用, 为后续研究手性农药的生物转化和代谢等提供了支撑。

关键词: 手性农药; 检测方法; 色谱-质谱联用法; 电化学法; 研究进展

中图分类号: O657.7; O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)02-0378-08

Progress in Analytical Methods and Applications of Chiral Pesticides Detection in the Environment

LIU Rui-min, WU Hui-hui, XU Xin-xin, XU Chuan-lai, WU Xiao-ling*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Chiral pesticides, a widely used chiral pollutant, have similar physicochemical properties, but the environmental fate and biological effect of chiral pesticides are in connection with the stereoselectivity of their enantiomers. In order to better evaluate the stereoselective behavior of different enantiomers, it is necessary to accurately quantify the contents of chiral pesticides from the enantiomer level. Currently, the detection methods of chiral pesticides have been extensively reported. The fate of chiral pesticides in the environment is introduced in this article, summarizing the characteristics of different detection and analysis methods such as chromatography/chromatography-mass spectrometry, spectroscopy and electrochemical methods and discussing the application of conventional methods and emerging technologies in chiral pesticides. It can provide analytical technical support for the subsequent research on the biotransformation and metabolism of chiral pesticides.

Key words: chiral pesticides; detection method; chromatography-mass spectrometry; electrochemical method; research progress

1 手性农药环境归趋和立体选择性行为

农药在农业生产方面起着重要作用, 但经常会因使用和管理不当对环境造成污染, 由此所产生的环境问题及生物体的健康风险问题不容忽视^[1-6]。农药中广泛存在手性现象, 20世纪90年代, 手性农药的占比高达25%, 随着结构更复杂的农药的研发, 2011年其市场份额已增加到40%左右^[7]。手性农药经常在土壤和天然水体以及大气中被检测到^[8], 根据周围环境因素、农药理化性质和剂型的不同, 通常表现出复杂的、差异性的环境行为^[9], 如图1所示。此外, 由于手性农药在环境中的持久性存在和频繁检出, 可能引起生物体的潜在毒性。例如, 中国农业大学刘雪科课题组^[10]将大鼠暴露于手性农药氟啶虫胺胍28天后, 发现其具有对映选择性的生物积累和潜在的健康风险。

大多数手性农药以外消旋体的形式被使用, 但由于对映体的选择性耗散、生物累积、生物降解和手性转化, 目前已在环境中发现了对映体特异性残留^[11]。手性农药的对映体具有相同的物理化学性质, 但由于其三维形状的差异, 在手性环境中的行为和相互作用不同, 导致了其环境归趋和生物毒性的对映特异性差异, 造成对映体含量不相等, 这一变化过程即立体选择性行为。Yao等^[12]发现暴露于环境

收稿日期: 2024-05-29; 修回日期: 2024-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276076)

* 通讯作者: 吴晓玲, 博士, 教授, 研究方向: 环境及食品污染物分析, E-mail: wuxiaoling@jiangnan.edu.cn

相关浓度的新型手性农药氯氟醚菌唑(MFZ)对蚯蚓的亚慢性毒性具有立体选择性, *S*-(+)-异构体比 *R*-(-)-异构体的毒性更大, 线粒体功能障碍的差异是这种选择性的关键, 其对映选择性机制如图2所示。因此, 开发手性分离分析方法有助于对单一对映体进行准确的风险评估, 指导手性农药的进一步合理使用。

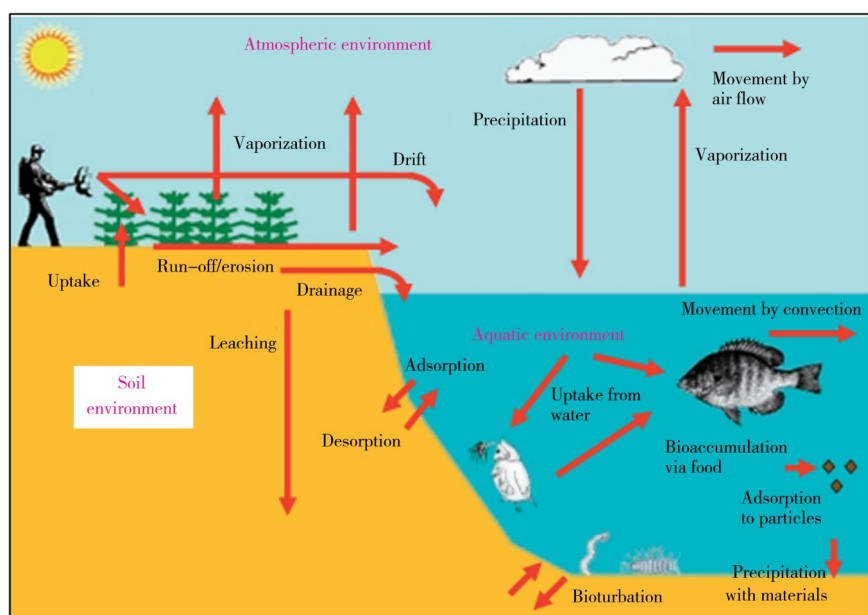


图1 手性农药在环境和生物体中的分布^[9]

