

曾明森, 夏会龙, 王庆森, 等. 溴氰菊酯茶园残留与使用安全性 [J]. 福建农业学报, 2013, 28 (5): 494-498.

ZENG M-S, XIA H-L, WANG Q-S, et al. Security Analysis of Residual Deltamethrin in Tea Plantation [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2013, 28 (5): 494-498.

溴氰菊酯茶园残留与使用安全性

曾明森¹, 夏会龙², 王庆森¹, 王文建³, 陈忠林⁴, 吴光远¹

(1. 福建省农业科学院茶叶研究所, 福建 福安 355015; 2. 浙江工商大学环境科学与工程学院,
浙江 杭州 310035; 3. 福建省安溪县茶叶科学研究所, 福建 安溪 362400;
4. 福建省武夷山市武夷街道办事处, 福建 武夷山 354300)

摘要: 为了探讨溴氰菊酯在绿茶和乌龙茶品种上的残留及其消解动态的差异, 明确其在福建茶区使用的安全性, 在福安、安溪和武夷山进行了福云6号、金观音、铁观音和水仙等4个不同品种茶树上溴氰菊酯残留田间试验, 用2.5%溴氰菊酯乳油500~3 000倍液进行施药, 药液干后1 h以及1、3、5、7、10、15 d分别取样制样供检测。检测统计结果表明, 溴氰菊酯在茶叶上的残留量随着农药稀释倍数的增加而线性减少; 相同浓度处理下, 春茶的残留量一般高于夏茶和秋茶, 而乌龙茶(金观音)品种高于绿茶(福云6号)品种。残留半衰期总体上表现为随着使用浓度提高而延长的特点, 但各浓度处理间差异不显著; 在相同气候条件下, 相同浓度处理福安乌龙茶的残留半衰期比福安绿茶长, 其中春季的差异达显著水平; 各地同一茶季同一浓度条件下乌龙茶品种间的残留半衰期也不一致, 差异达极显著水平。2.5%溴氰菊酯乳油500~3 000倍液在茶园的使用相对安全, 目前GB/T 8321.1-2000农药合理使用准则(一)要求的安全间隔期(5 d)的要求是合适的, 但无公害茶叶生产基地和出口欧盟的基地如果使用2.5%溴氰菊酯乳油500~1 000倍液建议安全间隔期定为7 d。

关键词: 溴氰菊酯; 茶叶; 农药残留; 消解动态; 茶树品种; 茶区; 安全性

中图分类号: S 481+.1

文献标识码: A

Security Analysis of Residual Deltamethrin in Tea Plantation

ZENG Ming-sen¹, XIA Hui-long², WANG Qing-sen¹, WANG Wen-jian³, CHEN Zhong-lin⁴, WU Guang-yuan¹

(1. Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fu'an, Fujian 355015, China;
2. College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou,
Zhejiang 310035, China; 3. Anxi Tea Research Institute, Anxi, Fujian 362400, China;
4. Wuyi Sub-District Office of Wuyishan city, Wuyishan, Fujian 354300, China)

Abstract: To investigate the final residues and dynamic degradation of deltamethrin sprayed on Fuyun 6, Jinguanyin, Tieguanyin and Shuixian (*Camellia sinensis*), a security analysis of residual deltamethrin in different tea plantation (Fu'an, Anxi and Wuyishan) was carried out after 500~3 000 times of 2.5% deltamethrin was air-dried or 1, 3, 5, 7, 10, 15 days after spraying. The results showed that the reduce residues has a linear relation with diluted times of the pesticides. On the one hand, the residual amounts treated with the same concentrations were higher in spring tea than those of summer tea or autumn tea, and more residual contents would be found in green tea varieties (Fuyun 6) than those of oolong tea varieties (Jinguanyin). The half-life of the degradation was prolonged with the increased concentrations but with no significant differences. On the other hand, oolong teas had a long half-life of the degradation than those of green teas at the same concentrations, which respectively reached a significant level in spring. And there were significant difference of half-life among oolong tea varieties in every season sprayed with the same concentration of pesticides in each region. The usages of 500~3 000 times of 2.5% deltamethrin in the tea

