DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251121003
引用格式: 张敏, 刘志斌, 姜伟, 等. 白酒从原料到产品的农药残留分布特征分析及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 320–328.
ZHANG M, LIU ZB, JIANG W, *et al*. Distribution characteristics analysis and risk assessment of pesticide residue in Baijiu from raw materials to products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 320–328. (in Chinese with English abstract).

白酒从原料到产品的农药残留分布特征分析及风险评估

张 敏[1], 刘志斌[1], 姜 伟[1], 吴立平[2], 朱栋才[2], 杨 涛[2], 邵琦琦[2], 陈达炜[3*]

(1. 南昌市检验检测中心, 南昌市保健食品及其接触材料质量安全风险评估重点实验室, 南昌 330015;
2. 江西李渡酒业有限公司, 南昌 331700; 3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘 要: 目的 建立一种高效、精准的分析方法, 以追踪农药残留从酿酒原料到白酒产品中的迁移与分布规律, 并评估其潜在风险。**方法** 采集不同来源的酿酒原料(大米、糯米)及对应的白酒产品, 样品经乙腈提取净化后, 采用超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱技术进行分析, 通过拟靶向筛查与数据库匹配进行定性, 并利用标准物质进行定量。**结果** 所建立的三唑磷、禾草灭、稻瘟灵、合杀威和克草敌等 5 种农药残留定量方法在 1.0~50.0 ng/mL 范围内线性良好, 相关系数(r)>0.998, 方法检出限为 0.12~0.32 ng/mL, 定量限为 0.48~1.05 ng/mL, 加标回收率为 88.60%~95.60%(相对标准偏差<3%)。分布特征分析表明: 农药残留主要集中在农户散种的原料中, 三唑磷、禾草灭、稻瘟灵在样品中普遍检出, 而合杀威(大米、糯米)与克草敌(仅糯米)则特异性出现在10月30日后收购的样品中, 显示出明显的时空分布差异; 基地种植的原料及所有白酒产品中均未检出高风险农药残留。风险评估结果显示, 所有检出农药的残留水平均低于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定的最大残留限量, 整体风险可控。**结论** 本研究成功揭示了酿酒链条中农药残留的关键分布节点与特征, 明确了风险主要源于特定来源和收购批次的原料。该研究为白酒产业实施源头精准管控和全过程风险预警提供了关键的数据支持与科学依据。

关键词: 农药残留; 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱技术; 白酒; 分布特征; 风险评估

Distribution characteristics analysis and risk assessment of pesticide residue in Baijiu from raw materials to products

ZHANG Min[1], LIU Zhi-Bin[1], JIANG Wei[1], WU Li-Ping[2], ZHU Dong-Cai[2], YANG Tao[2], SHAO Qi-Qi[2], CHEN Da-Wei[3*]

(1. *Nanchang Inspection and Testing Center*, *Nanchang Key Laboratory for Quality and Safety Risk Assessment of Health Food and Its Contact Materials*, *Nanchang* 330015, *China*; 2. *Jiangxi Lidu Wine Industry Co*., *Ltd*., *Nanchang* 331700, *China*; 3. *China National Center for Food Safety Risk Assessment*, *Beijing* 100021, *China*)

收稿日期: 2025-11-21
基金项目: 江西省市场监管局科研项目(GSJK202313, GSJK202226); 江西省中医药标准化研究项目(2020B03)
第一作者: 张敏(1979—), 女, 博士, 副主任中药师, 主要研究方向为食品药品分析与风险控制。E-mail: 40271858@qq.com
***通信作者:** 陈达炜(1983—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: chendw@cfsa.net.cn

ABSTRACT: Objective　To establish an efficient and accurate analytical method to track the transfer and distribution patterns of pesticide residues from brewing raw materials to the final Baijiu products, and to assess their potential risks. **Methods**　Raw materials (rice and glutinous rice) from different sources and their corresponding Baijiu products were collected. Samples were extracted and purified with acetonitrile, then analyzed using ultra performance liquid chromatography-Orbitrap-high resolution mass spectrometry. Compounds were identified through a pseudo-targeted screening approach with database matching and quantified using reference standards. **Results**　The established quantitative analytical methods for 5 kinds of pesticide residues, including triazophos, alloxydim, isoprothiolane, bufencarb and pebulate, exhibited good linearity in the range of 1.0–50.0 ng/mL (correlation coefficient, r>0.998). The method limits of detection and limits of quantitation were 0.12–0.32 ng/mL and 0.48–1.05 ng/mL, respectively. The spiked recoveries ranged from 88.60% to 95.60% with relative standard deviations below 3%. Analysis of distribution characteristics revealed that pesticide residues were primarily concentrated in raw materials from scattered household farming. Triazophos, alloxydim and isoprothiolane were commonly detected in both rice and glutinous rice samples, whereas butacarb (detected in both rice and glutinous rice) and pebulate (detected only in glutinous rice) were specifically found in samples collected after October 30, indicating significant spatio-temporal distribution differences. No high-risk pesticide residues were detected in raw materials from base cultivation or in any Baijiu products. The risk assessment indicated that the levels of all detected pesticide residues were below the GB 2763—2021 *National food safety standards-Maximum residue limits of pesticides in food*, suggesting that the overall risk is controllable. **Conclusion**　This study successfully reveals the key distribution nodes and characteristics of pesticide residues throughout the Baijiu production chain, identifying that the risk primarily originates from raw materials of specific sources and procurement batches. It provides crucial data support and a scientific basis for implementing targeted source control and whole-process risk early warning in the Baijiu industry.

