

三种农药在茶汤中的浸出及对人体健康影响的风险评价

吴雪原^{1,2}, 盛旋², 樊玮¹, 汤锋¹, 岳永德^{3*}

(1. 安徽农业大学, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽出入境检验检疫局, 安徽 合肥 230061; 3. 国际竹藤网络中心, 北京 100102)

摘要: 选择三唑磷、硫丹、氯氟氰菊酯三种农药, 在生长均匀的茶园喷施, 采摘施药后第 2、5、9、14 天和 21 天的茶树鲜叶加工成绿茶, 获得含不同浓度农药残留的成茶样品, 用气相色谱法测定了农药在成茶、茶汤和茶渣中的残留含量动态, 研究表明: 成茶和茶汤中的残留水平随施药间隔天数的增加呈逐渐下降趋势, 茶汤中农药残留的浓度与成茶中的浓度呈正相关且为线性关系, 平均浸出率分别为 29.06% (三唑磷)、5.11% (硫丹)、1.73% (氯氟氰菊酯), 不溶于茶汤的农药残留大部分存留于茶渣中。将人体因饮茶而摄入的农药残留量与农药 ADI 相比较, 结果表明饮茶摄入的此三种农药的残留对人体健康影响的风险非常小, 仅在 10^{-3} ~ 10^{-5} 水平上。

关键词: 农药残留; 茶叶; 茶汤; MRL; 风险评价

中图分类号: S571.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-369X (2007) 02-141-06

Extracting Rate of Three Kinds of Pesticide in Made Tea During Brewing Process and Risk Assessment on Human Health

WU Xue-yuan^{1,2}, SHENG Xuan², FAN Wei¹, TANG Feng¹, YUE Yong-de^{3*}

(1. Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230061, China;

3. International Center For Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: Three kinds of pesticide (Triazophos, Endosulfan and Lambda-cyhalothrin) were sprayed separately in tea garden. The green shoots were harvested from treated plots at 2, 5, 9, 14 and 21 days after the treatment, and manufactured into green tea. The concentration of the above mentioned pesticides in made tea, tea infusion and infused leaves was determined by gas chromatography. Dissipation behavior of pesticide residue in made tea and tea infusion were investigated. Results indicated that the residue level of pesticide in made tea and tea infusion decreased gradually while the plucking interval increased. The concentration of pesticide residue in tea infusion was positively related with that in made tea. The average extracting percentage of residue from made tea to infusion was 29.06% (triazophos), 5.11% (endosulfan) and 1.73% (lambda-cyhalothrin) respectively, and the insoluble residue remained in infused leaves. In comparing the intake amounts of pesticide residue possibly to human body via the tea infusion drinking with ADI of the pesticides, the results showed that the risk to human health from three kinds of pesticide residue by infusion drinking is very small, which is only ranged in 10^{-3} ~ 10^{-5} level.

Keywords: pesticides residue, tea, tea infusion, MRL, risk assessment

收稿日期: 2006-12-12

修订日期: 2007-02-23

基金项目: 科技部“十五”重大专项“食品安全关键技术”项目(11-7)

作者简介: 吴雪原(1964—), 女, 高级工程师, 在职博士生, 主要从事茶叶农药残留研究。* 通讯作者: yueyd@icbr.ac.cn

目前,世界茶叶产量已达 320 万吨,100 多个国家和地区的人民每天消费 15 亿杯茶,在有饮茶习俗的地区,茶也是大多数人的生活必需品^[1]。饮茶有利于健康,但在茶叶生产过程中,由于防治病虫害的需要,使用了一些化学农药,导致茶叶中存在少量的农药残留,这些残留对饮茶者的健康构成的危害如何,是当今茶叶生产者、消费者以及政府机构和国际组织十分关注的问题^[2-4]。

从已颁布的标准看,世界上已有 18 个国家和国际组织制定了茶叶中各种农药的 800 余项最大残留限量 MRL (Maximum Residues Limit) 标准^[5],这些标准同样是以保护人类健康为名义,但各国政府与国际组织制定的 MRL 却差异很大,同一农药的 MRL 相差数十倍、数百倍甚至数千倍,特别是欧盟已颁布的 173 项茶叶农药残留标准(截止 2004 年底),91.6% 的标准是以农药的最低检测限设为 MRL。如此不同的 MRL 给茶叶生产者选用农药带来困惑,给消费者饮茶带来疑虑,给茶叶国际贸易造成阻碍。对农药 MRL 的合理性,应以农药残留对人体健康影响的实际风险来评价。

