DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.81068 [文章编号] 1003-5788(2023)12-0048-07

分散固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法测定液态奶中 11 种农药残留量

Determination of 11 kinds of pesticide residues in liquid milk by dispersive solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

黄曼谷[1,2] 罗永浩[1,2] 严婉盈[1,2] 许丽珠[1,2]

HUANG Mangu[1,2] *LUO Yonghao*[1,2] *YAN Wanying*[1,2] *XU Lizhu*[1,2]

(1. 广州检验检测认证集团有限公司,广东 广州 511447;
2. 国家加工食品质量检验检测中心〔广东〕,广东 广州 511447)

(1. *Guangzhou Inspection Testing and Certification Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong* 511447, *China*;
2. *National Quality Inspection and Testing Center for Processed Foods* 〔*Guangdong*〕, *Guangzhou, Guangdong* 511447, *China*)

摘要:目的:评估液态乳中农药残留量的安全性。**方法:**建立同时测定 11 种农药残留的超高效液相色谱—串联质谱法。待测样品经乙腈提取,C_{18}和 PSA 固相萃取剂净化,经色谱柱 Xbridge BEH C_{18}(100 mm×2.1 mm,1.7 μm)分离,多反应监测模式进行测定,并使用响应曲面法优化前处理参数。**结果:**前处理的最佳条件为乙腈用量 10 mL,C_{18}用量 50 mg,PSA 用量 30 mg。11 种农药在 1.0~100.0 μg/L 的浓度范围内线性关系良好,相关系数(R^2)均>0.999。在 10,20,100 μg/kg 添加水平内,11 种农药的平均回收率为 82.7%~102.0%,相对标准偏差为 2.89%~8.87%,检出限和定量限分别为 2.0~3.0,5.0~10.0 μg/kg。**结论:**该方法操作简便,分析时间短,回收率高,重现性好,能够准确定性定量分析液态乳中 11 种农药残留量。

关键词:分散固相萃取;超高效液相色谱—串联质谱;液态乳;农药残留

Abstract: Objective: This study aimed to evaluate the safety of pesticide residues in liquid milk. **Methods:** A method for simultaneous determination of 11 kinds of pesticide residues by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established. The samples were extracted by acetonitrile, purified by C_{18} and PSA solid phase extractants, separated on a column Xbridge BEH C_{18} (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), determined in multi-reaction monitoring mode, and optimized for pre-treatment parameters using response surface method. **Results:** The optimal conditions for pretreatment were 10 mL acetonitrile, 50 mg C_{18} and 30 mg PSA. The linear relationships of 11 kinds of pesticides were good in the concentration range of 1.0~100.0 μg/L, and the correlation coefficients (R^2) were all > 0.999. With addition of 10, 20, 100 μg/kg, the average recoveries were 82.7%~102.0%, the relative standard deviations were 2.89% to 8.87%, and the limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) were 2.0~3.0 μg/kg and 5.0~10.0 μg/kg, respectively. **Conclusion:** The method is simple, convenient, rapid, high recovery rate and high reproducibility, which could accurately determine 11 kinds of pesticide residues in liquid milk.

Keywords: dispersive solid phase extraction; UPLC-MS/MS; liquid milk; pesticide residue

近年来,中国乳制品行业飞速发展,除了国内市场需求日益剧增,出口贸易市场也持续增长[1]。而从奶牛的饲养过程到牛奶工厂生产,除草剂、杀菌剂和杀虫剂等农药的使用会使终端产品存在部分农药残留问题[2-3]。目前,有关农药残留的研究方法主要集中在气相色谱法[4-5]、液相色谱法[6]、气相色谱—质谱法[7-8]、气相色谱—串联质谱法[9-10]、液相色谱—串联质谱法[11-12]和高分辨质谱法[13-14]。其中,色谱法适用性强,但多数检测器灵敏度低,选择性差,对于同时测定多化合物的分离难

基金项目:广州市市场监督管理局科技项目(编号:2022kj49)
作者简介:黄曼谷(1996—),女,广州检验检测认证集团有限公司助理工程师。E-mail:1498513699@qq.com
收稿日期:2022-11-17 **改回日期:**2023-04-06

度大。高分辨质谱虽然可以准确定性,但价格昂贵。质谱法具有选择性强、灵敏度低、定性定量准确的特点,适合于同时测定多化合物。研究拟采用分散固相萃取净化为前处理手段,结合超高效液相色谱分离,串联质谱进行测定,建立同时测定液态乳中 11 种农药残留的超高效液相色谱—串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS),并与文献[15－16]进行对比,旨在为液态乳中农药残留风险监督提供依据。

1　材料与方法

1.1　仪器与试剂

噻虫啉、腈菌唑、氯霜唑、吡虫啉、啶虫脒、甲基异柳磷、嘧菌酯、多菌灵、毒死蜱、吡唑醚菌酯、腈苯唑:纯度≥97.0%,上海安谱实验科技股份有限公司;

甲酸、乙酸、甲醇、乙腈、乙酸乙酯:HPLC 级,美国赛默飞公司;

C_{18}、PSA、GCB、中性氧化铝、硫酸镁、醋酸钠:分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

