

液相色谱-串联质谱法测定果酒中农药残留及膳食风险评估

马嘉俊¹, 刘 镇^{1,*}, 竹惠燕¹, 姚 蕾¹, 章逸青¹, 吴春安¹, 汪 昕²

(1.绍兴市食品药品检验研究院, 国家黄酒产品质量检验检测中心, 浙江 绍兴 312000;

2.丽水市质量检验检测研究院, 浙江 丽水 323000)

摘要: 采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)技术, 通过比较QuEChERS和固相萃取2种前处理方法, 建立果酒中50种农药残留的检测方法。结果表明, 最佳前处理条件为采用QuEChERS法, 其中, 浅色果酒: 30 mg *N*-丙基乙二胺(PSA)、900 mg MgSO₄; 深色果酒: 30 mg PSA、15 mg 石墨化炭黑和900 mg MgSO₄。在此优化条件下, 50种农药在5~60 µg/L质量浓度范围内线性关系良好, 决定系数大于0.99, 检出限(LOD)为0.10~3.20 µg/kg, 定量限(LOQ)为0.34~10.67 µg/kg, 平均加标回收率为72.17%~92.74%, 精密度实验相对标准偏差(RSD)为0.72%~10.22%。该方法简单快速、准确可靠, 适用于果酒中50种农药的精准测定。应用该方法对50批次市售果酒样品进行检测, 并进行膳食暴露风险评估。发现18批次果酒中共有6种农药(水胺硫磷、敌百虫、杀扑磷、啶酰菌胺、吡唑醚菌酯、稻瘟灵)被检出, 所有检出农药的急性与慢性膳食暴露风险均极低, 对人体健康危害较小。

关键词: 果酒; 农药残留; 液相色谱-串联质谱; 膳食风险评估

Determination of Pesticide Residues in Fruit Wines by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and Dietary Risk Assessment

MA Jiajun¹, LIU Zhen^{1,*}, ZHU Huiyan¹, YAO Lei¹, ZHANG Yiqing¹, WU Chun'an¹, WANG Xin²

(1. National Center for Quality Inspection and Testing of Chinese Rice Wine, Shaoxing Testing Institute of Food and Drug, Shaoxing 312000, China; 2. Lishui Institute for Quality Inspection and Testing, Lishui 323000, China)

Abstract: A method based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was developed for the determination of 50 pesticide residues in fruit wines, comparing two pretreatment approaches: QuEChERS and solid-phase extraction. The results demonstrated that the optimal pretreatment conditions were achieved using the QuEChERS method with the following cleanup tube compositions, for light-colored fruit wines, 30 mg of primary secondary amine (PSA) and 900 mg of MgSO₄, for dark-colored fruit wines, 30 mg of PSA, 15 mg of graphitized carbon black, and 900 mg of MgSO₄. Under these optimized conditions, the 50 pesticides exhibited good linearity over the concentration range of 5–60 µg/L, with determination coefficients greater than 0.99. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) ranged from 0.10 to 3.20 µg/kg and from 0.34 to 10.67 µg/kg, respectively. Average spiked recoveries were between 72.17% and 92.74%, and precision tests showed relative standard deviations of 0.72%–10.22%. The developed method was simple, rapid, accurate, and reliable, making it suitable for the precise determination of the 50 target pesticides in fruit wines. The method was applied to analyze 50 batches of commercial fruit wine samples, followed by dietary exposure risk assessment. Isocarboxophos, trichlorfon, methidathion, boscalid, pyraclostrobin, and isoprothiolane were detected in 18 batches. Both acute and chronic dietary exposure risks for all detected pesticides were found to be extremely low, indicating minimal harm to human health.

Keywords: fruit wine; pesticide residues; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dietary risk assessment

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.040

中图分类号: TS207.5

文献标志码: A

文章编号: 0254-5071 (2026) 04-0291-09

收稿日期: 2025-10-09

基金项目: 浙江省市场监督管理局雏鹰计划培育项目(CY2022354); 浙江省省地协同项目(2024SDXT001-7)

第一作者简介: 马嘉俊(1992—), 男, 工程师, 学士, 研究方向为食品检测。E-mail: 1556092697@qq.com

*通信作者简介: 刘镇(1986—), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品检测。E-mail: liuz617@163.com

引文格式:

马嘉俊, 刘镇, 竹惠燕, 等. 液相色谱-串联质谱法测定果酒中农药残留及膳食风险评估[J]. 中国酿造, 2026, 45(4): 291-299.

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.040. <https://www.chinabrewing.net.cn>

MA Jiajun, LIU Zhen, ZHU Huiyan, et al. Determination of pesticide residues in fruit wines by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and dietary risk assessment[J]. China Brewing, 2026, 45(4): 291-299. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.040. <https://www.chinabrewing.net.cn>

果酒是以水果为原料, 经发酵或调配工艺酿制而成的低乙醇饮料, 包括葡萄酒、青梅酒、苹果酒等^[1-3]。由于我国各地气象因子、栽培环境差别很大, 果树会发生不同情况的病虫害, 这些病虫害严重影响水果的产量与品质^[4]。以葡萄为例, 其重型虫害约有30余种, 病害亦达10多种^[5]。化学防治是当前防控果树病虫害的核心技术, 果园通常会喷洒多种化学农药^[6-7], 其中有机氯类农药会阻碍神经系统选择性酶活力, 具有致癌性; 有机磷类农药中毒临床表现为肌肉无力、共济失调、视觉损害、记忆力减退等症状^[8]; 氨基甲酸酯类农药可导致神经突触和神经肌肉连接功能异常^[9-10]; 新烟碱类杀虫剂及其代谢产物会在体内积蓄并引发多种潜在毒性反应^[11-12]。农药在果实上的滥用可能会导致残留, 进而污染成品果酒^[13-14]。因此对果酒中农药残留进行检测, 并进行风险评估具有重要意义。

当前果酒中农药残留检测主要集中在葡萄酒。徐豪等^[15]采用分散液相微萃取气相色谱-串联质谱法分析葡萄酒中12种农药残留, 分散液相微萃取技术本身受限于萃取剂与分散剂的极性, 对农药种类具有明显选择性。党富民等^[16]建立了葡萄酒中9种有机磷农药残留的液液微萃取-气相色谱-质谱检测方法, 该方法前处理仅依赖乙腈萃取而未进一步净化, 检测结果受基质影响较大。QuEChERS方法因操作简便、准确性与精密度良好, 广泛应用于复杂基质中农药多残留分析^[17-19]。固相萃取技术则根据目标物与杂质在固定相和流动相间的分配差异实现纯化与富集, 具有操作简便、适用范围广和富集效率高等优点, 在农药残留检测领域中应用广泛^[20-21]。