Fig. 1 Distribution of chiral pesticides in the environment and organisms^[9]

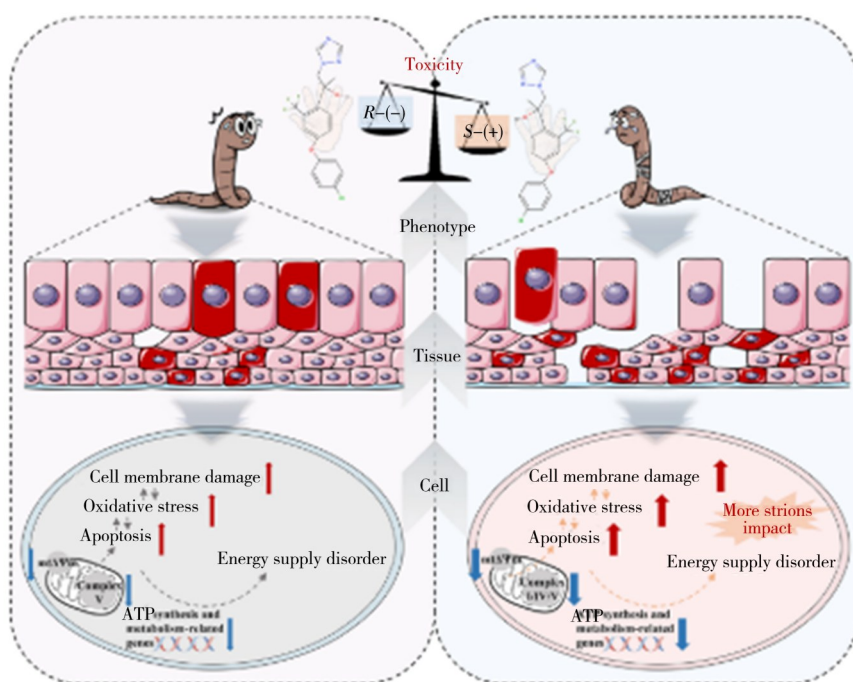


图2 新型手性农药氯氟醚菌唑对蚯蚓的对映选择性毒性机制^[12]

Fig. 2 Mechanism of selective toxicity of a new chiral pesticide cloflurazole to earthworms^[12]

2 手性农药的检测分析方法

和非手性农药相比, 手性农药在分析检测的过程中可能发生手性转化, 溶剂、温度、pH值和光等参数可能会影响对映体的稳定性, 从而影响手性转化^[13-14]。因此, 利用手性检测分析方法评估对映体的溶剂稳定性和热稳定性等能够准确追踪手性农药对映体的含量变化, 减少对映体分数(EF)偏差。手性检测分析过程一般包括样品前处理和提取目标物后的检测。

2.1 手性农药的前处理方法

前处理技术是将目标物从样品中提取出来达到净化和浓缩的目的,是物质检测分析前的重要步骤。和非手性农药相比,手性农药的前处理方法需要严格控制溶剂、温度、pH值和光等参数以防在检测分析前发生手性转化。目前常用的几种前处理方法包括:固液萃取(SLE)、液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)、QuEChERS(快速、简单、廉价、有效、坚固和安全)、固相微萃取(SPME)、磁固相萃取(MSPE)、加速溶剂萃取(ASE)、微波辅助萃取(MAE)和超声辅助萃取(UE)^[15]。

2.2 手性农药的分离和分析检测方法

为了将手性农药外消旋体或非对映异构体混合物分离成单一一对映体,需要进行手性分离。在非手性环境下,由于对映体的结构相似、官能团相同,故将严重干扰分离效果,因此大量报道均基于手性环境进行研究,在该环境中两个对映体的适应能力存在差异,基于此差异即可将对映体拆分^[16]。手性选择剂和流动相是实现手性拆分的基础,常用的手性选择剂有多糖、离子交换剂、大环抗生素、手性冠醚、蛋白质、环糊精、刷型和分子模板聚合物等。然而手性分离只能将不同对映体成分分离并不能确定含量,后续还需要进行分析检测。对前处理提取出来的目标物定性定量,可阐明分离的对映异构体在手性环境中的分布。发展并建立有效、快速、灵敏的手性物质分离分析检测及表征方法是手性物质化学研究领域的重要任务,目前常用的手性分离分析检测方法主要有色谱法/色谱-质谱联用法、光谱法和电化学法等。

