DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251006001
引用格式: 郑晓娇, 武文英, 王宇麟, 等. 分散液液微萃取法-高效液相色谱法测定食品中杀菌剂己唑醇含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 100–106.
ZHENG XJ, WU WY, WANG YL, *et al*. Determination of the fungicide hexaconazole in food by dispersive liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 100–106. (in Chinese with English abstract).

分散液液微萃取法-高效液相色谱法测定食品中杀菌剂己唑醇含量

郑晓娇[1], 武文英[2], 王宇麟[1], 王宇欣[1], 荆 旭[1], 白 冰[3*]

(1. 山西农业大学食品科学与工程学院, 晋中 030801; 2. 山西农业大学资源环境学院, 晋中 030801;
3. 临汾市公安司法鉴定中心, 临汾 041000)

摘 要: 目的 建立分散液液微萃取-高效液相色谱法快速检测食品中杀菌剂己唑醇残留量。**方法** 以小茴香醇、己酸和乙酸按摩尔比 1:3:4 合成的低共熔溶剂为支撑溶剂, 与 Fe_3O_4 纳米颗粒制备具有自分散性和磁响应性的铁磁流体, 作为分散液液微萃取的萃取溶剂, 采用高效液相色谱法对己唑醇进行了分离和检测。**结果** 在最佳实验条件下, 该方法对己唑醇的检测线性范围为 0.02~2.00 μg/mL, 检出限为 0.006 μg/mL, 相对标准偏差小于等于 8.2%。在矿泉水、茶、果汁中加样回收率为 83.9%~95.6%。**结论** 该方法绿色环保, 操作简便, 灵敏度高, 能够有效应用于食品中农药残留的快速检测, 为食品安全检测提供了新的有效技术手段。

关键词: 铁磁流体; 低共熔溶剂; 己唑醇; 分散液液微萃取

Determination of the fungicide hexaconazole in food by dispersive liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography

ZHENG Xiao-Jiao[1], WU Wen-Ying[2], WANG Yu-Lin[1], WANG Yu-Xin[1], JING Xu[1], BAI Bing[3*]

(1. *College of Food Science and Engineering*, *Shanxi Agricultural University*, *Jinzhong* 030801, *China*;
2. *College of Resources and Environment*, *Shanxi Agricultural University*, *Jinzhong* 030801, *China*;
3. *Linfen Public Security Judicial Appraisal Center*, *Linfen* 041000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid detection method for the residue of the fungicide hexaconazole in food by dispersive liquid-liquid microextraction-high performance liquid chromatography. **Methods** A deep eutectic solvent synthesized from fenchyl alcohol, hexanoic acid and acetic acid at a molar ratio of 1:3:4 was used as the supporting solvent to prepare a ferrofluid with self-dispersibility and magnetic responsiveness by incorporating Fe_3O_4 nanoparticles. The prepared ferrofluid served as the extraction solvent for dispersive liquid–liquid

收稿日期: 2025-10-06
基金项目: 国家自然科学基金项目(32202161)
第一作者: 郑晓娇(1996—), 女, 硕士, 主要研究方向为农药残留分析。E-mail: z13133128694@163.com
***通信作者:** 白冰(1989—), 男, 硕士, 警务技术副高级, 主要研究方向为毒物分析和药物分析。E-mail: 1009026399@qq.com

microextraction, and hexaconazole was subsequently separated and quantified by high-performance liquid chromatography. **Results** Under the optimal experimental conditions, the detection linear range of this method for hexaconazole was 0.02–2.00 μg/mL, the limit of detection was 0.006 μg/mL, and the relative standard deviation was less than or equal to 8.2%. The recovery rates of samples added to mineral water, tea and fruit juice were 83.9% to 95.6%. **Conclusion** This method is environmental friendly, easy to operate and highly sensitive. It can be effectively applied to the rapid detection of pesticide residues in food, providing a new and effective technical means for food safety testing.

KEY WORDS: ferrofluids; deep eutectic solvents; hexaconazole; dispersive liquid-liquid microextraction

0　引　言

杀菌剂的使用可以提高农产品的产量和质量[1], 但长期或不合理的使用可能导致农药在农产品中残留, 从而对食品安全构成潜在威胁[2]。因此, 在农业生产使用的同时, 也需要严格检测其在农产品中的残留量, 从而保证食品的安全。三唑类杀菌剂是广谱类杀菌剂[3], 可以预防各种作物的致病性感染[4–5], 具有高的杀菌活性和低的生物降解性[6]。在众多的三唑类杀菌剂中, 己唑醇作为甾醇去甲基化抑制剂主要用于预防和控制担子菌和子囊菌引起的作物真菌病[7], 以提高作物质量和产量。但是, 己唑醇在土壤中的半衰期长达 225 d[8–9], 随着生物富集作用, 己唑醇会污染作物, 经过食品加工等工艺进到食品中, 例如茶和果汁等, 从而对人体健康产生一定的危害, 如生殖毒性、神经毒性, 甚至引发癌症[10]。

