

离子液体涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相微萃取测定牛奶中的三嗪类和苯基脲类除草剂

黄智鸿, 孙茂红, 王素利, 袁光耀, 刘敏

(河北北方学院食品安全研究中心, 河北张家口 075000)

摘要: 建立了基于离子液体涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相微萃取高效液相色谱测定牛奶中的三嗪类和苯基脲类除草剂残留分析方法。将 1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体作为提取剂, 离子液体在涡旋辅助作用下分散于牛奶溶液中, 同时应用表面活性剂作为乳化剂, 加速分析物从水相到离子液体的传质速率, 防止离心时离子液体附着于管壁。使用醋酸和硫酸钠去除牛奶中的脂肪和蛋白质, 减少对分析物的提取干扰。同时考查了离子液体的种类和体积, 表面活性剂的种类和体积, 涡旋提取时间, 离子对浓度和样品 pH 值对萃取效率的影响。在优化实验条件下, 1~400 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数为 0.9963~0.9998; 最小检出限和定量限以最小提取浓度的 3 倍和 10 倍信噪比计算分别为 0.018~0.095 $\mu\text{g/L}$ 和 0.10~0.38 $\mu\text{g/L}$ 。使用该方法进行了低脂牛奶、高压消毒牛奶、纯牛奶和鲜牛奶中 6 种分析物的检测, 同时进行 3 个不同浓度的添加回收实验, 回收率为 70.34~100.02%, RSD 为 2.06~9.95%。

关键词: 离子液体; 涡旋辅助; 表面活性剂; 液相微萃取; 三嗪类和苯基脲类除草剂;

文章编号: 1673-9078(2016)1-266-271

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.042

Determination of Triazine and Phenylurea Herbicides in Milk Samples Using Ionic Liquid Vortex-assisted Surfactant-enhanced Emulsification Microextraction

HUANG Zhi-hong, SONG Mao-hong, WANG Su-li, YUANG Guang-yao, LIU Min

(Food Safety Research Center of Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: An ionic liquid vortex-assisted surfactant enhanced emulsification microextraction (IL-VASEME) procedure was developed and validated to determine the levels of triazine and phenylurea herbicides in milk using high-performance liquid chromatography (HPLC). 1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C6MIMPF6) was used as the extraction solvent and was dispersed in the milk solution samples with a vortex. Meanwhile, a surfactant, used as the emulsifier, enhanced the speed of the mass-transfer of analytes from the aqueous phase to the IL and prevented the IL from sticking to the centrifuge tube wall. Acetic acid and Na_2SO_4 were used to remove proteins and fats, thus eliminating the interference with the analytes. Additionally, the effects of the type and volume of IL, type and concentration of the surfactant, vortex extraction and centrifugation time, ion pair concentration, and sample pH on the extraction efficiency were investigated. Under the optimal conditions, a good linearity was found in the range of 1–400 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficients ranged from 0.9963 to 0.9998. The limit of detections (LODs) (0.018–0.095 $\mu\text{g/L}$) and limit of quantifications (LOQs) (0.10–0.38 $\mu\text{g/L}$) of the method were calculated based on the signal-to-noise ratios of three and ten of the lowest extractable concentration, respectively. The proposed method was used to determine six herbicides in low fat milk, pasteurized plain milk, pure milk, and fresh milk, and the recovery experiments were performed at three concentration levels, while the recoveries and relative standard deviations (RSDs) ranged from 70.34% to 100.02% and from 2.06% to 9.95%, respectively.