KEY WORDS: pesticide residues; ultra performance liquid chromatography-Orbitrap-high resolution mass spectrometry; Baijiu; distribution characteristics; risk assessment

0　引　言

白酒作为中国传统的蒸馏酒, 其独特的酿造工艺、复杂的风味体系及其所承载的深厚文化底蕴, 使其在中国乃至世界蒸馏酒版图中均占有举足轻重的地位。近年来, 随着公众对食品安全问题的日益关注, 白酒中有害物质的潜在风险已成为研究重点。白酒生产以稻米、高粱、小麦等农作物为主要原料, 其在种植过程中使用的农药可能以残留形式进入酿造环节。尽管发酵过程可能降解部分农药, 但白酒中较高浓度的乙醇对多种有机农药具有较强溶解性[1], 反而可能促进农药在酒体中的转移与富集, 从而形成潜在的健康风险。尤其值得注意的是, 原料中脂溶性或中等极性的农药易随酿造过程迁移至酒体, 并在蒸馏环节中因挥发性差异而在不同馏分中形成特异性分布。这一迁移富集机制若未得到有效监控, 可能使农药残留随白酒产品进入消费环节, 对消费者健康构成长期累积性威胁。

在农药残留分析中, 样品前处理是确保检测准确性的关键环节。目前常用的方法包括索氏提取、溶剂萃取、柱层析、固相萃取以及分散液液微萃取等[2–4]。这些前处理技术可富集目标物并减少基质干扰, 但也要求检测仪器兼具高灵敏度与高通量筛查能力。由于单一色谱或质谱技术难以同时满足多残留分析对灵敏度与特异性的要求, 色谱-质谱技术已成为当前主流方案。通常根据目标农药的挥发性、热稳定性等物理化学性质来选择使用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)[5–8]或液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)[9–11]进行检测。除上述方法外, 有学者尝试将拉曼光谱法[12]应用于白酒分析; 姜利等[13]采用凝胶渗透色谱结合 GC-MS 对白酒中六六六和滴滴涕进行了测定; 钱四化[14]则开发了基于比色阵列传感器的农药残留检测新方法。然而, 现有研究多集中于单一类型样品(如原料或白酒), 缺乏对全链条中多类基质的系统比较。此外, 传统 GC-MS 对热不稳定农药(如稻瘟灵)的检测灵敏度有限, 制约了其在复杂体系中的应用。

超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)法与静电场轨道阱高分辨质谱(Orbitrap-high resolution mass spectrometry, Orbitrap-HRMS)技术, 凭借其高分辨率、高灵敏度及卓越的质量精度, 已成为食品成分与风险物质分析的重要工具[15–17]。该技术不仅

可实现快速数据采集与精确质量测定，还能有效区分复杂基质中的共提取干扰物，显著降低假阳性率，已在食品真实性鉴别、农药多残留筛查、生物毒素检测等诸多领域展现出强大潜力[18–20]。研究表明[21–26]，UPLC-Orbitrap-MS 特别适用于非目标筛查与复杂食品体系中痕量污染物的精准识别与定量，是开展全链条农药残留系统性研究的理想技术平台。UPLC-Orbitrap-HRMS 抗基质干扰能力强，具备超高分辨率和质量精度，灵敏度更高，其最大优势在于非靶向、全扫描筛查能力，能高效发现未知农药代谢物或降解产物。本研究采用 UPLC-Orbitrap-HRMS 分析酿酒原料(大米、糯米)及白酒中的农药残留，旨在明确农药从原料到成品的迁移与分布规律，评估白酒饮用的安全性。研究成果可为酿酒原料的农药最大残留限量制定提供科学依据，并为白酒质量安全控制与风险评估体系建设提供重要数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Orbirap Exloris 120 静电场轨道离子阱质谱仪(含 Xcalibur 4.6、TraceFinder 5.1 化学工作站、Compound Discoverer 3.3 数据处理软件、Vanquish 超高效液相色谱系统：含二元梯度泵)、Thermo Accucore aQ 色谱柱(100 mm×2.1 mm，2.6 μm)(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)；AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪(睿科仪器有限公司)；XS105DU 电子天平[十万分之一，梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]；Eppendorf centrifuge 5430R 高速冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司)。

乙腈、甲醇(色谱纯，德国 Merck 公司)；甲酸、甲酸铵(色谱纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)；微孔滤膜[13 mm×0.22 μm，有机相，安谱实验科技(上海)有限公司]；丙酮中 66 种农药混合标准溶液(批号：19904-G250402)、乙腈中 30 种农药混标溶液(批号：81777-G250402)、甲醇中 35 种农药混合标准溶液(批号：20140-G250402)(质量浓度 100 μg/mL，天津阿尔塔有限公司)；禾草灭(批号：B62646)、稻瘟灵(批号：B60737)、三唑磷(批号：BW10196)、合杀威(批号：B10830)、克草敌(批号：B60757)(质量浓度 100 μg/mL)、乙腈、丙酮(质谱级)(美国默克公司)；无水 $MgSO_4$、氯化钠、N-丙基乙二胺、C_{18} 粉、乙酸钠等净化试剂(分析纯，安捷伦科技有限公司)。

1.2 样品采集

大米样品：基地大米(江西省南昌市进贤县李渡、下埠、文港等基地种植采收，n=36)、统收糯米(购买江西省南昌市进贤县周边农户散种糯米，n=72)、统收大米(购买江西省南昌市进贤县周边农户散种大米，n=36)，大米的采集时间为 2024.06—2024.12；白酒样品：原酒(n=66)、年份酒(2013—2024 年，n=22)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理方法