为了保障消费者的健康和安全, 食品法典委员、欧盟、美国和中国都已经对己唑醇在食品中的最大残留限量做了明确规定。高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)以其高灵敏度、高选择性和良好重现性, 已成为食品中农药残留测定常用且可靠的分析技术之一[11], 也被广泛用于检测己唑醇残留的检测。

在检测己唑醇之前, 由于其痕量残留和复杂的基质, 样品预处理是必不可少的步骤[12]。固相萃取和液相萃取虽然是传统的样品前处理方法, 但耗时长、溶剂用量大[13]。为减少萃取时间和有机溶剂用量, 出现了分散液液微萃取(dispersive liquid–liquid microextraction, DLLME)[14–15]。该方法将萃取剂与分散剂混合后注入水样中, 通过促进两相充分接触来提高萃取效率, 具有操作简便、溶剂消耗低和富集效果好等优点[16–17]。然而, DLLME 仍需经离心收集萃取相, 耗时较长[18]。为此, 磁性溶剂被引入萃取体系[19]。其中, 铁磁流体是一种由溶剂和磁性纳米颗粒组成的稳定流体, 可在外加磁场作用下实现快速分离, 无需离心, 从而进一步缩短提取时间[20]。

为了更好地满足绿色分析化学的要求, 铁磁流体的支撑溶剂应该是低毒和环保的。低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)作为一种新型的绿色溶剂, 具有制备简单、合成效率高、结构可调、可生物降解等优点[21–24], 有望取代传统的有毒溶剂作为铁磁流体的支撑溶剂。在目前的 DLLME 中, 分散过程通常是在萃取设备(涡旋混匀装置、超声波清洗机和振荡器)的帮助下完成的[25]。虽然借助萃取设备的分散方法不使用有毒的分散溶剂(甲醇、乙腈和丙酮)[26–27], 但该设备增加了操作时间, 降低了效率。

鉴于此, 本研究围绕食品基质中己唑醇的快速前处理与检测需求, 构建了一种自分散铁磁流体的 DLLME 结合 HPLC 的分析方法, 以小茴香醇/己酸/乙酸(1:3:4, 摩尔比)合成的 DES 作为支撑体系, 引入 Fe_3O_4 纳米颗粒制备兼具自分散特性与磁响应性的铁磁流体, 并将其作为 DLLME 的萃取剂用于样品前处理过程; 在外加磁场作用下完成相分离, 以替代常规离心等分离步骤。研究内容包括铁磁流体体系的构建与组成参数优化、DLLME 操作条件与 HPLC 分离检测条件的优化, 并基于线性范围、检出限、精密度及加标回收等指标开展方法学评价。该研究旨在为食品(如矿泉水、茶和果汁)中己唑醇的检测提供一种可行的前处理方法, 并为食品安全监测中绿色样品前处理技术的构建与优化提供实验支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

矿泉水、绿茶饮料及橙汁样品购自山西省晋中市超市。矿泉水不经稀释与过滤直接用于分析; 茶饮料和果汁经离心、过滤处理后取其上清作为待测溶液。

己唑醇(纯度为 98%)、香茅醇、香芹醇、小茴香醇、己酸、庚酸、辛酸、甲酸、乙酸、丙酸(分析纯)、Fe_3O_4 纳米粒子(平均粒径 20 nm)(上海阿拉丁试剂有限公司)。

1.2　仪器与设备

PR124ZH 电子分析天平(精度 0.1 mg, 中国上海奥豪斯国际贸易有限公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪、Agilent Eclipse Plus C_{18} 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)(美国 Agilent 公司); Vortex-Genie2 漩涡混合器(上海净信实业发展有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 DES 的制备

小茴香醇、己酸和乙酸按照摩尔比 1:3:4 的比例依次加入到 15 mL 的离心管中，在 60 ℃下加热 10 min，得到的透明液体为 DES。

1.3.2 铁磁流体的制备

根据文献[28]报道的铁磁流体合成方法制备新型的铁磁流体。将 50 mg 的 Fe_3O_4 和 1 mL 上述制备的 DES 依次加入 10 mL 的离心管中，涡旋 1 min，得到铁磁流体。