Key words: ionic liquid; vortex-assisted; surfactant; liquid phase microextraction; triazine and phenylurea herbicides

收稿日期: 2015-02-13

基金项目: 河北省自然科学基金 (B2011405007); 国家自然科学基金 (21177155); 河北北方学院创新人才 (CXRC1301, CXTD1306); 河北省食品药品监督管理局 (PT2014051) 资助项目

作者简介: 黄智鸿, 博士, 副教授, 研究方向: 生态环境

通讯作者: 王素利, 博士, 教授, 研究方向: 农药残留分析和环境毒理

牛奶是人们日常生活中重要的营养物质。随着人均消费奶量的大幅度增加, 人们对牛奶安全问题提出更高要求, 牛奶中农药残留是影响乳制品安全的因素之一。牛奶中农药残留污染对人体健康的危害, 属于长时期、微剂量、慢性细微毒性效应, 可以在人体生理、生化或自身免疫功能、致畸、致癌、致突变等方

面反应出来,中毒起病缓慢、持续期长、涉及面广、影响人数多。控制奶产品中农药残留污染,确保乳品安全,日益受到关注。

三嗪类和苯基脲类除草剂是国内外目前使用广泛的芽前和芽后处理剂,由于其降解速度较慢,常存在于地表水、地下水和农作物中。这类除草剂对人类有不同程度的危害,有的甚至有致癌作用^[1]。

牛奶中农药残留污染途径主要是奶牛进食了被农药污染的饲料,如玉米、饼粕、糠麸、青绿饲料等。世界各国已经制定了一些农药在牛奶中的限量标准,欧盟委员会制定立法(Commission Directive 2008/149/EC),规定乳制品及奶油中残留的除草剂总量不得超过50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此建立快速、有效的检测牛奶中残留除草剂的方法,以监测牛奶中除草剂的残留量以确保其质量,防止对人体造成健康威胁。

目前已经用于牛奶中农药残留的前处理方法有液-液萃取^[2]、固相萃取^[3]、基质固相分散^[4]、分散固相萃取^[5]、等,但是这些方法使用溶剂量大、费时,操作繁琐。目前前处理方法向着样品用量少(小型化)、节省溶剂、对环境安全、快速、简单等方向发展^[6],如浊点萃取法^[7]、顶空固相微萃取^[8]、中空纤维微萃取技术^[9]已用于测定牛奶中的除草剂。

离子液体作为传统有机溶剂的替代者,以其独特的理化性能在牛奶农药残留分析中已有报道。Gao等^[10]用离子液体作为萃取剂,用微波辅助加热,液相色谱测定了牛奶中的苯基脲类和三嗪类除草剂。

最近,一种涡旋辅助-表面活性剂乳化-液相微萃取的前处理方法,其简单、快速,有效,用于测定酒和蜂蜜中的有机磷农药^[11]和水中的三嗪类除草剂^[12],但是这些方法使用了毒性较高的有机溶剂作为萃取剂。涡旋是使离子液体分散于水相中的一种有效手段^[13,14]。本研究采用离子液体作为萃取剂,建立涡旋辅助表面活性剂乳化/液相微萃取技术测定牛奶中的三嗪类和苯基脲类除草剂,方法简单、快速、避免有机溶剂的使用,利用表面活性剂加快了传质速度,缩短了萃取时间,采用涡旋辅助萃取,避免了超声可能对不稳定分析物的影响。同时牛奶提前进行了蛋白质和脂肪的去除,减少了对分析物的干扰,对准确有效地监测牛奶中三嗪类和苯基脲类除草剂的残留具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100液相色谱仪,紫外检测器、自动进样

器及Agilent色谱工作站。Sartorius万分之一天平(由北京赛多利斯仪器系统有限公司);JY2002百分之一电子天平(由上海精密科学仪器有限公司);3K15型离心机、Anke TDL240B型离心机(上海安亭科学仪器厂)。10 mL尖底玻璃离心管(购买于北京化学试剂公司)。QL-901涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)

标准品:绿麦隆、莠去津、扑草净、异丙隆、敌草隆、莠灭净纯度大于97.5%(中国标准物质有限公司);甲醇、乙腈为色谱纯(迪马公司);丙酮、无水氯化钠、醋酸、氢氧化钠均为分析纯(北京化学试剂公司);1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_4\text{MIMPF}_6]$,1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_6\text{MIMPF}_6]$,1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{C}_8\text{MIMPF}_6]$,1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 $[\text{C}_4\text{MIMTF}_2\text{N}]$ (上海成捷化学有限公司),表面活性剂SDS、CTAB、Triton X-100、Tween80、Tween20(北京化学试剂公司)

