

不同研磨条件对玉米样品粉碎制备效果的影响

张 巍¹, 张茜宁¹, 宋 月², 贾 琪¹, 陈继欣³, 邱 静^{1*}

- (1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081;
2. 齐鲁工业大学(山东省科学院分析测试中心), 环境与健康免疫实验室, 济南 250014;
3. 微思行(北京)科技有限公司, 北京 100049)

摘 要: **目的** 研究不同研磨条件粉碎玉米样品的效果, 科学制备样品。 **方法** 使用平行研磨仪对玉米样品进行粉碎, 分别考察不同重量、不同研磨时间、不同循环次数下粉碎后的玉米通过 20 目、40 目、60 目标准筛的过筛率, 并采用 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定不同粉碎条件的样品添加回收结果, 来辅助评价研磨效果。 **结果** 50 g 玉米样品研磨 60 s 循环 1 次后过 20 目筛率可达 71.8%, 未过筛直接添加 26 种农药回收率为 74.4%~114.0%[除甲胺磷外, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.8%~8.5%]; 100 g 玉米研磨 30 s 循环 2 次后过 20 目筛率为 58.0%, 未过筛直接添加 26 种农药回收率为 77.7%~118.1%(除甲胺磷外, RSD 为 1.5%~10.3%)。 **结论** 实验使用的平行研磨仪适用于多个玉米样品同时粉碎制备, 相比传统研磨仪只能逐个粉碎样品的处理效率得到显著提高, 一次性研磨 50~100 g 玉米 60 s 后即可满足科学制备检测样品的需要。

关键词: 玉米; 平行研磨仪; QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 多功能针式过滤器; 农药

Effect of different grinding conditions on the smash effect of corn sample

ZHANG Wei¹, ZHANG Xi-Ning¹, SONG Yue², JIA Qi¹, CHEN Ji-Xin³, QIU Jing^{1*}

(1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Key Laboratory of Agro-product Quality and Safety, Chinese Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of Agri-food Quality and Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China; 2. Qilu University of Technology (Analysis and Testing Center of Shandong Academy of Sciences) Environmental and Health Immunity Laboratory, Jinan 250014, China; 3. Weisixing (Beijing) Technology Co., LTD., Beijing 100049, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of different grinding conditions on the smash effect of corn sample, in order to prepare samples scientifically. **Methods** The corn sample was pulverized by a parallel grinder, the sieving rate of the pulverized corn through 20-mesh, 40-mesh, and 60-mesh standard sieves under different weights, different grinding times, and different cycle times was examined, and the standard recovery rates under different pulverization conditions were determined to assist in the evaluation of the grinding effect by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** The 50 g corn sample was ground for 60 s once and then passed through a 20-mesh sieve for 71.8%. The recovery rate of 26 pesticides added directly without screening was 74.4%~114.0% [except for methamidophos, the relative standard deviation

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程项目

Fund: Supported by Science and Technology Innovation Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences

*通讯作者: 邱静, 博士, 研究员, 主要研究方向为农兽药残留分析及安全性评价。E-mail: qiuqing@caas.cn

*Corresponding author: QIU Jing, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agro-product Quality and Safety, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China. E-mail: qiuqing@caas.cn

(RSD) was 1.8%–8.5%]; The 100 g corn sample was ground for 30 s for 2 times and then passed through a 20-mesh sieve for 58.0%. The recovery rate of 26 pesticides without screening was 77.7%–118.1% (except for methamidophos, RSD was 1.5%–10.3%). **Conclusion** The parallel grinder used in the test is suitable for simultaneous pulverization of multiple corn samples, and obviously improve the efficiency compared to traditional methods which can only grind samples one by one. Grinding 50–100 g corn for 60 s at a time can meet the needs of scientific preparation of test samples.

KEY WORDS: corn; parallel grinder; QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; multi-function needle filter; pesticide

1 引 言

当前对玉米样品理化检测中前处理的考察主要集中在提取和净化技术的优化上^[1-3], 而关于不同粉碎粒度对理化检测的影响研究鲜有报道。在实际采样中, 面临样品数量多、颗粒大、组成不均匀的问题。食品卫生检验方法(理化部分)对样品的采样和检验有具体的要求, 但是对于前处理之前的制备方法没有详细说明^[4-8]。目前我国现行或废止的相关标准均只规定了扦样、分样的方法, 而没有明确规定粮谷样品粉碎的标准方法, 在检测不同项目时对于在粮谷样品粉碎细度的要求也没有统一, 大多数要求粮谷粉碎后过 20 目标准筛, 部分样品需要过 40 目标准筛^[9-15]。如果不重视样品的制备过程, 会影响检测数据的科学性、有效性。本研究拟对这一问题, 使用自主研发的平行研磨仪, 在不同重量、不同研磨时间和次数条件下粉碎玉米样品, 分别通过不同孔径的标准筛比较过筛率, 再基于 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定不同细度玉米样品 26 种农药添加回收率, 辅助评估粉碎效果, 以期得到合适的玉米样品研磨条件, 使相关工作更加科学高效。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

平行研磨仪[中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所及微思行(北京)科技有限公司](见图 1); IKA A11 basic 研磨机、Vortex Genius 3 涡旋混合器(德国 IKA 公司); 20 目、40 目、60 目标准检验筛(浙江上虞市肖金标准筛具厂); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); ME802E 天平和 AL104 分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; ST16R 冷冻高速离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 有限公司); ACQUITY 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 3500 三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司)。
乙腈(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲醇(质谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸(色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 甲酸铵(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); P-QuEChERS-EN 1101 固相萃取提取包(4 g

MgSO₄、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠)、F-QuEChERS-AOAC 3202 多功能针式过滤器(150 mg MgSO₄、PSA 50 mg 和 C₁₈ 50 mg)(天津阿尔塔科技有限公司)。
26 种农药标准品购于天津阿尔塔科技有限公司, 将各农药的标准储备液(1 g/L)用乙腈稀释, 配制成 10 mg/L 的混合标准溶液, 于-18 ℃保存, 备用。
玉米样品购自市场。