三重四极杆质谱仪:API4000Q 型,美国 AB SCIEX 公司;

液相色谱系统:LC-20AD 型,日本岛津公司;

超纯水系统:Milli-Q Advantage A10 型,法国默克密理博公司;

摇床:Promax 2020 型,德国海道尔夫公司;

高速离心机:XY03-H1750 型,北京中西华大科技有限公司;

涡旋振荡器:IKA MS3 型,德国艾卡公司;

超声波清洗仪:KQ-500DE 型,昆山超声仪器有限公司。

1.2　标准溶液的配制

分别称取适量的农药标准品,用甲醇溶解并定容,得到折算后质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液,再用甲醇稀释成 10 mg/L 的混合标准溶液。测定前使用超高温瞬时灭菌(UHT)奶的空白基质液稀释成 1,2,5,10,20,50,100 μg/L 的标准工作曲线。

1.3　样品前处理优化

称取 10 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,分别加入 10 mL 含 1%乙酸的甲醇、乙腈、乙酸乙酯溶液,涡旋混匀,加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 醋酸钠粉末,涡旋提取 10 min。10 000 r/min 离心 5 min,移取 1 mL 上清液至 2 mL 离心管中,加入 300 mg 无水硫酸镁,50 mg C_{18}、PSA、中性氧化铝和 GCB 固相萃取剂,涡旋 2 min,10 000 r/min 离心 5 min,上清液用 50%甲醇水溶液稀释 5 倍,过膜,上机分析。

1.4　仪器条件

1.4.1　色谱条件　色谱柱为 Xbridge BEH C_{18}(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);进样量 10 μL;柱温 35 ℃;流动相:A 为乙腈,B 为 5 mmol/L 甲酸铵溶液(含 0.1%甲酸);流速 0.35 mL/min;梯度洗脱程序:0.0～2.0 min,25% A;2.0～9.0 min,25%～95% A;9.0～17.0 min,95% A;17.0～18.0 min,95%～25% A;18.0～20.0 min,25% A。

1.4.2　质谱条件　电喷雾离子源(ESI),离子源温度 550 ℃,电离电压(IS)5 000 V;气帘气 172.4 kPa、雾化气 344.8 kPa、加热辅助气 344.8 kPa,碰撞气中等(均为高纯氮气);正离子多反应监测模式(MRM)。

1.5　响应曲面设计方案

试验初期对提取溶剂和固相萃取剂的种类和用量进行筛选,以乙腈用量、C_{18} 和 PSA 用量为变化因素,目标物回收率为优化目标,使用 Design-Expert 软件中的 Box-Behnken 模型设计三因素三水平响应曲面试验。

1.6　基质效应

在优化的前处理条件下,选择目标物均呈阴性的样品进行处理,得到空白基质液,分别用该空白基质液和 50%的甲醇配制系列标准曲线,测定后拟合一次方程,比较方程斜率以判定基质效应。

1.7　回收率及精密度试验

选择阴性样品进行加标试验,以仪器信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 为基准,结合稀释倍数确定方法检出限(LOD)和方法定量限(LOQ)。回收率加标试验以定量限的 1,2,10 倍添加,同时进行 6 组平行试验,得出回收率和相对标准偏差。

1.8　数据处理

在仪器软件中以 csv 格式文件导出谱图数据,采用 Origin 8.5 软件绘图,其余数据使用 Excel 2016 软件统计,并使用相应的公式拟合方程。

2　结果与分析

2.1　质谱条件的确定

在 11 种目标物中,化学结构上均含有 N 原子的结构,属于亲核型结构,在电喷雾电离源的正模式下,由于 N 原子中的孤对电子与质子的核外空轨道匹配,容易与 H^+ 结合,形成稳定的 $[M+H]^+$ 母离子,因此,通过在流动相中加入甲酸作为离子化供体,可增强母离子响应[17]。试验将标准溶液混合流动相直接注射进离子源,先对目标物的母离子和子离子碎片质荷比进行扫描,以多反应监测模式逐级优化去簇电压(DP)和碰撞电压(CE),选择响应最高的碎片为定量离子,响应次之的碎片作为辅助定性离子,具体质谱参数见表 1,提取离子流色谱图见图 1。

2.2　提取溶剂的选择

试验初期,分别选择甲醇、乙腈和乙酸乙酯作为提取溶液对样品进行提取。由图2可知,由于3种溶剂极性

表 1　多反应监测的 MS/MS 参数†

Table 1　MS/MS parameters of multiple reaction monitoring

分析物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 DP/V	碰撞电压 CE/eV	分析物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 DP/V	碰撞电压 CE/eV
多菌灵	192.2	160.1	60.3	15.5	氯霜唑	325.2	107.9*	62.4	19.2
		132.1*	60.3	43.8			217.2	62.4	22.5
吡虫啉	256.0	209.2*	64.2	22.8	甲基异柳磷	332.1	231.0*	38.9	16.2
		175.0	64.2	23.5			121.1	38.9	51.2
啶虫脒	223.1	126.1	70.5	31.8	吡唑醚菌酯	388.0	163.2*	88.5	32.5
		56.2*	70.5	37.7			296.2	88.5	18.9
噻虫啉	252.9	126.1*	70.5	29.5	毒死蜱	350.1	198.0*	61.9	24.1
		185.9	70.5	20.9			97.2	61.9	49.3
腈菌唑	289.1	125.2	81.1	38.7	腈苯唑	338.2	97.0*	103.0	32.8
		70.0*	81.1	39.9			125.1	103.0	34.1
嘧菌酯	404.3	372.2*	88.2	18.5					
		344.1	88.2	34.8					