收稿日期: 2013-03-02 初稿; 2013-03-20 修改稿

作者简介: 曾明森(1965-), 男, 副研究员, 主要从事茶树植保研究(E-mail: zmspt@163.com)

通讯作者: 吴光远(1962-), 男, 研究员, 主要从事生物防治技术和食品安全研究(E-mail: gywupt@163.com)

基金项目: 福建省科技计划项目(2003N046); 福建省财政专项——福建省农业科学院科技创新团队建设项目(CXTD2011-23); 国家茶叶产业技术体系(CARS-23)

garden were relative safety concentrations. The status quo requirement of 5 days as the safety interval was appropriate according to the proposal of GB/T 8321.1-2000, Guideline for safety application of pesticides (I), but 7 days was recommended for non-polluted tea garden and export base to the European Union member countries.

Key words: deltamethrin; tea; pesticide residues; dynamic degradation; tea varieties; tea producing areas; security

溴氰菊酯 Deltamethrin 具有高效低毒易降解的优点, 对鳞翅目害虫有较好的防治效果, 由于各国对茶叶中溴氰菊酯的农药最大残留限量 (MRL) 标准比较宽松 (其中欧盟的标准要求为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 因而适宜在茶树这种全年多次采收的作物上使用, 从 20 世纪 80 年代以来, 该药即在我国茶园中使用^[1], 2001 年被列入防治鳞翅目等害虫的推荐用药 (NY/T 5018-2001 无公害食品 茶叶生产技术规程)。为了提出在茶叶上的安全使用标准, 中国农业科学院茶叶研究所早在 20 世纪 70 年代起就开展了溴氰菊酯在茶叶上的残留降解规律研究^[2-6], 这些研究为国家标准的制订提供了科学依据, 2000 年发布的国家标准制订的 2.5% 溴氰菊酯乳油在茶树上的使用要求为 800~1 500 倍液 ($20 \sim 31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 安全间隔期为 5 d, 最高残留限量 (MRL) 值为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [GB/T 8321.1-2000 农药合理使用准则 (一)], 但其依据的研究均以绿茶或红茶为研究对象, 而乌龙茶中的残留动态研究报道很少见。由于气候条件、茶树品种以及茶树的生长稀释作用对农药在茶叶中的残留降解有一定影响^[7-10], 而乌龙茶的加工原料相对较粗老, 这也是乌龙茶中的农药残留较高于红、绿茶的原因之一^[11]。因此, 绿茶中农药的残留研究结果不一定完全适合于指导乌龙茶的安全生产与消费。为此, 本课题组在福安、安溪和武夷山同时对溴氰菊酯在绿茶和乌龙茶中的残留动态进行研究, 比较其消解差异, 以期更有效地指导福建乌龙茶区及其出口基地茶叶的安全生产。

1 材料与方法

1.1 供试农药

2.5% 溴氰菊酯乳油 (敌杀死), 艾格福 (天津) 有限公司产品。

1.2 田间试验方法

于春茶 (4 月)、夏茶 (6~7 月) 和秋茶 (10 月) 期间在福建省福安 (FA)、安溪 (AK) 和武夷山 (WY) 茶区分别进行田间施药试验。福安试验点位于福建省农业科学院茶叶研究所二号山试验茶园, 绿茶品种和乌龙茶品种分别为福云 6 号和金观音, 安溪试验点位于安溪县茶叶研究所试验茶