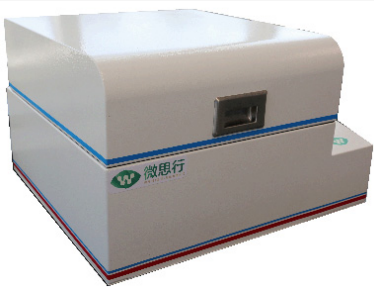


图 1 平行研磨仪
Fig.1 Parallel grinder

2.2 实验方法

2.2.1 不同重量样品粉碎后的过筛率

按四分法将玉米样品分装成 25、50、100 g 若干袋, 每个重量取 3 份平行样品, 在研磨仪上设定研磨时间为 30 s 和循环次数为 1 次, 设置参数见表 1。研磨后分别过 20 目、40 目、60 目标准筛, 计算平均值及标准偏差, 比较不同重量样品粉碎后的过筛率。

表 1 不同质量玉米样品研磨参数设置
Table 1 Different quality corn sample grinding parameter settings

样品质量/g	研磨时间/s	暂停时间/s	循环次数
25	30	0	1
50	30	0	1
100	30	0	1

2.2.2 相同重量样品在不同条件下研磨粉碎后的过筛率

按四分法将玉米样品分装成 50、100 g 若干袋, 每个重量取 3 份平行样品, 在研磨仪上设定不同研磨时间和循环次数, 设置参数见表 2。研磨后分别过 20 目、40 目、60 目标准筛, 计算平均值及标准偏差, 比较相同重量样品在不同条件下研磨粉碎后的过筛率。

表 2 不同时间和循环次数研磨参数设置 Table 2 Different time and cycle times abrasive parameter settings			
样品质量/g	研磨时间/s	暂停时间/s	循环次数
50	30	0	1
50	30	5	2
50	30	5	3
50	60	0	1
50	60	5	2
50	60	5	3
100	30	0	1
100	30	5	2
100	30	5	3
100	60	0	1
100	60	5	2
100	60	5	3

2.2.3 26 种农药的添加回收率

基于 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法, 加入

适量 26 种农药混合标准溶液于步骤 1 中过 20 目、40 目、60 目标准筛的样品和步骤 2 中不同条件下粉碎的样品中, 经前处理后上机, 比较 26 种农药的添加回收率, 每份样品进行 3 次平行实验($n=3$), 结果取平均值。

2.3 样品前处理方法

样品前处理采用经过优化的 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)方法^[16-21], 在净化步骤使用多功能针式过滤器可以缩短至 1 min^[22]。称取(5.0 ± 0.05) g 粉碎后的样品于 50 mL 离心管, 加入 10 mL 水, 涡旋 30 s, 充分浸润样品; 加入 15 mL 0.1%乙酸乙腈, 再加入 P-QuEChERS-EN 1101 提取包, 涡旋振荡 1 min, 于 4000 r/min 下离心 5 min; 用 2 mL 的注射器吸取上清液 1 mL, 再吸入 1 mL 空气(有利于注射器内液体全部排出以获得更多过滤液), 过 F-QuEChERS-AOAC 3202 多功能针式过滤器后检测。

2.4 超高效液相色谱-串联质谱仪器条件

2.4.1 色谱条件

色谱柱选择 Agilent ZORBAX Eclipse XDBC₁₈(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.5 μ m); 流动相: 5 mmol/L 甲酸铵水(A)-5 mM 甲酸铵甲醇(B); 进样体积: 5 μ L; 柱温: 40 $^{\circ}$ C; 流速: 0.4 mL/min。液相色谱梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 5% B; 1.0~1.1 min, 5%~60% B; 1.1~5.0 min, 60%~80% B; 5.0~6.0 min, 80%~95% B; 6.0~8.0 min, 95% B; 8.0~8.1 min, 95%~5%B, 8.1~10.0 min, 5%B。

2.4.2 质谱条件

采用电喷雾离子源(ESI), 离子源温度: 550 $^{\circ}$ C; 扫描模式: 正离子模式; 离子喷雾电压(IS): +5000 V; 采用多反应检测模式(MRM)进行检测, 其他质谱参数见表 3。

表 3 26 种农药质谱参数 Table 3 26 pesticides mass spectrometry parameters						
序号	农药名称	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V
1	甲胺磷 (methamidophos)	2.08	141.9	64	20	35
				78.6	30	35
2	多菌灵(carbendazim)	2.57	191.4	159.9	35	30
				132.1	35	35
3	异丙威 (isoprocarb)	3.40	194	95	60	25
				77	65	40
4	仲丁威 (fenobucarb)	4.01	208.2	95	50	20
				152.1	45	20
5	吡蚜酮 (pyridone)	2.17	218.1	105.1	45	25
				79	45	25
6	克百威 (carbide)	2.94	222.1	123.2	20	30
				91.1	30	45
7	啉虫脒 (acridine)	2.35	223.1	125.9	40	35
				99.2	60	45