1.2 色谱条件

色谱柱:Agilent zorbax extend- C_{18} 柱,4.6 mm \times 150 mm \times 5 μm 。

流动相:A为甲醇,B为水。采用梯度淋洗: $t=0$ min时, $V_A:V_B=20:80$; $t=5$ min时, $V_A:V_B=60:40$; $t=25$ min时, $V_A:V_B=90:10$; $t=30$ min时, $V_A:V_B=95:5$; $t=35$ min时, $V_A:V_B=20:80$ 。检测波长:225nm。流速:1 mL/min。柱温:25 $^\circ\text{C}$ 。进样量:10 μL 。

1.3 牛奶样品处理

试验所用低脂肪牛奶、消毒牛奶、纯牛奶从附近零售店购买,鲜牛奶从附近农场购买。移取25 mL牛奶于50 mL离心管中,加入200 μL 10 mmol/L的Tween 80,150 μL 冰醋酸和4.5 g无水硫酸钠,振荡混合均匀,在5 $^\circ\text{C}$ 条件下10000 r/min离心5 min,取上清液用蒸馏水稀释至50 mL,过0.45 μm 滤膜,样品溶液用于IL-VASEME。

1.4 离子液体涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相微萃取技术

移取一定体积的离子液体于15 mL的尖底玻璃离心管中,加入10 mL上述处理的样品溶液,然后加入0.5 g $[\text{NaPF}_6]$,振荡混合均匀,涡旋1 min,于冰水浴中冷却5 min,此时微小液滴生成,取出后以5000 r/min的速度离心5 min,使离子液体与水相分离,离子液体

相沉积到试管底部,用注射器将上层溶液移去,然后加入200 μL甲醇,振荡溶解,进液相色谱分析。

1.5 数据分析

本实验采用涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相微萃取测定牛奶中的三嗪类和苯基脲类除草剂,本方法的回收率的计算方法如下:用甲醇作溶剂分别配制合适浓度的6种除草剂混合标准溶液,以样品峰面积与标准溶液峰面积定

量,根据测得的沉积相中分析物的峰面积求得各物质的浓度。萃取回收率ER即沉积相中的分析物的萃取量占分析物总量按下式计算:

$$ER = \frac{C_{sed}V_{sed}}{C_0V_{aq}} \times 100$$

C_{sed} 、 C_0 分别表示沉积相中分析物的浓度和水溶液中分析物的浓度。 V_{sed} 、 V_{aq} 分别表示沉积到试管底部萃取剂的体积和水相的体积,为了达到最佳萃取效果,提高测定回收率,在待测物浓度三嗪类(莠去津、扑草津、莠灭净)和苯基脲类(绿麦隆、异丙隆、敌草隆)分别为10.0 μg/L和20.0 μg/L的条件下对影响萃取效率的诸因素进行了优化。

2 结果与讨论

2.1 离子液体涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相

微萃取条件的优化

为了满足农药残留分析的要求,对影响萃取效率的一些因素,如离子液体的种类和体积、表面活性剂的种类和浓度、涡旋和离心时间、溶液的离子对强度和样品溶液 pH 值进行优化,选择最佳萃取条件。参数优化均在添加浓度三嗪类(莠去津、扑草津、莠灭净)和苯基脲类(绿麦隆、异丙隆、敌草隆)分别为10.0 μg/L 和 20.0 μg/L 的鲜牛奶中进行,每次实验均在改变一个参数其它参数保持不变的情况下进行,每个实验重复3次。

2.1.1 离子液体种类的选择以及离子液体的体积对萃取效率的影响

在微萃取技术中,萃取溶剂的选择至关重要。分散液相微萃取技术要求萃取剂密度比水大,且不溶于水,对目标物有很好的溶解性。一些含有PF₆和Tf₂N⁻的离子液体难溶于水,通常用作提取剂,本文将[C₄MIMPF₆]、[C₆MIMPF₆]、[C₈MIMPF₆]和[C₄MIMTf₂N]作为提取溶剂进行试验。[C₄MIMPF₆]、[C₆MIMPF₆]、[C₈MIMPF₆]、C₄MIMTf₂N]在水中的溶