根据 1999 年 WHO 的“接触化学品对人体健康的风险评估方法及原理”^[6],农药对人体健康风险评估程序包括危害性鉴定、剂量-反应评定、暴露评估和风险描述四个步骤。由于茶叶是冲泡后饮用茶汤的饮料,仅有溶解于茶汤的农药残留才会被人体摄入,因此,评价茶叶中农药残留对人体健康所造成的风险,必须研究和了解茶叶中各类农药残留在茶汤中的浸出量,根据饮茶者的茶叶消费量,推算人体通过饮茶摄入的农药残留量,评估其风险大小。

本文从有机磷、有机氯和拟除虫菊酯类农药中分别选择三唑磷、硫丹、氯氟氰菊酯三个农药品种,采用田间模拟防虫施药,获得含农药残留的成茶样品,用气相色谱法测定了农药在成茶、茶汤和茶渣中的残留含量动态,研究

了成茶中农药残留在茶汤中的溶解规律,并根据农药的毒理学数据,对此三种农药残留对饮茶者健康影响的风险进行了评价。

1 材料与方法

1.1 试剂

1.1.1 供试农药

20%三唑磷乳油,江苏常青农化股份有限公司生产;35%硫丹乳油,以色列马克西姆化学公司生产;2.5%高效氯氟氰菊酯乳油,广西田园生化股份有限公司生产。

1.1.2 标准品和工作溶液

三唑磷、硫丹和氯氟氰菊酯的标准溶液 100 mg/L 由北京标准技术开发公司标样开发部提供,介质均为石油醚。硫丹和氯氟氰菊酯的标准工作液(10 mg/L)以正己烷稀释,三唑磷的标准工作液(10 mg/L)以乙酸乙酯稀释。

所有溶剂和化学药品均为分析纯,水为重蒸馏水。

1.2 仪器

振荡器:德国 IKA 公司,MS1 型。

旋转蒸发仪:瑞士 BUCHI 公司,B-480 型。

氮吹仪:美国 Organomation Associates, Inc, N-EVAP112 型。

离心机:上海手术器械厂,80-2 型。

固相萃取装置:美国 Supelco 公司, VISIPREP DL 型。

Agilent5890 型气相色谱仪,具 FPD 器,美国惠普公司。

Agilent6890N 型气相色谱仪,具 ECD 检测器,美国安捷伦公司。

1.3 田间处理

田间实验在安徽休宁县板桥乡花桥村一片隔河的相对独立的茶园进行,茶园被划分为 10 个处理区,每一处理区约 133 m²,每个处

理区之间用三行未施药的茶树隔离开以防止农药之间干扰。20%三唑磷乳油, 使用剂量 50 ml/667 m², 加水稀释 1 000 倍; 35%硫丹乳油, 使用剂量 100 ml/667 m², 加水稀释 1 000 倍; 2.5%高效氯氟氰菊酯乳油使用剂量 50 ml/667 m², 加水稀释 6 000 倍; 分别用手动喷雾器均匀喷施。每处理重复三次, 同时以喷施清水为空白对照。

均匀采摘施药后第 2、5、9、14、21 天的一芽二、三叶鲜叶, 经杀青、揉捻、烘干加工成绿茶, 四分法缩分, 取 250 g 密封避光送实验室。

1.4 样品制备

1.4.1 成茶样品制备

取 1.3 茶样 50 g 粉碎过 1 mm 筛备用。

1.4.2 茶汤试液制备

取 3 g 成茶于烧杯中, 注入 150 ml 的沸水, 冲泡三分钟后, 将茶汤过滤冷却, 茶渣再按上述方法重复冲泡两次, 合并三次茶汤并摇匀静置, 用于检测茶汤中的农药残留量。每处理重复三次。

1.4.3 茶渣样品制备

将 2.4.2 所得茶渣包在滤纸里冷风吹干备用。

1.5 提取

1.5.1 成茶和茶渣

硫丹和氯氟氰菊酯: 称取试样 0.50 g 于 10 ml 试管中, 加入 2 ml 蒸馏水和 1 g 氯化钠, 在混匀器上混匀 30 s, 加入 2 ml 正己烷-丙酮 (1:1), 在混匀器上充分混匀 2 min, 在离心机上离心 3 min, 取上层清液。残渣用 2 ml 正己烷-丙酮 (1:1) 再提取二次, 合并三次提取液。每处理重复三次。