续表 3

序号	农药名称	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V
8	乐果 (dimethoate)	2.41	230	125	15	35
				79	15	50
9	噻虫胺 (clothianidin)	2.30	250.2	132	45	25
				169.1	45	25
10	吡虫啉 (imidacloprid)	2.27	256.1	209.1	50	25
				175.1	20	30
11	烯啶虫胺 (nitenpyram)	2.17	271.1	224	40	20
				237.1	40	25
12	水胺硫磷 (amphetamine)	3.50	272.9	121.2	67	15
				93	67	32
13	噻虫嗪 (thiamethoxam)	2.22	292.1	70	50	30
				125	45	30
14	三唑酮 (triazolone)	4.48	294	197	55	20
				69	55	25
15	噻嗪酮 (buprofezin)	6.70	305.7	106.3	50	30
				60	50	45
16	戊唑醇 (tebuconazole)	5.50	307.7	70	40	45
				125	45	45
17	三唑磷 (triazophos)	4.59	313.7	119.1	40	45
				162.1	40	30
18	丙环唑 (propiconazole)	5.68	341.6	158.9	50	45
				172.9	30	55
19	毒死蜱 (chlorpyrifos)	6.91	349.8	96.8	50	60
				197.9	50	30
20	咪鲜胺 (prochloraz)	5.90	376.2	70.2	35	35
				167.1	35	40
21	嘧菌酯 (azoxystrobin)	3.82	404.2	329.1	40	40
				172	40	55
22	苯醚甲环唑 (difenoconazole)	6.14	406	251	112	28
				111	117	39
23	肟菌酯 (trifloxystrobin)	6.25	409.1	186.1	97	22
				206.2	97	22
24	氟虫腈 (fipronil)	5.06	437	368	50	15
				290	50	31
25	氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole)	3.68	484	453	112	28
				286	117	39
26	稻瘟灵 (isoprothiolane)	4.35	291.1	189	60	15
				230.9	60	15

3 结果与分析

3.1 相同研磨条件下不同重量玉米样品细度比较

为考察不同重量玉米样品在同一研磨条件下的粉碎效果,将 25、50、100 g 3 组不同质量的玉米样品按照实验方法(2.4.1 和 2.4.2)分别做 3 次平行处理得到平均结果。根据图 2 的结果可看到研磨 30 s 循环 1 次(实际研磨 30 s)后,通过 20 目筛的比例分别为 64.0%、56.2%、36.5%,通过 40 目筛的比例分别为 35.7%、33.8%、24.6%,通过 60 目筛的比例分别为 25.5%、25.0%、20.4%,若要获得细度更小的玉米样品需要增加研磨时间。

对比图 3 和图 4 所示的结果,发现在相同研磨条件下,研磨 50 g 玉米的颗粒细度比研磨 100 g 玉米更细。以过 20 目标准筛为例,若要求过筛率高于 60%,粉碎 50 g 玉米需要研磨 30 s 循环 2 次(共 65 s),粉碎 100 g 玉米需要研磨 30 s 循环 3 次(共 100 s);若要求过筛率高于 75%,粉碎 50 g 玉米需要研磨 30 s 循环 3 次(共 100 s)即可,粉碎 100 g 玉米则需要研磨 60 s 循环 3 次(共 190 s)。在相同的研磨程序下,粉碎 50 g 玉米过 20 目和 40 目标准筛率要比 100 g 玉米平均增加 18.7%和 10.1%,过 60 目标准筛平均减少 2.5%,因此同样条件下研磨 50 g 玉米样品比研磨 100 g 更加充分。

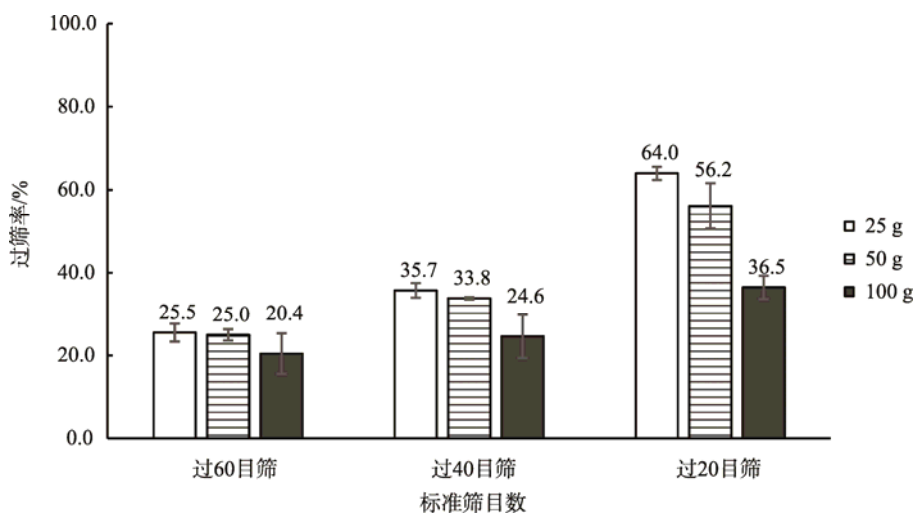


图 2 研磨 30 s 循环 1 次条件下不同质量玉米样品过标准筛结果(n=3)
Fig.2 The results of standard sieving of corn samples of different quality after grinding for 30 s and cycling once (n=3)