解度分别为18.8 g/L、7.5 g/L、2.0 g/L、8 g/L,根据它们的溶解度,分别将150 μL [C₄MIMPF₆]、70 μL [C₆MIMPF₆]、45 μL [C₈MIMPF₆]、75 μL [C₄MIMTf₂N],表面活性剂 Tween 80 浓度为0.04 mmol/L的牛奶溶液中,涡旋1 min,离心5 min,沉积液体积约为35 μL。结果如图1所示,结果表明[C₆MIMPF₆]和[C₈MIMPF₆]的萃取效率基本相同,[C₄MIMPF₆]和[C₄MIMTf₂N]较低,由于[C₈MIMPF₆]粘度较大,所以本研究选择[C₆MIMPF₆]作为提取剂。

离子液体的体积是液相萃取中影响萃取效率的一个非常重要的因素。本实验对40~90 μL范围内的离子液体的萃取效率进行研究,结果如图2。从图中可以看出,目标分析物的峰面积在40~70 μL范围内逐渐增大,当体积大于70 μL时,峰面积减小,这可能是由于离子液体的体积加大,沉积液量增多,富集倍数反而减小的原因。

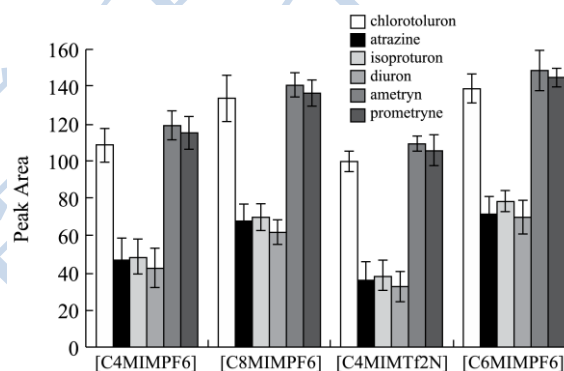


图1 萃取剂(离子液体)的选择

Fig.1 Selection of the extraction solvent (ionic liquid)

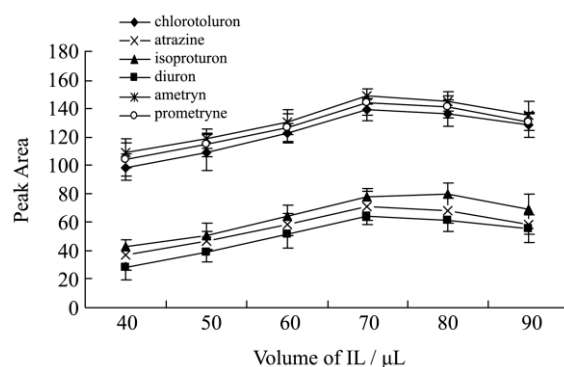


图2 [C₆MIMPF₆]的体积对萃取效率的影响

Fig.2 Effect of [C₆MIMPF₆] volume on the extraction efficiency

2.1.2 表面活性剂种类的选择以及表面活性剂浓度对萃取效率的影响

表面活性剂含有两性基团,可溶于有机相和水相中,降低两相间的界面张力,使萃取剂更好地分散在水溶液中,促进两相间的传质过程,缩短萃取时间,提高萃取效率。另一方面,由于离子液体粘度较大,容易附着在试管壁上,造成回收率降低,表面活性剂

分子包裹于离子液体液滴表面, 减少了离子液体与试管壁的接触。因此本试验中表面活性剂有两方面的作用, 既是乳化剂, 又是抗附着剂。本文对表面活性剂 (Triton X-100、Tween20、Tween80、SDS、CTAB) 的萃取效率进行试验, 结果如图 3 所示, 当使用 Tween 80 时, 目标分析物峰面积最大, 萃取效率最高。