1.3.3 自分散铁磁流体的分散液液微萃取过程

茶饮料及果汁样品取适量，于 8000 r/min 离心 10 min，取上清液待用。实际样品经检测均未检出己唑醇，作为空白样品用于加标回收实验。

将 5 mL 的样品溶液和 50 μL 的己唑醇溶液加入到离心管中，取 150 μL 的上述制备的铁磁流体加入到 5 mL 的样品溶液中。铁磁流体在 1 s 内以细小液滴的形式迅速分散在溶液中。用磁铁固定含己唑醇的铁磁流体液滴，然后将样品排出。最后用 150 μL 甲醇稀释铁磁流体，进行 HPLC 分析(图 1)。

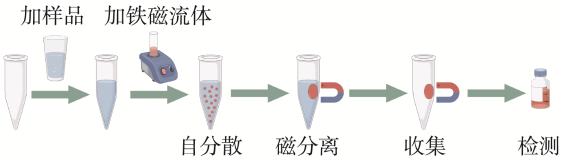


图 1 自分散铁磁流体的 DLLME 过程

Fig.1 DLLME process of self-dispersing ferrofluid

1.3.4 HPLC 分析

取经过稀释的铁磁流体经 0.22 μL 有机滤膜过滤后，用高效液相色谱仪紫外检测器进行检测。色谱柱使用 C_{18} 柱，样品量为 10 μL。流动相为甲醇与水，体积比为 80:20，流速为 0.4 mL/min。检测波长为 220 nm。

1.4 数据处理

己唑醇采用外标法定量：以标准溶液质量浓度(0.02、0.20、2.00 μg/mL)为横坐标(X, μg/mL)、峰面积为纵坐标(Y)，采用最小二乘法线性回归建立校准曲线，并据回归方程计算样品中己唑醇浓度。

加标回收率计算见式(1)：

$$回收率/\%=(C_1-C_2)/C_0\times100\% \quad (1)$$

式中：C_1 为在样品溶液中加入一定量的己唑醇后的质量浓度，μg/mL；C_2 为己唑醇在样品溶液中的原始质量浓度，μg/mL；C_0 为在样品溶液中加入的已知的己唑醇质量浓度，μg/mL。精密度以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表示。各加标水平与重复实验均进行(n=5)次平行测定，结果以均值±标准偏差表示。制表与绘图分别使用 Microsoft Excel 2019 和 Origin 2018 完成。

2 结果与分析

2.1 DES 组分的影响

DES 由单萜类醇、中链脂肪酸和短链脂肪酸组成。其中，单萜类醇和中链脂肪酸在短链脂肪酸的辅助下以液滴的形式分散在样品溶液中，提取己唑醇。为考察 DES 组分对己唑醇萃取回收率的影响，采用不同的单萜醇、中链脂肪酸和短链脂肪酸合成了 DES(图 2)。

2.1.1 单萜类醇的种类的影响

本研究比较无环单萜醇(香茅醇)、单环单萜醇(香芹醇)和双环单萜醇(小茴香醇)3 种单萜醇对己唑醇回收率的影响。结果显示，小茴香醇的回收率最高(图 2A)。小茴香醇、香芹醇、香茅醇的油水分配系数(octanol-water partition coefficient, log$P$)分别为 2.71、3.12、3.41，Log$P$ 可能影响了单萜类醇与己唑醇的相互作用。因此，选择小茴香醇作为最合适的单萜醇。

2.1.2 中链脂肪酸的种类的影响

本研究比较 3 种中链脂肪酸(己酸、庚酸和辛酸)对己唑醇回收率的影响。结果表明，己酸的回收率最高(图 2B，表 1)。黏度测定表明，回收率随黏度升高而下降，二者具有负相关关系，高黏度会降低制备的铁磁流体在样品溶液中的分散性以及己唑醇的传质[29]。因此，选择己酸作为合适的中链脂肪酸。

2.1.3 短链脂肪酸的种类的影响

本研究比较 3 种短链脂肪酸(甲酸、乙酸和丙酸)对己唑醇回收率的影响。结果表明，以乙酸作为脂肪酸组分时可获得最高的回收率(图 2C)。因此，选择乙酸作为最合适的中链脂肪酸。