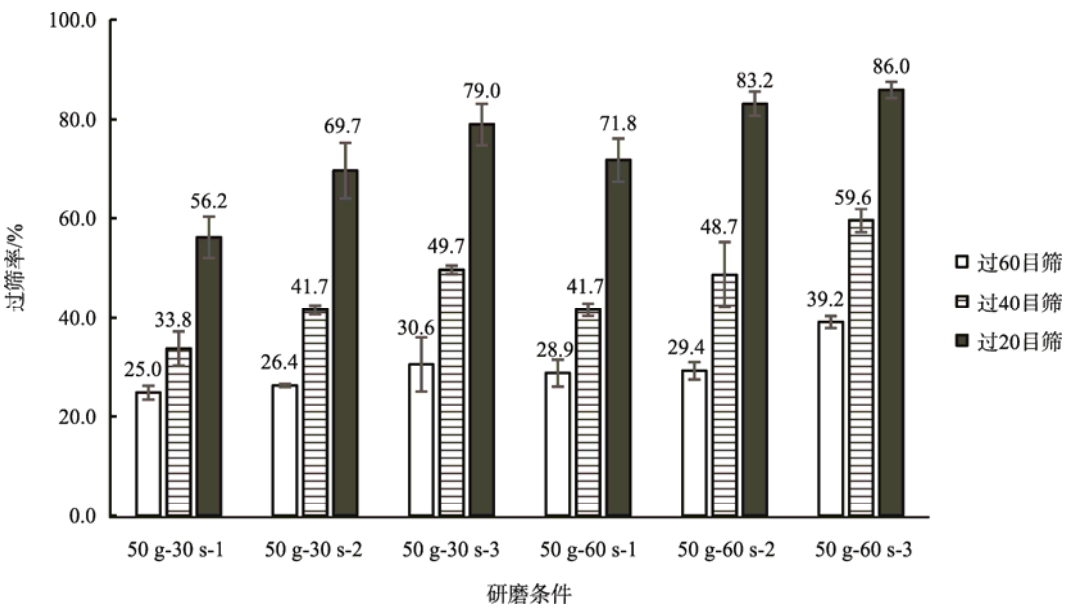
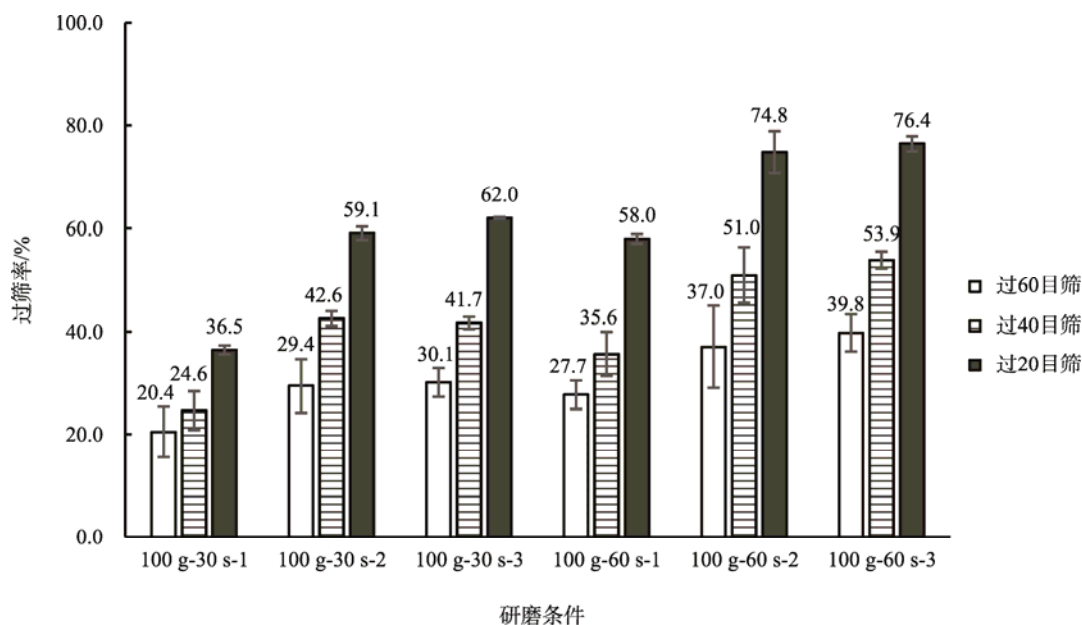


图 3 50 g 玉米样品在不同研磨条件下过标准筛结果(n=3)
Fig.3 Results of 50 g corn sample through standard sieve under different grinding conditions (n=3)

图 4 100 g 玉米样品在不同研磨条件下过标准筛结果($n=3$)Fig.4 Results of 100 g corn sample through standard sieve under different grinding conditions($n=3$)

3.2 不同研磨时间或循环次数处理下玉米样品细度比较

通常理化实验称样量在 10 g 左右, 为了保证数据的科学准确性需要准备足量样品, 因此去掉 25 g 组, 选择 50、100 g 2 组, 继续考察相同重量样品在不同研磨条件下的粉碎效果。通过表 2 中的研磨方案, 得到图 3、图 4 结果。

从表 2 和图 3 可以看到, “50 g-30 s-2”(即 50 g 玉米样品研磨 30 s 循环 2 次)和“50 g-60 s-1”2 种程序对样品有效研磨时间都是 60 s, 前者比后者多 5 s 暂停时间, 但是从通过 3 种标准筛的结果来看 2 种程序没有显著差异($P>0.05$)。“50 g-60 s-02”与“50 g-60 s-3”在程序设置上相差了 60 s, 但从图中结果可发现通过 20 目标准筛时的结果相差不大($P>0.05$), 通过 40 目、60 目标准筛时“50 g-60 s-3”的结果更好。

由图 4 可知, 总体粉碎结果与 50 g 玉米样品组近似。“100 g-60 s-2”与“100 g-60 s-3”2 种程序研磨后的玉米过筛率无显著差异($P>0.05$)。不同的是, “100 g-30 s-2”与“100 g-60 s-1”两个程序研磨样品后的过筛率有差异($P<0.05$), 前者研磨后的细度要小于后者。

通过比较相同研磨时间和循环次数条件下 50 g 和 100 g 样品的过筛率发现, 粉碎 50 g 玉米组分别过 20 目、40 目、60 目的过筛率均高于 100 g 玉米组, 说明少量玉米样品可以获得更高的过筛率。如果需要粉碎玉米样品通过 20 目筛达到 70% 以上, 那么 50 g 玉米要研磨 60 s 循环 1 次, 100 g 玉米则要研磨 60 s 循环 2 次。

为了比较平行研磨仪与传统研磨仪的研磨效果, 将

玉米样品分别研磨 30 s 和 60 s, 由于 IKA 研磨机最大容量为 80 mL, 故称取玉米 50 g, 每组 3 份平行开展实验。在使用 IKA 研磨机对样品进行研磨时需要重复手动按压, 为尽量避免误差, 实验使用 IKA 研磨机对玉米样品进行充分按压和非充分按压(见图 5)。根据结果发现分别研磨 30 s 和 60 s 后, 平行研磨仪粉碎的玉米过 20 目筛率为 56.2% 和 71.8%, 使用 IKA 研磨机充分按压粉碎的玉米过 20 目筛率为 63.4% 和 82.2%, 使用 IKA 研磨机未充分按压粉碎的玉米过 20 目筛率仅为 31.4% 和 50.2%。因此同样条件下研磨细度顺序为: 使用 IKA 研磨机充分按压粉碎<使用平行研磨仪自动粉碎<使用 IKA 研磨机未充分按压粉碎。由于使用 IKA 研磨机粉碎样品只能一个一个处理, 不能同批次进行, 而且在研磨 60 s 后需至少停顿 10 min 以防止过热停机, 因此制样效率明显低于平行研磨仪。