大米及糯米：按 GB/T 5491—1985《粮食、油料检验扦样、分样法》扦取的样品，称约 1 kg，经过粉碎机粉碎，过 20 目筛，备用。

准确称取 5.00 g 样品置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 水，涡旋混合 1 min，加入乙腈[含 0.1% (V:V)甲酸]15 mL，涡旋 1 min；加入 6 g 无水 $MgSO_4$ 与 1.5 g 氯化钠 剧烈振摇 20 s，5000 r/min 离心 10 min。净化离心后的上清液中取 8 mL 上层溶液，预先加有 400 mg N-丙基乙二胺、1200 mg 无水 $MgSO_4$ 及 400 mg C_{18} 的 15 mL 离心管中，涡旋混合 15 min，4000 r/min 离心 5 min，上清液过 0.22 μm 滤膜后，供 Orbitrap-HRMS 测定。

白酒：准确移取 3 mL 酒样于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈涡旋混匀 2 min，加入 6 g 无水 $MgSO_4$ 和 1.5 g 乙酸钠后快速涡旋混匀 2 min 后，4200 r/min 离心 5 min，取上清液 5 mL 至净化管中(900 mg $MgSO_4$、150 mg N-丙基乙二胺)，涡旋混匀 2 min，5000 r/min 离心 5 min，上清液过 0.22 μm 滤膜后，供 Orbitrap-HRMS 测定。

1.3.2 仪器条件

色谱条件：色谱柱：Thermo Accucore aQ 色谱柱(100 mm×2.1 mm，2.6 μm)；进样量：2 μL；柱温：30 ℃；流动相 A：5 mmol 乙酸铵-0.1%甲酸水溶液；流动相 B：5 mmol 乙酸铵-0.1%甲酸甲醇溶液；梯度洗脱(0~1 min，5% B；1~3 min，5%~30% B；3~15 min，30%~55% B；15~25 min，55%~95% B；25~26 min，95%~5% B)，流速 0.3 mL/min，柱温 40 ℃。

质谱条件：电喷雾离子源(heated electrospray ionization，HESI)，扫描方式为全扫描和数据依赖的二级质谱扫描(正负离子同时采集)；质谱参数设置如下：雾化气流速 40 arb (5.37 L/min)，加热气流速：10 arb (9.35 L/min)，传输线温度：320 ℃，雾化温度：380 ℃；正离子模式电压：3400 V，负离子模式电压：2600 V；一级扫描分辨率：60000，扫描范围：100~1000，射频透镜：70%；二级扫描分辨率：15000，扫描范围：Auto，归一化碰撞电压(higher energy collisional dissociation，HCD)：HCD 采用在 10~60 V 范围内选择 3 个梯度作为碰撞能量，以获取不同碎裂程度的二级质谱碎片，以提高农药定性的准确性，隔离窗口：2.0 m/z。

1.3.3 标准工作曲线混合标准溶液

分别吸取 100 μL 农药标准溶液(100 μg/mL)用乙腈逐级稀释，制备成质量浓度依次为 1、10、20、50、100、200 μg/L 的标准工作系列。

1.3.4 定性及定量分析

被测试样中目标农药的色谱峰保留时间与标准色谱峰的保留时间的相对误差应在±2.5%之内，一级质谱碎片离子的精确质量数偏差小于 5 ppm，二级质谱碎片离子的精确质量数偏差小于 10 ppm，- UPLC-Orbitrap-HRMS 采用外标法定量。

1.4　数据处理

使用 Thermo Xcalibur 5.1 软件采集样品信息, TraceFinder 5.1 软件的解卷积功能和本地谱图库 mzVault 建立数据库。农药定性筛查和定量测定均采用 TraceFinder 5.1 软件。利用 Compound Discoverer 3.3^{TM}(简称 CD)建立未知物筛查的分析方法, 以未知物和天然产物鉴定分析模板, 结合 Orbitrap 所采集的高质量数据进行峰提取和峰对齐, 对同位素峰进行精准判断并拟合可能的分子式; 将实测样品谱图与网络数据库 mzCloud^{TM} 以及本地谱图库 mzVault 进行匹配; 同时利用峰提取后所得的精确质荷比或软件拟合分子式信息, 在线搜索 ChemSpider 数据库进行匹配以达到搜索潜在农药残留的目的。

2　结果与分析

2.1　色谱柱的选择

本研究分别采用 Acclaim^{TM} Vanquish C_{18} (2.2 mm×150 mm, 2.2 μm)、HILIC 色谱柱(2.2 mm×150 mm, 2.2 μm)以及 Thermo Accucore aQ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm) 3 种不同选择性固定相, 系统评估了其在目标样品分离中的适用性。通过对色谱图中各组分峰的数量、峰形、分离度及响应强度等关键指标进行综合比较, 结果显示, Thermo Accucore aQ 色谱柱在相同分析条件下, 能够提供更为丰富的色谱峰信息、更优的峰强度与分离效果, 因此最终确定选用该色谱柱作为后续样品分析方法开发的分离载体。