三唑磷: 称取试样 0.50 g 于 10 ml 试管中, 加入 1 ml 蒸馏水和 0.25 g 无水硫酸钠, 在混匀器上混匀 1 min, 加入 2 ml 乙酸乙酯, 在混匀器上充分混匀 2 min, 在离心机上离心 3 min, 取上层清液。残渣用 2 ml 乙酸乙酯和正

己烷 (1+1) 的混合液再提取一次, 合并两次提取液过活性炭小柱。每处理重复三次。

1.5.2 茶汤

硫丹和氯氟氰菊酯: 量取试样 50.0 ml 于 250 ml 分液漏斗中, 加入 3 g 氯化钠、80 ml 正己烷-丙酮 (1:1), 在振荡器上充分混匀 2 min, 静置分层。将上层有机相转入茄形瓶中。在旋转蒸发仪上浓缩至约 3 ml。

三唑磷: 量取试样 50.0 ml 于 250 ml 分液漏斗中, 加入 2 g 氯化钠、25 ml 正己烷和 25 ml 乙酸乙酯, 在振荡器上充分混匀 2 min, 静置分层。将上层有机相转入茄形瓶中。在旋转蒸发仪上浓缩至约 3 ml。

1.6 净化

1.6.1 硫丹和氯氟氰菊酯

将活性炭小柱和中性氧化铝小柱(活性炭小柱内填约 1 cm 高的无水硫酸钠层)自上而下安装在固相萃取装置上, 用 1 ml × 3 丙酮淋洗小柱, 保持滴速 2 d/s。将提取液依次通过活性炭柱和氧化铝柱, 再用 3 ml 正己烷-丙酮 (2:1) 混合液淋洗柱子, 收集洗脱液, 用氮吹仪在 50℃ 以下浓缩至干, 用正己烷定容至 0.5 ml, 供气相色谱测定。

1.6.2 三唑磷

将活性炭小柱(内填约 1 cm 高的无水硫酸钠层)安装在固相萃取装置上, 用 1 ml × 3 乙酸乙酯淋洗小柱, 保持滴速 2 d/s。将正己烷提取液通过活性炭柱, 再用 2 ml 乙酸乙酯和 2 ml 正己烷-乙酸乙酯 (1:1) 混合液淋洗柱子, 收集洗脱液, 用氮吹仪在 50℃ 以下浓缩至干, 用乙酸乙酯定容至 0.5 ml, 供气相色谱测定, 外标法定量。

1.7 检测条件

1.7.1 硫丹和氯氟氰菊酯

Agilent6890N 型气相色谱仪, 配 ECD 检测器。色谱柱: DB1701, 30 m × 0.53 mm × 1.0 μm。柱温 70℃, 保持 1 min, 10℃/min 升至 240℃, 保持 30 min。进样口: 270℃, 不分流

进样。检测器：300℃。载气（99.999%高纯氮气）15 ml/min，辅助气（99.999%高纯氮气）60 ml/min。此条件下，硫丹的保留时间分别为 16.9 min 和 18.9 min，氯氟氰菊酯的保留时间为 23.5 min 和 24.3 min。

1.7.2 三唑磷

HP5890 型气相色谱仪，配 FPD 检测器。色谱柱：DB1701，30 m × 0.53 mm × 1.0 μm。柱温：150℃，保持 2 min，20℃/min 升至 250℃，保持 10 min。进样口：240℃，不分流进样。检测器：280℃。载气（99.999%高纯氮气）15 ml/min，辅助气（99.999%高纯氮气）30 ml/min，氢气 75 ml/min，空气 100 ml/min。此条件下，三唑磷的保留时间为 9.5 min。

采用上述方法的添加回收实验表明，在 0.05~5.0 mg/kg 的添加浓度范围内，三种农药在成茶中的回收率为 77%~89%，相对标准偏差（RSD）≤5.0%；在 0.0002~0.02 mg/L 的添加浓度范围内，三种农药在茶汤中的回收率为 86%~93%，相对标准偏差（RSD）≤5.0%；三唑磷在成茶中的检测限为 0.05 mg/kg，在茶汤中的检测限为 0.0005 mg/L，硫丹和氯氟氰菊酯在成茶中的检测限为 0.01 mg/kg，在茶汤