3.3 不同细度下玉米农药残留回收率比较

把粉碎过的玉米样品分别通过 20 目、40 目、60 目标准筛并前处理, 进行添加回收实验。由图 6 可知, 以过 20 目筛玉米样品为基质, 有 25 种农药添加回收率在 78.4%~115.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.7%~20.0%; 以过 40 目筛玉米样品为基质, 有 24 种农药回收率在 71.0%~101.8%, RSD 为 1.3%~10.9%; 以过 60 目筛玉米样品为基质, 有 22 种农药回收率在 80.9%~116.3%, RSD 为 1.0%~7.4%。由以上结果可知玉米样品的粉碎粒度对农药残留分析有一定影响, 本添加回收实验得到的最优结果是过 20 目筛玉米样品。

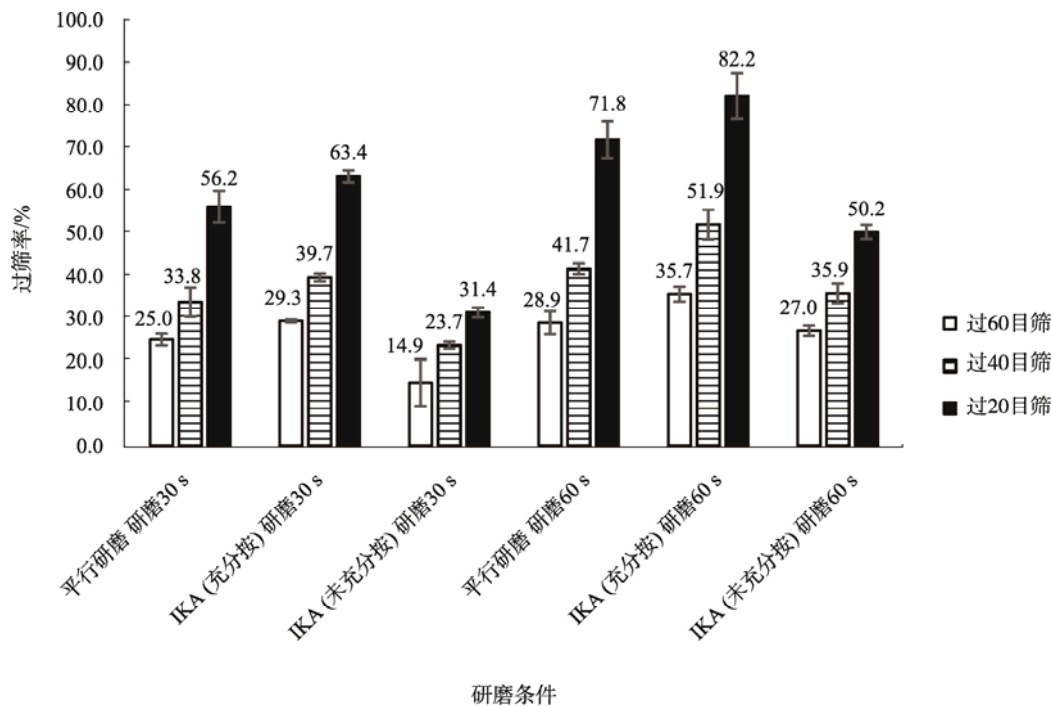


图 5 平行研磨仪与传统研磨仪在 30 s、60 s 2 种时间下研磨玉米后过标准筛结果(n=3)
Fig.5 Standard screening results after grinding corn with parallel grinder and traditional grinder in 30 s and 60 s (n=3)

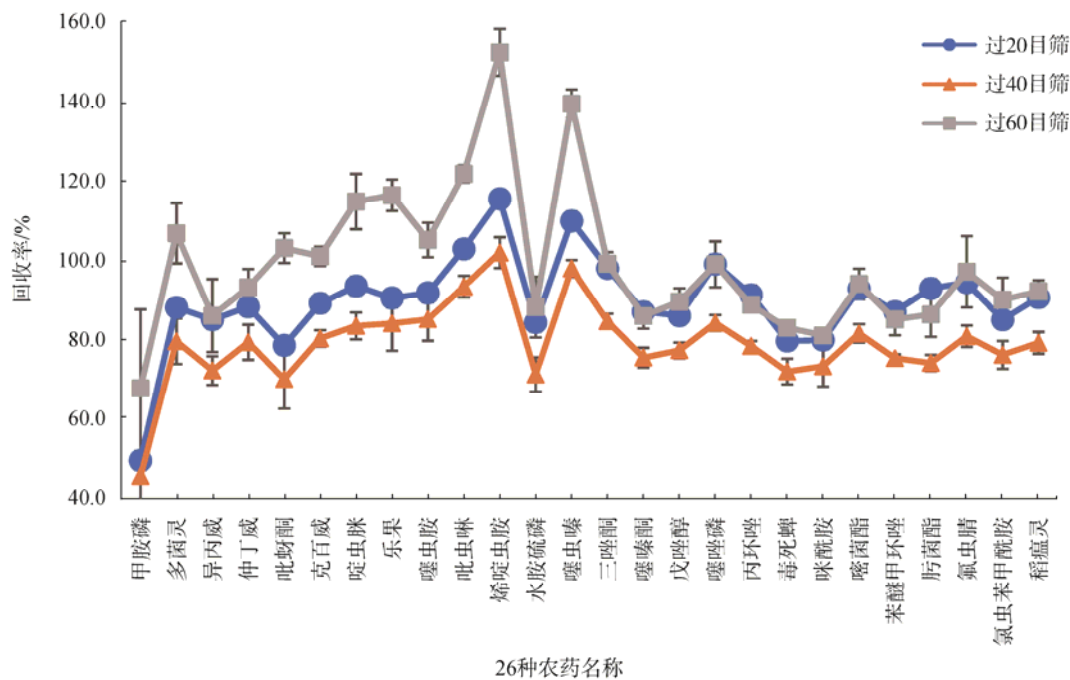


图 6 通过 3 种标准筛的玉米样品 26 种农药添加回收结果(n=3)
Fig.6 Recovery results of 26 pesticides added to corn samples by 3 standard sieves(n=3)