2.2　靶向库的建立

在构建目标化合物数据库的过程中, 参考 GB 23200.121—2021《食品安全国家标准 植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》和 GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》结合 TraceFinder 5.1 软件, 购置了 135 种农药及其相关代谢物的标准品, 建立了适用于 UPLC-Orbitrap-HRMS 的农药检测方法库。在电喷雾离子源条件下, 通过逐一扫描各标准物质, 并系统优化色谱分离与质谱检测参数, 最终构建了包含 135 种农药信息的靶向筛查数据库在靶向筛查阶段采用外标定量方法, 利用经空白基质配制的标准曲线进行定量分析。同时, 设置空白基质作为对照样本以消除基质背景干扰。通过将混合标准溶液配制的基质标准曲线样品及经 1.3 节所述前处理流程制备的实际样品依次进样分析, 依据基质标准样品的信号响应和色谱保留行为建立数据处理方法, 并将其应用于实际样品的定量分析。

2.3　样品农药残留特征

通过 TraceFinder 5.1 软件的农药筛查功能和自建靶向库的筛查, 共筛出 5 种响应较高的农药, 其中统收大米筛查出三唑磷、禾草灭、稻瘟灵、合杀威 4 种, 统收糯米筛查出禾草灭、稻瘟灵、三唑磷、合杀威、克草敌 5 种, 基地大米和白酒(原酒及年份酒)中未检测出农药残留。表 1 为 5 种农药的数据库筛查比对结果, 不同样品的总离子流图见图 1, 5 种农药精确分子量的提取离子流图见图 2。

表 1　样品中农药残留筛查结果

Table 1　Screening results of pesticide residues in samples

待测成分	离子模式	保留时间/min	分子式	理论质荷比(m/z)	实际质荷比(m/z)	偏差($\times10^{-6}$)	来源
禾草灭	+	19.75	$C_{17}H_{25}NO_5$	341.20710	341.20755	1.30	统收大米及糯米
稻瘟灵	+	18.43	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	291.07193	291.07181	0.42	统收大米及糯米
三唑磷	+	19.08	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	314.07228	314.07211	0.53	统收大米及糯米
合杀威	+	9.75	$C_{13}H_{19}NO_2$	222.14886	222.14880	0.25	统收大米及糯米
克草敌	+	18.97	$C_{10}H_{21}NOS$	204.14166	204.14120	2.20	统收糯米