† “*”为定量离子。

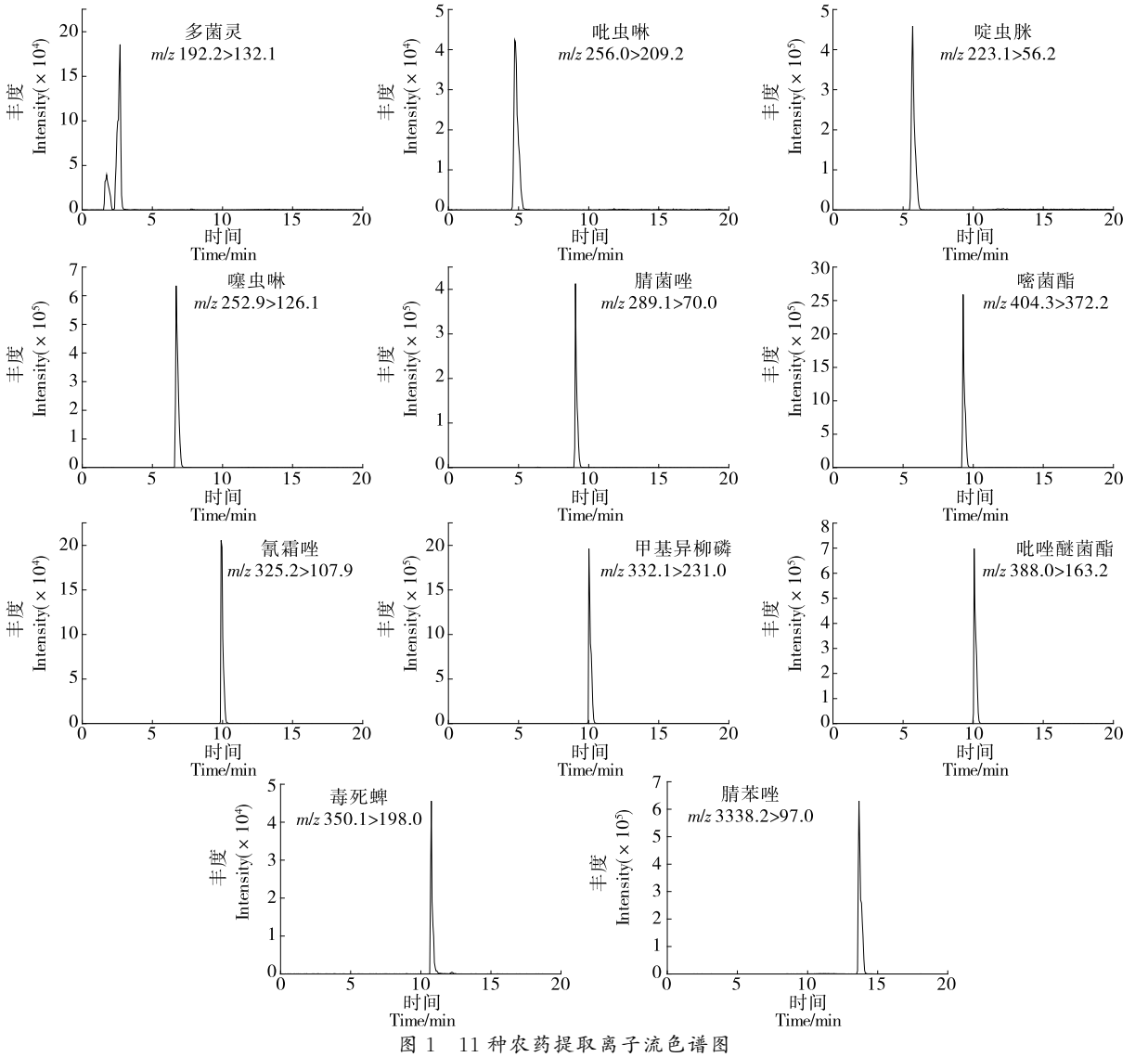


图 1　11 种农药提取离子流色谱图

Figure 1　Ion flow chromatography for the extraction of 11 kinds of pesticides

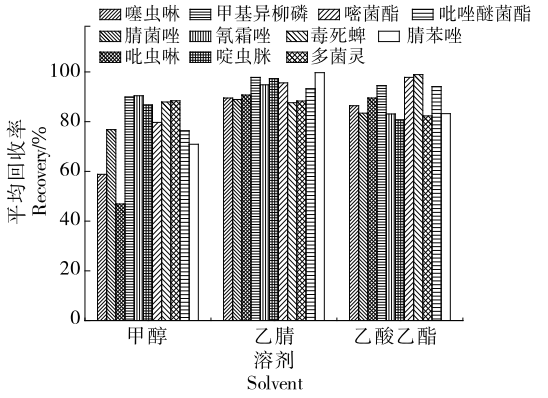


图 2　不同提取溶剂的回收率

Figure 2　Recovery of different extraction solvents

不同,对目标物的回收率有所差异,其中乙腈总体回收率最高,乙酸乙酯次之,甲醇最低。其原因可能是甲醇极性较大,与水形成的氢键较强,在加入盐后,氢键未因为体系中离子强度的增大而断裂,有机相未析出,导致部分目标物回收率较低。而乙腈和乙酸乙酯在萃取后均能实现水相和有机相分离,因此能分离大部分的水溶性杂质,对于部分目标物,如氯霜唑、啶虫脒、腈苯唑等,乙腈的回收率高于乙酸乙酯,主要是由于乙腈与目标物极性更相近,因此选择乙腈作为提取溶剂。

2.3　固相萃取剂类型的选择

由于液态乳中含有较多的糖类、蛋白质和脂肪,因此需要在前处理步骤中尽量除去,否则可能会对分析过程造成较大影响。由图 3 可知,中性氧化铝和 GCB 的回收率较低,大部分目标物的回收率<80%,而经 C_{18} 和 PSA 净化后,所有目标物的回收率均>80%,可能是因为目标化合物含有苯环、唑环等平面芳香结构,而中性氧化铝属于强极性吸附相,表面是电中性,容易保留含芳香结构的化合物,GCB 则容易吸附含平面结构的化合物[18],因此回收率较低。综合考虑,选择 C_{18} 和 PSA 进行净化。

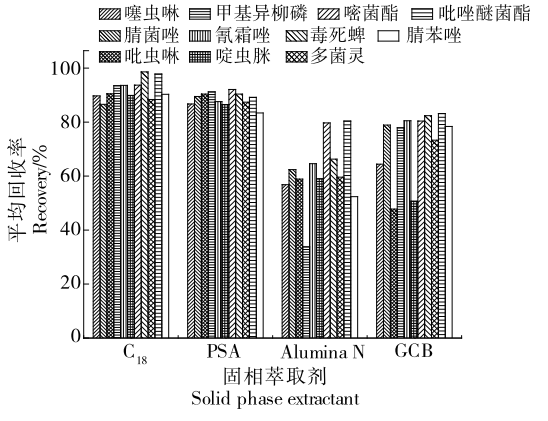


图 3　不同固相萃取剂的回收率

Figure 3　Recovery of different solid phase extractant

2.4　固相萃取剂用量的选择

