

毕节市茶叶农药残留监测与对策分析

王健, 刘路, 申流柱, 吕磊 (贵州省毕节市农产品质量安全监督检验检测中心, 贵州毕节 551700)

摘要 [目的]对毕节市茶叶农药残留进行监测与对策分析。[方法]采用氨基柱固相萃取—气相色谱法初步检测样品中18种有机磷和有机氯类农药含量情况。[结果]通过定性和定量分析结果表明样品检测合格率为100%,而部分限用农药如毒死蜱、百菌清、乙酰甲胺磷、三唑酮、联苯菊酯、溴氰菊酯等12种有检出,禁用农药无检出。[结论]该研究可为完善茶叶产品质量检验检测标准提供相应的理论和数据支持。

关键词 农药残留;茶叶;农产品质量安全;监测

中图分类号 TS207.5⁺3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)11-0164-03

Monitoring and Countermeasures of Tea Pesticide Residues in Bijie City

WANG Jian, LIU Lu, SHEN Liu-zhu et al (Agricultural Product Quality Safety Inspection and Testing Center, Bijie, Guizhou 551700)

Abstract [Objective] To monitor the tea pesticide residues in Bijie City and analyze countermeasure. [Method] Eighteen kinds of organophosphorus and organochlorine pesticides content in the samples had been preliminarily tested with amino column solid phase extraction-gas chromatography. [Result] Through qualitative and quantitative analysis, the results showed that sample detection qualified rate was 100%, and twelve kinds of restricted use of pesticides such as chlorpyrifos, chlorothalonil, methamidophos, triadimefon, biphenyl chrysanthemum ester, deltamethrin had been detected, banned pesticides had not been detected. [Conclusion] This study provided corresponding theory and data support for improving the quality inspection and testing standard of tea products.

Key words Pesticide residues; Tea; Agricultural products quality and safety; Monitor

在抓产业就是抓扶贫抓发展的强烈意识影响下,贵州省在精准扶贫中大力发展茶产业^[1]。2017年,全省茶园种植面积达46.67万hm²,茶叶种植规模产业位居全国前列^[2]。高海拔、低纬度、寡日照、多云雾的地理和气候环境优势^[3],孕育了喀斯特山区茶叶独有的品质,生产的乌蒙云雾、湄潭绿茶、都匀毛尖等知名茶品牌深受国内外市场的欢迎,贵州茶叶不仅能满足现代人养生养老保健需求,还能作为绿色产品出口创汇增收,使得贵州茶产业成为当地百姓脱贫致富的新路子^[4]。

毕节市是贵州省茶产业重点发展区域,乌蒙山高山生态有机茶发源地,有茶园总面积5.57万hm²^[5]。发展茶产业对促进该市经济社会提速赶超,改善当地普通老百姓生活水平具有积极推动作用。近年来,毕节市委市政府高度重视茶叶产业的发展,制定了行动方案,落实了具体措施,茶园面积和采摘面积增长速度明显加快,茶叶种植规模占全省比重不断提升,成为贵州省茶叶的重要产区^[6]。

茶叶的干净和安全一直是重要的研究课题。近年来,为限制滥用农药,保护消费者利益,国内外市场都加强了茶叶质量安全监测工作,各级政府出台了严格农药残留限量技术标准和法规^[7-11]。在新形势和新任务的背景下,加强对毕节市茶叶农药残留监控力度,分析和解决农药残留问题,保证茶叶产品质量安全至关重要。笔者采用固相萃取—气相色谱法初步检测了毕节市各县茶园主产区样品中18种有机磷和有机氯类农药残留情况,收集的数据将作为今后监测参考点,为更好地完善茶叶产品质量检验检测标准提供相应的理论和数据支持。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 岛津GC-2010气相色谱仪(日本岛津公司),