注: +表示扫描方式为正离子模式。

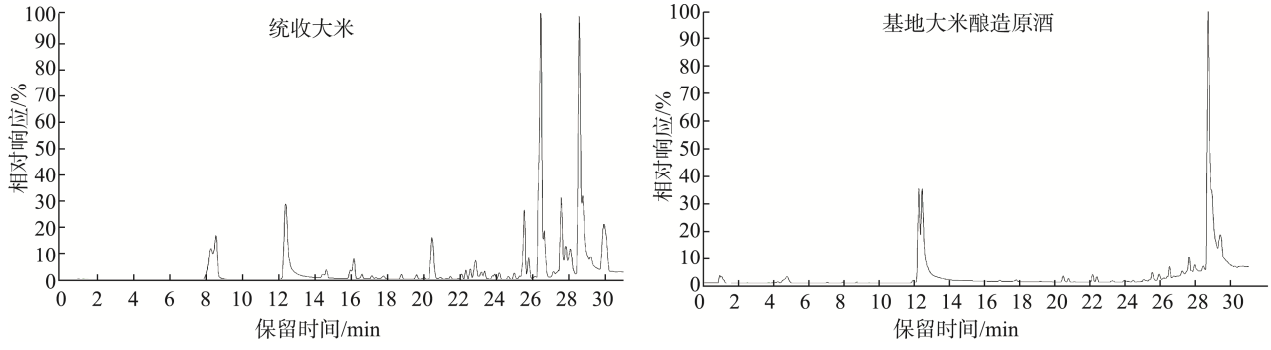


图 1　6 种样品的总离子流图

Fig.1　Total ion current chromatograms of 6 kinds of samples

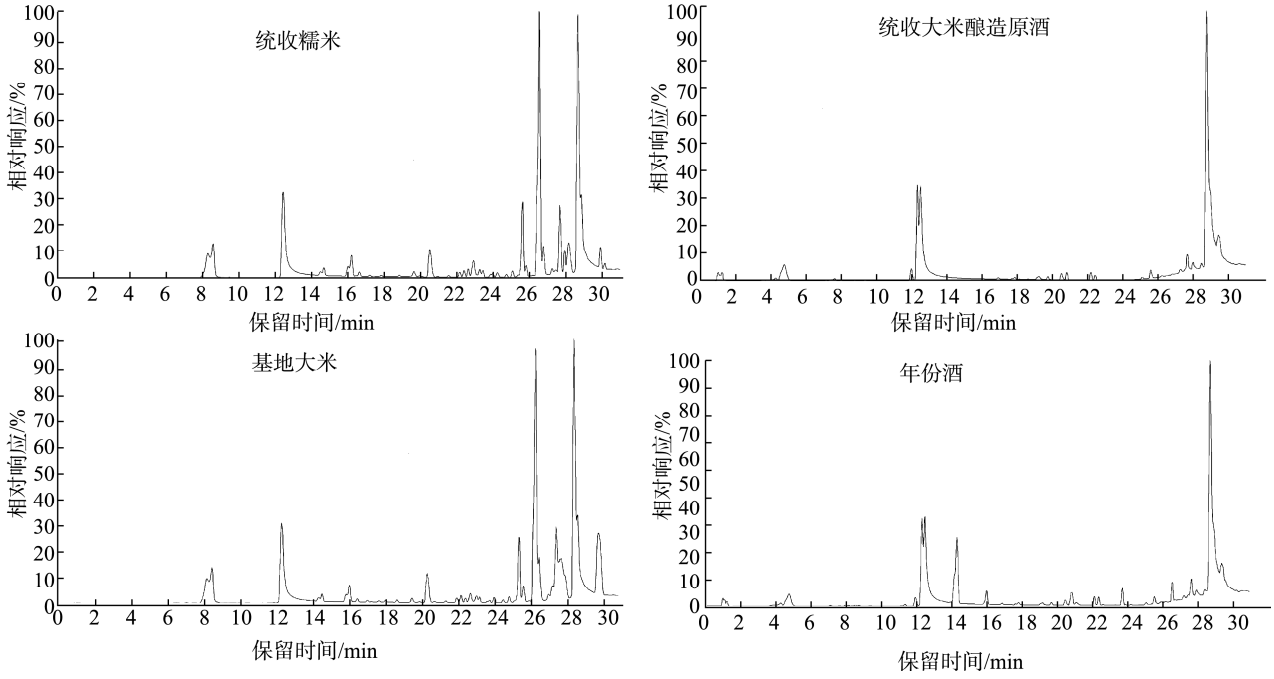


图 1(续) 6 种样品的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of 6 kinds of samples

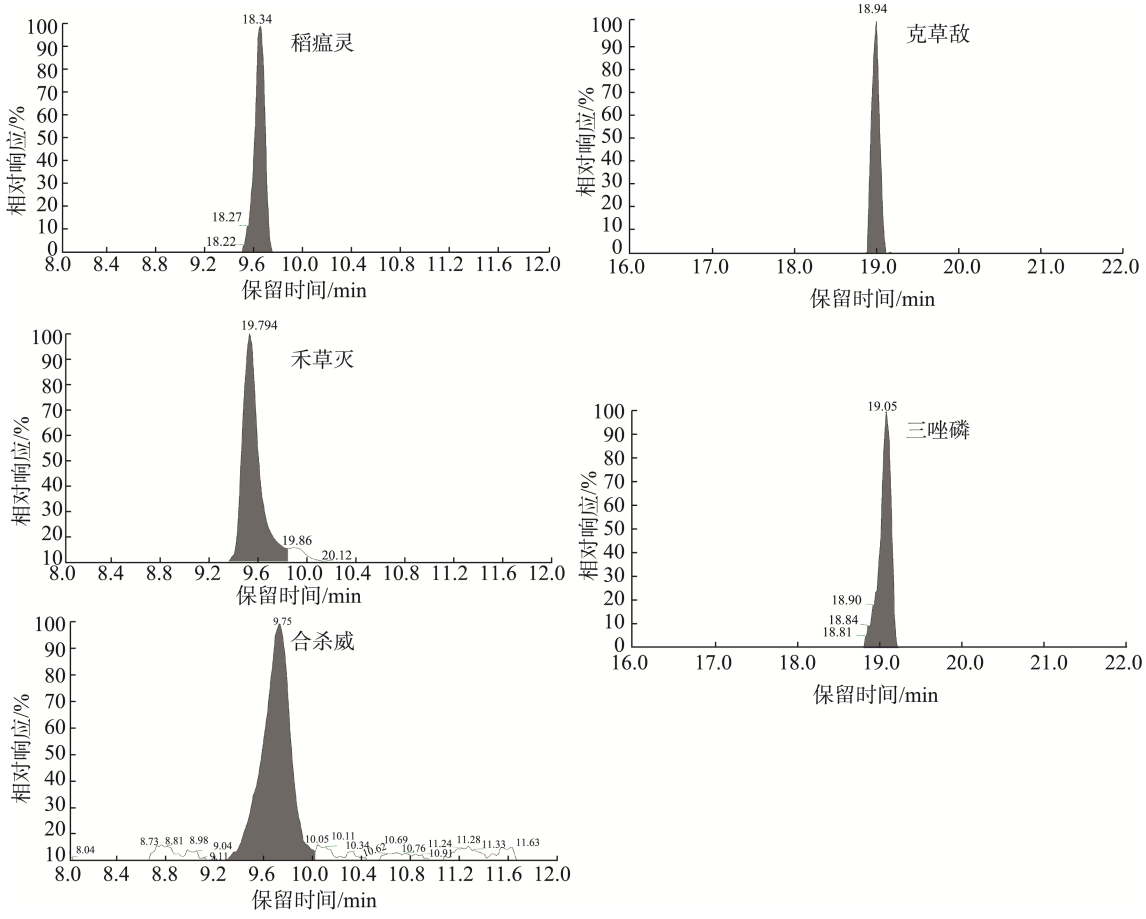


图 2 5 种农药精确分子量的提取离子流图

Fig.2 Extracted ion chromatograms of the exact molecular weights of 5 kinds of pesticides

2.4　定性实验

2.4.1　线性实验

精密吸取禾草灭、稻瘟灵、三唑磷、合杀威和克草敌对照品储备液适量, 配制成 1、5、10、20、30、50 ng/mL 6 个质量浓度系列的混合对照品溶液, 按照 1.3 项下仪器条件进行测定, 以各对照品质量浓度为横坐标(*X*, ng/mL), 峰面积为纵坐标(*Y*), 绘制标准曲线, 得线性回归方程、相关系数(r^2)和线性范围, 结果如表 2 所示, 表明各个化合物的标准曲线在一定范围内线性良好。

2.4.2　精密度实验

取质量浓度为 10 ng/mL 的禾草灭、稻瘟灵、三唑磷、合杀威和克草敌 5 种物质的混合对照品溶液, 按照 1.3 项下仪器条件连续进样 6 次, 计算峰面积相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果显示禾草灭、稻瘟灵、三唑磷、合杀威和克草敌的 RSDs 分别为 2.3%、1.8%、1.9%、1.5%、2.0%, 均小于 3%, 表明精密度良好。