本研究比较QuEChERS法与固相萃取法对果酒中农药残留的提取效果, 建立液相色谱-串联质谱 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 同时测定果酒中50种农药残留的分析方法, 对其进行方法学考察。采用该方法对市售果酒样品进行农药残留筛查与急、慢性膳食风险评估, 以期为果酒质量安全监测提供可靠的分析手段, 并为相关农药残留的膳食风险评估及标准制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

果酒样品 (8种葡萄酒、7种青梅酒、6种枸杞酒、5种杨梅酒、5种桑葚酒、3种猕猴桃酒、2种莓果酒、2种柚子酒、1种荔枝酒以及11种混合型果酒, 共计50批次) 市售。

50种农药标准品 (1 000 mg/L) 安谱云实验用品 (上海) 有限公司; 甲醇、乙腈、丙酮 (均为色谱纯) 德国Merck公司; 无水醋酸钠、MgSO₄ (均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 甲酸铵 (色谱纯) 上海安谱实验科技股份有限公司; QuEChERS材料包、净化管 岛津 (上海) 实验器材有限公司; Sep-Pak Vac氨基固相萃取柱 (6 mL, 1 g) 美国Waters公司。

1.2 仪器与设备

8050液相色谱-三重四极杆质谱联用仪 日本岛津公司; EOFO 945066数显型多管式旋涡混合器 美国Talboys公司; Poroshell 120EC-C₁₈色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm) 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理条件优化

选取无农药残留的阴性深色果酒与浅色果酒样品各100 mL, 分别加入400 μL 50种农药混合标准溶液 (5 mg/L), 混匀, 备用。

1.3.1.1 净化方式的确定

QuEChERS法: 分别取10 mL深色、浅色果酒样品各1份于50 mL离心管中, 加入10 mL乙腈、QuEChERS材料包 (4 g无水MgSO₄、1 g NaCl、0.5 g柠檬酸氢二钠、1 g柠檬酸钠), 涡旋1 min, 4 200 r/min离心5 min, 取6 mL上清液于净化管中。涡旋5 min, 4 200 r/min离心5 min, 取2 mL上清液过0.22 μm微孔滤膜, 供LC-MS/MS分析。

固相萃取法: 参考GB 23200.14—2016《果蔬汁和果酒中512种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法》^[20], 分别取10 mL深色、浅色果酒样品各

1份于50 mL离心管中,加入含1% (V/V) 乙酸的乙腈溶液(10 mL)涡旋2 min,加入1.5 g无水醋酸钠、6 g MgSO_4 振荡2 min,4 200 r/min离心5min,取5 mL提取液,经Sep-Pak Vac氨基固相萃取柱净化,40 °C水浴氮吹至近干,用乙腈定容至5 mL,过0.22 μm 微孔滤膜,供LC-MS/MS分析。

分别比较上述2种方法对深色果酒与浅色果酒样品中50种农药回收率的影响,以确定最优净化方式。

1.3.1.2 净化管配方的确定

分别取10 mL深色、浅色果酒样品各2份,其余步骤同1.3.1.1节QuEChERS法,分别考察2种净化管配方(30 mg *N*-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、15 mg石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)、900 mg MgSO_4 ; 30 mg PSA、900 mg MgSO_4)对深色、浅色2种果酒农药回收率的影响。

1.3.1.3 样品中乙醇含量对回收率的影响

分别取10 mL深色、浅色果酒样品各2份,其中1份在40 °C水浴锅中氮吹至样品体积小于8 mL。其余步骤同1.3.1.1节QuEChERS法,考察果酒样品中乙醇含量对农药回收率的影响。

1.3.2 标准溶液的配制

将50种农药的标准品(1 000 mg/L)用丙酮稀释配制成质量浓度为100 mg/L的混合标准储备液,于-18 °C下密封保存。

取阴性果酒样品经1.3.1节中QuEChERS法提取、净化得空白果酒基质溶液。以此溶液为稀释剂,对农药混合标准储备液进行逐级稀释,制备成质量浓度分别为5、10、20、40、60 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配标准工作溶液,现用现配。

1.3.3 LC-MS/MS条件

参考文献[20]的方法对果酒中50种农药残留进行LC-MS/MS分析。

LC条件: Poroshell 120EC- C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); 进样量5 μL ; 流速300 $\mu\text{L/min}$; 柱温40 °C; 流动相A为2 mmol/L甲酸铵溶液(含0.01%甲酸),流动相B为2 mmol/L甲酸铵甲醇溶液(含0.01%甲酸); 梯度洗脱程序: 0~1.5 min, 97% A; 1.5~2.5 min, 85% A; 2.5~18 min, 50% A; 18~23 min, 30% A; 23~27.5 min, 2% A; 27.5~31 min, 97% A。

MS条件: 电喷雾电离源; 多反应监测模式, 正负离子切换扫描; 离子化电压 $\pm 5\ 500\ \text{V}$ (正/负模式); 离子源温度500 °C; 接口温度300 °C; MS参数见表1。

表1 多反应监测模式下50种农药的MS参数
Table 1 MS parameters of 50 pesticides in the multi-reaction monitoring mode

序号	农药	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	Q1预偏置 电压/V	碰撞 能量/eV	Q3预偏置 电压/V
1	啉虫脒	223.1	126.1	-26	-21	-24
			99.1	-26	-39	-19
2	莠去津	216.1	174.1	-24	-18	-18
			104.1	-24	-30	-20
3	啉菌酯	404	372	-18	-15	-27
			344	-18	-25	-24
4	苯螨特	364.1	199	-11	-10	-21
			105.1	-11	-23	-10
5	啉酰菌胺	343	307	-18	-21	-21
			140.1	-18	-21	-28
6	仲丁灵	296.2	240.1	-15	-14	-25
			222.1	-15	-22	-23
7	克百威	222.1	123.2	-25	-21	-24
			165	-25	-12	-17
8	毒死蜱	350	198	-18	-21	-20
			97.1	-18	-33	-17
9	四螨嗪	303	102.1	-16	-37	-19
			138.2	-16	-15	-27
10	蝇毒磷	363	227	-19	-26	-24
			306.8	-19	-19	-21
11	二嗪磷	305.1	169.1	-16	-22	-17
			153	-16	-21	-29
12	乐果	230	125	-27	-21	-24
			198.9	-27	-10	-21
13	灭线磷	243.1	97	-12	-31	-17
			131	-12	-21	-23
14	氯苯嘧啶醇	331	268	-17	-23	-29
			259	-17	-25	-28
15	腈苯唑	337.1	125.1	-17	-29	-24
			70.1	-17	-22	-28
16	倍硫磷	278.9	247	-30	-14	-26
			169	-30	-17	-26
17	粉唑醇	302.1	123	-15	-26	-22
			109.2	-15	-33	-21
18	地虫硫磷	247.1	109	-27	-19	-19
			137.1	-26	-10	-14
19	噻螨酮	353.1	228	-18	-16	-24
			168	-18	-24	-30
20	抑霉唑	297.1	159.1	-15	-23	-16
			200.9	-15	-19	-20
21	吡虫啉	256.1	175	-13	-20	-18
			209	-13	-17	-22
22	氯唑磷	316.1	122	-16	-27	-22
			164	-16	-16	-17
23	水胺硫磷	231	121	-16	-19	-23
			109	-11	-24	-13
24	稻瘟灵	290.8	188.9	-14	-22	-19
			231	-14	-12	-24
25	杀扑磷	303	145.1	-15	-10	-29
			85	-15	-22	-15
26	腈菌唑	289.1	70.1	-15	-22	-28
			125	-15	-31	-24
27	多效唑	294.1	70.1	-15	-22	-27
			125.1	-15	-36	-24