使用 C_{18} 和 PSA 虽然可以对体系中杂质进行吸附,但用量过大也会对目标物造成一定的损失,因此进一步探究 C_{18} 和 PSA 用量对目标物回收率的影响。由图 4 可知,当 C_{18} 用量为 30,50 mg 时,目标物回收率相当,当 C_{18} 用量为 70 mg 时,部分目标物的回收率略为下降。由图 5 可知,当 PSA 用量为 50 mg 时,部分目标物的回收率也开始呈下降趋势,可能是由于 C_{18} 和目标物化合物中的芳香基团产生了较强的范德华力,而 PSA 中的胺基与唑环中的叔胺或分子中的 O、H 等原子产生氢键作用力,用量过多会导致对目标化合物的吸附增加,使回收率下降。因此,选择使用 50 mg 的 C_{18} 和 30 mg 的 PSA 净化提取液。

2.5　响应面试验

2.5.1　响应面试验及方差分析　以乙腈用量、C_{18} 用量和 PSA 用量为变量因素,噻虫啉为代表化合物进行回收率优化,采用中心组合设计原理进行三因素三水平响应面试验,试验因素水平表见表 2,试验设计及结果见表 3。

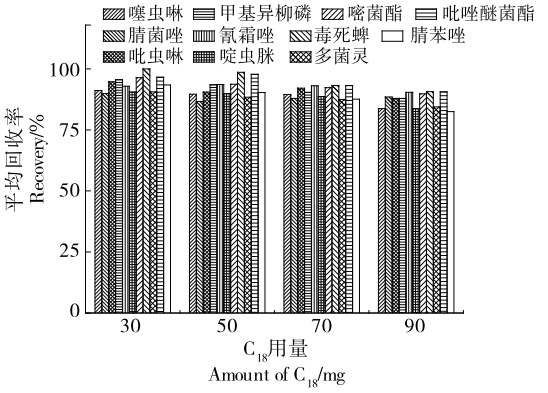


图 4　不同 C_{18} 用量的回收率

Figure 4　Recovery of different dosage of solid phase extractant

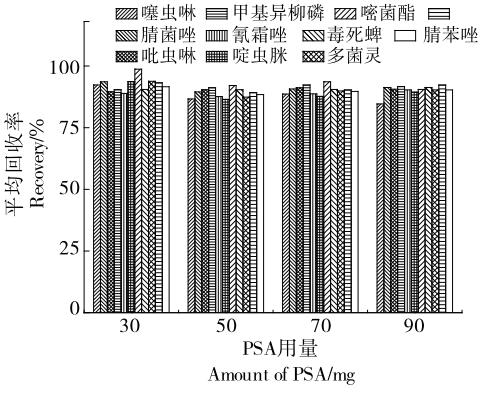


图 5　不同 PSA 用量的回收率

Figure 5　Recovery of different dosage of solid phase extractant

表 2　响应曲面设计因素水平表

Table 2　Factors and levels of response surface methodology

水平	X_1 乙腈用量/mL	X_2 C_{18}用量/mg	X_3 PSA 用量/mg
−1	7.5	25	20
0	10.0	50	30
1	12.5	75	40