作者简介 王健(1986—),男,湖南汉寿人,硕士,从事蔬菜、水果、茶叶中农药残留监测研究。

收稿日期 2018-01-25

色谱柱DB-1701(30m×0.53mm×1μm),色谱柱HP-5(30m×0.32mm×0.25μm),FPD检测器,ECD检测器,SHZ-D(Ⅲ)循环水式旋转蒸发仪(巩义市予华仪器公司),S8200HPT超声清洗器(上海冠特超声仪器公司),GZX-9140MBE电热鼓风干燥箱(上海博迅实业公司),YB-250型高速多功能粉碎机(永康市速锋工贸公司),AD500S-H实验室数显分散均质机(上海昂尼仪器公司),氮吹浓缩装置(天津市奥特赛恩斯公司),QL-861涡旋仪(海门市其林贝尔仪器公司),ZWL-PAI-40超纯水机(湖南中沃水务环保科技有限公司),WT5002K电子天平(感量0.01g,常州万泰天平仪器公司),DK-98-IIA电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器公司)。

1.1.2 试剂 乙腈、甲苯、正己烷、丙酮均为色谱纯,氯化钠为分析纯。WondaSep GC-e/NH₂石墨碳/氨基固相萃取小柱(500mg,6mL)。

1.2 样品来源 采集毕节市各县茶园主产区随机样品若干,重点是在纳雍县、金沙县、赫章县、织金县、七星关区等茶叶种植基地。一年四季进行动态监测管理,品种均为绿茶,以当地种植的品种为主。

1.3 方法

1.3.1 样品处理。

1.3.1.1 提取 准确称取干样品5g(精确到0.01g),加入20mL水浸泡30min,移入40mL乙腈,在均质机上将样品和提取剂混匀,超声提取30min,加入5~7g氯化钠充分振荡摇匀2min,然后在高速离心机中用10000r/min离心10min,取上清液待用。

1.3.1.2 净化 将上清液在45℃水浴中旋转蒸发浓缩至近干,采用氨基柱固相萃取法,同时按照中华人民共和国农业部行业标准NY/T761—2008标准方法中有机磷和有机氯处理方法进行样品制备^[12-14]。

1.3.2 农药标准品溶液配制。所有农药标准品由农业部环境保护科研监测所研制,单个标准品浓度均为 10 μg/mL。使用时有机磷标准溶液用丙酮稀释,有机氯标准溶液用正己烷稀释。按照一定浓度梯度配成相应的有机磷混标和有机氯混标稀释液。

1.3.3 气相色谱条件。

1.3.3.1 有机磷农药测定条件。DB-1701 色谱柱(30 m×0.53 mm×1.0 μm);进样口温度 220 ℃,检测器温度 250 ℃;载气为高纯氮气,流量 64.8 mL/min,柱流量 10 mL/min,空气流量 120 mL/min,氢气流量 80 mL/min;进样体积 1 μL,不分流进样。升温程序:初始温度 150 ℃,保留 2 min,以 8 ℃/min 速率升至 250 ℃,保留 20 min。

1.3.3.2 有机氯农药测定条件。HP-5 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);进样口温度 200 ℃,检测器温度 300 ℃;载气为高纯氮气,流量 16.2 mL/min,柱流量 1.2 mL/min,空气流量 32 mL/min;进样体积 1 μL,分流进样,分流比 10:1。升温程序:初始温度 150 ℃,保留 2 min,以 8 ℃/min 速率升至 250 ℃,保留 20 min。

2 结果与分析

2.1 农药残留监测分析 进行此次试验时,首先对 18 种农药检测的准确度和检出限进行了验证。采用干净样品中加标回收的方法,加标浓度 1 μg/mL,加标量 3 mL,结果表明 18 种农药的回收率为 74.2%~118.9%,检出限为 0.000 3~0.020 0 mg/kg。