表面活性剂浓度是影响萃取效率的又一重要因素。本试验考查了 Tween 80 浓度分别为 0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mmol/L 对萃取效率的影响, 结果如图 4, 在 0.04 mmol/L 时萃取效率最高。这是由于表面活性剂在水溶液中聚合可以形成胶束, 当浓度小于胶束浓度时, 表面活性剂增强分析物的扩散, 当高于胶束浓度时, 分析物不再随着扩散, 因而提取效率降低。

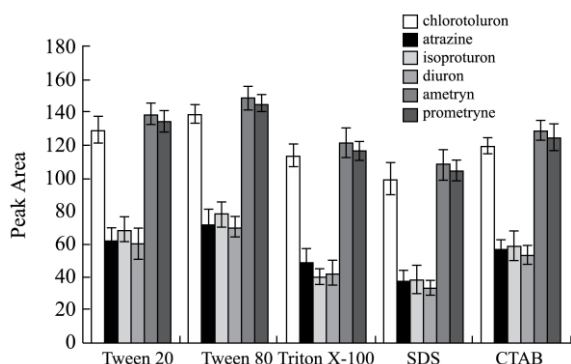


图 3 表面活性剂的种类对萃取效率的影响

Fig.3 Effect of the surfactant type on the extraction efficiency

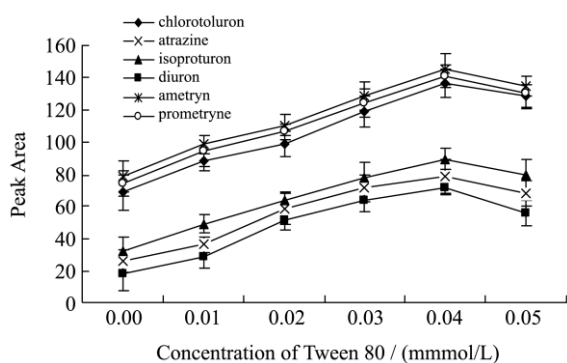


图 4 表面活性剂浓度对萃取效率的影响

Fig.4 Effect of surfactant concentration on the extraction efficiency

2.1.3 涡旋时间和离心时间对萃取效率的影响

涡旋是将离子液体分散于水相中一个过程, 涡旋速度和涡旋时间影响萃取效率, 本实验将涡旋速度设为最大 2800 r/min, 对涡旋时间 0.5 min、1 min、2 min、3 min、4 min 进行试验, 结果如图 5 所示, 涡旋 1 min 以后, 提取效率没有明显变化。说明加入表面活性剂, 加快了分析物的传质, 很快达到平衡。

离心是将离子液体相与水相分离, 通过离心离子液体沉积在试管的底部。本实验考察了离心时间 2-15

min 对萃取效率的影响, 5 min 时响应值最高, 超过 5 min, 峰面积有所下降, 这可能是由于离心时间越长, 离心机本身发热, 试管受热, 少部分离子液体溶于水。