续表1

序号	农药	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	Q1预偏置 电压/V	碰撞 能量/eV	Q3预偏置 电压/V
28	稻丰散	321	79.1	-23	-41	-30
			163.1	-23	-17	-30
29	甲拌磷	261	75.2	-13	-11	-29
			47.1	-13	-31	-16
30	氟虫脲	489	158.1	-15	-21	-29
			140.9	-15	-46	-26
31	伏杀硫磷	368	182	-19	-17	-18
			321.9	-19	-10	-23
32	亚胺硫磷	318	160.2	-16	-18	-30
			133.2	-16	-35	-25
33	磷胺	300	174.1	-15	-13	-17
			127.1	-15	-25	-24
34	辛硫磷	299	129.1	-15	-12	-24
			153.2	-15	-8	-16
35	丙溴磷	373	302.9	-19	-19	-21
			344.9	-19	-13	-24
36	吡唑 醚菌酯	388	163.1	-21	-24	-16
			194.1	-21	-13	-21
37	啉霉胺	200.1	183	-21	-24	-19
			168.2	-21	-30	-16
38	啉硫磷	299.1	147.1	-15	-22	-28
			163	-15	-22	-16
39	治螟磷	323	115	-16	-30	-22
			171.1	-16	-15	-17
40	戊唑醇	308.2	70.1	-16	-22	-28
			125.1	-16	-38	-23
41	虫酰肼	353.2	133.1	-18	-21	-25
			297	-18	-9	-21
42	噻虫啉	253	126.1	-27	-21	-23
			99.1	-27	-44	-18
43	三唑酮	294.1	197	-15	-15	-20
			225	-15	-13	-24
44	三唑磷	314.1	162.1	-16	-19	-17
			119.2	-16	-34	-21
45	敌百虫	257	109	-29	-17	-20
			220.8	-29	-11	-24
46	肟菌酯	409.1	186.1	-20	-19	-19
			145.1	-20	-44	-29
47	杀铃脲	359	139.1	-18	-30	-26
			111.1	-18	-53	-23
48	蚜灭磷	288.1	146.1	-15	-12	-15
			118	-15	-22	-22
49	3-羟基克 百威	238.0	163.1	-26	-15	-30
			181.2	-26	-11	-18
50	氟啶胺	463	416	17	20	30
			398	17	17	28

定性定量：将化合物的检测结果与美国国家标准与技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）数据库进行比对，再结合保留指数对目标物定性。以外标法定量。

1.3.4 方法学考察

1.3.4.1 基质效应（matrix effect, ME）、线性范围、检出限及定量限测定

选用阴性果酒样品，配制系列浓度溶剂标准工作液、基质标准工作液，采用优化后的检测条件上机测定，以定量离子峰面积（*Y*）为纵坐标，目标物质量浓度（*X*）为横坐标绘制50种农药的标准曲线，得到其线性范围。通过基质标准曲线与溶剂标准曲线的斜率比考察50种待测物质的ME。方法的检出限和定量限分别根据3倍和10倍信噪比确定。

1.3.4.2 加标回收率实验和精密度实验

选取葡萄酒（深色）和青梅酒（浅色）作为代表性基质进行加标回收实验。向阴性样品中分别添加5、10、20 μg/kg农药标准品，涡旋混匀后按前述方法进行提取、净化和LC-MS/MS分析。每个添加水平平均进行6次平行实验，并据此计算平均加标回收率及其相对标准偏差（relative standard deviation, RSD）。

1.3.5 膳食风险评估方法

膳食风险评估是基于毒理学和残留化学评估，再根据我国居民的膳食消费量，估算农药的膳食摄入量^[23]。参照世界卫生组织与联合国粮食及农业组织提出的化学污染物风险评估框架，对果酒中农药残留的膳食风险进行评价。其中，急性风险水平以估计短期摄入量（estimated short-term intake, ESTI）占急性参考剂量（acute reference dose, ARfD）的百分比（%ARfD）表征；慢性风险水平则以慢性暴露量占每日允许摄入量（acceptable daily intake, ADI）的百分比（%ADI）表征。

1.3.5.1 急性膳食摄入风险评估

果酒中各类农药残留急性膳食摄入风险水平根据式（1）计算，以100%作为%ARfD的临界值进行风险评估：当%ARfD>100%时，判定急性膳食风险不可接受；当%ARfD≤100%时，则判定风险可接受。该值越大，代表风险越高。

$$\%ARfD/\% = \frac{HR \times F}{m_b \times ARfD} \times 100 \quad (1)$$

式中：HR为残留量检测数据最大值/（mg/kg）；*F*为果酒人均消费量，参考文献数据成年男性每日乙醇摄入量不超过25 g^[24]，果酒乙醇体积分数以5%计算，折合成果酒每日摄入量不超过500 g，取0.5 kg/d；*m_b*表示人均体质量，参考《中国人群暴露参数手册（成人卷）》，取65 kg^[25]；ARfD依据农药残留问题联席会议评估清单/（mg/kg）^[26]。

1.3.5.2 慢性膳食摄入风险评估

慢性膳食暴露风险是一种基于整个生命周期的暴露方式，人体终身摄入超过一定水平的某种农药残留而不会造成可观察到的健康风险^[27]。果酒中各类农药残留慢性膳食摄入风险水平根据式（2）计算，以100%为临界值：%ADI<100%表明风险可接受，反之则不可接受，且风险水平与%ADI数值呈正相关。

$$\%ADI/\% = \frac{STMR \times F}{m_b \times ADI} \times 100 \quad (2)$$

式中: STMR为农药残留中位值/(mg/kg); F 为果酒人均消费量, 为0.5 kg/d; m_b 为人体质量, 为65 kg; ADI为每日允许摄入量/(mg/kg)^[28]。