2.4.3　回收率实验

精密称取 6 份同一批号的基地大米粉末(空白基质), 加入 3 个不同浓度的标准溶液, 每个浓度样品平行 6 份, 涡旋混合 30 s, 其余均 1.3 项下大米样品处理方法操作。按照 1.3 项下色谱条件进行测定, 结果见表 3。测定结果显示, 5 个化合物回收率均大于 88%; 同时, 结果的 RSDs 均小于 3%, 表明实验重复性佳, 数据精密度高, 方法稳定可靠。

2.5　样品测定结果

依据 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》对大米样品中检出的 5 种农药残留进行定量分析与合规性评价。88 份白酒样品及 36 份基地大米样品中均未发现响应值高于 500000 的农药残留, 其余样品分析结果见表 4。

由表 4 可知, 样品中检出的稻瘟灵与三唑磷残留量均符合 GB 2763—2021 的限量要求, 而禾草灭、合杀威与克草敌 3 种农药目前未设限量标准。在统收大米样品中, 检出响应较高(>500000)的农药包括三唑磷、禾草灭、稻瘟灵与合杀威。其中, 稻瘟灵、三唑磷和禾草灭在全部统收大米中均有检出, 提示其在种植过程中可能被广泛使用, 残留现象较为普遍。合杀威仅在 10 月 30 日及之后采集的样品中检出, 推测其与施药时间或采样周期相关。

表 2　5 个待测成分的回归方程、线性范围、检出限和定量限

Table 2　Regression equations, linear ranges, limit of detection and limit of quantitation of 5 pesticide residues

待测组分	校正曲线方程	相关系数(*r*)	线性范围/(ng/mL)	检出限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)
禾草灭	*Y*=25175*X*+28309	0.9997	1.0~50.0	0.12	0.48
稻瘟灵	*Y*=24016*X* +13750	0.9995	1.0~50.0	0.23	0.76
三唑磷	*Y*=43014*X*+45529	0.9998	1.0~50.0	0.15	0.54
合杀威	*Y*=32233*X*+50031	0.9989	1.0~50.0	0.21	0.88
克草敌	*Y*=52188*X*+20165	0.9982	1.0~50.0	0.32	1.05

表 3　样品中 5 个待测物的回收率(*n*=6)

Table 3　Recovery rates of the 5 analytes in samples (*n*=6)

待测组分	添加质量浓度/(ng/mL)	测得质量浓度/(ng/mL)	回收率/%	RSDs/%
禾草灭	20	17.82±0.43	89.10±1.85	2.4
	50	45.35±0.61	90.70±1.02	2.2
	100	92.27±1.05	92.30±1.04	1.5
稻瘟灵	20	18.04±0.47	90.20±2.35	1.9
	50	44.29±0.69	88.60±1.16	2.7
	100	93.18±1.57	93.20±1.28	2.1
三唑磷	50	46.51±1.22	93.00±2.06	1.1
	100	94.16±2.07	94.20±2.01	1.8
	200	191.28±2.41	95.60±1.14	2.6
合杀威	20	18.46±0.37	92.30±1.54	2.1
	50	45.04±1.02	90.10±1.93	2.0
	100	93.09±2.11	93.10±1.87	1.9
克草敌	20	18.84±0.73	94.20±2.76	2.7
	50	45.83±1.07	91.70±1.85	2.0
	100	94.06±1.83	94.10±0.97	2.4

表 4 样品测定结果
Table 4 Results of sample determination

待测成分	含量范围/(mg/kg)		GB 2763—2021 限量/(mg/kg)	备注
	统收大米	统收糯米		
禾草灭	0.022~0.85	0.031~1.02	无	
稻瘟灵	0.077~0.361	0.022~0.447	1	
三唑磷	0.011~0.091	0.043~0.374	0.6	
合杀威	0.052~0.338	0.044~0.502	无	仅在 10.30 后收购的大米及糯米中检出
克草敌	/	0.037~0.082	无	仅在 10.30 后收购的糯米中检出

注: /表示未检出, 无表示该农药残留项目在 GB 2763—2021 中无限量要求。

统收糯米样品中检出的农药种类与大米相似, 包括禾草灭、稻瘟灵、三唑磷、合杀威及克草敌。前 3 种农药在所有糯米样品中均被检出, 进一步佐证其在作物生产中的高频使用。合杀威与克草敌同样仅在 10 月 30 日后采集样品中检出, 进一步支持其残留行为存在季节性或阶段性的特征。

值得关注的是, 36 份基地大米样品中未检出任何响应值超过 500000 的农药残留, 表明基地种植模式可能在农药使用管理及环境控制方面更为规范, 从而显著降低了农药残留风险。该结果也为消费者优选安全优质的农产品提供了科学依据。

3 结 论

本研究采用超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱技术, 系统开展了从酿酒原料到白酒产品的农药残留追踪研究。结果表明, 农户散种原料中存在三唑磷、禾草灭、稻瘟灵等农药的普遍残留, 其中合杀威与克草敌表现出明显的季节性检出特征; 而基地种植原料及所有白酒样品均未检出高风险残留。检出农药符合 GB 2763—2021 限量要求, 整体风险可控。

