

联苯菊酯在干茶中的残留和降解行为研究

张海伟^{1,2}, 冯 慧², 文 一³, 何 萍⁴, 郑文佳^{4*}

(1. 安徽农业大学 园艺学博士后流动站, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽农业大学 茶与食品科技学院, 安徽 合肥 230036;
3. 环境保护部环境规划院, 北京 100012; 4. 贵州省茶叶科学研究所, 贵州 贵阳 550009)

摘要: 为了研究联苯菊酯在干茶中的残留量和降解行为, 分析加工工艺及茶叶品种对茶叶中联苯菊酯残留动态的影响, 田间试验中选用福鼎和黔湄 601 2 个品种, 用 25% 联苯菊酯乳油 40 mL 对水 15 L 进行喷施, 分别于施药后 0(2 h)、1、3、8、11 d 人工采摘茶青, 并按照烘青工艺和炒青工艺制成干茶, 采用 GC-ECD 方法检测干茶中联苯菊酯的含量。结果表明, 茶叶加工工艺及茶叶品种在施药 8 d 内对茶叶中联苯菊酯残留量有极显著影响, 8 d 后联苯菊酯平均降解率达到 91.8%。干茶中联苯菊酯消解动态均符合一级动力学方程, 半衰期为 2.31~3.47 d。若以 5 mg/kg 作为残留量参考指标, 建议施药 3 d 后再采摘茶青样品。

关键词: 联苯菊酯; 茶叶; 品种; 加工工艺; 农药残留

中图分类号: S571.1 S481⁺.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2013)10-0084-04

Residue and Degradation of Bifenthrin in Dry Tea

ZHANG Hai-wei^{1,2}, FENG Hui², WEN Yi³, HE Ping⁴, ZHENG Wen-jia^{4*}

(1. Postdoctoral Station of Horticulture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;
2. Science and Technology College of Tea and Food, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;
3. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China;
4. Guizhou Tea Research Institute, Guiyang 550009, China)

Abstract: A supervised trial was done to investigate the final residue and degradation dynamics of bifenthrin in dry tea. Moreover, the effects of processing style and tea variety on the residue dissipation of bifenthrin in tea were analyzed. Fuding and Qianmei 601 were selected as the experimental varieties. Spraying treatments were carried out using 40 mL of 25% bifenthrin EC diluted in 15 L water. Tea leaves were picked artificially and processed into dry tea using Chinese roasted technics and refined baked technics separately at 2 h, 1 d, 3 d, 8 d and 11 d after spraying. The bifenthrin content in dry tea was measured using GC-ECD method. The results showed that the effects of processing style and tea variety were significant on the residue of bifenthrin in tea and the average degradation rate were 91.8% in 8 days after spraying. The degradation behavior of bifenthrin can be described by first-degree dynamic pattern in dry tea and the half-lives of bifenthrin were 2.31—3.47 d. If taking the bifenthrin residue in tea of 5 mg/kg as the reference index, it was suggested that the tea leaves should be picked after 3 days of spraying under the dose condition of bifenthrin mentioned in this article.

Key words: bifenthrin; tea; variety; processing style; pesticide residue

茶叶是我国传统的经济作物, 作为直接冲泡饮用的食品, 农药残留已成为当前茶叶出口和内销中

遇到的最敏感、最大的卫生质量问题。为保障茶叶饮用安全以及应对茶叶国际贸易中的绿色壁垒, 人

收稿日期: 2013-03-28

基金项目: 安徽农业大学青年自然科学基金项目(2012zd002); 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2010]2249 号)

作者简介: 张海伟(1979-), 女, 河北深泽人, 讲师, 博士, 主要从事茶叶天然产物化学分析与应用研究。

E-mail: zhanghaiwei@ahau.edu.cn

* 通讯作者: 郑文佳(1969-), 男, 贵州湄潭人, 研究员, 主要从事茶学研究。E-mail: wenjia_zheng@126.com

们应关注茶叶中农药残留的消解动态,给出合适的安间隔期。以前对各种农残消解规律的研究主要集中在茶鲜叶上^[1],而茶鲜叶的加工过程会显著影响农残的降解,因此更需要关注施药后,不同间隔时间加工的成茶中农药的残留量,及加工工艺、茶叶品种等对农药残留量的影响。