1.4 数据处理

利用LC-MS/MS自带的LabSolutions软件绘制标准曲线, 利用Excel 12.1.0处理数据并绘图。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 净化方式的确定

采用1.3.1.1节方法, 分别考察固相萃取法和QuEChERS法对浅色果酒、深色果酒中农药回收率的影响, 其中使用QuEChERS法净化时, 已依据酒样颜色差异使用不同净化管(深色果酒用含GCB管, 浅色果酒用不含GCB管)。如图1a所示, 对于浅色酒样, 2种净化处理后大部分农药残留回收率差值在10%以内; 啉虫脒(序号1)、氯苯嘧啶醇(序号14)、吡虫啉(序号29)、氯唑磷(序号30)等农药在固相萃取法中的回收率显著低于QuEChERS法($P < 0.05$); 苯螨特(序号4)在固相萃取法中的回收率明显高于QuEChERS法, 但后者的回收率(82.06%)仍可满足日常分析需求。如图1b所示, 对于深色酒样, QuEChERS法处理得到的农药回收率普遍高于固相萃取法; 苯螨特(序号4)在固相萃取法中的回收率略高于QuEChERS法, 两者相差8.32%。推测固相萃取法未能有效去除深色酒样中色素, 导致农药回收率整体偏低。综合考虑操作简便性及对不同颜色酒样的适用性, 最终选择QuEChERS法作为样品的

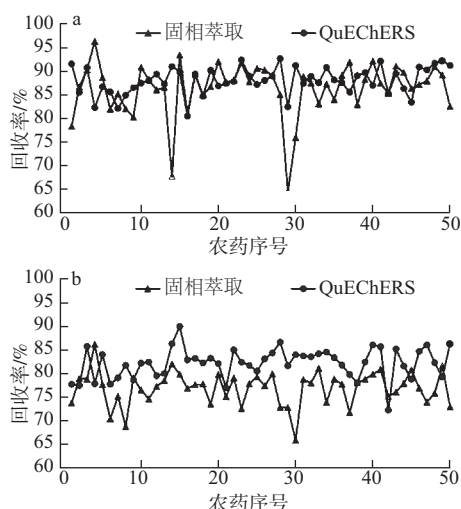


图1 不同净化方式对浅色(a)和深色(b)果酒中50种农药回收率的影响

Fig. 1 Effects of different cleanup methods on the recovery rates of 50 pesticides in light-colored (a) and dark-colored (b) fruit wines

前处理方法。

2.1.2 净化管配方的确定

由图2a可知, 对于浅色酒样, 使用不含GCB的净化管处理样品所获得的50种农药的回收率均高于添加GCB的净化管; 而对于深色酒样(图2b), 使用含GCB的净化管处理回收率更优。GCB在净化深色酒样时能有效吸附除去色素类干扰物, 提高目标农药的回收率; 但对于色素含量低的浅色酒样, GCB强大的吸附能力在去除微量干扰物的同时, 也可能非特异性地吸附一部分农药, 降低回收率。因此, 在实际检测过程中, 应根据样品的颜色和基质复杂程度, 有针对性地选择是否在净化步骤中添加GCB, 以达到最佳的净化效果和回收率。本研究后续实验均依据此结论对深色与浅色酒样采用差异化的净化方式。

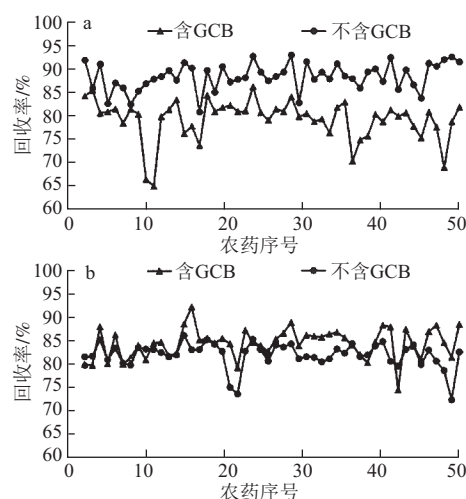


图2 不同净化管配方对浅色(a)和深色(b)果酒中50种农药回收率的影响

Fig. 2 Effect of different cleanup cartridge compositions on the recovery rates of 50 pesticides in light-colored (a) and dark-colored (b) fruit wines

2.1.3 样品中乙醇对回收率的影响

如图3a所示, 对于浅色酒样, 去除乙醇与未去除乙醇2种处理方式所得的农药回收率基本相当。深色酒样中也呈现出相似趋势(图3b), 绝大部分农药在2种处理下回收率差值在10%以内。粉唑醇(序号17)、吡虫啉(序号21)、水胺硫磷(序号23)和噻虫啉(序号42)等少数农药在去除乙醇后回收率提升较为明显, 较未去除乙醇样品高10%以上。在未去除乙醇的样品中, 除噻虫啉(序号42)回收率略低(72.17%)外, 其余农药回收率均高于75%。综上所述, 含乙醇与否对农药残留回收率的影响总体较小, 这可能与实验所用酒样乙醇体积分数较低($< 15\%$)有关。因此, 在保证回收率满足检测要求的前提下, 为简化前处理步骤、提高检测效率, 本研究决定对浅色与深色果酒均采用不除去乙醇的前处理方法。

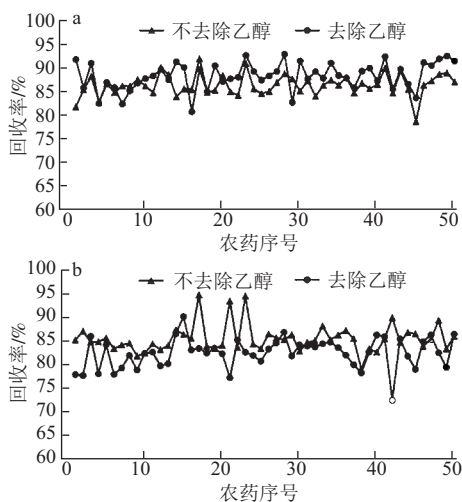


图3 乙醇对浅色(a)和深色(b)果酒中50种农药回收率的影响
Fig.3 Effect of alcohol on the recovery rates of 50 pesticides in light-colored (a) and dark-colored (b) fruit wines

2.2 方法学考察

2.2.1 ME

ME源于果酒中的氨基酸、糖类和醇类等共萃物，它们在质谱离子化过程中会对待测农药的信号响应产生增

强或抑制效应，可根据ME值进行判断：ME<1对应于基质抑制，ME=1代表无显著基质效应，ME>1对应基质增强^[29]。由表1可得，浅色果酒中乐果、3-羟基克百威、敌百虫等8种农药的ME小于80%，深色果酒中吡虫啉、啶虫脒、敌百虫等10种农药的ME小于80%，基质抑制效应显著。因此，采用空白果酒基质配制标准溶液，以补偿待测物的基质效应。