研究发现揭示了酿酒产业链中农药残留的关键分布节点与时空特征, 证实原料来源是影响白酒农药残留风险的首要因素。检测结果分析表明, 当前残留水平虽未构成即时安全风险, 但仍需结合农药的毒理学数据[27–28]和人体摄入量[29–31]等因素综合考虑, 建议建立基于原料-产品全链条的农药残留监控体系, 强化源头农药残留控制[32], 对农药残留的风险进行综合评估; 另一方面, 白酒酿造工艺特别是蒸馏环节能有效阻断绝大多数农药向终产品的迁移, 这是白酒中农药残留风险低的关键机制。然而, 农户散种原料中多农药残留现象仍提示, 需推动种植集约化管理、规范农药使用, 并从累积暴露角度持续开展原料风险监控, 以实现从田间到饮品的全链条安全控制。未来可进一步结合毒理数据与工艺迁移模型, 建立针对酿酒原料的多元农药残留协同管控标准。

参考文献

[1] 王卓花, 陈士林, 杨雅琼. 白酒食品安全与检测技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 12–19.
WANG ZH, CHEN SL, YANG YQ. Research progress on food safety and detection technology of Baijiu [J]. China Brewing, 2025, 44(7): 12–19.

[2] 孔亚南, 曹慧, 徐斐, 等. 粮食中农药残留检测的主要前处理方法的介绍及应用[J]. 理化检验(化学分册), 2021, 57(9): 816–823.
KONG YN, CAO H, XU F, *et al*. Introduction and application of main pretreatment methods for detection of pesticide residues in grain [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(9): 816–823.

[3] 汪芳芳, 张洁茹, 李军. 农产品农药残留检测技术的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2025(18): 188–192.
WANG FF, ZHANG JR, LI J. Research progress on the detection technology of pesticide residues in agricultural products [J]. China Food Safety Magazine, 2025(18): 188–192.

[4] 周婷婷, 刘芫汐, 金红宇, 等. 农药残留快速检测技术研究进展及其在中药中的应用[J]. 中国现代中药, 2025, 27(11): 2001–2012.
ZHOU TT, LIU YX, JIN HY, *et al*. Research progress of rapid detection technologies for pesticide residues and its application in traditional Chinese medicine [J]. Modern Chinese Medicine, 2025, 27(11): 2001–2012.

[5] 黄箭, 薛润萍, 魏金萍, 等. 直接进样气相色谱-串联质谱法快速测定白酒中的有机氯农药残留[J]. 中国酿造, 2021, 40(10): 180–184.
HUANG J, XUE RP, WEI JP, *et al*. Rapid determination of organochlorine pesticide residues in Baijiu by GC-MS with direct injection [J]. China Brewing, 2021, 40(10): 180–184.

[6] 王春利, 籍芳, 孙玉慧, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱联用快速检测白酒中多种农药残留[J]. 酿酒科技, 2018(2): 117–121.
WANG CL, JI F, SUN YH, *et al*. Rapid determination of multiresidue pesticides in Baijiu by GC-MS coupled with liquid-liquid extraction [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2018(2): 117–121.

[7] 李艳清, 谭文渊, 王蓉, 等. 白酒中氨基甲酸甲酯农药残留量的GC/MS 测定方法研究[J]. 酿酒科技, 2008(6): 106–108.
LI YQ, TAN WY, WANG R, *et al*. Study on the determination of methyl carbamate pesticide residue in liquor by GC/MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2008(6): 106–108.

[8] 王蓉, 袁东, 付大友, 等. 气相色谱/质谱法测定白酒中的有机氯农药残留[J]. 酿酒科技, 2007(12): 102–104.
WANG R, YUAN D, FU DY, *et al*. Determination of organochlorine pesticides in liquor by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2007(12): 102–104.

[9] 田云飞, 王银辉, 郭文杰. 液相色谱-串联质谱法同时测定白酒中多种农药残留量的研究[J]. 酿酒, 2025, 52(3): 118–125.
TIAN YF, WANG YH, GUO WJ. Simultaneous determination of pesticide residues in Baijiu by LC-MS/MS [J]. Liquor Making, 2025, 52(3): 118–125.

[10] 王蓉, 付大友, 李艳清, 等. 液相色谱-电喷雾质谱法测定白酒中 5 种有机磷农药残留[J]. 酿酒科技, 2008(6): 103–105.
WANF R, FU DY, LI YQ, *et al*. Determination of five kinds of organophosphorous pesticide residue in liquor by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2008(6): 103–105.

[11] 罗莉, 吴生文, 林培, 等. 使用液质联用对特香型白酒酿造原料大米中农药残留检测的研究[J]. 酿酒, 2020, 47(4): 84–89.
LUO L, WU SW, LIN P, *et al*. Study on the determination of pesticide residue in rice using liquid-mass combination method [J]. Liquor Making, 2020, 47(4): 84–89.

[12] 肖子涵, 王晓丹, 邱树毅, 等. 拉曼光谱在白酒检测中的应用研究[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(1): 140–145.
XIAO ZH, WANG XD, QIU SY, *et al*. Application of Raman spectroscopy in the detection of Baijiu [J]. Food and Fermentation Sciences & Technology, 2023, 59(01): 140–145.

[13] 姜利, 侯素丽, 汤有宏, 等. 凝胶渗透 GC-QQQ 法测定白酒中六六六与滴滴涕农药残留[J]. 分析仪器, 2016(2): 41–44.
JIANG L, HOU SL, TANG YH, *et al*. Determination of pesticide residues of BHC and DDT in liquor by gel permeation chromatography (GPC) and GC-QQQ [J]. Analytical Instruments, 2016(2): 41–44.

[14] 钱四化. 新型比色阵列传感器的构建及其在农药残留与白酒鉴别中的应用[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2019.
QIAN SH. The fabrication of novel colorimetric sensor arrays and their applications in the identification of pesticide residues and Chinese liquors [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2019.