2.2.1 液相色谱法/液相色谱-质谱联用法 高效液相色谱(HPLC)是环境样品中手性化合物对映体分析最常用的分析技术,适用于分析沸点高、分子大、极性高、热稳定性差的化合物。它既可以使用手性衍生试剂(CDA),也可以合理地使用手性固定相(CSP)或添加手性流动相的物质^[17]分离对映体。由于许多商业CSP的可用性以及不同洗脱模式(正相(NP)、反相(RP)、极性有机相(PO)或极性离子相(PI)模式^[18]),HPLC在手性农药的EF测定中非常流行。质谱法(MS)是一种测量离子质荷比(m/z)的分析方法,用于准确测定物质的分子量,是唯一可以确定分子式的方法,并且能够根据碎片特征进行化合物的结构分析。尽管质谱仪能够分离手性分子,但处理速度慢、成本高以及对仪器操作要求高限制了基于质谱仪的技术在现场分析中的应用,且单独的仪器缺乏分离复杂组分的能力,因此质谱通常与色谱结合使用,例如高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)法融合了色谱的分离优势和质谱的检测优势,适合复杂样品的分析^[19]。本课题组^[20]首次建立了基于同位素内标DIN-d3和反向色谱-高分辨质谱系统(UPLC-RP-QE)的呋虫胺(DIN)手性对映体分析方法,在质谱ESI+模式下,母离子加合形式为 $[M+H]^+$,实测质荷比 m/z 为203.1139,内标质量浓度为10.0 ng/mL。结果发现:S-DIN和R-DIN的线性范围为0.2~5.0 ng/mL,两个对映体的线性相关系数(r^2)均大于0.99,线性良好,并且R构型的DIN的吸收及清除率均高于S构型,而S构型易通过肝肠循环重吸收,造成持续暴露。浙江大学叶庆富课题组^[21]通过¹⁴C示踪技术和HPLC-QTOF MS(配备反相Dia-monsil C₁₈色谱柱),证明了油菜中两种新烟碱类手性农药环氧虫啉(CYC)对映体的易位,并鉴定了CYC的7种代谢物。华南师范大学章伟光课题组^[22]通过振动圆二色性(VCD)光谱确定了手性农药环唑醇4种立体异构体的绝对构型为(2R,3R)-(+), (2R,3S)-(+), (2S,3S)-(-)和(2S,3R)-(-),并结合QuEChERS前处理方法对黄瓜和土壤进行预处理,提取和去除其中的环唑醇,然后采用手性液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)分析方法(正极电子喷雾电离源,离子喷雾电压为4500 V;离子源温度550 °C;去簇电压20 V;碰撞能量40 V)对不同基质中环唑醇的立体选择性定量和降解进行了研究,分别实现了良好的线性($r^2 \geq 0.99$)和回收率(86.79%~92.47%, RSD $\leq 3.94\%$),4种环唑醇立体异构体在黄瓜和土壤中的检出限(LOD)为1.00~1.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量下限(LOQ)为1.25~2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.2 气相色谱法/气相色谱-质谱联用法 气相色谱(GC)具有简单、高效、运行时间短、灵敏度高、不含液体流动相和低有机溶剂消耗(绿色分析技术)等优势,且易与MS进行偶联,成为环境基质中手性农药和挥发性有机污染物分析最常用的技术之一^[23]。Buerge等^[24]在自制的手性气相色谱柱上分离氟丁酰草胺的对映体,柱上包被2 mg 八(双叔丁基二甲基硅基)- γ -环糊精和6 mg PS086(≈86%二甲基-14%二苯基硅氧烷共聚物;20 m,内径0.25 mm,0.05 μm 薄膜)的混合物,将GC与三重四极杆质谱仪耦合,结果发现:对于氟丁酰草胺,使用 γ -环糊精衍生物作为手性选择剂时可实现约1.2的对映体分离度。

Wang等^[25]利用GC-MS分析方法鉴定了手性农药三唑酮(TF)和三唑醇(TN)在对映体和非对映体水平上的光转化和毒性演化产物,采用电子电离模式(250 °C, 70 eV),DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),以1 mL/min氦气为载气,气化温度和线路温度分别设定为250 °C和280 °C。结果发现:TF和TN共分别鉴定了10个和12个光解产物,其中8个产物(P1、P2、P4、P6~P10)相同。

2.2.3 光谱法 光谱法是一种根据光谱来鉴别物质及确定其化学组成和相对含量的分析方法,主要包括原子光谱法、分子光谱法、散射光谱法(如共振瑞利散射(RRS)、表面增强拉曼散射(SERS)等)、发射光谱法、吸收光谱法和核磁共振(NMR)光谱法。传统的手性光学方法存在样品消耗量大、对超小分子量代谢分子的摩尔敏感性低以及光与物质相互作用弱的问题,阻碍了其在生物体液中痕量手性代谢物检测方面的应用^[26]。为了克服传统手性光学方法的不足,近年来散射光谱法和核磁共振光谱法的应用逐渐增多。黄云海等^[27]以藻红B为光散射探针,基于共振瑞利散射(RRS)技术建立了一种简单、灵敏的光谱方法用于手性农药马拉硫磷的测定,在最佳实验条件下,体系RRS增强的强度与马拉硫磷质量浓度在0.012~0.8 μg/mL范围内存在良好的线性关系,最低检出限为1.7 ng/L,相关系数为0.996 0。在田间水和白菜等实际样品中的回收率为98.5%~102.5%,相对标准偏差为1.4%~2.9%,表明该方法对环境中的马拉硫磷的测定具有良好的重现性和准确性。使用手性光学光谱和核磁共振光谱进行手性检测的示意图如图3^[28]所示。Gu等^[29]利用基于NMR的代谢组学技术评估不同手性农药甲霜灵对映体在青春期大鼠中引起的对映选择性代谢紊乱,结果发现:当大鼠暴露于R构型的甲霜灵时,显著干扰的代谢通路是缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的生物合成,酮体的合成和降解以及甘油脂的代谢;而暴露于S构型的甲霜灵时,大鼠的代谢通路受到了更明显的干扰,包括糖酵解,缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸的生物合成,甘氨酸、丝氨酸和苏氨酸的代谢,酮体的合成和降解,甘油磷脂和甘油脂的代谢。