2.2.2 标准曲线、检出限、定量限和线性范围

由表2可得，所有目标物在5~60 μg/L范围内线性关系良好（决定系数 $R^2>0.99$ ）。方法的检出限与定量限分别达0.10~3.20 μg/kg和0.34~10.67 μg/kg，灵敏度较高。

2.2.3 加标回收率和精密度

由表3可知，低、中、高3个水平的加标回收实验证实，50种目标物平均回收率为72.17%~92.74%，RSD在0.72%~10.22%之间，各项指标均满足农业部2386号公告《农药残留检测方法国家标准编制指南》的要求，说明方法稳健可靠，准确度高。

表2 不同果酒中50种农药的线性范围、回归方程、基质效应、检出限、定量限、决定系数

Table 2 Linear ranges, regression equations, matrix effect, LOD, LOQ and determination coefficients of 50 kinds of pesticides in different fruit wines

序号	农药	浅色果酒					深色果酒				
		线性方程	ME/%	决定系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)	线性方程	ME/%	决定系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
1	啶虫脒	$y=50\ 630.8x-21\ 593.8$	16.36	0.999 7	0.13	0.43	$y=91\ 339.8x-38\ 480.5$	29.51	0.999 5	0.13	0.42
2	莠去津	$y=165\ 433x+2\ 080.73$	95.78	0.999 9	0.12	0.40	$y=143\ 097x-2\ 134.39$	82.85	0.999 8	0.27	0.89
3	啉菌酯	$y=424\ 225x+36\ 070.8$	95.33	0.999 9	0.12	0.41	$y=417\ 961x+227\ 043$	93.92	0.999 9	0.13	0.42
4	苯螨特	$y=21\ 936.7x-7\ 625.92$	103.25	0.999 4	0.19	0.62	$y=20\ 104.3x-1\ 445.74$	94.63	0.999 7	0.10	0.34
5	啶酰菌胺	$y=94\ 376.9x-68.546\ 0$	98.24	0.999 9	0.19	0.64	$y=88\ 103.1x+183\ 428$	91.71	0.999 6	0.15	0.51
6	仲丁灵	$y=75\ 871.4x+15\ 636.6$	93.96	0.999 9	0.14	0.46	$y=75\ 073.8x+8\ 160.34$	92.97	0.999 9	0.14	0.46
7	克百威	$y=231\ 403x-31\ 469.9$	49.85	0.999 9	0.15	0.51	$y=361\ 931x+37\ 053.0$	77.97	0.999 7	0.18	0.61
8	毒死蜱	$y=36\ 633.2x+8\ 780.12$	88.59	0.999 8	0.19	0.62	$y=37\ 039.9x+3\ 993.01$	89.58	0.999 9	0.12	0.40
9	四螨嗪	$y=71\ 766.0x-284.364$	98.70	0.999 9	0.19	0.62	$y=67\ 683.1x+10\ 954.7$	93.08	0.999 7	0.19	0.63
10	蝇毒磷	$y=135\ 280x+7\ 773.16$	91.22	0.999 9	0.14	0.48	$y=134\ 020x+2\ 655.01$	90.37	0.999 9	0.16	0.52
11	二嗪磷	$y=315\ 712x+74\ 270.1$	96.74	0.999 8	0.13	0.42	$y=300\ 29x+66\ 400.0$	92.21	0.999 8	0.13	0.44
12	乐果	$y=36\ 110.5x+3\ 221.83$	15.32	0.999 8	0.14	0.46	$y=83\ 444.2x-18\ 172.7$	35.40	0.999 8	0.14	0.46
13	灭线磷	$y=124\ 193x+18\ 042.3$	99.20	0.999 9	0.16	0.54	$y=124\ 940x+19\ 292.6$	99.80	0.999 8	0.18	0.61
14	氯苯嘧啶醇	$y=17\ 767.8x-6\ 696.23$	102.21	0.999 7	0.21	0.69	$y=1\ 631.4x+3\ 266.25$	92.80	0.999 9	0.19	0.64
15	腈苯唑	$y=66\ 008.9x+500.254$	93.21	0.999 9	0.11	0.36	$y=47\ 881.9x-4\ 878.22$	67.61	0.999 7	0.15	0.50
16	倍硫磷	$y=30\ 190.6x-9\ 919.62$	100.22	0.999 8	1.26	4.18	$y=28\ 286.2x+7\ 985.91$	93.90	0.999 9	0.86	2.87
17	粉唑醇	$y=34\ 493.1x+3\ 468.24$	88.86	0.999 8	0.75	2.49	$y=32\ 788.1x+3\ 234.22$	84.47	0.999 8	0.29	0.96
18	地虫硫磷	$y=48\ 665.7x+4\ 409.72$	93.96	0.999 8	0.40	1.33	$y=46\ 947.1x+7\ 310.08$	90.65	0.999 8	0.30	0.99
19	噻螨酮	$y=117\ 433x+22\ 502.7$	93.68	0.999 8	0.11	0.36	$y=116\ 504x+21\ 480.8$	92.94	0.999 7	0.11	0.38
20	抑霉唑	$y=57\ 453.6x-2\ 348.66$	91.78	0.999 9	1.46	4.88	$y=58\ 04.0x+11\ 550.4$	92.66	0.999 8	2.30	7.66
21	吡虫啉	$y=25\ 823.0x-49\ 737.2$	50.70	0.9969	0.47	1.57	$y=14\ 982.0x+30\ 906.4$	29.42	0.999 4	0.48	1.59
22	氯唑磷	$y=69\ 366.7x+14\ 442.6$	92.57	0.999 9	0.13	0.44	$y=68\ 163.6x+6\ 700.74$	90.96	0.999 9	0.14	0.48
23	水胺硫磷	$y=14\ 256.7x+448.483$	88.19	0.999 5	2.80	9.33	$y=14\ 039.1x+6\ 081.02$	86.84	0.999 3	3.20	10.67
24	稻瘟灵	$y=370\ 954x+48\ 864.7$	98.44	0.999 9	0.11	0.36	$y=357\ 093x+80\ 643.1$	94.77	0.999 7	0.12	0.40
25	杀扑磷	$y=46\ 109.5x-6\ 435.84$	96.07	0.999 9	1.27	4.23	$y=46\ 584.2x-9\ 138.46$	97.06	0.999 7	0.67	2.24
26	腈菌唑	$y=75\ 174.0x+5\ 992.57$	94.65	0.999 9	0.16	0.54	$y=71\ 082.9x+21\ 746.1$	89.49	0.999 5	0.18	0.59