综上所述，后续研究选择小茴香醇、己酸和乙酸为 DES 的组成。

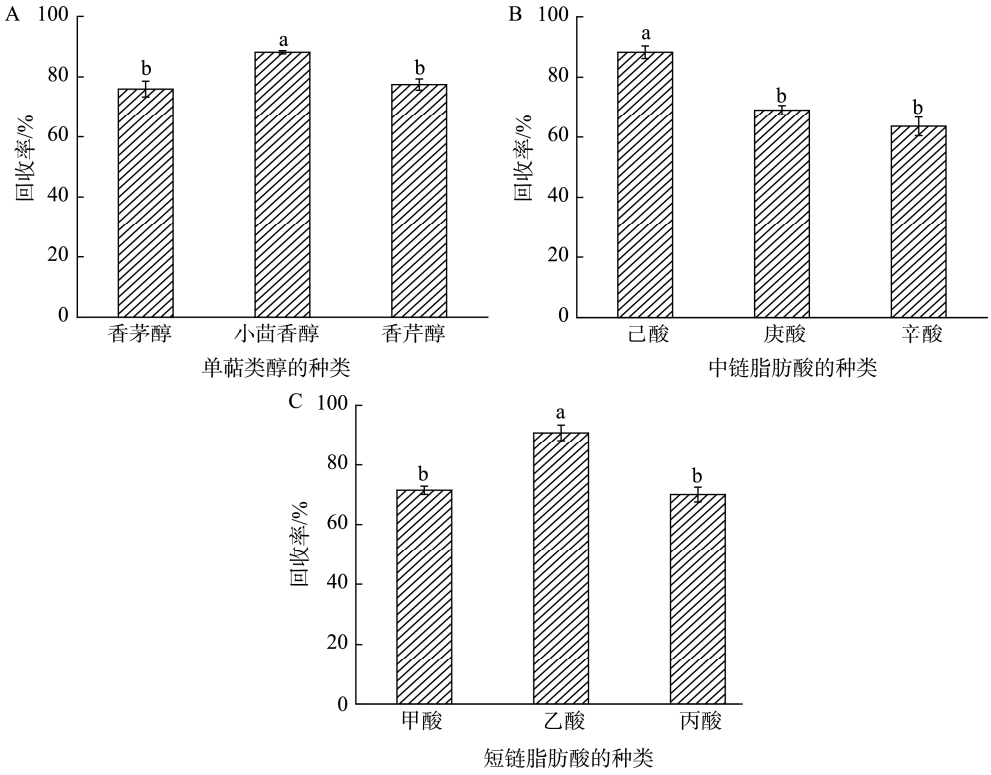
2.2 DES 组分的摩尔比的影响

2.2.1 小茴香醇和己酸摩尔比的影响

本研究比较小茴香醇与己酸的摩尔比(1:1、1:2、1:3、1:4、1:5)对己唑醇回收率的影响。结果表明，小茴香醇与己酸的摩尔比在 1:1~1:3 范围内，回收率逐渐上升，当摩尔比超过 1:3 时，回收率下降(图 3A)。在 1:1~1:3 摩尔比范围内，己酸的增加有利于形成更完整的氢键网络并提供适度疏水链段，从而提高萃取能力；当己酸过量时，体系黏度升高，限制铁磁流体在水相中的自分散和传质过程，导致萃取效率下降。因此，选择小茴香醇与己酸的摩尔比为 1:3 为最合适的比例。

2.2.2 小茴香醇、己酸和乙酸摩尔比的影响

本研究比较小茴香醇、己酸、乙酸的摩尔比(1:3:1、1:3:2、1:3:3、1:3:4、1:3:5、1:3:6)对己唑醇回收率的影响。实验结果表明，小茴香醇、己酸、乙酸的摩尔比在 1:3:1~1:3:4 范围内，回收率逐渐增大，超过摩尔比 1:3:4 后，



注: 不同字母表示组间具有显著性差异(P<0.05)。下同。

图 2　DES 组成的优化

Fig.2　Optimization of DES components

表 1　中链脂肪酸黏度与己唑醇萃取回收率的关系

Table 1　Relationship between viscosity of medium-chain fatty acids and extraction recovery of hexaconazole

中链脂肪酸	黏度/mPa•s	回收率/%
己酸	6.01	88.27±2.08
庚酸	7.86	69.03±1.56
辛酸	9.30	63.57±3.12

回收率下降(图 3B)。适量的乙酸可以增强铁磁流体在在样品中的分散能力, 从而提高己唑醇的萃取能力。然而, 过量的乙酸会降低样品的极性, 导致更多含有己唑醇的萃取溶剂溶解到水相中, 削弱其对己唑醇的萃取能力。因此, 后续实验选择小茴香醇、己酸和乙酸的摩尔比为 1:3:4。

2.3　Fe_3O_4 质量浓度的影响

首先对所用 Fe_3O_4 纳米粒子进行表征, 结果见图 4A。由图 4A 中可以看出, Fe_3O_4 颗粒分散较为均一, 具有良好的结晶特征, 为其作为磁性载体构建铁磁流体提供了基础。Fe_3O_4 的量影响其与 DES 的相互作用, 从而影响了制备的铁磁流体的稳定性以及磁吸附性能[30]。本研究比较了 Fe_3O_4 质量浓度(1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0 和 100.0 g/L)对己唑醇回收率的影响。实验结果表明, Fe_3O_4 质量浓度在 2.5~50.0 g/L 范围内, 回收率逐渐增加, 质量浓度超过 50.0 g/L 时, 回收率趋于稳定(图 4)。Fe_3O_4 浓度较低时, 磁性载体不足, 限制了