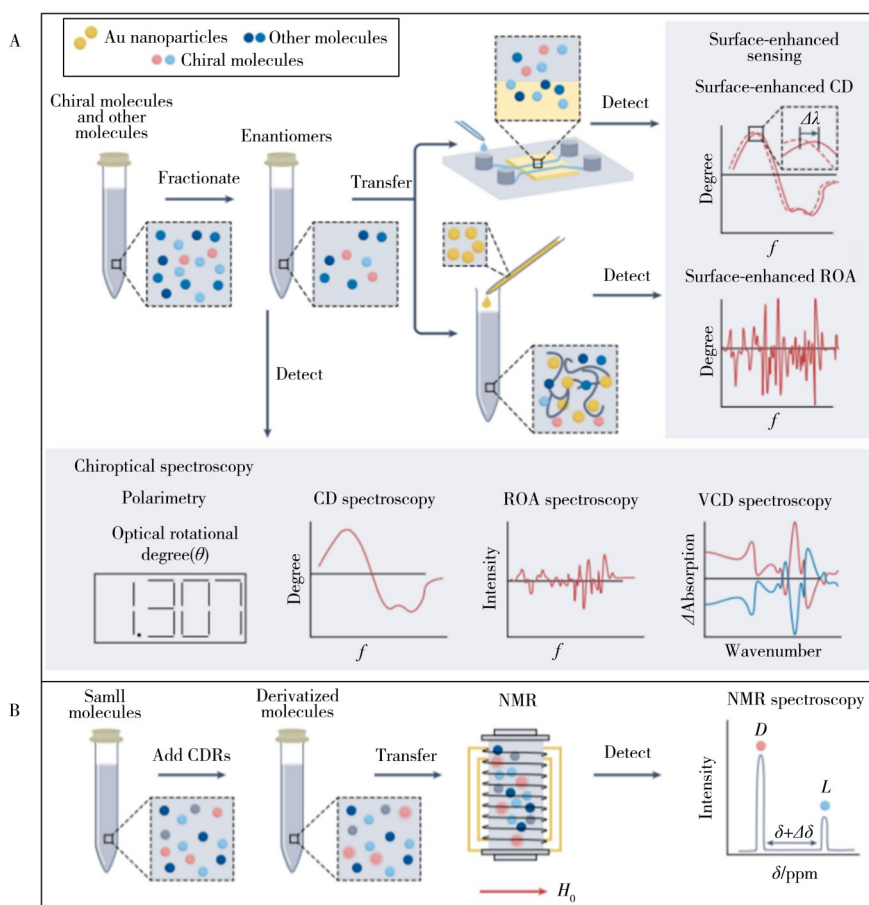


图3 使用手性光学光谱和核磁共振光谱进行手性检测^[28]

Fig. 3 Chiral detection using chiroptical spectroscopy and NMR spectroscopy^[28]

A. several chiroptical methods and surface-enhanced strategies can be used to detect the chirality and stereochemical purity of small molecules (几种手性光学方法和表面增强策略可用于检测小分子的手性和立体化学纯度); B. after sample preparation, small molecules, with the addition of chiral derivatization reagents (CDRs), can be enantiomerically resolved using NMR spectroscopy (样品制备后, 添加手性衍生试剂 (CDRs), 使用NMR对小分子进行对映体解析)