续表2

序号	农药	浅色果酒					深色果酒				
		线性方程	ME/%	决定系数	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)	线性方程	ME/%	决定系数	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)
27	多效唑	$y=116\,463x+12\,109.3$	96.85	0.999 8	0.14	0.48	$y=109\,324x+44\,643.8$	90.91	0.999 6	0.12	0.40
28	稻丰散	$y=96\,277.4x+485.568$	94.69	0.999 9	0.17	0.58	$y=100\,671x+3\,759.88$	99.01	0.999 7	0.19	0.65
29	甲拌磷	$y=16\,616.3x+5\,603.11$	99.26	0.999 6	0.12	0.39	$y=16\,064.6x+4\,281.71$	95.96	0.999 3	0.13	0.45
30	氟虫脲	$y=80\,993.4x-845.800$	95.99	0.999 9	0.11	0.36	$y=80\,127.0x+7\,432.32$	94.97	0.999 9	0.13	0.42
31	伏杀磷	$y=80\,709.7x+26\,377.0$	96.38	0.999 6	0.13	0.43	$y=79\,238.2x+23\,337.0$	94.62	0.999 5	0.15	0.49
32	亚胺磷	$y=209\,569x+47\,637.7$	96.34	0.999 8	0.23	0.77	$y=214\,743x+2\,476.27$	98.72	0.999 9	0.13	0.44
33	磷胺	$y=68\,673.4x+27\,615.6$	95.33	0.999 8	0.11	0.37	$y=62\,643.1x+21\,984.0$	86.96	0.999 7	0.12	0.40
34	辛硫磷	$y=97\,832.8x+33\,784.3$	97.50	0.999 8	0.16	0.53	$y=93\,850.6x+22\,542.0$	93.53	0.999 7	0.17	0.56
35	丙溴磷	$y=76\,679.0x+6\,720.63$	94.46	0.999 8	0.11	0.38	$y=72\,263.9x+15\,388.2$	89.02	0.999 8	0.14	0.46
36	吡唑醚菌酯	$y=186\,589x+25\,992.7$	92.45	0.999 9	0.13	0.45	$y=187\,194x+80\,044.7$	92.75	0.999 8	0.14	0.47
37	啉霉胺	$y=19\,990.3x+6\,332.63$	95.22	0.999 3	0.19	0.64	$y=18\,843.1x+22\,536.0$	89.76	0.999 9	0.23	0.76
38	啉硫磷	$y=128\,947x+15\,369.1$	91.55	0.999 9	0.19	0.62	$y=87\,391.0x-21\,242.7$	62.05	0.999 6	0.49	1.65
39	治螟磷	$y=133\,784x+29\,151.2$	97.63	0.999 9	0.13	0.43	$y=128\,736x+33\,727.0$	93.95	0.999 8	0.13	0.45
40	戊唑醇	$y=88\,108.7x+18\,394.1$	92.02	0.999 8	0.13	0.42	$y=88\,122.5x+475\,444$	92.04	0.999 8	0.11	0.37
41	虫酰肼	$y=114\,093x+43\,225.7$	94.00	0.999 7	0.15	0.50	$y=110\,997x+21\,936.0$	91.45	0.999 8	0.17	0.55
42	噻虫啉	$y=322\,084x+72\,409.4$	78.18	0.999 8	0.11	0.38	$y=200\,319x-37\,970.5$	48.62	0.999 8	0.12	0.41
43	三唑酮	$y=46\,395.1x+12\,971.2$	94.66	0.999 9	0.14	0.47	$y=47\,423.5x+12\,668.5$	96.76	0.999 4	0.15	0.49
44	三唑磷	$y=517\,454x+100\,220$	95.38	0.999 9	0.12	0.40	$y=516\,630x+124\,916$	95.23	0.999 4	0.12	0.39
45	敌百虫	$y=5\,140.25x-1\,724.96$	16.20	0.9973	1.19	3.98	$y=9\,910.21x+19\,276.1$	31.23	0.999 3	0.69	2.31
46	胍菌酯	$y=420\,915x+62\,596.0$	99.15	0.999 9	0.11	0.35	$y=413\,173x+48\,184.4$	97.33	0.999 9	0.11	0.37
47	杀铃脲	$y=69\,123.3x+8\,854.91$	96.59	0.999 9	0.19	0.63	$y=67\,542.9x+1\,116.58$	94.38	0.999 9	0.11	0.35
48	蚜灭磷	$y=79\,694.1x+49\,425.9$	24.31	0.997 2	0.12	0.39	$y=133\,560x-15\,741.5$	40.74	0.999 9	0.12	0.39
49	3-羟基克百威	$y=2\,280.29x-503.428$	15.47	0.998 0	1.06	3.55	$y=4\,826.32x+5\,272.04$	32.73	0.998 5	1.62	5.39
50	氟啶胺	$y=71\,406.4x+17\,379.5$	96.60	0.999 6	0.14	0.46	$y=70\,346.1x+17\,611.2$	95.16	0.999 6	0.11	0.38

表3 不同果酒中50种农药的加标回收率和精密度实验结果

Table 3 Spiked recovery rates and precision test results of 50 kinds of pesticides in different fruit wines