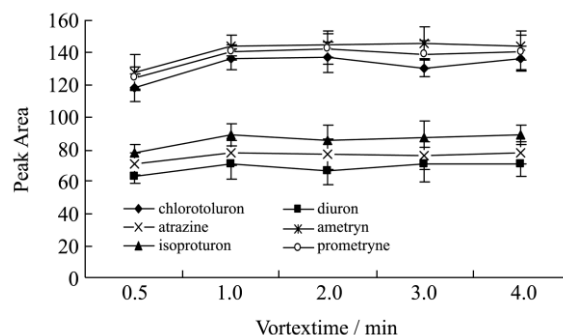


图 5 涡旋萃取时间对萃取效率的影响

Fig.5 Effect of vortex-assisted extraction time on the extraction efficiency

2.1.4 盐的浓度对萃取效率的影响

液相萃取受离子强度的影响较大, 向体系中加入盐可以降低目标物在水相中的溶解度, 增强分析物在提取剂中的分配。大多数液相微萃取方法中加入 NaCl, 但是由于离子液体是由阴、阳离子构成的, 阳离子容易与 Cl⁻ 结合生成溶于水的离子液体, 降低对分析物的萃取效率, 本实验向水溶液中引入 [PF₆]⁻ 离子, 与水溶液中残留的阳离子 [C₆MIM]⁺ 结合, 有助提高分析物的萃取效率。本实验对 0%-10% 的 [NaPF₆] 溶液进行研究。结果表明: [NaPF₆] 溶液的浓度为 0%-5% 时, 萃取效率随离子对的浓度的增大而增大, 大于 5% 时反而降低, 因此本试验选择在牛奶样品中加入 5% 的 [NaPF₆]。

2.1.5 溶液的酸度对萃取效率的影响

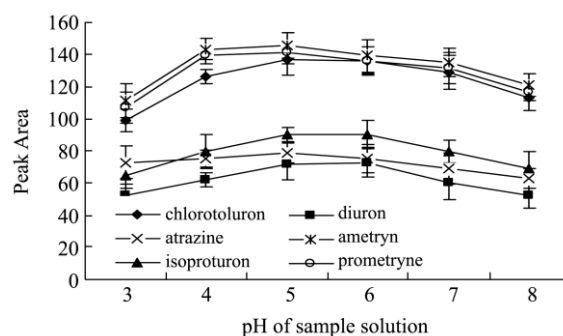


图 6 溶液 pH 值对萃取效率的影响

Fig.6 Effect of pH of the sample solution on the extraction efficiency

样品溶液的 pH 是影响萃取的重要因素, 它决定目标分析物的存在形态, pH 值对表面活性剂胶束的形成也有一定的影响, 过酸或过碱条件都不利于形成胶束, 最大萃取效率通常是在使待测物保持分子态的 pH

范围处获得, 实验通过醋酸或者氢氧化钠调节被试溶液 pH=3-8。结果如图 6 显示, 在 pH=3 处, 莠去津以分子存在, 获得较高的效率。pH=4 和 pH=5 处差别较小, pH 高于 5 时, 峰面积开始有明显的下降, 其它分析物在 pH=5 时萃取效率均比较好, 因此将溶液的 pH 值调节为 5 并进行下一步的操作。

2.2 方法的线性、精密度和检出限

在最佳优化实验条件下, 向鲜牛奶溶液中加入一定浓度的混合标准溶液, 对其线性、回收率、重复性、

最小检出浓度和定量限进行考查, 结果如表 1 所示。以 6 个浓度添加水平的样品峰面积对浓度进行线性回归, 每个浓度 6 个重复。1~400 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数为 0.9908~0.9992。添加浓度莠去津、扑草津、莠灭净为 10.0 $\mu\text{g/L}$, 绿麦隆、异丙隆、敌草隆为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 回收率为 73.08~97.67%, 相对标准偏差(RSD) 为 7.64~8.74%。最小检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 以线性最小添加浓度的 3 倍和 10 倍信噪比计算分别为 0.018~0.095 $\mu\text{g/L}$ 和 0.10~0.38 $\mu\text{g/L}$ 。

表 1 线性、相关系数 (R^2)、回收率、RSD、LOD 和 LOQ

Table 1 Linearity, correlation coefficients (R^2), recovery, RSD, and LOD

除草剂	线性范围 LR/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 R^2	RSD /%	回收率 /%	LOD /($\mu\text{g/L}$)	LOQ /($\mu\text{g/L}$)
绿麦隆	2-400	$y=1358.8-3.66$	0.9978	8.87	75.97	0.065	0.24
莠去津	1-200	$y=1337.3-2.91$	0.9976	6.41	73.08	0.054	0.18
异丙隆	2-400	$y=1618.2x+4.3666$	0.9997	3.68	89.54	0.095	0.32
敌草隆	2-400	$y=1435.5x+5.93$	0.9963	9.97	94.36	0.088	0.38
莠灭净	1-200	$y=3101.7x+2.34$	0.9987	5.24	95.98	0.046	0.16
扑草净	1-200	$y=2722.6x+9.34$	0.9998	5.08	97.67	0.018	0.10