2.2.4 电化学法 尽管色谱法/色谱-质谱联用法和光谱法等已被成功用于手性污染物的识别测定,但这些方法大都存在仪器昂贵、前处理复杂、分析时间长等缺点。近年来,电化学方法因成本低、检测快、操作简单且灵敏度高,在手性分析领域备受关注,且已经在手性农药对映体的分析研究中取得了一定进展^[30]。电化学手性传感现象依赖于两个主要过程:分子识别和电信号转导。在电化学识别过程中,传感器表面的手性识别材料与对映体分子产生特定的相互作用,从而导致电化学响应信号产生差异。电化学传感器的示意图如图 4A 所示。Dong 等^[31]设计了水溶性手性聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)衍生物,为实现基于 PEDOT 的电极材料的更广泛应用,使用(R)-/(S)-EDTM(0.02 mol/L)溶液在 LiClO₄水溶液(0.1 mol/L)中进行电化学聚合。结果表明:(R)-PEDTM/GCE 传感器对测试对映体的左旋或(S)形式表现出更高的峰值电流响应,而(S)-PEDTM/GCE 则出现相反的现象,基于此确定了这些对映体和手性聚合物之间立体选择相互作用的机制(图 4B),并揭示了电化学手性识别机制涉及 3 个步骤:聚合物和对映体之间的相互作用、对映体的氧化还原反应和信号输出。这些对映体的手性可以通过两个参数来确认:电极的手性和峰值电流响应。何瑞银和蔡炜课题组^[32]开发了聚己内酯/聚吡咯/ β -环糊精(PCL/PPy/ β -CD)柔性传感器,用于电化学测定呋虫胺(图 5)。电化学测量在 CS350M 电化学工作站上进行,采用传统的三电极系统,在最佳条件下,制备的 PCL/PPy/ β -CD 传感器对呋虫胺(DIN)具有良好的电化学传感性能,在 0.2~50 μ mol/L 的线性浓度范围内,检出限为 0.05 μ mol/L,灵敏度为 14.07 μ A $\cdot\mu$ mol⁻¹ \cdot L \cdot cm⁻²。中国科学院化学研究所与中国农业大学以及上海交通大学的研究人员^[33]合作,将氧化石墨烯的电化学还原(ERGO)和乙酰胆碱酯酶(AChE)结合,使手性农药甲胺磷对 AChE 的毒性差异转化为电信号差异,并在较低浓度下进行分子检测。结果显示:在 1 V 的工作电压下,该装置对(+)/(-)甲胺磷的灵敏度分别达到 0.34 μ g/L 和 0.32 μ g/L,在 1×10^{-3} mg/L 的浓度下也能有效区分甲胺磷的两种异构体,该研究还结合智能手机和无线传输实现了对甲胺磷的实时快速检测(图 6),使得手性分子的电检测成为可能。

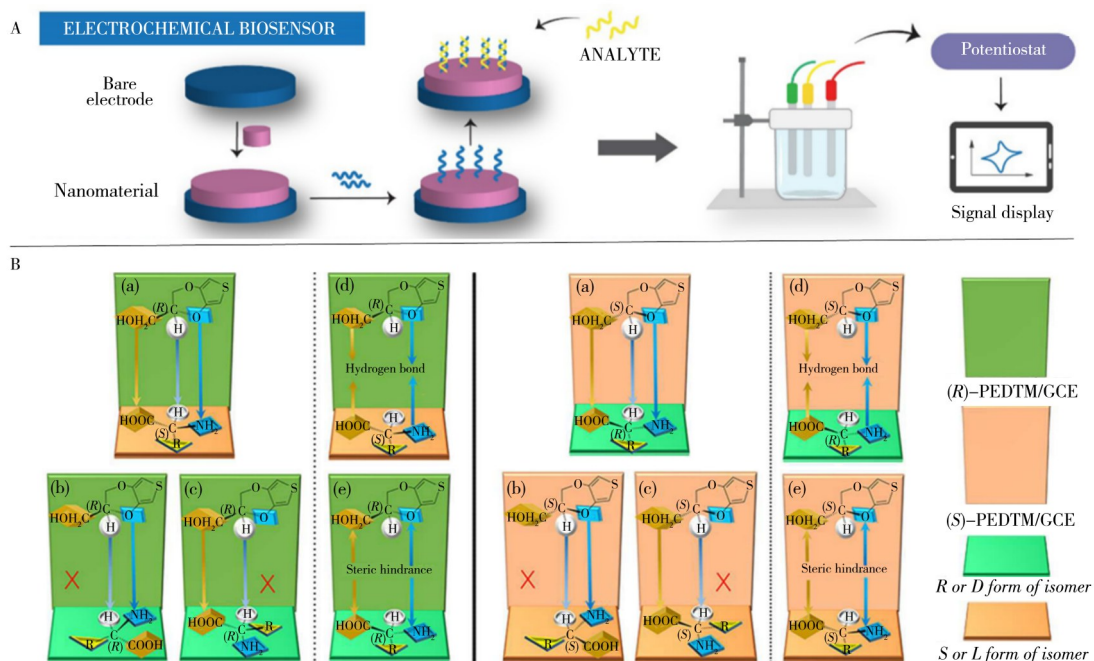


图 4 电化学生物传感器示意图(A)和(R)-PEDTM/GCE 和(S)-PEDTM/GCE 手性识别机制示意图(B)^[31]

Fig. 4 Diagrammatic representation of electrochemical of biosensors(A) and schematic illustration of(R)- or(S)-PEDTM/GCE in chiral recognition mechanism(B)^[31]