序号	农药	浅色果酒						深色果酒					
		10 $\mu\text{g/kg}$		20 $\mu\text{g/kg}$		40 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$		20 $\mu\text{g/kg}$		40 $\mu\text{g/kg}$	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
1	啉虫脲	90.49	4.46	91.30	4.37	84.12	3.67	80.21	3.91	77.64	2.91	78.72	2.78
2	莠去津	84.83	3.01	85.32	4.32	77.73	3.07	77.35	4.57	77.41	2.88	78.94	2.53
3	啉菌酯	90.11	3.78	90.54	5.64	84.62	4.34	84.14	3.28	85.68	2.35	91.32	4.27
4	苯腈特	80.28	3.59	82.06	7.21	75.94	5.25	78.81	5.37	77.78	3.93	77.64	3.47
5	啉酰菌胺	86.62	1.68	86.49	6.94	80.48	4.68	81.62	4.05	83.95	3.12	92.61	2.31
6	仲丁灵	82.96	2.34	85.42	6.43	81.39	5.13	75.60	3.49	77.67	5.35	81.71	3.39
7	克百威	82.84	2.82	81.91	4.54	76.62	3.50	80.53	2.84	79.02	3.68	79.51	1.75
8	毒死蜱	84.47	2.36	84.71	5.97	78.59	4.19	81.14	5.26	81.66	3.52	84.07	3.18
9	四螨嗪	86.47	3.91	86.30	4.75	80.19	3.49	79.03	2.86	78.61	3.84	82.40	3.61
10	蝇毒磷	86.39	3.25	87.28	4.65	81.97	4.47	80.15	5.04	82.14	5.13	84.85	2.66
11	二嗪磷	87.60	3.78	87.84	4.26	82.55	3.94	81.22	3.36	82.37	2.35	82.95	3.59
12	乐果	87.74	5.83	89.15	9.10	80.66	7.60	81.62	4.56	79.47	3.71	80.15	2.49
13	灭线磷	87.19	2.48	87.08	4.70	79.88	3.40	79.33	4.37	79.92	3.51	78.32	2.08
14	氯苯啉啉醇	87.96	4.31	90.80	7.27	83.84	4.52	84.46	3.46	86.25	4.14	89.97	3.84
15	腈苯唑	92.03	4.15	89.66	5.77	82.02	4.93	86.97	3.38	89.90	4.53	92.74	4.03
16	倍硫磷	76.72	2.52	80.27	4.82	74.40	2.67	82.58	5.44	82.81	5.47	83.64	3.30
17	粉唑醇	84.23	3.87	89.18	6.33	80.04	2.95	83.76	3.62	83.15	2.70	78.78	2.89
18	地虫硫磷	85.26	2.74	84.49	5.84	79.34	3.09	81.78	2.92	82.16	2.38	83.55	3.17
19	噻螨酮	88.63	2.58	89.99	5.39	83.56	5.21	82.00	3.20	83.18	3.56	86.38	3.14
20	抑霉唑	83.63	1.76	86.69	5.86	82.30	2.32	82.14	4.00	82.03	2.66	83.64	2.35
21	吡虫啉	74.03	2.21	87.23	6.29	77.36	5.91	75.32	6.97	76.95	5.83	80.27	2.03
22	氯唑磷	87.79	3.06	87.58	5.66	82.23	3.50	84.33	4.39	84.94	2.99	88.49	2.26
23	水胺硫磷	86.99	8.27	92.17	6.65	82.34	5.10	76.95	7.71	82.35	4.46	79.76	3.50
24	稻瘟灵	88.12	2.95	88.77	3.92	81.95	4.26	81.20	2.26	81.65	1.96	82.34	2.90
25	杀扑磷	81.79	5.25	86.96	5.84	82.24	3.71	80.62	3.26	80.43	2.90	82.07	2.05
26	腈菌唑	88.08	4.94	87.84	3.81	81.85	3.32	81.18	3.42	83.02	2.85	86.99	2.49

续表3

序号	农药	浅色果酒						深色果酒					
		10 µg/kg		20 µg/kg		40 µg/kg		10 µg/kg		20 µg/kg		40 µg/kg	
		平均 回收率/%	RSD/%	平均 回收率/%	RSD/%	平均 回收率/%	RSD/%	平均 回收率/%	RSD/%	平均 回收率/%	RSD/%	平均 回收率/%	RSD/%
27	多效唑	89.50	2.16	88.78	5.25	82.17	3.78	84.26	3.48	84.30	1.88	85.31	2.18
28	稻丰散	91.11	3.24	92.44	5.21	85.09	3.94	83.94	3.51	86.57	2.59	90.58	3.40
29	甲拌磷	84.04	4.69	82.25	5.05	77.02	4.03	80.41	3.41	81.57	3.12	82.44	3.53
30	氟虫脲	87.81	2.45	91.00	5.44	85.30	7.37	81.53	3.25	83.90	3.57	85.42	8.05
31	伏杀硫磷	88.53	1.97	87.22	4.39	81.83	3.59	82.05	2.85	83.65	3.37	84.31	2.96
32	亚胺硫磷	87.83	3.58	88.73	4.94	82.32	4.35	81.56	2.53	83.46	2.72	85.43	3.84
33	磷胺	89.93	2.95	87.34	5.52	80.72	5.65	85.13	4.52	84.12	1.30	86.28	3.03
34	辛硫磷	89.97	2.51	90.57	4.85	85.54	4.10	84.91	2.68	84.47	1.84	87.90	3.73
35	丙溴磷	88.84	2.08	87.93	4.43	80.72	2.89	81.51	3.28	83.30	2.45	84.97	1.97
36	吡啶醚菌酯	86.96	3.02	87.38	4.91	81.80	4.04	81.64	3.89	81.71	2.92	81.90	3.31
37	噻霉胺	88.28	5.29	85.36	6.28	79.23	5.62	79.08	4.39	79.71	3.96	81.02	4.53
38	啶硫磷	89.40	3.86	88.83	5.38	81.93	4.38	74.96	2.85	77.99	4.19	79.24	3.89
39	治螟磷	87.72	3.62	89.48	4.24	83.44	4.03	81.47	3.20	82.38	3.54	85.40	2.89
40	戊唑醇	87.74	2.31	86.78	5.78	81.51	3.65	79.75	3.70	86.00	3.40	87.34	3.11
41	虫酰肼	92.12	3.90	91.90	5.21	83.71	4.47	83.09	3.95	85.63	3.35	89.20	3.35
42	噻虫啉	85.78	4.87	85.03	4.62	77.69	3.55	75.56	2.53	72.17	1.83	73.94	3.74
43	三唑酮	89.73	3.28	89.28	6.81	82.08	3.47	82.59	2.50	85.13	3.30	86.22	3.35
44	三唑磷	88.04	2.98	86.12	4.90	79.43	3.73	80.81	5.45	81.51	2.99	83.26	3.60
45	敌百虫	83.83	7.56	83.21	8.94	77.35	5.36	82.33	4.19	78.73	2.52	82.90	0.72
46	肟菌酯	89.57	2.61	90.66	5.19	84.27	3.53	83.71	3.36	84.61	3.39	87.83	3.19
47	杀铃脲	90.77	2.90	90.05	4.45	84.50	4.07	84.94	4.33	86.00	2.98	88.52	2.88
48	蚜灭磷	90.75	3.41	91.45	5.10	85.57	4.76	83.77	4.10	82.23	2.16	84.14	2.47
49	3-羟基克百威	91.16	7.19	92.02	10.22	86.54	5.47	84.59	7.76	79.16	6.70	79.87	4.80
50	氟啶胺	90.63	3.44	90.98	4.88	84.22	4.10	82.94	3.50	86.18	2.70	89.26	2.56

2.3 实际样品测定和膳食风险评估

利用本研究建立的方法对50批次市售果酒进行检测，结果表明，18批次产品检出6种农药残留，检测结果见表4。基于实际样品的农药残留检出值得到果酒中水胺硫磷、敌百虫、杀扑磷等6种农药残留的%ARfD、%ADI，均远低于100%，说明市售果酒中6种农药的急、慢性膳食摄入风险较小，安全性有保障。