以过 20 目筛玉米样品的回收率结果作为参照,不同研磨程序下的样品不过筛直接添加回收的结果与参照进行比较。从图 7、图 8 可以看出,不同研磨程序下粉碎的玉米样品在添加 26 种农药后的回收率变化趋势相近,但是满足回收率在 70%~120%, RSD<20%的药物数量存在差异。50 g 玉米样品组在 4 种研磨条件下,粉碎后未过筛样品的添加回收率在 70%~120%, RSD<20%的农药数量分别为 24、24、25、26 个,结果最好的是“50 g-60 s-1”(即 50 g 玉米研磨 60 s 循环 1 次),在该条件下 26 种农药的回收率为 74.4%~114.0%, RSD 为 1.8%~17.3%,而且与过 20 目筛

玉米样品添加回收结果比较有 24 个药物差异不显著 ($P>0.05$), 大于其他粉碎条件下的数量。100 g 玉米样品组在 4 种研磨条件下, 粉碎后未过筛样品的添加回收率在 70%~120%, RSD<20%的农药数量为 20~26 个, 结果最好的是“100 g-30 s-2”(即 100 g 玉米研磨 30 s 循环 2 次), 在该条件下

26 种农药的回收率在 77.7%~118.1%, RSD 为 1.5%~39.4%, 而且与过 20 目筛玉米样品添加回收结果比较有 22 个药物差异不显著 ($P>0.05$)。综合考虑研磨细度以及样品添加回收率结果, 在研磨 50 g 玉米样品的时候优先选择“60 s 循环 1 次”, 在研磨 100 g 玉米样品的时候优先选择“30 s 循环 2 次”。

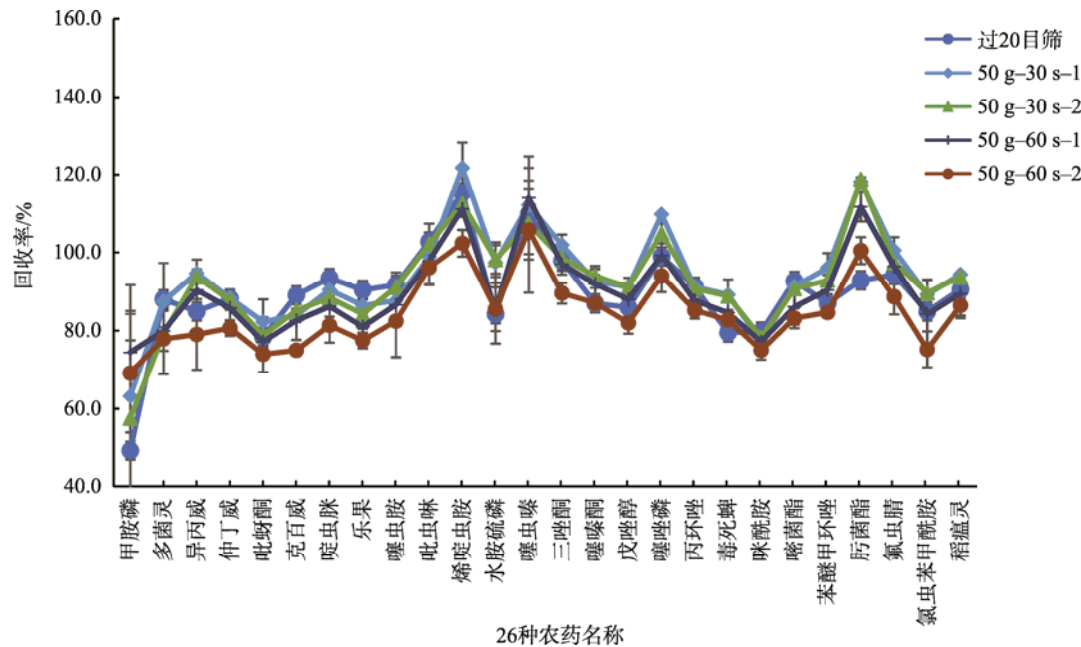


图 7 50 g 组不同研磨程序下玉米样品 26 种农药添加回收结果($n=3$)

Fig.7 Recovery results of 26 pesticides added to corn samples in 50 g group under different grinding procedures ($n=3$)