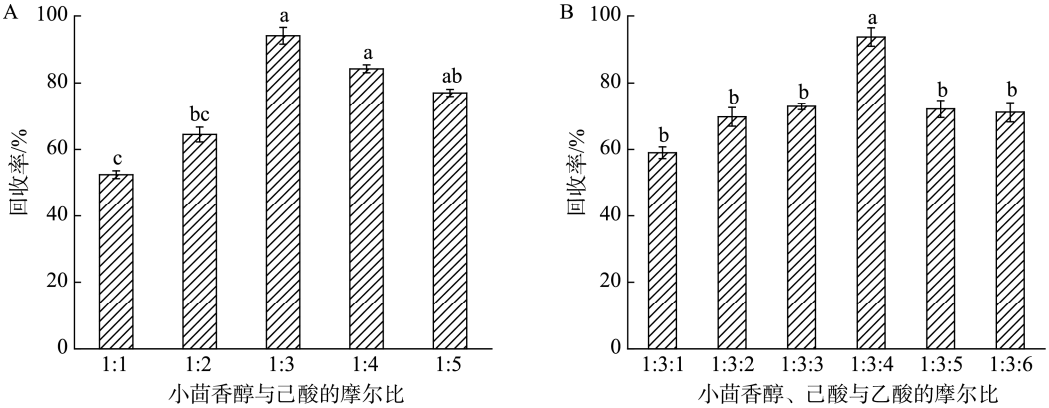
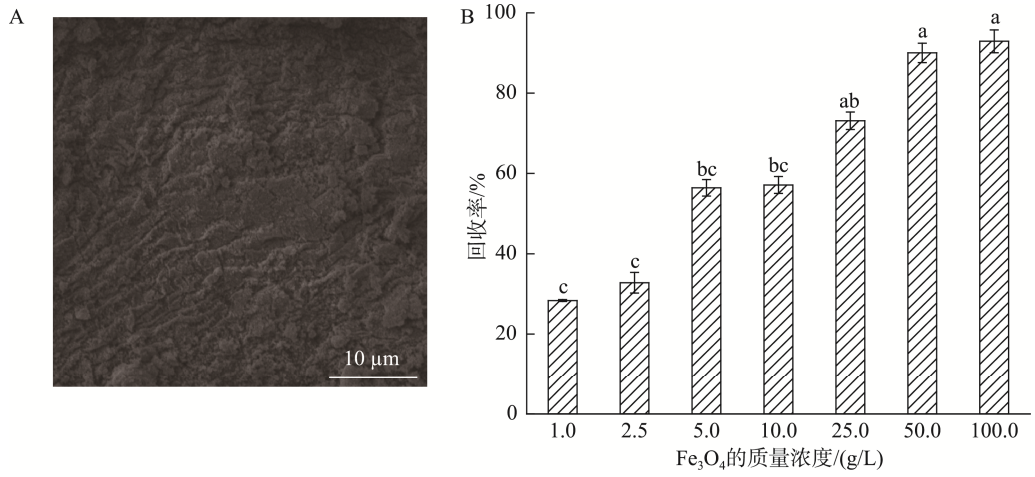


图 3　DES 组分的摩尔比的优化

Fig.3　Optimization of the molar ratio of DES components



注: A. Fe_3O_4 纳米粒子的扫描电子显微镜图; B. Fe_3O_4 的质量浓度的优化。

图 4 Fe_3O_4 纳米粒子的扫描电子显微镜图及其质量浓度对己唑醇回收率的影响

Fig.4 Scanning electron microscopy images of Fe_3O_4 nanoparticles and the influence of their mass concentration on the recovery rate of hexaconazole

DES 的有效运载与磁分离能力[31], 导致萃取溶剂和己唑醇在磁分离过程中损失。当其含量达到一定水平后, 磁响应已足以实现快速、完全的相分离, 继续增加 Fe_3O_4 不会显著提升萃取能力。因此, 后续实验选择 50.0 g/L 的质量浓度。

2.4 铁磁流体体积的影响

铁磁流体为己唑醇提供了结合位点, 其体积影响有机相和水相之间的接触面。比较了铁磁流体体积(75、100、125、150、175、200 和 250 μL)对己唑醇回收率的影响[22]。实验结果表明, 当铁磁流体体积从 75~150 μL 变化时, 回收率逐渐增大, 当体积超过 150 μL 时, 回收率下降(图 5)。当体积小于 150 μL 时, 限制了己唑醇在铁磁流体中结合位点的数量, 萃取溶剂与己唑醇的有效相互作用无法得到保证, 也阻碍了有机相的收集[17]。当体积大于 150 μL 时, 分散液滴间易发生聚集, 单位体积水相中铁磁流体占比过高, 分散程度和传质驱动力下降, 导致回收率降低。因此, 后续研究选择 150 μL 的体积。