园, 乌龙茶品种为铁观音, 武夷山试验点为武夷镇星村群众茶园, 乌龙茶品种为水仙。以上试验茶园均为生产茶园, 试验地在最近 1 个月内未喷过溴氰菊酯, 施药时茶丛新梢生产期近采摘期。设茶园喷施 2.5% 溴氰菊酯乳油 500、1 000、2 000、3 000 倍液共 4 个处理, 每处理面积 30 m^2 以上, 重复 3 次, 采用工农-16 型普通喷雾器均匀喷雾至茶蓬始有滴水为度。采茶间隔时间分为药液干后 1 h 以及 1、3、5、7、10、15 d。每个重复随机采集茶青 0.5 kg, 茶样采摘标准绿茶为 1 芽 2 叶、乌龙茶为 3~4 叶对夹叶。茶青采回后摊放凉干露水, 在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 下烘干后包装。以上试验按前 2 个字母标记福安 (FA)、安溪 (AK)、武夷 (WY) 等地名, 第 3 个字母标记绿茶 (L)、乌龙茶 (W) 等茶类, 最后 1 个汉字标记茶季的方法代表每次试验。

1.3 残留分析方法

参照 Wan 等^[12] 报道的方法改进后进行, 具体操作步骤与方法如下。

提取: 取 5.0 g 磨碎的干茶, 置于 250 mL 带塞三角瓶, 加入 25 mL 的石油醚/丙酮 (9:1, v/v), 过夜浸提。

净化: 层析柱法。层析柱为微型玻璃柱 ($12 \times 0.5 \text{ cm i. d.}$), 自下而上内填 1 cm 无水硫酸钠、1 g 弗罗里硅土: 活性炭 (20:1, m/m) 和 1 cm 无水硫酸钠。吸取提取液 5 mL 上柱, 以环己烷/乙酸乙酯 (9:1, v/v) 为淋洗液, 收集于 10 mL 容量瓶。净化后的样品存放在冰箱中待 GC 检测。

GC 检测: 色谱仪为日本岛津生产的配电子捕获检测器 (ECD) 的 GC-2010, 色谱柱为 $30 \text{ m} \times 0.5 \text{ mm}$ 的非极性毛细管柱。分析条件为: 柱温 250°C 、进样口温度 260°C 、检测器温度 280°C 、载气压力 200 kPa。采用外标法定性定量分析。溴氰菊酯的残留量以单位干茶中的总量计算。

2 结果与分析

2.1 溴氰菊酯在茶叶中的残留及其降解规律

2.1.1 溴氰菊酯在茶叶中的消解动态 在所有试验处理中, 检测数据较完整能够拟合回归关系的有 25 个处理, 各处理溴氰菊酯在茶叶中的消解动态

回归方程列于表 1, 其中仅 AKW 夏 500 倍液处理的决定系数显著性测验未达到显著水平, 其余 24 个处理均达到显著或极显著水平, 说明溴氰菊酯在茶叶中的消解动态符合一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$ [其中 C_t 为施药后 t 时刻的溴氰菊酯在茶叶中的残

留量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_0 为初始残留量或原始沉积量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), k 为消解速率常数 (d^{-1}), t 为施药后的天数 (d)], 施药后随时间的延长, 其在茶叶中的残留量逐渐下降, 呈负指数函数变化。