2.1.1 有机磷农药残留检测。根据《关于开展 2017 年省市

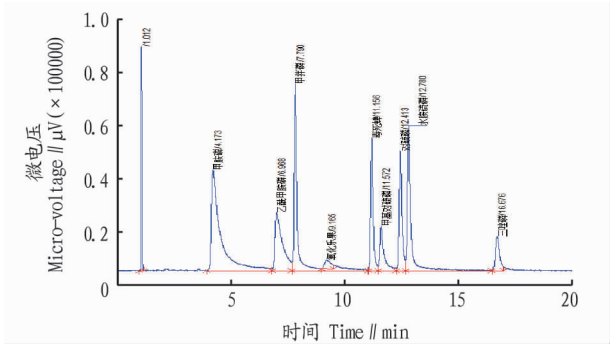


图 1 有机磷混合标样的色谱

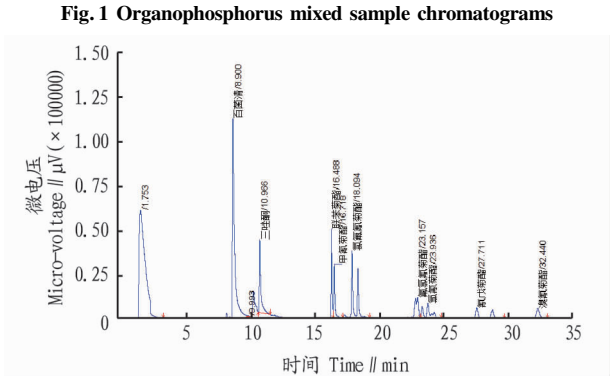


图 2 有机氯混合标样的色谱

Fig.2 Organochlorine mixed sample chromatograms

两级农产品质量安全监督抽查工作方案的通知》,毕节市质检中心组织全市各县茶叶抽样检测任务,共计抽样检测了 30 件样品。有机磷农药残留检验结果见表 1。

表 1 茶叶中有机磷农药残留检测结果

Table 1 The results of organophosphorus pesticide residues in tea

农药类别 Pesticide category	保留时间 Retention time// min	线性范围 Linearity range μg/mL	线性方程 Linear equation	相关系数 R Correlation coefficient	茶叶样品 Tea samples (n = 30)		
					测定结果 Determination result// mg/kg	检出份数 Detection copies	超标率 Over-limit ratio//%
甲胺磷 Methamidophos	4.173	0.080~0.800	$Y = 1.41E + 7x - 1.28E + 5$	0.999 8	未检出	—	—
乙酰甲胺磷 Acephate	6.968	0.080~0.800	$Y = 6.82E + 6x - 1.10E + 5$	0.999 3	0.001 68~0.031 00	3	0
甲拌磷 Phorate	7.790	0.040~0.400	$Y = 1.87E + 7x - 2.58E + 5$	0.999 2	未检出	—	—
氧化乐果 Omethoate	9.165	0.064~0.640	$Y = 1.03E + 6x + 5.28E + 4$	0.999 7	未检出	—	—
毒死蜱 Chlorpyrifos	11.156	0.032~0.320	$Y = 1.26E + 7x - 6.94E + 4$	0.999 0	0.001 97~0.650 00	8	未规定
甲基对硫磷 Parathion-methyl	11.572	0.040~0.400	$Y = 5.95E + 6x - 1.34E + 5$	0.998 1	未检出	—	—
对硫磷 Parathion	12.413	0.040~0.400	$Y = 1.04E + 7x - 7.38E + 4$	0.999 7	未检出	—	未规定
水胺硫磷 Isocarbofos	12.780	0.064~0.640	$Y = 1.02E + 7x - 2.01E + 5$	0.999 8	未检出	—	—
三唑磷 Triazophos	16.676	0.040~0.400	$Y = 4.19E + 6x - 1.05E + 4$	0.999 2	0.033 10	1	未规定

从表 1 可以看出,9 种有机磷农药检出了 3 种,其中毒死蜱检出份数最多,达 8 份,检出率 26.7%,其次是乙酰甲胺磷检出率 10%,三唑磷检出率 3.33%,其余有机磷农药甲胺磷(保留时间 4.173 min)、甲拌磷(保留时间 7.790 min)、氧化乐果(保留时间 9.165 min)、甲基对硫磷(保留时间 11.572 min)、对硫磷(保留时间 12.413 min)、水胺硫磷(保留时间 12.780 min)均未检出。