表 4 6种农药的膳食风险评估
Table 4 Dietary risk assessment of 6 kinds of pesticides

农药	HR/ (mg/kg)	STMR/ (mg/kg)	ARfD/ (mg/kg)	ADI/ (mg/kg)	%ARfD/ %	%ADI/ %
水胺硫磷	0.009 3	0.000 7	0.003	0.003	2.47	0.19
敌百虫	0.007 1	0.000 5	0.02	0.002	0.28	0.20
杀扑磷	0.001 2	0.000 4	0.01	0.001	0.09	0.32
啶酰肼胺	0.012 3	0.000 5	—	0.04	—	0.01
吡啶醚菌酯	0.002 9	0.000 1	0.05	0.03	0.05	<0.01
稻瘟灵	0.002 2	0.000 1	—	0.1	—	<0.01

注：—，无相关参数。

3 结 论

本研究建立了一种基于LC-MS/MS同时检测浅色、深色果酒中啉虫脒、莠去津、噻菌酯等50种农药残留

的分析方法。优化前处理条件并校正ME，确定采用QuEChERS前处理法，净化管配方：浅色果酒30 mg PSA、900 mg MgSO₄；深色果酒30 mg PSA、15 mg GCB和900 mg MgSO₄。在此优化条件下，50种农药化合物在5~60 µg/L的质量浓度范围内线性关系良好，决定系数均大于0.99；检出限为0.10~3.20 µg/kg，定量限为0.34~10.67 µg/kg；平均加标回收率为72.17%~92.74%，RSD为0.72%~10.22%。该方法简便、快速，准确灵敏，适用于果酒中多农药残留的常规监测。利用该方法对50批次市售果酒样品进行检测，发现18批次产品中共检出6种农药残留，膳食风险评估得到6种农药残留的%ARfD、%ADI远低于100%，说明所监测农药的急性和慢性膳食暴露风险均处于极低水平，当前果酒中该类农药残留对人体健康的风险较低。本研究通过建立针对性的分析方法并完成实际样品测定，不仅为果酒中多农药残留的高通量筛查提供了可靠的技术方案，也为科学开展果酒质量监管和膳食暴露风险评估提供了直接的数据支持与决策依据。

参考文献:

[1] 石金琴, 刘新宇, 海超, 等. 非酿酒酵母混合发酵对果酒增香的研究进展[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 20-25.

- [2] 刘超琦, 王晓丹, 周润锋, 等. 果酒及果酒酿造工艺的研究进展[J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 22-27.
- [3] 周春红, 彭文静. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱多反应监测模式测定葡萄酒中41种农药和7种真菌毒素残留[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(4): 264-267.
- [4] 杜海燕, 王定仙, 吕景丽. 现代果园病虫害化学防治的关键技术[J]. 果树资源学报, 2025, 6(5): 90-92; 98.
- [5] 孙铭蔚. 葡萄酒食品安全风险及其控制措施[J]. 食品安全导刊, 2019(24): 51.
- [6] 孙柏青. 果树栽培技术及病虫害防治措施探究[J]. 种子科技, 2025, 43(7): 107-109.
- [7] 李少旋, 王芝云, 韩明三. 果树的病虫害防治与质量控制[J]. 落叶果树, 2023, 55(4): 49-52.
- [8] 姚卫蓉, 于航, 钱和. 食品卫生学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019: 87-88.
- [9] 李娟华, 刘钧淇, 覃宁, 等. 海南与广西地区农药污染及人体暴露现状[J]. 广西医科大学学报, 2024, 41(11): 1464-1469.
- [10] MISHRA S, PANG S, ZHANG W, et al. Insights into the microbial degradation and biochemical mechanisms of carbamates[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130500.
- [11] ZHANG D, LU S Y. Human exposure to neonicotinoids and the associated health risks: a review[J]. Environ Int, 2022, 163: 107201.
- [12] 王啸宇, 张亚辉, 张瑾, 等. 基于文献计量学的新烟碱类农药毒性研究进展[J]. 环境科学研究, 2024, 37(9): 2042-2053.
- [13] 周春红, 彭文静. 超高效液相色谱-三重四级杆质谱多反应监测模式测定葡萄酒中41种农药和7种真菌毒素残留[J]. 食品发酵工业, 2023, 49(4): 264-267.
- [14] 汪霞丽, 张丽, 常晓途. 食品安全风险评估及其在农药残留上的应用[J]. 中国食品工业, 2024(7): 119-121.
- [15] 徐豪, 钱家亮, 陈伟, 等. 分散液相微萃取-GC-MS/MS分析葡萄酒中12种农药残留[J]. 食品工业, 2019, 40(11): 304-308.
- [16] 党富民, 刘长勇, 李会会, 等. 气相色谱-质谱联用快速检测葡萄酒中有机磷农药残留[J]. 食品工业, 2022, 43(1): 308-310.
- [17] 张立佳, 白艳梅, 汪洋, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛乳中375种农药残留[J]. 中国酿造, 2024, 43(5): 261-265.
- [18] 钱建瑞, 张玉芬, 张学金, 等. QuEChERS-LC-MS/MS测定花椒油树脂及花椒精油中6种农药残留及膳食风险评估[J]. 分析科学学报, 2025, 41(3): 255-262.
- [19] 汤丽华, 朱燕燕, 郭阳, 等. 葡萄酒中12种农药残留分析及膳食风险评估[J]. 中国酿造, 2025, 44(3): 272-278.
- [20] 张颖. 食品中新烟碱类杀虫剂残留检测方法研究[J]. 中国食品工业, 2025(15): 92-94.
- [21] 文凤伟, 齐鑫. 固相萃取-气相色谱质谱法测定地表水中6种拟除虫菊酯类农药[J]. 分析仪器, 2025(4): 37-42.
- [22] 国家卫生和计划生育委员会, 农业部, 国家食品药品监督管理总局. 果蔬汁和果酒中512种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法: GB 23200.14—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [23] 李新新, 黄兰淇, 陈秀, 等. 氟吡菌胺及其代谢物、霜霉威在3种绿叶蔬菜上的残留行为及膳食风险评估[J]. 食品科学, 2025, 46(7): 309-317.
- [24] 中国营养学会膳食指南工作委员会. 膳食指南科学证据和方法学研究[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2019: 19-20.
- [25] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 748.
- [26] World Health Organization. Summary report of the 2024 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR)[R]. Rome: FAO/WHO, 2024.
- [27] 张峰祖, 朴秀英. 国内外农药膳食风险评估技术现状[J]. 现代农药, 2023, 22(4): 14-20.
- [28] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [29] 孙时光, 焦富, 聂叶, 等. 基于UPLC-MS/MS技术测定酱香型白酒酒酯中糖类物质的含量[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 273-277.