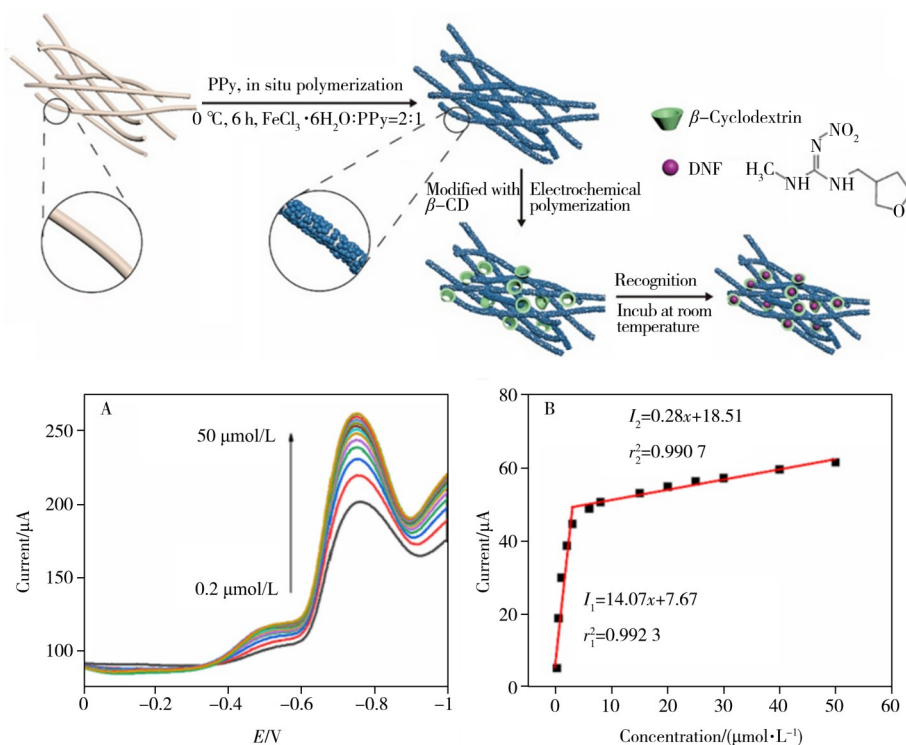


图5 PCL/PPy/ β -CD 柔性传感器的制备和 DIN 电化学检测流程^[32]

Fig. 5 The synthesis and electrochemical detection of dinotefuran using PCL/PPy/ β -CD flexible sensor^[32]

A. DPV curves of PCL/PPy/ β -CD flexible sensor in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) with different concentrations of DNF (0.2–50 μ mol/L) (不同 DNF 浓度 (0.2–50 μ mol/L) 下 PCL/PPy/ β -CD 柔性传感器在 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) 中的 DPV 曲线); B. linear relationship plot of peak current vs concentration (峰值电流与浓度的线性关系图)

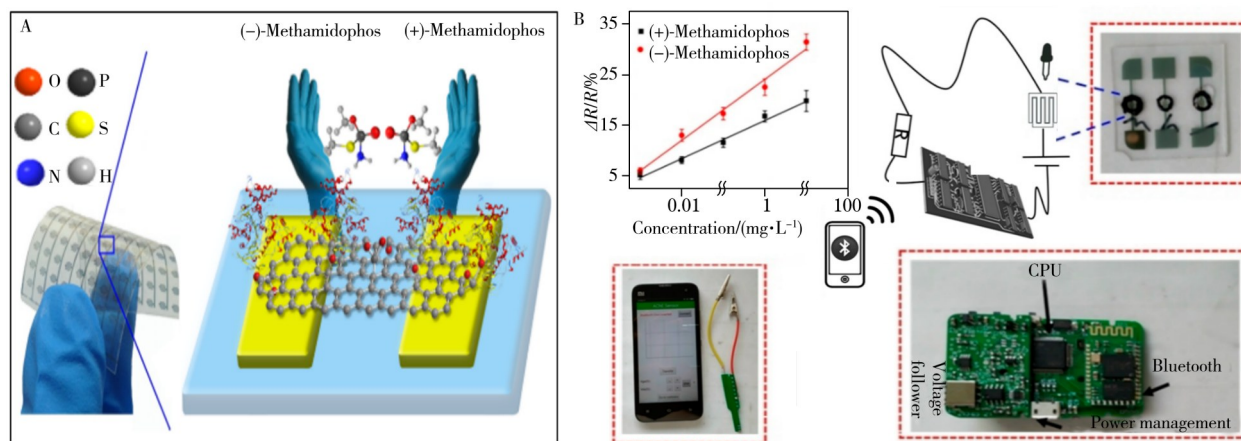


图6 乙酰胆碱酯酶(AChE)修饰的石墨烯手性传感器及响应^[33]

Fig. 6 Acetylcholinesterase-modified graphene chiral sensor and its response^[33]

A. flexible sensor array, schematic of one acetylcholinesterase-modified electrochemically reduced graphene oxide (AChE-ERGO) sensor, and the chemical structure of the methamidophos enantiomers (柔性传感器阵列, 一种乙酰胆碱酯酶修饰的电化学还原氧化石墨烯 (AChE-ERGO) 传感器的示意图以及甲胺磷对映体的化学结构); B. portable sensor response of AChE-ERGO sensor to (+)/(-)-methamidophos (AChE-ERGO 传感器对 (+)/(-) 甲胺磷的便携式传感器响应)