2.1.2 有机氯农药残留检测。此次开展调查抽样活动检测了 30 件茶叶样品,其有机氯农药残留检验结果见表 2。

从表 2 可以看出,9 种有机氯农药全部有检出,其中百菌

清检出份数最多,达 6 份,检出率 20.00%,其次是三唑酮检出率 6.67%,氟氯氰菊酯检出率 6.67%,联苯菊酯检出率 3.33%,甲氰菊酯检出率 3.33%,氯氟氰菊酯检出率 3.33%,氯氰菊酯检出率 3.33%,氰戊菊酯检出率 3.33%,溴氰菊酯检出率 3.33%。

2.2 超标情况 由表 1、2 可知,乙酰甲胺磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯有检出,但是未超标。同时茶叶中检出的毒死蜱、三唑磷、百菌清和三唑酮农药由于标准 GB2763—2016《食品中农药最大残留限量》未规定,无法计算超标率。

表2 茶叶中有机氯农药残留检测结果
Table 2 The results of organochlorine pesticide residues in tea

农药类别 Pesticide category	保留时间 Retention time// min	线性范围 Linearity range μg/mL	线性方程 Linear equation	相关系数 R Correlation coefficient	茶叶样品 Tea samples (n = 30)		
					测定结果 Determination result// mg/kg	检出份数 Detection copies	超标率 Over-limit ratio// %
百菌清 Chlorothalonil	8.900	0.032 ~ 0.320	$Y = 4.59E + 7x - 6.16E + 5$	0.999 8	0.001 17 ~ 0.015 60	6	未规定
三唑酮 Triadimefon	10.966	0.040 ~ 0.400	$Y = 1.61E + 7x + 3.83E + 5$	0.999 3	0.003 00 ~ 0.131 00	2	未规定
联苯菊酯 Bifenthrin	16.488	0.032 ~ 0.320	$Y = 7.21E + 6x + 8.65E + 4$	0.999 9	0.018 90	1	0
甲氰菊酯 Fenpropathrin	16.718	0.040 ~ 0.400	$Y = 5.14E + 6x + 9.75E + 4$	0.999 7	0.013 30	1	0
氯氟氰菊酯 Cyhalothrin	18.094	0.040 ~ 0.400	$Y = 1.11E + 7x + 4.85E + 5$	0.999 8	0.011 60	1	0
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	23.157	0.040 ~ 0.400	$Y = 6.14E + 6x + 1.53E + 5$	0.999 8	0.000 59 ~ 0.003 00	2	0
氯氰菊酯 Cypermethrin	23.936	0.032 ~ 0.320	$Y = 7.96E + 6x + 7.19E + 4$	0.999 5	0.012 20	1	0
氰戊菊酯 Fenvalerate	27.711	0.040 ~ 0.400	$Y = 4.09E + 6x + 7.31E + 4$	0.999 9	0.011 50	1	0
溴氰菊酯 Deltamethrin	32.440	0.040 ~ 0.400	$Y = 2.86E + 6x - 4.94E + 4$	0.999 8	0.013 80	1	0

2.3 禁用农药使用情况 由表 1、2 检测结果可知,此次检测的茶叶样品农药残留未检出甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、甲基对硫磷、对硫磷等市场上已经禁用的剧毒、高毒、高残留性农药。

3 讨论与对策

茶叶的卫生质量安全主要影响因素包括农药残留、重金属和有害微生物 3 个方面。其中,农药残留对茶叶质量安全的影响尤为重要。长期以来,茶园种茶都是以增产增收为目的,为了控制病虫害而大量使用化学农药,导致茶叶农药残留超标现象时有发生。加入 WTO 以后,我国进入世界经济全球化的贸易体系,与欧盟、美国、日本、澳大利亚的贸易往来越来越密切,为我国茶叶的出口创汇提供了更广阔的市场,但同时面临着挑战,可以说,茶叶的农药残留问题是影响我国茶叶出口的最大障碍之一^[15]。

在茶园生产过程中,持续地将化学农药喷洒在茶树叶面和根茎上是造成农药残留最主要和最直接的原因。为了降低和消除茶叶中农药残留的危害,必须采取强有力措施,查摆问题,建立目标靶向机制,不断地加强茶叶法律法规和行业标准宣传工作,提高农药残留风险控制的管理水平,积极推行无公害茶园标准建设,提高茶叶的质量安全品质,指导茶农科学合理地使用农药,综合绿色防控茶园病虫害,同时不断强化农残检测技术水平,完善质量安全监测和预警体系。

参考文献

[1] 刘正强. 贵州茶产业助力精准扶贫的启示[J]. 中国茶叶, 2016(6): 4 - 7.

