

林虬, 张居德, 苏德森, 等. 福建省乌龙茶、红茶中部分农药残留及日摄入量评估 [J]. 福建农业学报, 2013, 28 (7): 718-721.
LIN Q, ZHANG J-D, SU D-S, et al. Pesticide Residue and Safety of Teas from Fujian [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2013, 28 (7): 718-721.

福建省乌龙茶、红茶中部分农药残留及日摄入量评估

林 虬^{1,2,3}, 张居德⁴, 苏德森^{1,2,3}, 姚清华^{1,2,3}, 颜孙安^{1,2,3}

(1. 农业部农产品质量安全风险评估重点实验室(福州), 福建 福州 350003; 2. 福建省农业科学院中心
实验室, 福建 福州 350003; 3. 福建省精密仪器农业测试重点实验室, 福建 福州 350003;
4. 宁德市茶叶管理局, 福建 宁德 352100)

摘 要:随机采集福建省茶叶 55 份(乌龙茶 43 份, 红茶 12 份), 利用 GC-MS/MS、LC-MS/MS 对其 18 项农药残留进行检测, 根据国标规定农药最大残留限量(MRL)或再残留限量(EMRL)对其进行评估, 无残留限量的农药种类采用每日允许摄入量(ADI)进行评估。结果表明, 11 份样本检测出禁用农药残留, 乌龙茶和红茶中均有检出, 检出率为 20%。26 个样本检出未登记农药残留, 乌龙茶和红茶均有检出, 检出率为 47.3%。茶叶农药残留检出率最高的项目是联苯菊酯。风险评估的结果表明, 55 个茶叶样品 18 项农残, 除吡虫啉外有 MRL 国标的全部达标; 无 MRL 的农药品种及吡虫啉通过 ADI 值比较, 经饮茶进入人体的农药量远低于允许安全量, 符合日允许摄入量要求。

关键词: 福建省; 乌龙茶; 红茶; 农药残留; 日摄入量

中图分类号: TS 207

文献标识码: A

Pesticide Residue and Safety of Teas from Fujian

LIN Qiu^{1,2,3}, ZHANG Ju-de⁴, SU De-sen^{1,2,3}, YAO Qing-hua^{1,2,3}, YAN Sun-an^{1,2,3}

(1. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products, Ministry of Agriculture, Fuzhou, Fujian 350003, China; 2. Central Laboratory, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350003, China; 3. Fujian Key Laboratory of precision measurement of for agriculture, Fuzhou, Fujian 350003, China; 4. Ningde Tea Authority, Ningde, Fujian 352100, China)

Abstract: Residue of 18 pesticides in 55 teas from Fujian were determined using GC-MS/MS and LC-MS/MS. Quantities of the residual pesticides were compared to the recommended limits, such as MRL, EMRL and/or ADI, to assess the product safety. Eleven samples, including black and oolong tea, had detectable amounts of prohibited pesticides. Some unregistered pesticides were also present in 26 samples. Bifenthrin was the most frequently detected pesticides among all. The safety assessment indicated that only the level of imidacloprid residue in a certain tea samples was lower than MRL. And, in general, the daily pesticide ingestion from average tea drinking was within the safety limits set forth by ADI.

Key words: Fujian; black tea; Oolong tea; pesticide residue; safety

国以民为本, 民以食为天, 食以安为先, 食品安全, 关系到国计民生, 责任重于泰山。但是, 近年来, 食品安全事件频繁发生, “大头娃娃”、“毒大米”、“毒奶粉”、“雪碧汞毒门”等事件的频发, 让消费者陷入了极度的不安。食品安全监控已成为近年来国内外关注的热点, 研究对象涉及主要粮食作物、水产品、果蔬等, 研究内容涵盖农药残留、药物残留、重金属残留等^[1-6]。

茶叶是我国在世界市场上极具竞争优势的产品, 也是中国老百姓日常生活中常见的饮品。国内茶叶生产和消费逐年增长, 茶叶种植面积产量均居世界首位。茶叶已成为南方 20 个省(市、区)重要的经济作物, 由于茶叶生产具有良好的经济效益, 部分省份把茶叶作为重点发展的作物, 以提高农民的经济收入, 扩大农村就业。我国茶叶种类多、安全水平涉及面广, 茶叶的质量安全问题成为

收稿日期: 2013-04-12 初稿; 2013-05-12 修改稿

作者简介: 林虬(1963-), 男, 副研究员, 主要从事农产品质量安全与标准研究 (E-mail: linqiu3163@yahoo.com.cn)

基金项目: 福建省农业科学院科技重大专项项目 (ZDZX-1302)