中的检测限为 0.0001 mg/L。符合农药残留检测要求。

2 结果与讨论

2.1 农药残留在成茶、茶汤、茶渣中的降解趋势

不同间隔期三唑磷、硫丹和氯氟氰菊酯在成茶以及相应的茶汤、茶渣中残留量的数据见表 1。数据显示，随着采摘间隔时间的增长，残留在成茶、茶汤和茶渣中的农药浓度均呈下降的趋势。在施药 2~21 天采制的样品，三唑磷在成茶中的残留浓度由 7.12 mg/kg 降至 0.26 mg/kg，茶汤中的残留浓度由 2.11 mg/kg 降至 0.26 mg/kg，茶渣中的残留浓度由 4.74 mg/kg 降至 0.13 mg/kg；硫丹在成茶中的残留浓度由 19.71 mg/kg 降至 0.68 mg/kg，茶汤中的残留浓度由 0.83 mg/kg 降至 0.059 mg/kg，茶渣中的残留浓度由 18.51 mg/kg 降至 0.57 mg/kg；氯氟氰菊酯在成茶中的残留浓度由 11.54 mg/kg 降至 1.15 mg/kg，茶汤中的残留浓度由 0.24 mg/kg 降至 0.047 mg/kg，茶渣中的残留浓度由 13.73 mg/kg 降至 1.18 mg/kg。三种农药在成茶和茶汤中浓度变化趋势见图 1 和图 2。

表 1 三唑磷、硫丹和氯氟氰菊酯在成茶、茶汤和茶渣中的残留浓度

Table 1 Residue concentration of triazophos, endosulfan and lambda-cyhalothrin in made tea, tea infusion and infused leaves

农药名称 Name of pesticides	时间间隔(天) Time interval	残留浓度 Residue concentration		
		成茶 (mg/kg) Made tea	茶汤 (ug/L) Tea infusion	茶渣 (mg/kg) Infused leaves
三唑磷 Triazophos	2	7.12±0.67	14.07±0.002	4.74±0.22
	5	5.4±0.40	10.73±0.04	3.23±0.13
	9	1.92±0.24	3.93±0.13	0.87±0.07
	14	0.76±0.15	1.20±0.093	0.34 ± 0.01
	21	0.26±0.015	0.55±0.027	0.13 ± 0.05
硫丹 Endosulfan	2	19.71±0.43	5.53±0.63	18.51±1.41
	5	6.96±1.78	2.10±0.04	6.96±0.60
	9	3.24±0.14	1.20±0.10	2.04±0.19
	14	1.68±0.12	0.30±0.07	1.34 ± 0.18
	21	0.68±0.02	0.39±0.03	0.57 ± 0.05
氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	2	11.54±0.06	1.60±0.11	13.73±1.04
	5	4.46±0.28	0.52±0.02	5.57±0.40
	9	3.13±0.15	0.33±0.05	2.72±0.36
	14	3.21±0.21	0.31±0.007	2.99 ± 0.34
	21	1.15±0.05	0.13±0.007	1.18 ± 0.08

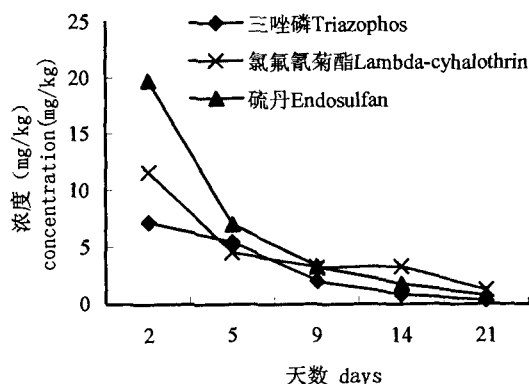


图 1 三种农药在成茶中浓度变化趋势

Fig. 1 Concentration transformation trend of three kinds of pesticides in made tea

茶渣中农药残留浓度检测结果表明,成茶中的农药残留经冲泡后大部分存留于茶渣中。对浸出率很低的氯氟氰菊酯而言,茶渣中的相对含量甚至高于成茶中的相对含量,这是由于成茶在冲泡过程中,可溶性物质如茶多酚等溶于茶汤,农药残留和茶渣中干物质的比例重新分配所致。