2.3 实际样品分析和方法验证

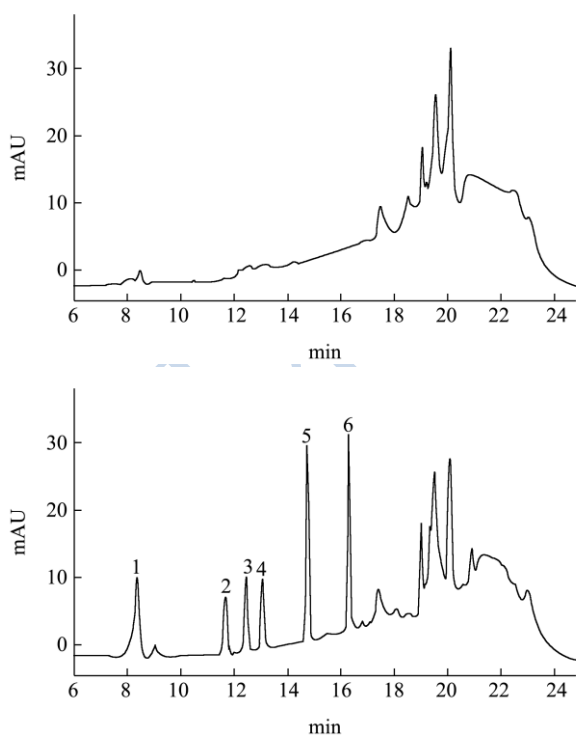


图 7 鲜牛奶空白和添加样品色谱图

Fig.7 Chromatograms of a blank and spiked fresh milk sample

注: 1、莠去津 2、绿麦隆 3、异丙隆 4、敌草隆 5、莠灭净 6、扑草津。

从本地附近超市购买某些品牌的低脂肪牛奶、高

压消毒牛奶、纯牛奶以及从附近小农场购置的新鲜牛奶, 用上述方法进行检测, 分析物浓度均低于定量限。然后分别进行 3 个浓度的添加回收率实验, 结果如表 2 所示。从表中可知, 回收率均在 70.98-99.36% 之间, RSD 小于 10%, 说明该方法对于实际样品的检测具有可行性。(鲜牛奶实际检测样品的典型色谱图如图 7 所示)

3 结论

本研究建立了离子液体涡旋辅助/表面活性剂乳化-液相微萃取高效液相色谱测定牛奶中的三嗪类和苯基脲类除草剂的残留分析方法, 同时对影响萃取效率的一些影响因素(如离子液体的种类和体积、表面活性剂的种类和体积、涡旋萃取时间和离心时间、离子对的浓度及 pH 值等)进行了选择, 确定了最佳萃取条件。该技术利用了功能化离子液体作为萃取剂, 避免了有毒有害溶剂的使用, 利用表面活性剂加快了传质速度, 缩短了萃取时间, 采用涡旋辅助萃取, 避免了超声可能对不稳定分析物的影响。同时预先对牛奶进行了蛋白质和脂肪的去除, 减少了对分析物的干扰。因此 IL-VASEME 提取效率高、简便、快速、环保。并且对不同类型的牛奶和鲜牛奶进行添加回收率实验, 得到满意的结果, 说明该方法对于实际样品的检测具有可行性。

表2 牛奶中不同浓度添加回收率和精密度

Table 2 Recoveries (ER) and RSDs obtained during determination of herbicides in milk at three spiking levels (n = 6)