相关研究者关注的热点之一^[7-10]。2012年,中国茶叶中农药残留问题经绿色和平组织检测并发表报告后,引起广大消费者对茶叶质量的质疑,造成一定的消费恐慌。茶叶质量安全受到消费者的高度关注。福建是我国茶叶大省,茶树品种资源丰富,覆盖乌龙茶、绿茶、白茶和红茶等诸多茶类,其中乌龙茶产量约占全国的80%,是福建省第一大茶类。

为了评估福建省茶叶市场中乌龙茶、红茶的农药残留现状,本研究随机采集福建省各地市场上的乌龙茶及红茶样品,采用气相色谱—串联质谱法、液相色谱—串联质谱法测定样品中的硫丹、灭多威、吡虫啉等18种农药残留量,计算日摄入量,并根据国标规定农药最高残留限量(MRL)对其进行评估,无MRL的农药种类采用每日允许摄入量(ADI)进行评估,为消费者科学饮茶及福建茶叶生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

乌龙茶、红茶茶叶样品均来自市场或企业随机抽查,其中乌龙茶43份,红茶12份,共计55份样品。农药标准品来自天津市东方绿色技术发展有限公司。

1.2 仪器与试剂

GC-MS-MS(Varian CP 3800-300 MS)、LC-MS-MS(Agilent 1200-6460)、固相萃取装置(20孔, Waters)、氮吹仪(HGC-12A)、涡旋振荡器(MS 3 basic, IKA)、离心机(TDL-5-A 安亭)、固相萃取小柱(250 mg, 3 mL, CNWBOND-GCB)。

乙酸乙酯、正己烷、氯化钠、丙酮、中性氧化铝等均为分析纯,上海试一化学试剂有限公司。

1.3 样品前处理

1.3.1 GC-MS/MS样品前处理 称取(粉状)样品约1.00 g,加1 mL饱和NaCl溶液混匀,10 mL乙酸乙酯/正己烷溶液(体积比1:1),振摇30 min,4 500 r·min⁻¹离心5 min,倒出上清液;残渣再提1次,合并上清液,氮吹至3 mL(恒温45℃),过固相萃取小柱(上填0.5 cm中性氧化铝,并用5 mL乙酸乙酯/正己烷溶液活化),用10 mL乙酸乙酯/正己烷溶液洗脱,收集全部馏出液,用氮气吹干,1 mL正己烷定容。

1.3.2 LC-MS/MS样品前处理 称取(粉状)样品约1.00 g,加1 mL饱和NaCl溶液混匀,10 mL乙酸乙酯/正己烷溶液(体积比1:1),振摇30 min,4 500 r·min⁻¹离心5 min,倒出上清液;残

渣再提1次,合并上清液,氮吹至干(恒温45℃),加10 mL 30%乙腈水溶解,3 000 r·min⁻¹离心5 min,取上清液,过0.22 μm有机滤膜。

1.4 色谱、质谱条件

1.4.1 GC-MS/MS^[11] 进样口温度220℃,载气:高纯氦气,恒流模式,流速:1.0 mL·min⁻¹;不分流进样,进样体积:1 μL;电离方式:EI,电子能量:70 eV,离子源温度:230℃;传输线温度:260℃。

DB-5毛细管柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm;柱温:70℃(保持0.5 min),以10℃·min⁻¹升至200℃,以15℃·min⁻¹升至280℃,保持10 min。

1.4.2 LC-MS/MS^[12] 色谱柱:Luna C8柱,150 mm×2.00 mm,粒径为5 μm;流动相A:5 mmol·L⁻¹乙酸铵溶液(含2%甲酸);流动相B:乙腈。梯度洗脱程序为:0~0.5 min,30% B;0.5~3 min,30% B升至90% B,并保持3 min;6~9 min,90% B降至30% B,流速0.40 mL·min⁻¹,柱温40℃,进样量为10 μL。

质谱条件采用电喷雾离子源(ESI),正离子模式,电压4 000 V;雾化气温度为325℃,流速为5 L·min⁻¹,压力45 psi,鞘气温度为350℃,鞘气流速为12 L·min⁻¹,采用多反应监测模式(MRM)。

1.5 日摄入农药量计算

以每天饮用茶叶13 g计,以农残最高实测值(X)及100%浸出率计算出每日饮茶通过茶汤而摄入人体[65 kg体重(*bw*)]的农药残留量,每人每天每公斤体重可能摄入农药的量:

$$\text{日摄入量} = \text{农残最高实测值} X \times 0.013/65$$

2 结果与分析

2.1 农药残留

2.1.1 禁用农药 禁用农药有6项,分别为硫丹、氰戊菊酯、灭多威、三氯杀螨醇、滴滴涕和克百威。从表1和表2可以看出:55份样本中,11份样本检测出禁用农药残留,乌龙茶和红茶中均有检出,检出率为20%。5份样本中检出三氯杀螨醇,乌龙茶3份,红茶2份,最高实测值为0.13 mg·kg⁻¹,检出率为9.1%。3份红茶、1份乌龙茶样本检出硫丹,最高实测值为0.23 mg·kg⁻¹,检出率为7.3%。9个样本中检出灭多威,乌龙茶、红茶均有检出,最高实测值为0.056 mg·kg⁻¹,检出率为16.4%。2个红茶样本中检出氰戊菊酯,实测值为0.05 mg·kg⁻¹、0.30 mg·kg⁻¹。所有