欧盟(EU)从 2000 年 7 月 1 日开始对茶叶的农药最高残留量(MRL)执行新标准,除了联苯菊酯(bifenthrin)的限量仍为 5.0 mg/kg 外,其余的拟除虫菊酯农药降到 0.1 mg/kg 或更低^[2],因此,联苯菊酯成为茶园常使用的拟除虫菊酯农药^[3]。联苯菊酯又名氟氯菊酯,俗称天王星,属中等毒性杀虫剂,具有消解快、残留低、在土壤中不移动等特点,近年来,其在防治茶叶上茶小绿叶蝉、茶毛虫、茶尺蠖方面被大规模使用^[4]。

本研究在相同时空和相同施药(联苯菊酯)浓度的基础上,以茶叶品种黔湄 601 和福鼎为试材,经过不同的施药间隔期后采摘茶青,分别以烘青和炒青加工工艺制成干茶,采用 GC-ECD 检测方法分析成品茶叶中联苯菊酯的残留动态,并分析加工方式、茶叶品种对联苯菊酯残留量的影响,以期对茶叶生产提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 茶叶品种 供试茶叶品种为黔湄 601 和福鼎,级别为一芽二叶。

1.1.2 药品与试剂 联苯菊酯标准样品(纯度为 99.7%),中国计量科学院化学所提供;联苯菊酯原药(25%乳油),山东大成股份有限公司生产;乙腈、正己烷、甲醇、乙酸、丙酮、正己烷(HPLC 级),美国 TEDIA 公司生产。弗罗里硅土(农残分析级,150~250 μm ,美国 Sigma 公司),经 140 $^{\circ}\text{C}$ 活化 2 h 后使用;无水硫酸钠,使用前 550 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h;氯化钠、石油醚、乙酸乙酯等所用试剂均为分析纯;试验用水均为去离子水。

1.1.3 仪器设备 气相色谱仪:Agilent 6890 型,配 μECD 检测器,美国安捷伦公司;电子天平:MP502 型,十万分之一,上海民桥精密科学仪器有限公司;数控超声波清洗仪:KQ-250DE 型,昆山市超声波仪器有限公司;氮吹仪:EFAA-DC12N-NEEDLEDC-12 系列,氮气纯度大于 99.9%;高速冷冻离心机:美国 BECKMAN COULTER 公司;旋转蒸发仪:IKA RV10,德国 IKA 公司;分析研磨仪:A11,德国 IKA 公司;多功能食品加工机:SQ2119C,上海帅佳电子科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 田间试验及加工方案 田间试验地点为贵州省茶叶科学研究所实验基地。设黔湄 601(代号 Q)和福鼎(代号 F)2 个茶叶品种,分别喷施联苯菊酯。喷药时,取联苯菊酯原药 40 mL 对水 15 L,对 40 m^2 茶园进行常规喷雾,试验设 2 个平行(试验地在 30 d 前未使用过联苯菊酯)。小区间设保护带,另设空白对照小区,不进行喷药处理^[5]。喷药后 0 d(2 h)、1 d、3 d、8 d、11 d,随机多点采摘茶叶,标准为一芽二叶,每小区采集茶青 1~2 kg。茶青分 2 份,分别按烘青工艺(代号 1)、炒青工艺(代号 2)制成干茶,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。样品代码 Q1、Q2、F1、F2 分别代表黔湄 601+烘青工艺、黔湄 601+炒青工艺、福鼎+烘青工艺、福鼎+炒青工艺。

1.2.2 样品制备 (1) 样品提取:茶叶采用分析研磨仪进行粉碎后,称取茶粉 1.0 g 于 50 mL 离心管中,加去离子水 10 mL,静置 10 min,依次向离心管中加入 2.0 g 氯化钠和 20 mL 石油醚+丙酮(1:1, V/V),涡旋混匀后于超声波中浸提 20 min(30 $^{\circ}\text{C}$,功率设置为 70%),3 000 r/min 离心 5 min,取上层有机相 10 mL 旋转蒸发至近干,加 1.0 mL 正己烷溶解。(2) 样品净化:在 1.5 cm(ID) \times 8 cm 玻璃层析柱中装入 1.0 g 弗罗里硅土,上层再装入 1 cm 高无水硫酸钠。用 4.0 mL 正己烷预淋洗后,将提取液加入净化柱中,用 15.0 mL 石油醚+乙酸乙酯(98:2, V/V) 淋洗,收集全部洗脱液,浓缩至近干,用 1.0 mL 正己烷溶解,待气相色谱测定。