2.5 方法验证

通过评价最佳条件下自分散铁磁流体 DLLME-HPLC 的线性方程、相关系数(r^2)、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantification, LOQ)、日间和日间相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)对方法进行验证(表 2)。评价峰面积与样品溶液中己唑醇浓度之间的线性关系。线性范围为 0.02~2.00 μg/mL, r^2 大于 0.9978, LOD 和 LOQ 分别为 0.006 μg/mL 和 0.020 μg/mL。在同 1 d 重复测试 5 次, 在 5 个不同的天数测试, 然后计算得到的回收率的 RSD, 分别考察日内和日间的精密度。结果表明, 日内和日间 RSD 均小于等于 6.8%, 重复性可接受。

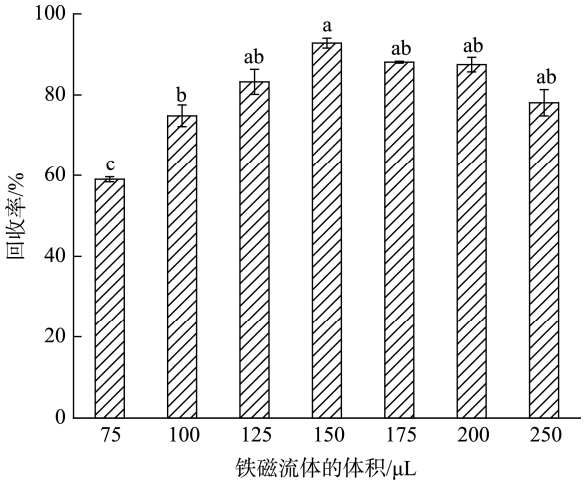


图 5 铁磁流体体积的优化

Fig.5 Optimization of the ferrofluid volume

2.6 在实际样品中的应用

为评价建立的基于自分散铁磁流体的 DLLME-HPLC 方法的准确性, 对实际样品中己唑醇的残留量进行了检测。结果表明, 矿泉水、茶和果汁样品溶液中的己唑醇残留均低于检出限。因此, 将 3 种不同浓度的己唑醇标准溶液加入到样品溶液中, 通过分析加标样品来评估该方法。所有试验均为 5 次重复, 提取回收率和 RSD 结果如表 3 所示。加样回收率为 83.9%~95.6%, RSDs 为 1.5%~8.2%。基于自分散铁磁流体的 DLLME 检测样品中己唑醇残留具有较高的准确度和精密度。

表 2　自分散铁磁流体 DLLME-HPLC 的分析性能

Table 2　Analytical performances of self-dispersion ferrofluid-based DLLME-HPLC

分析物	样品	线性方程	r^2	LODs/(μg/mL)	LOQs/(μg/mL)	日内 RSDs/%	日间 RSDs/%
己唑醇	矿泉水	Y=566.67X–9.78	0.9991	0.006	0.02	4.4	6.8
	茶	Y=592.15X–15.43	0.9982	0.006	0.02	5.1	6.5
	果汁	Y=653.70X–28.79	0.9978	0.006	0.02	3.6	5.7

表 3　自分散铁磁流体 DLLME-HPLC 在矿泉水、茶和果汁中的应用(n=5)

Table 3　Application of self-dispersion ferrofluid-based DLLME-HPLC to water, tea and juice (n=5)

添加量/(μg/mL)	矿泉水		茶		果汁	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
0	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
0.02	93.2±1.4	1.5	84.2±5.6	6.6	88.6±4.2	4.8
0.20	92.0±7.6	8.2	83.9±3.7	3.7	93.8±2.4	2.5
2.00	95.6±3.9	4.1	89.0±3.0	3.0	91.0±4.0	4.4

3　结　论

本研究建立了一种基于自分散铁磁流体的DLLME提取食品中己唑醇残留的新方法, 并采用 HPLC 测定己唑醇。该方法以 DES 作为铁磁流体的支撑溶剂, 在无需额外分散剂、涡旋或超声等条件下, 可在样品溶液中快速分散成为具有较大比表面积的液滴, 增大接触面积, 从而提高萃取效率并体现出绿色、低毒的特点。利用铁磁流体对磁场的响应, 实现了无需离心即可完成相分离与萃取相收集, 简化了操作步骤, 缩短了分析时间。方法学验证结果表明, 该方法具有良好的线性范围、LOD、LOQ、回收率和 RSD。表明其用于食品样本中己唑醇痕量检测的可靠性和稳定性。