除草剂	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	低脂牛奶		消毒牛奶		纯牛奶		鲜牛奶	
		ER/%	RSD/%	ER/%	RSD/%	ER/%	RSD/%	ER/%	RSD/%
绿麦隆	5	71.45	6.32	73.09	5.33	73.87	6.80	72.44	6.89
	10	75.29	4.56	70.98	7.09	75.66	8.34	74.06	5.91
	20	74.50	6.12	79.34	6.97	76.04	4.89	72.80	4.69
莠去津	5	77.87	6.23	78.70	8.05	71.69	8.97	74.51	3.38
	10	78.12	4.90	76.61	4.75	75.98	3.57	73.02	4.60
	20	74.65	8.65	75.09	8.05	76.80	7.99	72.79	6.97
异丙隆	10	83.62	8.21	85.90	3.26	86.03	6.32	82.55	8.55
	20	92.78	5.20	88.38	4.89	89.41	8.06	87.99	6.43
	40	93.90	8.45	93.05	6.60	93.07	3.45	86.90	7.60
敌草隆	10	91.34	5.06	88.91	7.46	97.00	6.65	92.19	6.54
	20	95.27	6.66	91.68	7.04	93.06	4.88	95.04	4.67
	40	90.67	5.54	95.54	4.89	95.28	9.01	92.60	8.21
莠灭净	10	95.08	4.86	97.21	6.60	98.07	7.83	99.36	8.05
	20	93.79	8.72	95.69	5.35	98.07	8.79	96.39	9.32
	40	96.08	9.50	99.07	8.82	93.29	3.07	92.88	3.09
扑草净	5	94.07	7.38	98.98	4.65	95.91	4.76	99.45	6.66
	10	96.81	6.09	92.77	9.37	90.88	9.97	92.38	4.82
	20	97.17	3.96	98.49	7.06	93.21	5.01	94.02	8.31

参考文献

- [1] LI N, LEI L, NIAN L, et al. A modified QuEChERS method for the determination of some herbicides in yogurt and milk by high performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2013, 105: 219-228
- [2] Pagliuca G, Serraino A, Gazzotti T, et al. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk [J]. *Journal of Dairy Research*, 2006, 73: 340-344
- [3] Bordet F, Inthavong D, Freymy J M. Interlaboratory study of amultiresidue gas chromatographic method for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides and polychlorobiphenyls in milk, fish, eggs, and beef fat [J]. *Journal of AOAC International*, 2002, 85 (6): 1398-1409
- [4] Yaguie C, Bayarri S, Lazaro R., et al. Multiresidue determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in milk by gas chromatography with electron-capture detection after extraction by matrix solid phase dispersion [J]. *Journal of AOAC International*, 2001, 84 (5): 1561-1568
- [5] Jeong I S, Kwak B M, Ahn J H, et al. Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology [J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(2): 473-481
- [6] Viñas P, Campillo N, López-García I, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(8): 2067-2099
- [7] LIU Tian-tian, CAO Peng, GENG Jin-pei, et al. Determination of triazine herbicides in milk by cloud point extraction and high-performance liquid chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2014, 142: 358-364
- [8] González-Rodríguez M J, Arrebola Liñanas F J, Garrido Frenich A, et al. Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(1): 164-172
- [9] WU Chun-xia, LIU Yuan, WU Qin-hua, et al. Combined use of liquid-liquid microextraction and carbon nanotube reinforced hollow fiber microporous membrane solid-phase microextraction for the determination of triazine herbicides in water and milk samples by high-performance liquid chromatography [J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 5: 540-550
- [10] GAO Shi-qin, YOU Jing-yan, Zheng Xia, et al.

- Determination of phenylurea and triazine herbicides in milk by microwave assisted ionic liquid microextraction high-performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2010, 82: 1371-1377
- [11] YANG Zhong-hua, LU Yue-li, LIU Yu, et al. Vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 7071-7077
- [12] LI Ran-hong, LIU Dong-hui, YANG Zhong-hua, et al. Vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction for the determination of triazine herbicides in water samples by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Electrophoresis*, 2012, 33 (14): 2176-2183
- [13] Trtić-Petrović T M, Dimitrijević A. Vortex-assisted ionic liquid based liquid-liquid microextraction of selected pesticides from a manufacturing wastewater sample [J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2014, 12(1): 98-106
- [14] ZHANG Li-jin, CHEN Fang, LIU Shao-wen, et al. Ionic liquid-based vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of organophosphorus pesticides in apple and pear [J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35 (18): 2514-2519