表 3　响应曲面优化试验结果

Table 3　Results of response surface methodology optimization

试验号	X_1	X_2	X_3	回收率/%
1	0	−1	−1	82.1
2	−1	0	0	88.3
3	0	0	0	97.2
4	0	0	0	97.5
5	1	0	0	88.0
6	1	0	0	85.1
7	1	−1	−1	88.6
8	0	1	1	78.7
9	−1	1	1	85.7
10	0	0	0	94.1
11	−1	0	0	87.9
12	−1	−1	−1	86.3
13	1	1	1	88.2
14	0	0	0	93.5
15	0	1	1	88.1
16	0	0	0	92.8
17	0	−1	−1	87.5

以二次方程对结果进行拟合，所得预测方程为：

$$Y=95.02+0.21X_1-0.48X_2-0.19X_3+0.05X_1X_2+0.82X_1X_3-3.70X_2X_3-2.30X_1^2-5.52X_2^2-5.40X_3^2。\quad(1)$$

由表 4 可知，C_{18}用量和 PSA 用量的二次项及其交互项对目标物回收率的影响显著（$P<0.05$）；模型 $P=0.004\ 8<0.05$，显著；相关系数 R^2 为 0.917 4，表明通过该模型可较准确预测噻虫啉回收率。

表 4　响应面二次模型的方差分析†

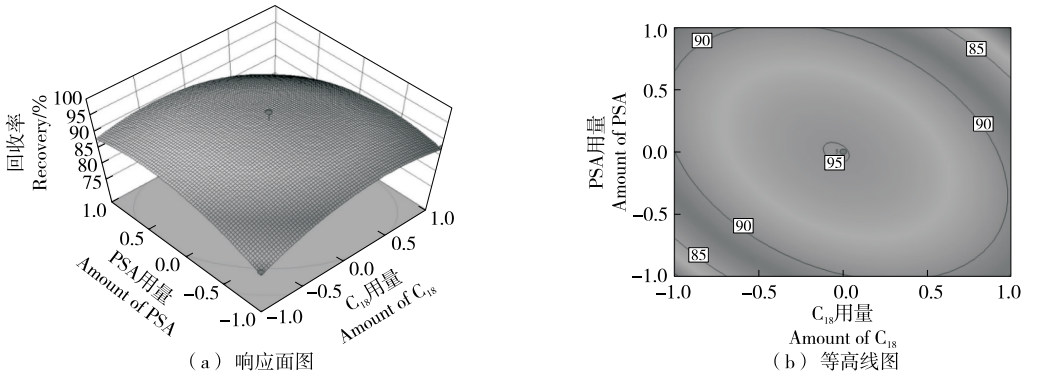
Table 4　ANOVA results for response surface quadratic model

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	360.68	9	40.08	8.64	0.004 8	* *
X_1	0.36	1	0.36	0.08	0.788 3	
X_2	1.81	1	1.81	0.39	0.552 6	
X_3	0.28	1	0.28	0.06	0.812 6	
X_1X_2	0.01	1	0.01	2.20×10^{-3}	0.964 3	
X_1X_3	2.72	1	2.72	0.59	0.468 7	
X_2X_3	54.76	1	54.76	11.80	0.010 9	*
X_1^2	22.23	1	22.23	4.79	0.064 8	
X_2^2	128.41	1	128.41	27.68	0.001 2	* *
X_3^2	122.67	1	122.67	26.44	0.001 3	* *
残差	32.48	7	4.64			
失拟项	13.49	3	4.50	0.95	0.497 6	
净误差	18.99	4	4.75			
校正项	393.16	16				

†　* 为差异显著（$P<0.05$）；* * 为差异极显著（$P<0.01$）；$R^2=0.917\ 4$。

2.5.2　各因素对回收率的影响　由 F 值和图 6 可知，影响噻虫啉回收率的因素顺序为 C_{18}用量＞乙腈用量＞PSA 用量。同时，根据 C_{18}用量和 PSA 用量的交互因素可知，C_{18}和 PSA 的最佳用量分别为 50，30 mg，用量增多时，固相萃取剂开始对目标物吸附，回收率下降，说明该试验体系中，C_{18}用量对回收率的影响较为显著，各因素优化后的用量基本能使回收率达到较优值。