[2] 杨兴友. 为实施乡村振兴战略发挥积极引领作用[N]. 贵州日报, 2018 - 01 - 16(9).

[3] 安亚军. 贵州省茶产业发展的现状及存在问题与对策[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(11): 279 - 282.

[4] 黔茶资讯. 宋宝安院士: 乡村振兴战略——贵州茶产业大有作为[EB/OL]. (2018 - 01 - 15) [2018 - 01 - 19]. <http://news.gzu.edu.cn/s/18/t/841/81/4f/info98639.htm>.

[5] 毕节市委市政府办公室. 毕节市茶产业脱贫攻坚三年行动方案(2017 - 2019)[A]. 2017.

[6] 王立新, 阮仕君, 聂宗顺, 等. 毕节市茶产业发展现状及对策[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(5): 255 - 258.

[7] 曾小星. 茶叶中有机农药残留的分析方法研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.

[8] 董小麟, 邹伟. 欧盟新的茶叶农残标准分析与对策研究[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(3): 56 - 59.

[9] 郑尊涛. 国内外茶叶农药残留标准法规现状及对比分析[J]. 饮料工业, 2014, 17(9): 5 - 7.

[10] 马惠民, 王永强, 钱和. 国内外茶叶农药残留限量标准的比较分析[J]. 中国茶叶加工, 2012(4): 18 - 22, 11.

[11] 段婷婷. 贵州茶叶农药残留检测技术概述[J]. 魅力中国, 2010(24): 162 - 163.

[12] 汤富彬, 陈宗懋, 罗逢健, 等. 固相萃取 - 气相色谱法检测茶叶中的有机磷农药残留量[J]. 分析实验室, 2007, 26(2): 43 - 47.

[13] 游飞明, 吴芳, 陆万平, 等. 固相萃取 - 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农药[J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(1): 6 - 10.

[14] 郝艳丽, 刘敏, 李雅玲, 等. 固相萃取气相色谱法测定茶叶中 5 种有机磷农药残留[J]. 吉林医药学院学报, 2016, 37(1): 7 - 10.

[15] 张凌云, 梁月荣. 我国加入 WTO 后茶业面临的挑战、机遇与对策[J]. 茶叶, 2002, 28(3): 129 - 132.

(上接第 145 页)

[6] 赵玉, 张玉, 祁春节. 中欧良好农业规范比较分析[J]. 农场经济管理, 2007(5): 24 - 25.

[7] 邹世平, 赖子平, 刘先德, 等. 良好农业规范 第 13 部分: 水产养殖基础控制点与符合性规范: GB/T 20014. 13—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[8] 吕青, 邹世平, 孔繁明, 等. 良好农业规范 第 18 部分: 水产滩涂、吊养、底播养殖基础控制点与符合性规范: GB/T 20014. 18—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[9] DA CRUZ A G, CENCI S A, MAIA M C A. Good agricultural practices in a Brazilian produce plant[J]. Food control, 2006, 17(10): 781 - 788.

[10] VAN BOXSTAEL S, HABIB I, JACXSENS L, et al. Food safety issues in

fresh produce: Bacterial pathogens, viruses and pesticide residues indicated as major concerns by stakeholders in the fresh produce chain[J]. Food control, 2013, 32(1): 190 - 197.

[11] TOBIN D, THOMSON J, LABORDE L, et al. Factors affecting growers' on-farm food safety practices: Evaluation findings from Penn State Extension programming[J]. Food control, 2013, 33(1): 73 - 80.

[12] 周顺利, 周丽丽, 肖相芬, 等. 良好农业规范(GAP)及其在中国作物安全生产中的应用现状与展望[J]. 中国农业科技导报, 2009, 11(5): 42 - 48.

[13] 牟少飞, 朱彧, 樊少红, 等. 亚太地区各国实施良好农业操作规范(GAP)概况及启示[J]. 农业质量标准, 2007(3): 15 - 16.