表 1 不同处理残留降解动态

Table 1 Dynamic degradation of deltamethrin with different treatments

处理	参数			处理	参数		
	C_0	k	R^2		C_0	k	R^2
FAL 春 1000 倍液	5.73	0.4046	0.9178*	WYW 夏 500 倍液	0.71	0.3344	0.9482*
FAL 春 2000 倍液	2.89	0.514	0.987**	WYW 夏 1000 倍液	0.19	0.4747	0.8823*
FAL 春 3000 倍液	1.08	0.568	0.8723*	AKW 夏 500 倍液	0.18	0.1647	0.9293
FAW 春 1000 倍液	15.30	0.1789	0.9904**	AKW 夏 1000 倍液	0.17	0.5028	0.9663*
FAW 春 2000 倍液	6.90	0.204	0.9223**	FAL 秋 500 倍液	12.69	0.1913	0.9842**
FAW 春 3000 倍液	1.46	0.1548	0.9656**	FAL 秋 1000 倍液	5.66	0.2025	0.9393**
WYW 春 1000 倍液	2.76	0.3175	0.956**	FAL 秋 2000 倍液	3.10	0.2301	0.8689**
WYW 春 2000 倍液	2.29	0.4323	0.8767**	FAL 秋 3000 倍液	1.82	0.2626	0.9184**
WYW 春 3000 倍液	1.26	0.5875	0.9491**	FAW 秋 500 倍液	6.75	0.1114	0.9687**
AKW 春 500 倍液	3.87	0.2475	0.9889**	FAW 秋 1000 倍液	5.00	0.1208	0.9671**
AKW 春 1000 倍液	2.78	0.4377	0.8538**	FAW 秋 2000 倍液	2.16	0.1558	0.9316**
AKW 春 2000 倍液	1.34	0.4891	0.9668**	FAW 秋 3000 倍液	1.96	0.3487	0.8623**
AKW 春 3000 倍液	0.96	0.8576	0.9158*				

注: 回归关系的显著性测验标记“*”、“**”分别表示显著和极显著。

2.1.2 施药浓度对残留量的影响 对 500、1 000、2 000 和 3 000 倍液系列浓度处理试验的残留量进行线性拟合, 即 $y=ax+b$ (y 为残留量, x 为施药浓度 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 不同试验施药浓度与残留量的

线性方程如表 2。统计结果表明, 2.5% 溴氰菊酯乳油 500~3 000 倍液在茶园施用后, 随着喷施浓度的提高, 残留增加, 喷施浓度与残留量呈线性关系。

表 2 施药浓度与残留量的关系

Table 2 The relationships between pesticide concentrations and their final residues

处理	残留量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				线性方程	相关系数(R^2)
	500 倍液 (50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1000 倍液 (25 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2000 倍液 (12.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3000 倍液 (8.33 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
AKW 春	3.5	1.28	1.12	0.58	$y=0.0669x+0.0166$	0.9482*
WYW 夏	0.91	0.35	0.14	0.16	$y=0.0189x-0.0634$	0.9749*
FAL 秋	12.14	4.84	2.29	1.29	$y=0.2605x-1.1022$	0.9939**
FAW 秋	6.88	5.08	3.01	1.69	$y=0.1172x+1.3581$	0.9239*
Av.	5.86 aA	2.89 abAB	1.64 bAB	0.93 bB	$y=0.116x+0.052$	0.9978**

注: 同行或同列数据后不同大小写字母分别表示差异达极显著水平 ($P<0.01$) 和显著水平 ($P<0.05$)。表 5、6 同。

2.1.3 不同季节与茶树品种茶树残留量的比较 试验结果 (表 3) 表明, 在不同季节, 安溪 500、1 000 倍液处理的和武夷山 1 000、2 000、3 000 倍

液液处理的残留量春茶均分别高于夏茶的相同浓度处理; 除了福安绿茶春茶 3 000 倍液处理外, 福安绿茶和乌龙茶春茶处理的残留量均高于相同浓度秋

茶处理的残留量。可见, 相同浓度处理下春茶的残留量高于夏茶和秋茶。

对于不同品种, 在不同季节, 除秋茶 500 倍液处理外, 福安乌龙茶(金观音) 1 000、2 000、3 000 倍液春茶期和秋茶期的残留量均高于绿茶(福云 6 号) 品种相同浓度处理的残留量。

表 3 不同处理的残留量

Table 3 The final residues with different treatments

处理	残留量/(mg·kg ⁻¹)			
	500 倍液	1000 倍液	2000 倍液	3000 倍液
FAL 春	—	5.4	2.62	0.71
FAW 春	—	16.82	5.46	1.73
WYW 春	—	4.54	1.5	1.98
AKW 春	3.5	1.28	1.12	0.58
WYW 夏	0.91	0.35	0.14	0.16
AKW 夏	0.17	0.19		
FAL 秋	12.14	4.84	2.29	1.29
FAW 秋	6.88	5.08	3.01	1.69