2.5.3　实验验证　进一步对测定的最佳前处理条件和回收率预测值进行模拟，在此模型下，最佳的测定条件为乙



（a）响应面图　　（b）等高线图

图 6　交互因素三维视图及二维等高线图

Figure 6　3D plot and 2D contour of interactive factors

腈用量 10.12 mL,C_{18}用量 49 mg,PSA 用量 30 mg,预测回收率为 95.04%。为了简化试验,最终确定前处理条件为乙腈用量 10 mL,C_{18}用量 50 mg,PSA 用量 30 mg,此时的回收率平均值为 94.66%($n=6$),与模型预测值的误差不超过 0.4%。

2.6 基质效应

在拟合曲线后发现,11 种目标物的基质曲线中,腈菌唑、吡虫啉和多菌灵 3 种目标物的基质曲线斜率仅为 50%甲醇水溶液曲线斜率的 80%以下,说明受到基质负效应明显,这主要是由于杂质和目标化合物在离子化过程中互相争夺 H^+ 所导致的,最终致使基质液中的目标化合物离子化程度被抑制[17],因此最终使用基质曲线计算回收率,以校正基质效应造成的误差。

2.7 定量方程及灵敏度

由表 5 可知,11 种农药的曲线方程所对应的相关系数均>0.999。分别以仪器噪声的 3,10 倍结合稀释倍数和称样量,计算出方法对 11 种农药的检出限为 2.0～3.0 μg/kg,定量限为 5.0～10.0 μg/kg,说明该方法具有准确的定量能力,且灵敏度满足日常检测的要求。

2.8 方法学试验

由表 6 可知,11 种农药的平均回收率为 82.7%～102.0%,相对标准偏差为2.89%～8.87%,说明方法回收

表 5　11 种农药的标准曲线方程、相关系数及灵敏度

Table 5　Standard curve equation, correlation coefficient and sensitivity of 11 kinds of pesticides

化合物	曲线方程	相关系数 R^2	LOD/(μg·kg^{-1})	LOQ/(μg·kg^{-1})
多菌灵	$y=1.29\times10^4x+4.34\times10^4$	0.999 9	2.0	5.0
吡虫啉	$y=6.99\times10^3x+1.69\times10^5$	0.999 2	3.0	10.0
啶虫脒	$y=6.03\times10^3x+2.33\times10^3$	0.998 9	2.0	5.0
噻虫啉	$y=3.66\times10^4x+1.17\times10^4$	0.999 1	2.0	5.0
腈菌唑	$y=4.54\times10^4x-5.98\times10^3$	0.999 3	2.0	5.0
嘧菌酯	$y=1.15\times10^5x+5.54\times10^4$	0.999 0	2.0	5.0
氰霜唑	$y=1.43\times10^4x-2.87\times10^3$	0.999 1	2.0	5.0
甲基异柳磷	$y=7.91\times10^4x-1.79\times10^4$	0.999 4	2.0	5.0
吡唑醚菌酯	$y=1.27\times10^4x+7.11\times10^4$	0.999 1	3.0	10.0
毒死蜱	$y=9.79\times10^4x+2.09\times10^4$	0.999 3	2.0	5.0
腈苯唑	$y=9.29\times10^4x+1.28\times10^4$	0.999 9	2.0	5.0

表 6　11 种农药的回收率和精密度

Table 6　Recoveries and RSDs of 11 kinds of pesticides ($n=6$)

添加水平/(μg·kg^{-1})	多菌灵			吡虫啉			啶虫脒		
	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%
10	9.07	90.7	5.23	8.57	85.7	6.67	8.63	86.3	7.66
20	18.72	93.6	4.57	19.00	94.9	5.52	18.50	92.3	5.65
100	98.80	98.8	3.22	100.00	100.0	3.36	98.30	98.3	2.89
添加水平/(μg·kg^{-1})	噻虫啉			腈菌唑			嘧菌酯		
	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%
10	9.34	93.4	5.66	9.07	90.7	7.39	8.43	84.3	8.87
20	20.20	101.0	3.78	19.00	95.2	4.54	19.70	98.5	3.98
100	98.40	98.4	4.21	98.50	98.5	3.26	93.50	93.5	4.54
添加水平/(μg·kg^{-1})	氰霜唑			甲基异柳磷			吡唑醚菌酯		
	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/(μg·kg^{-1})	回收率/%	相对标准偏差/%
10	8.27	82.7	6.52	8.79	87.9	5.76	9.13	91.3	5.99
20	18.10	90.6	6.33	18.70	93.5	4.24	18.00	89.9	4.65
100	94.50	94.5	3.26	98.80	98.8	4.33	98.90	98.9	4.22

续表 6

添加水平/（μg·kg⁻¹）	毒死蜱			腈苯唑		
	测得值/（μg·kg⁻¹）	回收率/%	相对标准偏差/%	测得值/（μg·kg⁻¹）	回收率/%	相对标准偏差/%
10	8.89	88.9	7.78	8.78	87.8	5.98
20	19.70	98.6	4.77	18.70	93.4	5.45
100	99.70	99.7	3.89	102.00	102.0	3.08