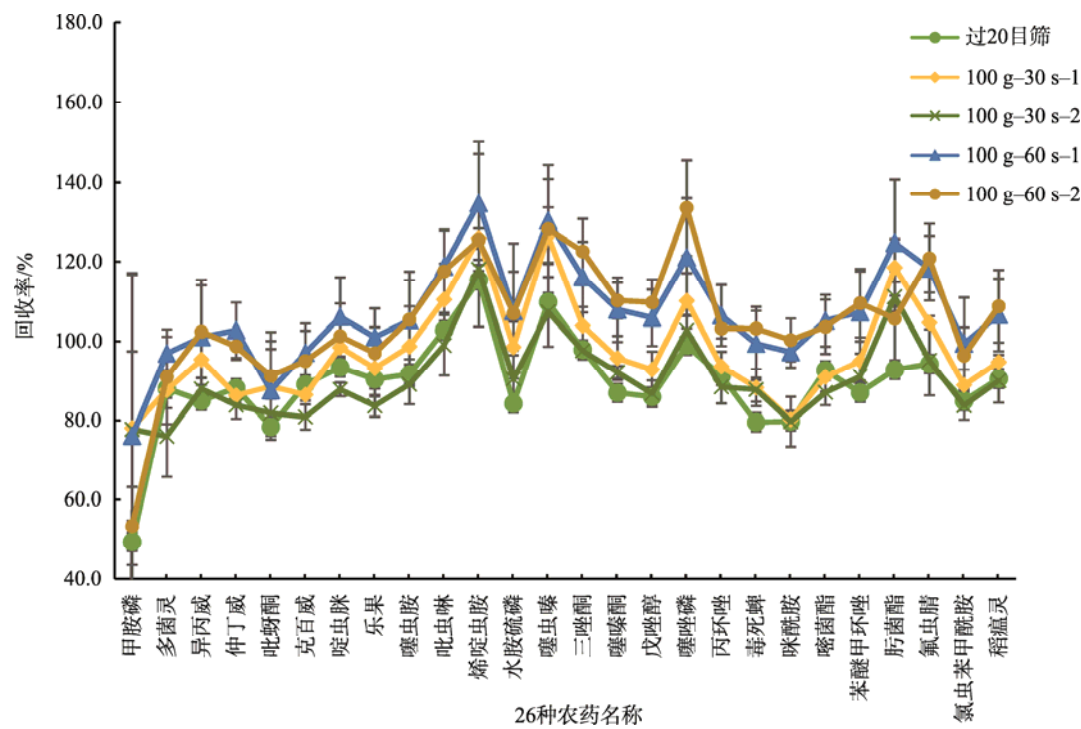


图 8 100 g 组不同研磨程序下玉米样品 26 种农药添加回收结果($n=3$)

Fig.8 Recovery results of 26 pesticides added to corn samples in 100 g group under different grinding procedures ($n=3$)

随着检测仪器越来越先进, 实验室条件越来越好, 造成分析结果误差的原因更多地出自样品前处理环节^[23,24]。由于分析手段的提高, 检测时称取样品量只有 10 g 左右, 因此样品制备时均匀性和代表性尤其重要。为了探究谷物样品研磨程度对农药残留实验的影响, 本实验针对玉米这一具有代表性的谷物进行了详细的考察。在研磨玉米样品时, 研磨时间越长粉碎越细时越容易结块(见图 9), 这与玉米被破碎时油脂和胚乳出来有关, 回瑞华等^[25]在考察粉碎花椒样品对挥发油提取影响时也发现粉碎越细越容易结块, 而且研磨时间增加会产生大量热, Mahugija 等^[26]发现热加工后的玉米面粉中农药残留会大量减少, 为了保证样品制备的准确性和科学性, 应当使用合理的研磨程序。

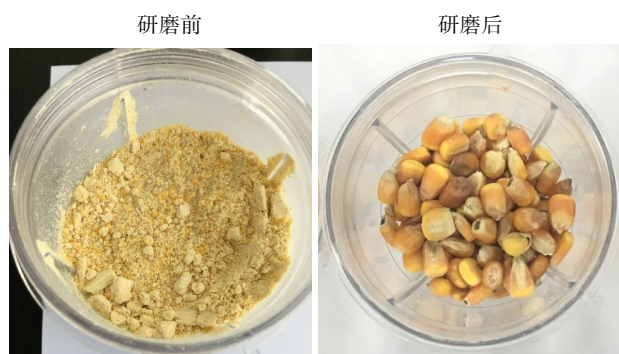


图 9 研磨前后的玉米样品

Fig.9 Corn samples before and after grinding

4 结 论

玉米颗粒较大且不规则, 为获得均匀一致的样品需要合适的研磨条件。本研究详细考察比较了不同重量、研磨时间或循环次数处理条件对玉米样品细度的影响。从粉碎颗粒大小来说, 使用平行研磨仪时设置时间超过 60 s 便可使 50 g 玉米样品 60% 以上通过 20 目筛, 使 100 g 玉米样品 50% 以上通过 20 目筛。相比传统研磨仪逐个粉碎样品, 多个样品的同步研磨处理效率显著提高。同时, 结合使用多功能针式过滤器的 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法, 评价了 26 种谷物常见农药在不同细度玉米样品中的添加回收结果, 发现本平行研磨仪适用于多个玉米样品同时粉碎制备, 一次性研磨 50~100 g 玉米 60 s 后即可满足科学制备检测样品的需要。