通过在矿泉水、茶饮料和果汁等代表性液体食品基质中的加标回收实验, 本方法在从简单到相对复杂的水基体系中均表现出良好的基质适用性和抗干扰能力, 为其向更复杂农产品基质推广应用提供了实验依据。对于固体果蔬样品, 可通过固相萃取结合本研究建立的自分散铁磁流体 DLLME-HPLC 进行测定, 具有可行性和应用潜力。

与传统 DLLME 及常规液液萃取方法相比, 本研究方法在溶剂绿色性、操作便捷性和时间成本方面具有明显优势, 为农药残留的快速微萃取提供了新的技术思路。需要指出的是, 本研究主要以己唑醇和特定食品基质为对象, 需对更多种农药和更复杂基质进行系统验证, 并且铁磁流体在长期储存和多次重复使用方面的性能仍有待进一步评估。未来可在此基础上扩展至多种三唑类及其他农药的多残留分析, 优化铁磁流体组成, 研究萃取机制, 并探索与自动化或在线检测系统的联用, 以推动该绿色微萃取策略在实际食品安全监测中的推广应用。

参考文献

[1] JOCHEN PZ, MIRCO B, GERTIE A, *et al*. Degradation and deactivation of bacterial antibiotic resistance genes during exposure to free chlorine, monochloramine, chlorine dioxide, ozone, ultraviolet light, and hydroxyl radical [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(7): 3347–3365.

[2] 胡晓楠, 张瑞华, 郭文丽, 等. 分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法检测一次性筷子中 5 种杀菌剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(3): 183–189.
HU XN, ZHANG RH, GUO WL, *et al*. Determination of 5 types of fungicides in disposable chopsticks by dispersed solid phase extraction combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(3): 183–189.

[3] WANG ZL, WANG M, YANG TM, *et al*. Effect of processing on reduction in chiral pesticide hexaconazole for kiwifruit juice [J]. Molecules, 2023, 28(16): 6113.

[4] WANG Y, HUANG B, WANG Y, *et al*. Successive hexaconazole application altered the degradation behavior in soil and shifted microbial community and functional profiles [J]. Environmental Research, 2025, 286(1): 122820.

[5] ALQURAINIl A. Potency of hexaconazole to disrupt endocrine function with sex hormone-binding globulin [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(4): 3882.

[6] ROMAN DL, VOICULESCU DI, FILIP M, *et al*. Effects of triazole fungicides on soil microbiota and on the activities of enzymes found in soil: A review [J]. Agriculture-basel, 2021, 11(9): 893.

[7] YANG N, PANG J, HUANG Z, *et al*. Enantioselective toxicity effect and mechanism of hexaconazole enantiomers to human breast cancer cells [J]. Food and Chemical Toxicology, 2023, 173: 113612.

[8] JU C, XU J, WU X, *et al*. Effects of hexaconazole application on soil microbes community and nitrogen transformations in paddy soils [J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 655–663.

[9] CAO DT, WANG F, YU S, *et al*. Prevalence of azole-resistant aspergillus fumigatus is highly associated with azole fungicide residues in the fields [J]. Environmental Science & Technology 2021, 55(5): 3041–3049.

[10] SHEYKHAN M, ALADAGHLO Z, JAVANBAKHT S, *et al*. Carbon nanotubes/metal-organic framework based magnetic dispersive micro-solid phase extraction for the determination of triazole fungicides in

wastewater and soil samples [J]. Microchemical Journal. 2023, 193: 109149.

[11] MOHAMMAD A, MIR AF, SINA MM, *et al*. Sequential dispersive liquid-liquid microextraction and vortex-assisted liquid-liquid microextraction to reach very high enrichment factors in analysis of pesticides in water samples [J]. Microchemical Journal, 2025, 218: 115119.

[12] 李榕, 闫芋君, 刘隆兴, 等. 固相萃取技术应用于检测保健食品中非法添加化学药的研究进展[J]. 核农学报, 2024, 38(7): 1343–1354.
LI R, YAN YJ, LIU LX, *et al*. Research progress on the application of solid phase extraction to detection of illegally added chemicals in health foods [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2024, 38(7): 1343–1354.

[13] 侯新茹, 仝凯旋, 陈辉, 等. 分散液液微萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定环境水中 7 种新烟碱类农药[J]. 分析测试学报, 2024, 43(5): 738–745.
HOU XR, TONG KX, CHEN H, *et al*. Determination of 7 neonicotinoid pesticides in environmental water by dispersion liquid-liquid microextraction combined with UPLC-MS/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(5): 738–745.

[14] 刘方征, 陈晨, 王宗义, 等. 溶剂提取/水蒸气蒸馏-分散液液微萃取-稳定同位素稀释-GC-MS/MS 测定咸鱼中的挥发性亚硝胺[J]. 食品安全质量测学报, 2024, 15(20): 271–278.
LIU FZ, CHEN C, WANG ZY, *et al*. Determination of volatile nitrosamines in salted fish by stable isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry with solvent extraction/steam distillation connecting with dispersion liquid-liquid microextraction [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(20): 271–278.