1.2.3 联苯菊酯含量测定 采用 Agilent 6890 型气相色谱仪(配 μECD 微电子捕获检测器)进行检测,色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)。操作条件如下:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样体积 1.0 μL ;检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min;载气(高纯氮)流速:1 mL/min;尾吹气流量:60 mL/min。

1.2.4 联苯菊酯在干茶中半衰期的计算 由一级动力学方程: $C_t = C_0 e^{-kt}$,计算得到联苯菊酯的消解速率。其中: C_t 为施药 t 时刻时联苯菊酯在干茶中的残留量(mg/kg); C_0 为施药 2 h 后,采摘茶青制得干茶中联苯菊酯的原始残留量(mg/kg); t 为施药后的天数(d); k 为消解速率。再由半衰期公式 $T_{1/2} = \ln 2/k$,计算得到联苯菊酯在干茶中的半衰期。

1.2.5 数据处理 采用 Excel 和 SAS 软件进行数据分析。

2 结果与分析

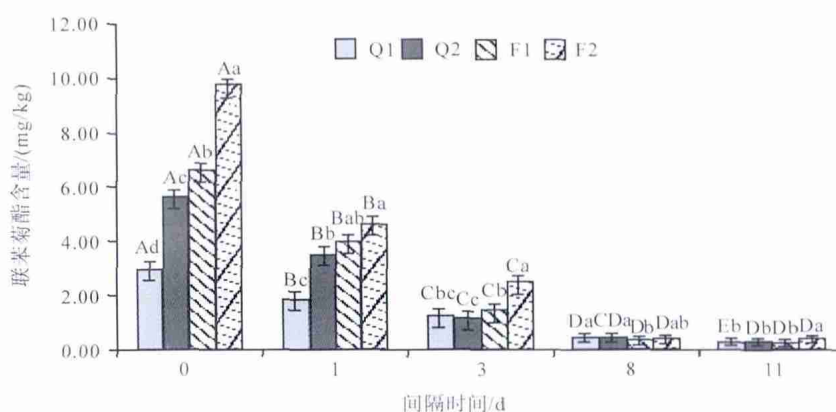
2.1 检测方法的可靠性分析

联苯菊酯标准品用正己烷配制成 0.01、0.10、1.00、5.00、10.00 mg/L 5 种系列质量浓度溶液,采用气相色谱法检测。结果表明,在所测定的质量浓度范围内,农药峰面积(y)与质量浓度(x)的线性关系较好,线性方程为: $y=807.96x+28.518$ ($R^2=0.9998$)。根据农药峰面积大于 3 倍基线噪声 ($S/N>3$) 的量来计算,最小检出限 (LOD) 为 0.001 mg/kg。采用本研究中的方法,联苯菊酯在 0.50~5.00 mg/kg 的加标浓度范围内,添加回收率

为 89.5%~107.3%,相对标准偏差 (RSD) 为 2.0%~5.5%。表明所建立的检测方法准确度和精密度良好,符合农药残留分析要求。

2.2 干茶中联苯菊酯的残留规律

施药后不同间隔时间采摘茶鲜叶,经过加工后,干茶叶中联苯菊酯的含量见图 1。从图 1 可以看出,随着间隔时间的增加,不论茶叶品种和加工工艺,所有检测茶叶样品中联苯菊酯的残留量均显著降低 ($P<0.01$);与炒青加工工艺相比,烘青加工更有利于降低茶叶中的联苯菊酯残留量 ($P<0.01$);与茶叶品种福鼎相比,黔湄 601 中联苯菊酯残留量显著减少 ($P<0.01$)。



不同大写字母(A~E)表示同一种样品不同间隔时间后干茶中联苯菊酯含量经 LSR 检验在 $P<0.01$ 水平上差异极显著,不同小写字母(a~d)表示相同间隔时间不同干茶样品中联苯菊酯含量经 LSR 检验在 $P<0.01$ 水平上差异极显著;下同