参考文献

- [1] 金芳. 浅谈食品检验前样品的制备与保存[J]. 科技风, 2009, (21): 183.
Jin F. Preparation and preservation of samples before food inspection [J]. Technol Trend, 2009, (21): 183.
- [2] 杨益军. 中国三大粮食作物农药使用情况深度分析及问题探讨[J]. 农药市场信息, 2015, (26): 31-35.
Yang YJ. In-depth analysis and discussion on pesticide use of China's three major grain crops [J]. Pestic Market News, 2015, (26): 31-35.
- [3] 王济世, 贺泽英, 徐亚平, 等. 自动 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱对玉米中 133 种农药的多残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, (3703): 605-612.
Wang JS, He ZY, Xu YP, et al. Multiresidue analysis of 133 pesticides in corn using automatic QuEChERS with LC-MS/MS [J]. J Agro-Environ Sci, 2018, (3703): 605-612.
- [4] 杨晓慧. 浅议食品卫生检验样品的采集、制备和保存[J]. 中国农业信息, 2015, (9): 131.
Yang XH. Discussion on the collection, preparation and preservation of food hygiene inspection samples [J]. China Agric Inform, 2015, (9): 131.
- [5] 易善平, 金俊节, 乔青青, 等. 实验室食品检测样品的管理和控制[J]. 食品安全导刊, 2017, (12): 154-156.
Yi SP, Jin JJ, Qiao QQ, et al. Management and control of laboratory food test samples [J]. China Food Saf Mag, 2017, (12): 154-156.
- [6] 滕金兰. 检验室食品样品制备管理[J]. 广西轻工业, 2010, (7): 19-20.
Teng JL. Food sample preparation management in inspection room [J]. Guangxi J Light Ind, 2010, (7): 19-20.
- [7] GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法 理化部分[S].
GB/T 5009.1-2003 Methods of food hygienic analysis-Physical and chemical section-General principles [S].
- [8] 王竹天, 兰真, 鲁杰, 等. GB/T 5009-2003《食品卫生检验方法》理化部分简介[J]. 中国食品卫生杂志, 2005, (3): 193-211.
Wang ZT, Lan Z, Lu J, et al. Introduction of GB/T 5009-2003 Methods of food hygienic analysis-physical and chemical section [J]. Chin J Food Hyg, 2005, (3): 193-211.
- [9] GB/T 20770-2008 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱串联质谱法[S].
GB/T 20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains-LC-MS-MS method [S].
- [10] GB 23200.9-2016 食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.9-2016 National food safety standard-Method for determination of 475 pesticides and related chemicals residues in grains-GC-MS method [S].
- [11] GB 23200.33-2016 食品安全国家标准 食品中解草啞、莎稗磷、二丙烯草胺等 110 种农药残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.33-2016 National food safety standards-Determination of benoxacor, anilofos, allidochlor 110 pesticides residues in foods-Gas chromatography-mass spectrometry [S].
- [12] GB 23200.37-2016 食品安全国家标准 食品中烯啶虫胺、呋虫胺等 20 种农药残留量的测定 液相色谱-质谱法[S].
GB 23200.37-2016 National food safety standards-Determination of residue of 20 pesticides including nitenpyram, dinotefuran etc in foods-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [13] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S].
GB 23200.113-2018 National food safety standard-Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin-Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [14] GB/T 36858-2018 饲料中黄曲霉毒素 B₁ 的测定 高效液相色谱法[S].
GB/T 36858-2018 Determination of aflatoxin B₁ in feeds-High performance liquid chromatography [S].

- [15] DB 34/T 2406-2015 大米中 17 种农药残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
DB 34/T 2406-2015 Determination of 17 pesticides residues in rice-Liquid chromatography tandem mass spectrometry [S].
- [16] González-Curbelo MÁ, Lehotay SJ, Hernández-Borges J, *et al.* Use of ammonium formate in QuEChERS for high-throughput analysis of pesticides in food by fast, low-pressure gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, (1358): 75–84.
- [17] He Z, Wang L, Peng Y, *et al.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method [J]. *Food Chem*, 2015, (169): 372–380.
- [18] Dzuman Z, Zachariasova M, Veprikova Z, *et al.* Multi-analyte high performance liquid chromatography coupled to high resolution tandem mass spectrometry method for control of pesticide residues, mycotoxins, and pyrrolizidine alkaloids [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, (863): 29–40.
- [19] Lee YJ, Rahman MM, El-Aty AMA, *et al.* Detection of three herbicide, and one metabolite, residues in brown rice and rice straw using various versions of the QuEChERS method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, (210): 442–450.
- [20] 王连珠, 黄小燕, 王登飞, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定甜玉米及毛豆中 32 种磺酰脲类除草剂残留[J]. *色谱*, 2015, 33(5): 501–507.
Wang LZ, Huang XY, Wang DF, *et al.* Determination of 32 sulfonylurea herbicide residues in sweet corns and green soybeans by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(5): 501–507.
- [21] 王婧. QuEChERS 前处理方法在农药残留检测中的应用[J]. *山西农业科学*, 2017, (4512): 2051–2055.
Wang J. Study on the application of QuEChERS pretreatment method in the detection of pesticide residues [J]. *J Shanxi Agric Sci*, 2017, (4512): 2051–2055.
- [22] 王纯强, 钱永忠, 章程辉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-QDa 质谱法快速测定白菜与油菜中 15 种氨基甲酸酯类农药及代谢物残留[J]. *农药学报*, 2018, 20(4): 459–467.
Wang CQ, Qian YZ, Zhang CH, *et al.* Residue determination of 15 carbamates and their metabolites in Chinese cabbages and pakchoi by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-QDa mass spectrometry [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(4): 459–467.
- [23] 畅晓晖. 刀式混合研磨仪 GM200 在样品制备中的应用研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, (611): 4358–4365.
Chang XH. Application of retsch grindomix GM200 on food sample preparation [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, (611): 4358–4365.
- [24] 董亮, 张赞蓉. 粉碎技术在样品前处理中的应用-利用 RETSCH 研磨粉碎仪器获得有代表性的样品[J]. *食品安全导刊*, 2011, (11): 34–35.
Dong L, Zhang ZR. Application of crushing technology in sample pretreatment-using RETSCH grinding crushing instrument to obtain representative samples [J]. *China Food Saf Mag*, 2011, (11): 34–35.
- [25] 回瑞华, 侯冬岩, 刁全平, 等. 样品粉碎粒度不同对挥发油提取作用的影响研究[J]. *鞍山师范学院学报*, 2015, (1704): 29–32.
Hui RH, Hou DY, Diao QP, *et al.* Sample granularity of the influence of different effect on volatile oil extraction research [J]. *J Anshan Normal Univ*, 2015, (1704): 29–32.
- [26] Mahugija JAM, Kayombo A, Peter R. Pesticide residues in raw and processed maize grains and flour from selected areas in Dar es Salaam and Ruwuma, Tanzania [J]. *Chemosphere*, 2017, (185): 137–144.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



张 巍, 硕士, 主要研究方向为食品加工与安全。
E-mail: zwnjau@126.com



邱 静, 博士, 研究员, 主要研究方向为农兽药残留分析及安全性评价。
E-mail: qiuqing@caas.cn