[15] SAEED MS, MIR AF, HOSSEIN D. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals from milk samples [J]. Talanta, 2020, 208: 120485.

[16] JING X, XUE H, SANG X, *et al*. Magnetic deep eutectic solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction for enantioselectively determining chiral mefentrifluconazole in cereal samples via ultra-high-performance liquid chromatography [J]. Food Chemistry, 2022, 391: 133220.

[17] CAO QQ, CUI HN, WU ML, *et al*. Development and validation of vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating deep eutectic solvent (VA-DLLME-SFDES) for determination of tartrazine in traditional Chinese medicine by HPLC: Green profile assessment using analytical eco-scale [J]. Microchemical Journal, 2025, 218: 115096.

[18] WANG M, ZHAO L, NIU Y, *et al*. Magnetic deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for determination of strobilurin fungicides in water, juice, and vinegar by high-performance liquid chromatography [J]. Food Chemistry-X, 2023, 18: 100711.

[19] YILDIRIM S, KARABULUT SN, ÇIÇEK M, *et al*. Deep eutectic solvent-based ferrofluid for vortex-assisted liquid-liquid microextraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs from environmental waters [J]. Talanta, 2024, 268: 125372.

[20] NEGI T, KUMAR A, SHARMA SK, *et al*. Deep eutectic solvents: Preparation, properties, and food applications [J]. Heliyon, 2024, 10(7): 28784.

[21] JOUYBAN A, FARAJZADEH MA, MOGADDAM MRA, *et al*. Ferrofluid-based dispersive liquid-liquid microextraction using a deep eutectic solvent as a support: Applications in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats [J]. Analytical Methods, 2020, 12(11): 1522–1531.

[22] HEASM D, MARYAM Z, ELHAMl S, *et al*. Improving the stability and catalytic efficiency of urate oxidase with natural deep eutectic solvents: Integrated *in vitro* and *in silico* approaches [J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, 439: 128781.

[23] HESTI R, HARLIA, WINDA R. Highly efficient extraction of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution using thymol-lauric acid-based deep eutectic solvents [J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, 439: 128818.

[24] DIOGO CM, LUCAS M, EDUARDO C. Development of a methodology in an automated system for analysis of naproxen and bezafibrate in *in-situ* formation using a deep eutectic solvent by liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography, 2026, 1766: 466491.

[25] SHAHIN RY, NOURELDEEN DAM, TAHA HM, *et al*. Vortex assisted dispersive liquid liquid microextraction followed by sectrodensitometric determination of alogliptin and pioglitazone in dosage form and rabbit serum with green assessment [J]. Microchemical Journal, 2025, 218: 115263.

[26] DUQUE A, GRAU J, BENEDE JL, *et al*. Low toxicity deep eutectic solvent-based ferrofluid for the determination of UV filters in environmental waters by stir bar dispersive liquid microextraction [J]. Talanta, 2022, 243: 123378.

[27] FARAJI M, GHANATI K, KAMANKESH M, *et al*. New and efficient magnetic nanocomposite extraction using multifunctional deep eutectic solvent based on ferrofluid and vortex assisted-liquid-liquid microextraction: Determining primary aromatic amines (PAAs) in tetra-packed fruit juices [J]. Food Chemistry, 2022, 386: 132822.

[28] YANG D, LI G, WU L, *et al*. Ferrofluid-based liquid-phase microextraction: Analysis of four phenolic compounds in milks and fruit juices [J]. Food Chemistry, 2018, 261: 96–102.

[29] JOUYBAN A, FARAJZADEH MA, NEMATI M, *et al*. Preparation of ferrofluid from toner powder and deep eutectic solvent used in air-assisted liquid-liquid microextraction: Application in analysis of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in urine and saliva samples of tobacco smokers [J]. Microchemical Journal, 2020, 154: 104631.

[30] MAJIDI SM, HADJMOHAMMADI MR. Alcohol-based deep eutectic solvent as a carrier of SiO_2@Fe_3O_4 for the development of magnetic dispersive micro-solid phase extraction method: Application for the preconcentration and determination of morin in apple and grape juices, diluted and acidic extract of dried onion and green tea infusion samples [J]. Journal of Separation Science, 2019, 42: 2842–2850.

[31] MOHAMMAD REA, EIBASHIR AA, KARIM J, *et al*. Development of deep eutectic solvents based ferrofluid for liquid phase microextraction of ofloxacin and sparfloxacin in water samples [J]. Microchemical Journal, 2022, 181: 107806.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)