图 1 施药后不同间隔时间茶叶中联苯菊酯的残留量

2.3 茶叶中联苯菊酯的消解动态

从表 1 可以看出,随着施药后间隔时间的增加,所有茶叶样品中联苯菊酯的降解率都显著提高

($P<0.01$),至施药后 8 d,茶叶样品中联苯菊酯的降解率平均达到 91.8%,之后随着间隔时间的延长,茶叶中联苯菊酯的降解率继续提高但差异不显著。

表 1 不同茶叶样品中联苯菊酯在不同间隔时间的降解率

%

间隔 时间/d	茶叶样品类别				平均值
	Q1	Q2	F1	F2	
1	39.5±0.7D	38.7±12.6C	40.2±2.2C	52.8±0.4C	42.8±6.7C
3	57.6±1.4C	79.8±1.5B	78.6±1.1B	74.2±1.5B	72.6±10.3B
8	84.9±0.4B	92.1±0.4AB	94.5±0.1A	95.8±0.2A	91.8±4.9A
11	90.5±0.5A	95.3±0.4A	96.5±0.4A	96.1±0.2A	94.6±2.8A

尽管 4 种茶叶样品中联苯菊酯的初始含量差异极显著(图 1),但在施药后,随着间隔时间的延长,样品中联苯菊酯的降解率呈相似的变化趋势,即茶叶中联苯菊酯的降解率逐日降低(图 2)。在初始的 3 d 内,联苯菊酯降解率变化极显著,1 d 后平均降解 42.8%,第 2~3 天降解 29.8%,平均每天降解 14.9%;施药后第 4~8 天,降解 19.2%,平均每天降解 3.9%。在施药后的第 9~11 天,3 d 内降解 2.8%。

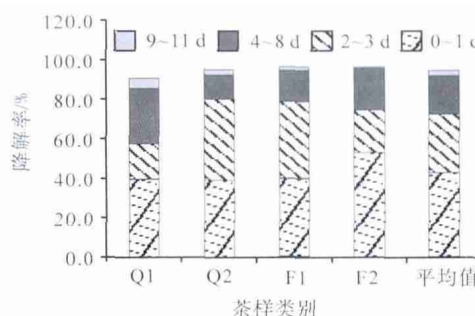


图 2 施药后不同时间段茶叶中联苯菊酯的降解率

在本试验中,茶叶样品内联苯菊酯的降解均符合一级反应动力学方程模式,消解方程、相关系数和半衰期见表 2。联苯菊酯在成茶中的半衰期为

2.31~3.47 d,时间比较短。其中品种福鼎的半衰期比黔湄 601 短;对于品种黔湄 601,采用炒青工艺加工比烘青工艺增加了联苯菊酯的降解速率。

表 2 茶叶中联苯菊酯的消解动态

加工类型	茶青品种	初始含量/ (mg/kg)	RSD/%	消解动态方程	相关系数	半衰期 ($T_{1/2}$)/d
烘青工艺	黔湄 601	3.01	0.10	$C=2.523e^{-0.20t}$	0.983	3.47
	福 鼎	6.65	0.12	$C=5.086e^{-0.30t}$	0.963	2.31
炒青工艺	黔湄 601	5.68	0.06	$C=4.182e^{-0.26t}$	0.942	2.67
	福 鼎	9.73	0.12	$C=7.016e^{-0.30t}$	0.943	2.31