率高，重复性好，满足 GB/T 27417—2017 的要求。

2.9 实际样品测定

使用试验方法随机测定 30 个液态乳样品，结果为 11 种农药均未检出，说明目前市售的液态乳中杀虫剂和杀菌剂残留的概率较低，但不能完全排除终端产品的残留风险。

3 结论

选用固相萃取净化的前处理方法，结合超高效液相色谱—串联质谱，建立了同时测定液态乳中 11 种农药残留的分析方法。结果表明，在最终优化条件下所测得的回收率与预测值误差小于 0.4%；使用基质曲线进行定量校正可降低基质效应对结果的影响；该方法操作简单，耗材少，耗时短，且回收率和重现性较高，可满足实际液态乳样品的分析测定要求。后续可重点研究如何在保证回收率的情况下，尝试衍生或其他净化手段，建立有效的高通量快速测定方法。

参考文献

[1] 崔家瑞. 我国乳制品业发展的现状、问题及措施[J]. 食品安全导刊, 2018(15): 47-48.
CUI J R. Current situation, problems and measures of dairy industry development in China[J]. China Food Safety, 2018(15): 47-48.

[2] HAHNE J, ISELE D, BERNING J, et al. The contribution of fast growing psychrotrophic microorganisms on biodiversity of refrigerated raw cow's milk with high bacterial counts and their food spoilage potential[J]. Food Microbiol, 2018, 79: 11-19.

[3] JIA W, SHI L, CHU X. Dissociation mechanisms-based UHPLC Q-Orbitrap strategy for screening of cephalosporins and metabolites in shrimp[J]. Food Chem, 2018, 250(1): 30-36.

[4] GAO D, CHEN S H, ZHANG Q, et al. Simultaneous determination of 35 organophosphorus pesticide residues in wheat flour by gas chromatography[J]. J Food Safe Quality, 2015(4): 1 116-1 121.

[5] 戴洋洋, 闫磊, 王春天, 等. 气相色谱电子捕获检测器测定生鲜乳中有机氯农药残留[J]. 中国乳业, 2018(12): 63-65.
DAI Y Y, YAN L, WANG C T, et al. Determination of organochlorine pesticide residues in fresh milk by gas chromatography with electron capture detector[J]. China Dairy, 2018(12): 63-65.

[6] HARSHIT D, CHARMY K, NRUPESH P. Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method[J]. Food Chem, 2017, 230: 448-453.

[7] 徐潇颖, 朱炳祺, 刘柱, 等. 气相色谱—质谱法测定含乳饮料中 5 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(4): 525-528.
XU X Y, ZHU B Q, LIU Z, et al. Simultaneous determination of five pesticide residues in milk beverages by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Analyt Sci, 2019, 35(4): 525-528.

[8] 杨会会, 娄芳慧, 韩二芳, 等. QuEChERS-气相色谱—质谱法同时测定香蕉酸奶中 5 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(10): 36-39.
YANG H H, LOU F H, HAN E F, et al. Determination of 5 pyrethroid pesticides in banana yogurt by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Dairy Industry, 2018, 46(10): 36-39.

[9] LAURA M M, MICHAEL J T. Use of a deactivated PTV injector liner and GC-MS/MS for the quantitative determination of multiple pesticide residues in fruit and vegetables[J]. MethodsX, 2020, 8: 101180.

[10] 谢瑞龙, 梁建英. 气相色谱—串联质谱法测定豆乳中 12 种有机磷及氨基甲酸酯类农药残留[J]. 乳业科学与技术, 2021, 44(5): 27-31.
XIE R L, LIANG J Y. Determination of 12 organophosphorus and carbamate pesticide residues in soy milk by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Dairy Sci Technol, 2021, 44(5): 27-31.

[11] ANTONIO J N G, ROBERTO R G, ANTONIA G F. Determination of multi-class pesticide residue in dietary supplements from grape seed extracts by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry[J]. Food Addit Contam A, 2014, 31(9): 1 550-1 561.

[12] 黄小波, 刘维平. 基于 QuEChERS 的 UHPLC-MS/MS 同时检测鸡蛋中 19 种农药残留量[J]. 食品与机械, 2021, 37(10): 56-60.
HUANG X B, LIU W P. Simultaneous determination of 19 kinds of pesticide residues in eggs by UHPLC-MS/MS based on QuEChERS[J]. Food & Machinery, 2021, 37(10): 56-60.

[13] 陈锦杭, 冯城婷, 林秋凤, 等. QuEChERS-固相萃取—气相色谱/四极杆飞行时间质谱法快速测定牛奶中的 11 种有机磷[J]. 中国乳品工业, 2021, 49(1): 51-54.
CHEN J H, FENG C T, LIN Q F, et al. Rapid determination of eleven organic phosphorus in milk by QuEChERS-SPE coupled with gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. China Dairy Industry, 2021, 49(1): 51-54.