[15] PUYANA MC, MGUEZ RP, MONTERO L, *et al*. Reprint of: Application of mass spectrometry-based metabolomics approaches for food safety, quality and traceability [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 96: 62–78.

[16] BARBERA GL, CAPRIOTTI AL, CAVALIERE C, *et al*. Liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for the analysis of phytochemicals in vegetal-derived food and beverages [J]. Food Research International, 2017, 100: 28–52.

[17] 王聪, 梁瑞强, 曹进, 等. 高分辨质谱在食品检测分析中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1038–1044.
WANG C, LIANG RQ, CAO J, *et al*. Application progress of high resolution mass spectrometry in food detection and analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(5): 1038–1044.

[18] KNOLHOFF AM, CROLEY TR. Non-targeted screening approaches for contaminants and adulterants in food using liquid chromatography hyphenated to high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1428: 86–96.

[19] HRBEK V, REKTORISOVA M, CHMELAROVA H, *et al*. Authenticity assessment of garlic using a metabolomic approach based on high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 67: 19–28.

[20] EITZER BD, HAMMACK W, FILIGENZI M. Interlaboratory comparison of a general method to screen foods for pesticides using QuEChERS extraction with high performance liquid chromatography and high-resolution mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(1): 80–87.

[21] 严旭旭, 戴唯, 王缅, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定果蔬中 10 种新型除草剂及杀虫剂的残留量[J]. 中国口岸科学技术, 2025, 7(1): 70–79.
YAN XX, DAI W, WANG M, *et al*. Determination of 10 new herbicides and insecticides residues in fruits and vegetables by ultra high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field Orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. China Port Science and Technology, 2025, 7(1): 70–79.

[22] 方俊兰, 张丹阳, 伊岳星, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱筛查茶叶中 166 种农药残留方法研究[J]. 分析测试学报, 2023, 42(12):1537–1546.
FANG JL, ZHANG DY, YI YX, *et al*. Screening of 166 pesticide residues in tea based on ultra high-performance-liquid-chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(12): 1537–1546.

[23] 郭巧珍, 杨奕, 刘丽萍, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法筛查鲜桃中的农药残留[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1242–1250.
GUO QZ, YANG Y, LIU LP, *et al*. Screening of pesticide residues in fresh peach by QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1242–1250.

[24] 王兴宁, 戴唯, 李志, 等. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定植物源性食品中 96 种除草剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(3): 264–273.
WANG XN, DAI W, LI Z, *et al*. Rapid determination of residues 96 herbicide in plant derived foods by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution

mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(3): 264–273.

[25] 曹依敏, 周恒, 兰岚, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定 3 种含生物碱类中药材中 193 种农药残留[J]. 农药学学报, 2022, 24(4): 859–871.
CAO YM, ZHOU H, LAN L, *et al*. A rapid screening method for 193 pesticide residues in 3 traditional Chinese medicines containing alkaloids by ultra high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(4): 859–871.

[26] 门雪, 吴兴强, 仝凯旋, 等. 改进的 QuEChERS 法结合液相色谱-高分辨质谱筛查热带水果中 33 种新烟碱类杀虫剂及杀菌剂[J]. 分析测试学报, 2022, 41(6): 820–826.
MEN X, WU XQ, TONG KX, *et al*. Screening of 33 neonicotinoid insecticides and fungicides in tropical fruits by liquid chromatography – high resolution mass spectrometry with a modified QuEChERS method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(6): 820–826.

[27] 顾宝根, 宋稳成, 王强. 农药残留控制和管理现状及发展趋势[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(2): 7–9, 16.
GU BG, SONG WC, WANG Q. Present situation and development trend of pesticide residue control in agro-products [J]. Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2012, 30(2): 7–9, 16.

[28] 陈贤均, 赵祖国. 我国农产品农药残留现状及农药遗传毒性研究进展[J]. 毒理学杂志, 2010, 24(4): 324–327.
CHEN XJ, ZHAO ZG. Current status of pesticide residues in agricultural products and research progress on pesticide genotoxicity in China [J]. Journal of Toxicology, 2010, 24(4): 324–327.

[29] 谢璇, 刘芫汐, 周婷婷, 等. 中药材中农药残留风险评估方法及研究进展[J]. 农药学学报, 2025, 27(2): 196–206.
XIE X, LIU YX, ZHOU TT, *et al*. Research progress on risk assessment methods of pesticide residues in Chinese medicinal materials [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2025, 27(2): 196–206.

[30] 连莹莹, 丁国涛, 方彦飞, 等. 邯郸市 6 种常见蔬菜中农药与重金属残留检测及其健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(18): 84–92.
LIAN YY, DING GT, FANG YF, *et al*. Detection and health risk assessment of pesticide and heavy metal residues in six common vegetables in Handan City [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(18): 84–92.

[31] 彭浩, 王君. 重庆市市售蔬菜农药残留水平分析及其膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(18): 69–76.
PENG H, WANG J. Analysis of pesticide residue levels and dietary risk assessment in commercial vegetables in Chongqing [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(18): 69–76.

[32] 陈泽宇, 张云, 张信仁, 等. 日本对中国蔬菜进口监控措施研究及分析[J]. 中国蔬菜, 2024(1): 6–13.
CHEN ZY, ZHANG Y, ZHANG XR, *et al*. Study and analysis of Japan's monitoring measures for vegetable imports from China [J]. China Vegetables, 2024(1): 6–13.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)