2.2.5 其他方法 近年来, 超临界流体色谱(SFC)由于高分辨率、更短的分析 and 平衡时间, 成为一项受欢迎的技术。二氧化碳作为流动相减少了有机溶剂的使用, 使 SFC 成为一种环保分析技术^[34-36]。Zoccali 等^[37]使用超临界流体萃取仪器结合对映选择性超临界流体色谱-三重四极杆质谱(SFE-SFC-QqQMS)快速筛选大麻种子中的手性农药, 该系统的在线特性降低了样品丢失和污染的风险, 提高了分析精度, 并允许一次最多对 48 个样品进行顺序分析, 是首次报道的手性农药在线提取和测定方法。Qin 等^[38]以 1, 3, 5-三(4-氨基苯基)苯(Tab)和 2, 5-二羟基对苯二甲酸(Dha)为原料, 通过席夫碱反应合成手性共价有机框架(COF), 然后以 (1S)-(+)-10-樟脑磺酰氯为手性改性剂, 进行亲核取代反应, 所

制得的规则球形手性 COF Dha Tab 不仅具有光学效率高、共价键结构强、结晶度好、比表面积大等特点,而且在5种农药对映体(*S/R* 甲氧咪草烟、乙酰甲胺磷、乙草胺、异丙氯和甲乙胺)中表现出对甲氧咪草烟对映体的特异对映选择性和快速鉴定。*S* 构型和 *R* 构型甲氧咪草烟在 5.0~100.0 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限分别为 4.20 $\mu\text{mol/L}$ 和 3.03 $\mu\text{mol/L}$ 。

目前常用的手性农药检测方法的优势和局限性见表1。

表1 手性农药检测方法的优缺点

Table1 Merits and demerits of chiral pesticides detection methods

Method	Merit	Demerit	Reference
液相色谱法	最常用、色谱柱可选性多	仪器昂贵、操作复杂、有机溶剂消耗量大	[23]
气相色谱法	不含液体流动相、低有机溶剂消耗和易于与MS联用	仪器昂贵、操作复杂、高温条件可能导致手性转化	[23]
超临界流体色谱法	高分辨率、运行时间短、有机溶剂消耗低以及适合 QuEChERS 等样品制备程序	技术不成熟、应用较少	[23]
电化学法	小型化、成本低、检测快、操作简单且灵敏度高	使用寿命有限	[39-40]

3 总结与展望

本文综述了手性农药分析检测方法的特点,并对不同方法在常见手性农药中的应用进行了讨论。常用的色谱-质谱联用法具有检测灵敏、准确的特点,但需要昂贵的设备、繁琐的操作、耗时的分析以及严格的样品前处理,极大地限制了快速的现场分析应用。因此,非常有必要开发成本更低、更简单、更方便以及可以现场测试的分析方法。光谱法和电化学传感器作为新兴的手性农药快速检测技术正迅速发展,未来应加强这几方面的改进:(1)开发简单、准确和快速的手性识别方法;(2)采用高灵敏的手性传感器,结合无线传输和智能手机等实现在线监测;(3)改进样品回收率和改善过滤效率及程序复杂性,以实现准确、可重复和经济高效的手性检测。

参考文献:

- [1] Tang F H M, Lenzen M, McBratney A, Maggi F. *Nat. Geosci.*, **2021**, 14(4): 206-210.
- [2] Janousek W M, Douglas M R, Cannings S, Clément M A, Delphia C M, Everett J G, Hatfield R G, Keinath D A, Koch J B U, McCabe L M. *PNAS*, **2023**, 120(5): e2211223120.
- [3] Panis C, Candiotto L Z P, Gaboardi S C, Teixeira G T, Alves F M, da Silva J C, Scandolaro T B, Rech D, Gurzenda S, Ponmattam J. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(24): 10470-10481.
- [4] Xu L W, Guo L L, Wang Z X, Xu X X, Zhang S, Wu X L, Kuang H, Xu C L. *Angew. Chem.*, **2020**, 132(37): 16352-16358.
- [5] Xu L W, Xu X X, Guo L L, Wang Z X, Wu X L, Kuang H, Xu C L. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(11): 7541-7550.
- [6] Xu L W, Xu X X, Wu X L, Kuang H, Xu C L. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(3): 1841-1853.
- [7] Zhang C, Jin L X, Zhou S S, Zhang Y F, Feng S L, Zhou Q Y. *Chirality*, **2011**, 23(3): 215-221.
- [8] de Castro Lima J A M, Labanowski J, Bastos M C, Zanella R, Prestes O D, de Vargas J P R, Mondamert L, Granada E, Tiecher T, Zafar M, Troian A, Le Guet T, dos Santos D R. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, 27(10): 10581-10598.
- [9] Tanaka H, Kayagi T. *R&D Rep.*, **2008**, 1: 1-18.
- [10] Fang Y F, Lv S C, Xiao S C, Hou H N, Yao J N, Cao Y, He B Y, Liu X K, Wang P, Liu D H, Zhou Z Q. *Chemosphere*, **2024**, 358: 142065.
- [11] Wang F, Li X Y, Jiang S X, Han J J, Wu J X, Yan M L, Yao Z L. *J. Agric. Food Chem.*, **2023**, 71(33): 12372-12389.
- [12] Yao X F, Liang C L, Lv H J, Liu W R, Wang Q, Ding J, Li X X, Wang J. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 466: 133585.
- [13] Guo F J, Wang Z Y, Zhao L, Liu W P. *Chemosphere*, **2019**, 229: 401-408.
- [14] Saito K, Arima Y, Morooka M, Kobayashi Y, Ito R. *Chromatography*, **2022**, 43(1): 21-27.
- [15] Zhang D, Lu S Y. *Environ. Int.*, **2022**, 163: 107201.
- [16] Zhang L M. *Research on Highly Selective Imprinted Separation-Diagnosis Technique of Chiral Environmental Pollutants*. Chengdu: Chengdu University of Technology(张连明. 环境手性污染物高选择性印迹分离诊断技术研究. 成都: 成都理工大学), **2016**.
- [17] Ali I, Suhail M, Aboul-Enein H Y. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2019**, 120: 115634.
- [18] Ribeiro A R, Castro P M L, Tiritan M E. *Environ. Chem. Lett.*, **2012**, 10(3): 239-253.