农药喷施于茶树后,茶鲜叶的生长稀释作用、热的消解作用、光的分解作用以及雨水淋洗等因素均不同程度地促进农药的降解;在鲜叶加工至成茶的过程中,主要由于热的作用,农药的降解率一般达到 20%~70%^[7]。

2.2 农药残留在茶汤中的浸出

成茶和茶汤中农药残留浓度检测结果表明,不同农药残留在茶汤中的浸出率差异很大,三唑磷在茶汤中的浸出率在 23.7%~31.5%之间,平均为 29.06%;硫丹在茶汤中的浸出率在 2.68%~8.67%之间,平均为 5.11%;氯氟氰菊酯在茶汤中的浸出率在 1.46%~2.08%之间,平均为 1.73%。图 3 列出了成茶中农药残留在茶汤中浸出的对应关系,表明两者呈正相关且为线性关系。

农药在茶汤中的浸出率主要取决于农药的水溶性,三唑磷在水中的溶解度较之于其它两种农药要大得多(三唑磷水中溶解度为 39

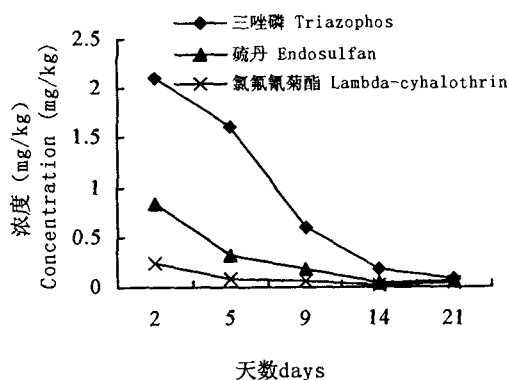


图 2 三种农药在茶汤中浓度变化趋势

Fig. 2 Concentration transformation trend of three kinds of pesticides in tea infusion

mg/L (23℃)),因此在茶汤中有相对较高的浸出率。氯氟氰菊酯、硫丹难溶于水,其在水中溶解度均小于 5 mg/L,因此在茶汤中的浸出率也相对很低。

2.3 农药对人体健康影响的风险评价

评价农药对人体健康影响的风险,应该依据人体实际接触的农药剂量来计算,而不是商品本身的农药残留含量。食品法典委员会 CAC 和美国环保局 EPA 近年来的风险评估报告都强调了这一点,例如象香蕉一样具有果皮的水果,贸易标准是建立在整个水果基础上,而饮食摄入量的估算只考虑香蕉果肉中的残留;一些农药主要残留于果蔬表面,家庭在漂洗或削皮过程中,也除去了大部分表面残留的杀虫剂。同样,对于饮茶摄入的农药残留量的估算,应该以茶汤中的残留量计算才接近真实水平。

按世界茶叶最高消费量每人每天饮茶 13 g 计算^[8],以欧盟实行的茶叶农药 MRL 值作为茶叶中农药残留浓度:三唑磷 0.05 mg/kg,硫丹 0.01 mg/kg,氯氟氰菊酯 1 mg/kg,根据图 3 中三种农药残留在茶汤中的浸出公式,一个体重 60 kg 的饮茶者一天中通过饮茶可能进入人体的农药量为:三唑磷 3.22×10^{-6} mg/kg 体重,硫丹 9.25×10^{-8} mg/kg 体重,氯氟氰菊

5.15×10^{-6} mg/kg体重。

当进行风险描述时,需要确定一个代表可接受风险水平的接触量。对于有阈值效应的农药而言,当接触量低于或等于每日允许最大摄

入量ADI (Acceptable Daily Intake) 时,就认为是可以接受的接触水平^[9]。一般以接触量占ADI的百分数来表示风险的大小,即%ADI=接触量 (mg/kg/day) /ADI × 100。

JMPR 对三唑磷、硫丹和氯氟氰菊酯进行了多次评价,最新的 ADI 分别为三唑磷 0.001 mg/kg/d,硫丹 0.006 mg/kg/d,氯氟氰菊酯 0.02 mg/kg/d,那么,以上三种农药通过饮茶摄入的农药残留量风险分别是:三唑磷 0.322%,硫丹 0.00154%,氯氟氰菊酯 0.0258%。