样品均未检出滴滴涕、克百威。

2.1.2 未登记农药 未登记农药有 4 项,分别为异丙威、三唑磷、毒死蜱和水胺硫磷。从表 1 和表 2 可以看出:55 个样本中,26 个样本检出未登记农药残留,乌龙茶和红茶均有检出,检出率为 47.3%。9 个样本检出异丙威,乌龙茶、红茶均有检出,检测最高值为 0.023 mg·kg⁻¹,检出率为 16.3%,2 份红茶和 1 份乌龙茶检出三唑磷,检出率为 5.4%。20 个样本检出毒死蜱,2 类茶叶均有检出,检测最高值为 0.107 mg·kg⁻¹,检出率为 36.4%。2 份红茶样品检出水胺硫磷,检出率为 3.6%。

2.1.3 其他农药 其他 9 项农药分别为吡虫啉、联苯菊酯、啉虫脒、噻嗪酮、氯氰菊酯、多菌灵、

哒螨灵、克(炔)螨特。55 个样本中,22 个样本检出吡虫啉,检测最高值为 2.30 mg·kg⁻¹,检出率为 40%;44 个样本检出联苯菊酯,最高实测值为 3.82 mg·kg⁻¹,检出率为 80%;29 个样本检出啉虫脒,最高实测值为 0.620 mg·kg⁻¹,检出率为 52.7%;11 个样本检出噻嗪酮,最高实测值为 1.92 mg·kg⁻¹,检出率为 20%;6 个样本检出氯氰菊酯,最高实测值为 0.270 mg·kg⁻¹,检出率为 10.9%;20 个样本检出多菌灵,最高实测值为 0.142 mg·kg⁻¹,检出率为 36.4%;7 个样本检出哒螨灵,最高实测值为 0.120 mg·kg⁻¹,检出率为 12.7%;3 个样本检出克(炔)螨特,实测值为 0.056 mg·kg⁻¹,检出率为 5.4%。

表 1 18 项农残检出概况
Table 1 Pesticide residues in tea samples

	18 项农药				禁用农药			未登记农药	
	未检出	1~5 项	6~10 项	>10 项	未检出	1~3 项	4~6 项	未检出	检出
乌龙茶	3	35	4	1	37	6	0	23	20
红茶	0	7	4	1	7	4	1	6	6

表 2 茶叶样品中 18 项农药残留检出情况
Table 2 Pesticide residues in tea samples

农药名称	MRL ^[15] / (mg·kg ⁻¹)	检出率 /%	检出范围/ (mg·kg ⁻¹)
硫丹(总量)	10	7.3	0.03~0.23
氰戊菊酯(顺式)	—	3.6	0.05~0.30
灭多威*	3	16.4	0.005~0.056
滴滴涕	0.2**	0.0	—
三氯杀螨醇	—	9.1	0.01~0.13
克百威*	—	0.0	—
异丙威*	—	16.3	0.001~0.023
三唑磷	—	5.4	0.027~0.093
毒死蜱	—	36.4	0.005~0.107
水胺硫磷	—	3.6	0.02~0.16
吡虫啉*	0.5	40	0.018~2.30
联苯菊酯	5	80	0.01~3.82
啉虫脒*	—	52.7	0.004~0.620
噻嗪酮	10	20	0.01~1.92
氯氰菊酯	20	10.9	0.023~0.270
多菌灵*	5	36.4	0.002~0.142
哒螨灵	5	12.7	0.005~0.120
克(炔)螨特*	—	5.4	0.046~0.056