- [19] Chen Y, Zou M, Huang Y, Xie Z Y, Liu H Z, Wu Q, Jiao W M, Qiu J L, Huang G, Yang X. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2023**, 166: 117209.
- [20] Xu L W, Xu X X, Kuang H, Xu C L, Wu X L. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(6): 2079–2091.
- [21] Cheng X, Zhang S F, Shao S Y, Zheng R N, Yu Z Y, Ye Q F. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 426: 128125.
- [22] He R J, Mai B L, Fan J, Jiang Y, Chen G, Guo D, Chen G D, Yao X S, Gao H, Zhang W G. *J. Agric. Food Chem.*, **2019**, 67(38): 10782–10790.
- [23] Arenas M, Martín J, Santos J L, Aparicio I, Alonso E. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2021**, 143: 116370.
- [24] Buerge I J, Bächli A, De Joffrey J-P, Müller M D, Spycher S, Poiger T. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(13): 6806–6811.
- [25] Wang J, Li S C, Yang Y D, Fan L Y, Qin W C, Su L M, Zhao Y H, Li C. *Environ. Int.*, **2023**, 177: 107996.
- [26] Liu Y R, Wu Z L, Kollipara P S, Montellano R, Sharma K, Zheng Y B. *ACS Nano*, **2021**, 15(4): 6448–6456.
- [27] Huang Y M, Yang J D, Cheng J W, Zhang Y H, Yuan H Y. *Spectrochim. Acta A*, **2019**, 213: 104–110.
- [28] Liu Y R, Wu Z L, Armstrong D W, Wolosker H, Zheng Y B. *Nat. Rev. Chem.*, **2023**, 7(5): 355–373.
- [29] Gu J P, Ji C Y, Yue S Q, Shu D, Su F, Zhang Y J, Xie Y Y, Zhang Y, Liu W P, Zhao M R. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(9): 5438–5447.
- [30] Gong T. *Chiral Recognition of Amino Acid Enantiomers by Electrochemical Sencors Based on Molecular Self-assembly*. Chongqing: Chongqing Medical University (龚涛. 基于分子自组装的电化学传感器手性识别氨基酸对映体. 重庆: 重庆医科大学), **2022**.
- [31] Dong L Q, Zhang Y S, Duan X M, Zhu X F, Sun H, Xu J K. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(18): 9695–9702.
- [32] Mei X L, Wang X Y, Huang W S, Zhu J X, Liu K C, Wang X S, Cai W, He R Y. *Food Chem.*, **2024**, 434: 137194.
- [33] Zhang Y P, Liu X T, Qiu S, Zhang Q Q, Tang W, Liu H T, Guo Y L, Ma Y Q, Guo X J, Liu Y Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(37): 14643–14649.
- [34] Parr M K, Blokl M H, Liebetrau F, Schmidt A H, Meijer T, Stanic M, Kwiatkowska D, Waraksa E, Sterk S S. *Food Addit. Contam. A*, **2017**, 34(4): 525–535.
- [35] Liu N, Pan X L, Zhang S, Ji M S, Zhang Z H. *Chirality*, **2018**, 30(5): 686–694.
- [36] Guo J, Li M M, Liu Y G, Wang F Z, Kong Z Q, Sun Y F, Lu J, Jin N, Huang Y T, Liu J M, Francis F, Fan B. *Molecules*, **2018**, 23(5): 1060.
- [37] Zoccali M, Russo M, Camillo M R T, Salafia F, Tranchida P Q, Dugo P, Mondello L. *Food Chem.*, **2022**, 373: 131418.
- [38] Qin S L, You X Y, Guo X Y, Chu H T, Dong Q, Cui H S, Jin F L, Gao L D. *Spectrochim. Acta A*, **2023**, 291: 122370.
- [39] Temgoua R C T, Tonlé I K, Boujtita M. *Environ. Sci.-Proc. Imp.*, **2023**, 25(3): 340–350.
- [40] Wang F Y, Zheng B Z, Du J, Zheng X F, Hou X, He G Y, Qin S D. *J. Instrum. Anal.* (王凤怡, 郑保战, 杜娟, 郑晓凤, 侯雪, 贺光云, 覃蜀迪. 分析测试学报), **2024**, 43(12): 1937–1943, 1951.

(责任编辑: 盛文彦)