2.1.4 不同地域与品种残留半衰期的比较 试验结果(表 4)表明, 除福安乌龙茶 3 000 倍液处理的半衰期偏长外, 半衰期 500 倍液>1 000 倍液, 1 000 倍液>2 000 倍液>3 000 倍液, 总体表现为使用浓度高, 残留半衰期长的特点, 但统计分析表明, 各浓度处理间残留半衰期的差异不显著。

表 4 不同浓度处理的残留半衰期

Table 4 The residue half life with different pesticide concentrations

处理	半衰期/d			
	500 倍液	1000 倍液	2000 倍液	3000 倍液
FAL 春		1.71	1.35	1.22
FAW 春		3.87	3.4	4.48
WYW 春		2.18	1.6	1.18
AKW 春	2.8	1.58	1.42	0.81
WYW 夏	2.07	1.46		
AKW 夏	4.21	1.38		
FAL 秋	3.62	3.42	3.01	2.64
FAW 秋	6.22	5.74	4.45	1.99

在相同气候条件下, 春季 1 000、2 000 和 3 000 倍液 3 个处理和秋季 500、1 000、2 000、3 000 倍液 4 个处理的平均残留半衰期均为福安乌龙茶比福安绿茶长, 其中春季的差异达显著水平

(表 5)。而在春茶期, 福安乌龙茶与武夷山及安溪乌龙茶 1 000、2 000、3 000 倍液的平均残留半衰期也不一致, 差异达极显著水平(表 6)。

表 5 相同地域不同茶树品种上的残留半衰期

Table 5 The residue half life on different tea varieties in the same regions

处理	半衰期/d			
	500 倍液	1000 倍液	2000 倍液	3000 倍液
FAL 春		1.71	1.35	1.22
FAW 春		3.87	3.4	4.48
FAL 秋	3.62	3.42	3.01	2.64
FAW 秋	6.22	5.74	4.45	1.99

表 6 不同地域乌龙茶品种的残留半衰期

Table 6 The residue half life on oolong tea varieties in the different regions

处理	半衰期/d			
	1000 倍液	2000 倍液	3000 倍液	平均值
FAW 春	3.87	3.4	4.48	3.92aA
WYW 春	2.18	1.6	1.18	1.65bB
AKW 春	1.58	1.42	0.81	1.27bB

2.2 溴氰菊酯茶园使用的安全性

如以国家卫生标准(GB 2763-2012 食品中污染物和农药最大残留限量)的残留限量 10 mg·kg⁻¹为标准, 根据残留消解动态方程按 $t = [\ln(C_0) - \ln(MRL)] / k$ 公式计算安全间隔期, 均少于 GB/T 8321.1-2000 农药合理使用准则(一)要求的安全间隔期(5 d), 其中福安乌龙茶(金观音)春茶 1 000 倍液处理的最长, 为 2.38 d, 其次是福安绿茶(福云 6 号)秋茶 500 倍液处理, 为 1.25 d, 其他均为 0 d。因此, 理论上, 2.5% 溴氰菊酯乳油 500~3 000 倍液在茶园的使用相对安全, 使用准则要求的安全间隔期(5 d)是合适的, 能保证 2.5% 溴氰菊酯乳油 500~3 000 倍液的安全使用。但在本试验中, FAW 春 1 000 倍液和 FAL 秋 500 倍液处理的药液干后的残留量分别为 16.82、12.14 mg·kg⁻¹, 施药当天采摘存在超标风险; 而且 2.5% 乳油 500 倍液和 1 000 倍液施药后 5 d 部分样品的残留量仍然超过 5 mg·kg⁻¹, 因此, 无公害茶叶生产基地和出口欧盟的基地如果使用 500~1 000 倍液应适当延长安全间隔期, 建议定为 7 d。