注: * 指利用 LC-MS/MS 测定;加粗指禁限用农药;斜体指未登记农药; ** 指 EMRL。

表 3 茶叶样品中 18 项农药日摄入量估算
Table 3 ADI and daily pesticide intake from tea drinking

农药名称	日摄入量/ (mg·kg ⁻¹ bw)	ADI 值/ (mg·kg ⁻¹ bw)	日摄入量/ ADI 值
硫丹(总量)	4.60×10 ⁻⁵	0.006	1/130
氰戊菊酯(顺式)	5.94×10 ⁻⁵	0.02	1/337
灭多威*	1.12×10 ⁻⁵	0.02	1/1785
滴滴涕	—	0.01	—
三氯杀螨醇	2.52×10 ⁻⁵	0.002	1/79
克百威*	—	0.002	—
异丙威*	4.60×10 ⁻⁶	0.002	1/434
三唑磷	1.86×10 ⁻⁵	0.001	1/54
毒死蜱	2.14×10 ⁻⁵	0.01	1/467
水胺硫磷	3.26×10 ⁻⁵	0.003	1/92
吡虫啉*	4.52×10 ⁻⁴	0.06	1/130
联苯菊酯	7.64×10 ⁻⁴	0.02	1/26
啉虫脒*	1.24×10 ⁻⁴	0.1	1/806
噻嗪酮	3.84×10 ⁻⁴	0.009	1/24
氯氰菊酯	5.40×10 ⁻⁵	0.05	1/926
多菌灵*	2.84×10 ⁻⁵	0.03	1/1056
哒螨灵	2.44×10 ⁻⁵	0.01	1/416
克(炔)螨特*	1.12×10 ⁻⁵	0.01	1/893

注: * 指利用 LC-MS/MS 测定;加粗指禁限用农药;斜体指未登记农药。

2.2 农药残留日摄入量

农药残留日摄入量估算结果表明,福建市场上的55个茶叶样品的18项农残,有MRL国标的全部达标。无MRL的通过ADI值法估算,经饮茶进入人体的农药量远低于允许安全量,最高值为噻嗪酮,达1/24,剩下依次为联苯菊酯、三唑磷、三氯杀螨醇、水胺硫磷,其余均低于1/100,甚至只占几千分之一,符合日允许摄入量要求。

3 讨 论

研究表明,乌龙茶、红茶样品中农残检出率最高的项目是联苯菊酯,与目前茶叶种植普遍使用天王星农药的实际情况相符。

三氯杀螨醇MRL国标不明确,易造成混淆。硫丹列为公约禁用的物质,应关注相关国家即将出台的残留限量标准。灭多威MRL国标是安全的,但中欧标准差别巨大。氰戊菊酯禁用多年仍被检出,应继续关注。克百威系列农药残留问题基本得到解决。吡虫啉虽未超过ADI值规定,但部分茶叶样品中的吡虫啉检出量高于MRL规定。未登记农药均未超出ADI值规定的要求,但高达67.7%的检出率,反映出茶农存在违规使用未登记农药的事实。农残检出情况表明国内的部分禁、限用农药和未登记农药的安全管理问题未能有效解决。

比较中国、日本、欧盟的MRL,中国部分MRL与日本、欧盟有差距,且部分农残无MRL指标,评估结果虽符合国家限量和ADI值,但出口茶叶部分农残将可能不符合国外的MRL要求。

出口茶叶企业要密切关注国外农残法规的变化,加强采购原料茶叶及库存成品茶农残的监控。

参考文献:

- [1] 左银虎. 石墨炉原子吸收光谱测定大米中镉的不确定度评定[J]. 粮食与食品工业, 2013 (1): 63-65.
- [2] 杨葵华, 黎国兰. 火焰原子吸收分光光谱法测定玉米中铁、锰、铜、锌[J]. 食品与发酵科技, 2011, 47(6): 87-88, 89.
- [3] 杨庆惠. 石墨炉原子吸收光谱法测定小麦中的镉 [J]. 粮食储藏, 2013 (1): 39-40.
- [4] 林茂, 王雪虹, 姚志贤. 氟苯尼考在两种鳊鲶体内残留及消除规律的研究 [J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2011, 16 (2): 92-96.
- [5] 季仁东, 赵志敏, 张林, 等. 苹果汁中吡虫啉农药残留荧光检测研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, (3): 668-671.
- [6] 刘宏伟. 水果蔬菜中17种有机氯和拟除虫菊酯类农药从残留检测方法研究 [J]. 中国计量, 2013, (3): 85-86, 95.
- [7] 张新忠, 罗逢健, 陈宗懋, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定茶叶、茶汤和土壤中氟环唑、茚虫威和苯醚甲环唑残留 [J]. 分析化学, 2013, 41 (2): 215-222.
- [8] 贾伟, 黄峻榕, 凌云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中290中农药残留组分 [J]. 2013, 32 (1): 9-22.
- [9] 陈晓蓉, 袁玉伟. 茶叶中农药残留问题的风险分析 [J]. 浙江农业科学, 2012 (12): 1632-1636.
- [10] 蔡亚萍. HPLC-MS/MS法测定茶叶中灭多威、除虫脲和杀螟丹的残留量 [J]. 台湾农业探索, 2012, (4): 70-72.
- [11] 中华人民共和国国家标准. GB/T 23204-2008 茶叶中519种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 中华人民共和国国家标准. GB/T 23205-2008 茶叶中448种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

(责任编辑: 柯文辉)