3 结论与讨论

3.1 施药时间与茶叶中联苯菊酯残留量及消解率的关系

喷施联苯菊酯后,在间隔时间 8 d 内,采摘加工后的干茶中农残含量显著降低($P<0.01$),第 8 天联苯菊酯含量平均减少了 91.8%。至第 11 天时茶叶中联苯菊酯含量依然下降,但是降低程度不再显著。联苯菊酯无内吸、熏蒸作用,在茶叶上的降解方式主要是自然降解,如通过自主挥发、雨水淋失、阳光照射和茶芽的生长稀释而降解。一般表现为开始 1~2 d 内降解迅速,然后速度变慢^[6]。本研究表明,茶鲜叶经加工制成干茶后,干茶中联苯菊酯的消解规律与茶鲜叶中相似。随着时间的推移,农药降解速率呈下降趋势,最后趋于平缓,农药的消解动态基本符合一级动力学方程。施药后 1 d,联苯菊酯残留量降低 42.8%,在随后的 2~3 d 继续减少 29.8%,施药 3 d 后,减少速度显著降低。尽管因加工工艺和茶叶品种不同,茶叶中联苯菊酯的残留量有显著差异,但是检测的茶叶样品中联苯菊酯的消解速率是相似的。若以 5 mg/kg 作为残留量参考指标,建议施药 3 d 后再采摘茶青样品。

3.2 加工方式对茶叶中联苯菊酯残留量的影响

茶叶加工工艺对联苯菊酯的残留量有显著的影响,尤其是在茶鲜叶中农药残留含量比较大的情况下,但是对联苯菊酯的消解速率没有显著影响。这可能是因为茶叶加工过程中,高温促使农药残留迅速降解,在一定范围内温度越高降解效果越佳^[7-8]。本试验中烘青工艺的温度处理在 120℃左右,炒青工艺在 100℃左右,采用烘青工艺加工比炒青工艺显著降低了茶叶样品中的农残含量。但是在施药 8 d 后,2 种加工工艺对茶叶农残含量不再有显著的影响。说明当茶鲜叶中农残含量较低时,温度已不再是影响农残降解的主要因素。

3.3 茶叶品种对茶叶中联苯菊酯残留量的影响

茶叶品种对干茶中联苯菊酯的残留量亦有显著

影响,本试验中,品种福鼎中联苯菊酯的残留量比黔湄 601 显著增加,尤其在施药后的 3 d 内。这与采摘茶叶的标准有关,一芽二叶相对较嫩,其干茶的容重相对较小,即单位质量的叶面积相对较大,且施药过程中农药沉降具有顶端优势^[9]。采摘的福鼎茶青叶片表面积比黔湄 601 叶片小,故施药后单位质量的茶青上接收的药液相对较多,致使在初期茶叶中联苯菊酯的残留量也较大;同时蒸发速率相对也较大,使得消解速度加快,半衰期较短。但是在试验后期,随着茶树的生长稀释作用和农残自身的蒸发作用,茶叶中农残含量降低 90%以上,茶叶品种对联苯菊酯残留量的影响不再显著。

综上所述,茶叶加工工艺及茶叶品种对干茶中联苯菊酯残留量有显著影响,尤其是在茶鲜叶农残含量比较大时;但是 4 种茶叶样品中联苯菊酯的消解动态基本符合一级动力学方程,消解速率相似,不同茶叶加工工艺和茶叶品种之间没有显著差异。加工过程中每一个工序对茶叶中农残的降解可能都有影响,但具体哪几个工序影响显著,需要进一步试验研究,从而为茶叶生产提供理论依据。

参考文献:

- [1] 周子燕,李昌春,胡本进,等.联苯菊酯在茶叶中的消解动态及最终残留[J].安徽农业科学,2009,37(30):15045-15047.
- [2] 陈宗懋.2008 年欧盟发布茶叶中农药残留新标准[J].中国茶叶,2008(4):7.
- [3] 余孔捷,蔡春平,杨方,等.茶叶中联苯菊酯、毒死蜱残留量的测定能力验证分析[J].化学分析计量,2011,20(2):65-67.
- [4] 李玲琴.茶叶中农药残留动态及降解技术[D].福州:福建农林大学,2007:5-7.
- [5] 中华人民共和国农业部.NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2004.
- [6] 孙威江,林智,杨亨栋.无公害茶叶[M].北京:中国农业大学出版社,2001:93.
- [7] 陈宗懋.茶叶中农药残留问题将有新转机[J].中国茶叶,2006,28(2):4.
- [8] 金霞,江明喜,项雅玲,等.氟氯氰菊酯在茶叶中的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2003,22(1):120-121.
- [9] 王运浩,万海滨,薛玉柱,等.拟除虫菊酯类农药对茶树害虫的生物活性与残留降解[J].昆虫学报,1991,34(1):20-25.