3 讨论与结论

3.1 据报道, 在鲜叶茶样检测条件下的残留降解动态呈一级动力学方程, 成茶中的残留量降解规律与鲜叶相似^[3,6], 本试验采用烘干固样的样品检测数据统计结果也表明溴氰菊酯在茶叶中的消解动态符合一级动力学方程, 但其相关性有待试验确认, 以便了解加工过程中烘干对农残的消解作用, 更好地指导茶叶生产。

3.2 溴氰菊酯的残留半衰期总体上表现为随着使用浓度提高而延长的特点, 但各浓度处理间差异不显著, 本试验采用烘干固样的制样方式, 分析结果与刘光明等对茶叶中溴氟菊酯残留降解动态的研究结果一致^[6]。

3.3 溴氰菊酯在茶叶上的残留量随着农药稀释倍数的增加而线性减少; 相同浓度处理下, 春茶的残留量一般高于夏茶和秋茶, 而乌龙茶(金观音)品种高于绿茶(福云6号)品种。

3.4 在相同气候条件下, 相同浓度处理福安乌龙茶的残留半衰期比福安绿茶长, 其中春季的差异达显著水平; 各地同一茶季同一浓度条件下乌龙茶品种间的残留半衰期也不一致, 差异达极显著水平。可见, 以绿茶的试验制订的标准指导乌龙茶的生产存在一定风险。

3.5 鉴于本研究未考虑除烘干外其他茶叶制作过程对残留消解的影响, 成茶的实际残留量实际应较低, 因此, 2.5%溴氰菊酯乳油500~3 000倍液在茶园的使用相对安全, 目前GB/T 8321.1-2000农药合理使用准则(一)要求的安全间隔期(5 d)的要求是合适的, 但无公害茶叶生产基地和出口欧

盟的基地如果使用500~1 000倍液应适当延长安全间隔期, 建议定为7 d。

参考文献:

- [1] 陈宗懋. 无公害茶叶生产中拟除虫菊酯类农药的选择[J]. 中国茶叶, 2002, (3): 3—4.
- [2] 陈宗懋, 岳瑞芝. 化学农药在茶叶中的残留降解规律及茶园用药安全性指标的设计[J]. 中国农业科学, 1983, (1): 62—70.
- [3] 陈宗懋, 韩华琼, 岳瑞芝. 溴氰菊酯(DECIS)在茶叶中的残留降解[J]. 昆虫学报, 1983, 26 (2): 146—153.
- [4] 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.
- [5] 王运浩, 万海滨, 夏会龙. 拟除虫菊酯农药在茶叶中应用的安全性评价[J]. 中国环境科学, 1997, 17 (2): 176—179.
- [6] 刘光明, 黄雅俊, 陈宗懋. 茶叶中溴氟菊酯残留降解动态的研究[J]. 中国茶叶, 1999, (3): 18—19.
- [7] 陈宗懋. 茶叶中农药残留量的形成、消解与控制[J]. 中国茶叶, 1979, (2): 16—20.
- [8] 陈宗懋, 岳瑞芝. 化学农药在茶叶中的残留降解规律及茶园用药安全性指标的设计[J]. 中国农业科学, 1983, (1): 62—70.
- [9] 夏会龙, 王运浩, 万海滨, 等. 茶树生长稀释在农药降解中的定量[J]. 茶叶科学, 1992, 12 (1): 1—6.
- [10] 江昌俊, 李卓民, 徐玲, 等. 茶树品种与水溶性农药残留量关系初探[J]. 安徽农业科学, 1999, 27 (1): 78—79.
- [11] 陈宗懋. 乌龙茶和花茶中的农药残留问题[J]. 福建茶叶, 2000, (4): 2—4.
- [12] WAN H, XIA H, CHEN Z. Extraction of pesticide residues in tea by water during the infusion process [J]. Food Additives and Contaminants, 1991, 8 (4): 497—500.

(责任编辑:林海清)