由此可见,人体通过饮茶摄入的农药残留量是非常小的,本文研究的三种农药的残留对人体健康影响的风险仅在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 水平上,即千分之几至十万分之几,这样的风险水平几乎接近对非阈值效应的农药残留的风险控制水平 (10^{-6} 水平)。

参考文献:

- [1] Vipin K, Ravindranath, Adarsh S. Fate of hexaconazole residues in tea and its behavior during brewing process[J]. Chemical Health & Safety, January/February 2004: 21~25.
- [2] 陈宗懋. 各国茶叶中农药 MRL 标准的剖析与思考[J]. 中国茶叶, 2002(1): 8~11.
- [3] 陈宗懋. 茶叶中农药残留问题将有新转机[J]. 中国茶叶, 2006(2): 4~5.
- [4] 吴雪原. 用 SPS 原则剖析欧盟茶叶农药残留标准[J]. 中国检验检疫, 2001(12): 24~25.
- [5] 陈宗懋, 陈雪芬. 无公害茶园农药安全使用技术[M]. 北京: 金盾出版社, 2005.
- [6] IPCS. Environmental health Criteria 210: Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals [M]. Geneva, WHO, 1999.
- [7] 中国农业科学院茶叶研究所, 中国茶叶学会. 陈宗懋论文集[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2004.
- [8] 陈宗懋. 茶叶的安全质量和清洁化生产[J]. 广东茶业, 2005(21): 2~4.
- [9] Andrew G Renwick. Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterization (ADI/ARFD) and intake estimations[J]. Pest Manag Sci, 2002(58): 1073~1082.

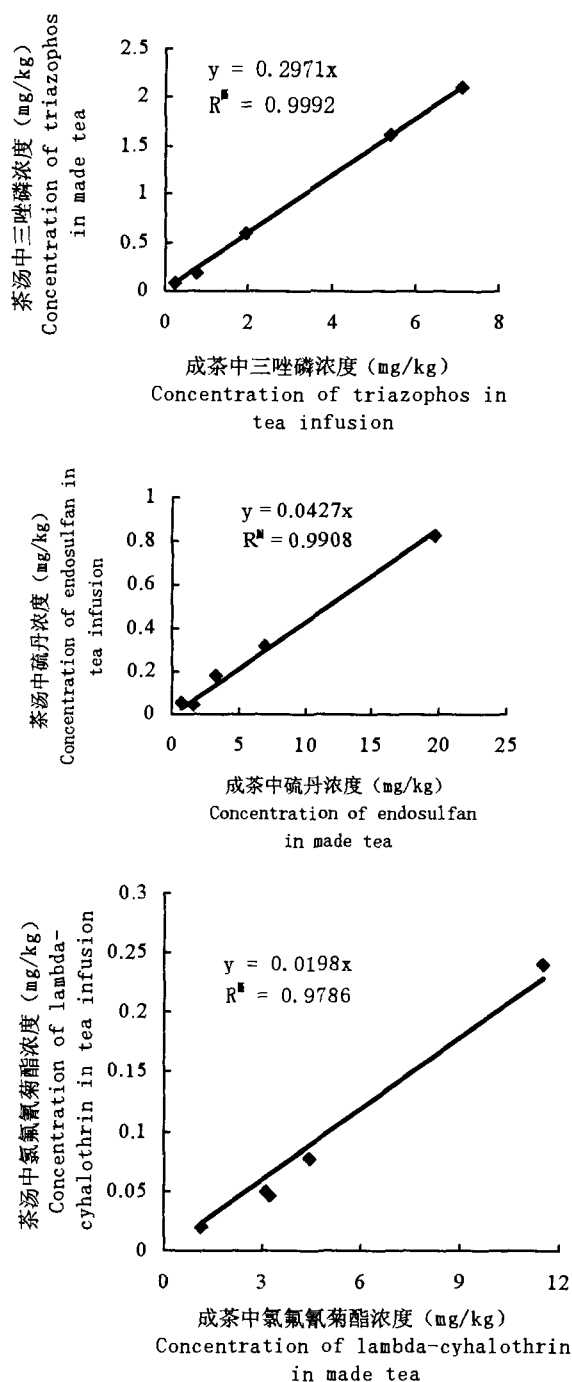


图 3 三种农药残留在茶汤中的浸出

Fig. 3 Transfer of three kinds of pesticides residue in tea infusion