（下转第 87 页）

高时的快慢辊转速分别为 16.5,13.4 m/s,胶辊与谷壳之间的摩擦系数为 0.75。

3　结论

运用 SolidWorks 建立了带壳糙米模型与砻谷机模型,以快慢辊转速、线速差、摩擦系数为变量,利用 ADAMS 进行完整脱壳过程仿真,结果表明:ADAMS 仿真能完整模拟稻谷脱壳的过程。快慢辊转速越快,稻谷脱壳所需的时间越短;快慢辊线速差越大,稻谷脱壳所需的时间越短,但变化幅度很小;胶辊与谷壳间的摩擦系数越大,稻谷脱壳所需时间越短,但变化幅度与改变快慢辊转速相比较小。根据仿真试验可以计算出,对于直径为 225 mm,胶厚为 25 mm,胶辊轧距为 0.8 mm 的胶辊砻谷机,脱壳效率最高时的快慢辊转速分别为 16.5,13.4 m/s,胶辊与谷壳之间的摩擦系数为 0.75。后续可进一步对快、慢辊转速进行实际论证,找出最适转速以提高砻谷机的工作效率。

参考文献

[1] 李美生, 宋少云, 张永林, 等. 基于 EDEM 的砻谷机的砻谷过程仿真[J]. 武汉轻工大学学报, 2017, 36(4): 48-53.
LI M S, SONG S Y, ZHANG Y L, et al. Husking simulation of the rice huller based on EDEM [J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2017, 36(4): 48-53.

[2] 阮竞兰, 武文斌. 粮食机械原理及应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2017: 358-371.
RUAN J L, WU W B. Principles and applications of grain processing machine[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2017: 358-371.

[3] 朱正明, 叶强. 提高辊筒砻谷机工艺效果的研究: 工艺参数的优选试验[J]. 粮食工业, 1981(4): 10-13.
ZHU Z M, YE Q. Research on improving the process efficiency of roller huller-optimization test of process parameters [J]. Cereal & Industry, 1981(4): 10-13.

[4] 顾尧臣. 粮食机械与粮食加工工艺的关系(二)[J]. 粮食与饲料工业, 1998(12): 3-5.
GU Y C. The relationship between grain machinery and grain processing technology (Ⅱ) [J]. Cereal & Feed Industry, 1998(12): 3-5.

[5] 舒服华. 基于灰色关联的砻谷机工作参数优化[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2017, 30(1): 18-23.
SHU F H. Working parameter optimization of rice huller based on grey correlation [J]. Journal of Yancheng Institute of Technology (Natural Science Edition), 2017, 30(1): 18-23.

[6] 李阳, 曹宪周, 王明旭, 等. 基于 ADAMS 的胶辊砻谷机砻谷过程仿真及工作参数优化[J]. 粮食与饲料工业, 2019(9): 4-7.
LI Y, CAO X Z, WANG M X, et al. The simulation of husking prosessand optimization of working parameters of rubber roll husker based on ADAMS[J]. Cereal & Feed Industry, 2019(9): 4-7.

[7] 李阳. 基于稻谷力学特性胶辊砻谷机工作参数优化[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019: 48-63.
LI Y. Optimization of working parameters of rubber roller husker based on mechanical characteristics of rice[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019: 48-63.

[8] MARKAUSKAS D, KACIANAUSKAS R. Investigation of rice grain flow by multi-sphere particle model with rolling resistance[J]. Granular Matter, 2011, 13(2): 143-148.

[9] 刘程, 王旺平, 宋少云. 基于离散元 EDEM 的米粒破碎特性分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(9): 88-92.
LIU C, WANG W P, SONG S Y. Analysis of rice grain breakage characteristics based on discrete element EDEM [J]. Food & Machinery, 2022, 38(9): 88-92.

(上接第 54 页)

[14] 贾玮, 张荣, 陈雪峰, 等. 分散固相萃取—超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道离子阱质谱测定巴氏杀菌乳中农药残留[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(3): 64-69.
JIA W, ZHANG R, CHEN X F, et al. Dispersive solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap mass spectrometry for determination of pesticide residues in pasteurized milk [J]. Journal of Shaanxi University of Science, 2019, 37(3): 64-69.

[15] 韩镌竹, 田晓玲, 李香珍, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定生鲜乳中 6 种农药的残留[J]. 中国畜牧兽医, 2013, 40(S1): 62-67.
HAN J Z, TIAN X L, LI X Z, et al. Determination on 6 kinds of pesticide residues in the raw milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2013, 40(S1): 62-67.

[16] 田宏哲, 赵瑛博, 周艳明. 高效液相色谱—质谱法测定牛奶中 6 种氨基甲酸酯农药残留[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 187-190.
TIAN H Z, ZHAO Y B, ZHOU Y M. Simultaneous determination of six carbamate pesticide residues in milk by HPLC-ESI-MS/MS [J]. Food Sci, 2011, 32(2): 187-190.

[17] 区硕俊, 岑建斌, 梁俊发, 等. 酰胺化衍生—高效液相色谱—四极杆—高分辨飞行时间质谱法测定食品接触塑料材料中 7 种烷基胺[J]. 分析化学, 2020, 48(3): 413-422.
OU S J, CEN J B, LIANG J F, et al. Determination of seven kinds of alkylamines in food contact plastic materials by amidation coupled with high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometer[J]. Chinese J Anal Chem, 2020, 48(3): 413-422.

[18] 陈建彪, 董丽娜, 刘娇, 等. QuEChERS 在食品中真菌毒素检测的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(11): 286-291.
CHEN J B, DONG L N, LIU J, et al. Advances in application of QuEChERS for mycotoxin analysis in foods[J]. Food Sci, 2014, 35(11): 286-291.