

茶叶组分对硫丹和联苯菊酯辐射降解的影响

齐雯 张海伟 张正竹

(安徽农业大学茶叶生物技术重点实验室 合肥 230036)

摘要 为探讨硫丹和联苯菊酯的辐照降解效果及茶叶中有效成分对两者降解的影响,利用 ^{60}Co γ 射线对硫丹和联苯菊酯的环己烷溶液进行辐照。研究了茶叶中茶多酚、咖啡碱、茶氨酸、维生素C等有效成分对硫丹和联苯菊酯辐射降解的影响。结果表明:同浓度的硫丹和联苯菊酯的辐射降解随吸收剂量的增加而增大,而在同一剂量下,硫丹的降解率随着浓度的增大而降低,联苯菊酯的降解却呈现先增加后降低的趋势;茶叶中的有效成分茶多酚、咖啡碱、茶氨酸及维生素C对硫丹的降解起促进作用,而茶多酚、咖啡碱及维生素C对联苯菊酯的降解起促进作用,茶氨酸则表现为抑制作用。

关键词 辐照, 硫丹, 联苯菊酯, 降解

中图分类号 S571

化学农药因其药效强、见效快、性质稳定、易贮运、价格低等优点,目前仍是防治农作物病虫害的有效物质。我国年农药用量按有效成分统计接近30万吨,如此巨大数量的农药以及不科学地使用农药势必造成对环境和食品的严重污染。同时,也严重影响了我国茶叶的出口创汇。

硫丹(Endosulfan 或 Benzoepin),又称为赛丹、硕丹、雅丹和安杀丹,化学名称为1,2,3,4,7,7-六氯双环[2.2.1]庚-2-烯-5,6-双羟甲基亚硫酸酯,分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$,是一种高效广谱杀虫杀螨剂。硫丹对果树、蔬菜、茶树、棉花、大豆、花生等多种作物虫螨有良好防治,兼具触杀、胃毒和熏蒸多种杀灭作用,而且害虫不易对硫丹产生抗性,具有杀虫速度快,杀虫谱广、对天敌和益虫友好,对作物安全及一定壮苗绿叶等作用。2010年我国硫丹产量有2万吨,使用量也有1.5万余吨。使用硫丹后,茶叶中的硫丹残留量约为0.1—3 mg/kg,如要降至0.01 mg/kg需要非常长的时间,在生产上难以实现。国标中硫丹的最低检出限为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,茶叶中硫丹的最大残留量为20 mg/kg,根据我国农药毒性分级标准,硫丹属于高毒性农药。

联苯菊酯(Bifenthrin),又名氟氯菊酯、天王星、虫螨灵等,化学名称为2-甲基联苯基-3-基甲基-(Z)-(1RS)-顺-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯,分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{ClO}_2$,是一种高效合成除虫菊酯类杀虫杀螨剂。联苯菊酯

杀虫活性很高,主要为触杀和胃杀作用,无内吸和熏蒸活性,作用迅速,持效期长,杀虫谱广。联苯菊酯对人畜毒性中等,对鱼毒性很高。但由于联苯菊酯在土壤中亲和作用很高,且水溶性又较低,故实际影响较小。无公害茶叶生产允许有限度地使用化学农药,除虫菊酯类农药是当前茶叶生产中常用农药,符合安全、高效、低毒、低残留的原则。其中,联苯菊酯的防治效果较好。国标中联苯菊酯的最低检出限为0.002 mg/kg,茶叶中联苯菊酯的最大残留量为0.5 mg/kg,根据我国农药毒性分级标准,联苯菊酯属于中毒性农药。

残留农药降解方法包括物理法、化学法、微生物和酶法、臭氧和辐照降解等。其中,辐照降解残留农药,能有效提高农产品的卫生质量,保证农产品的安全食用性,也不污染环境,现在辐照技术已成为一种新型的食品加工保藏方法^[1-10]。本研究选硫丹和联苯菊酯为供试农药,探讨了辐照对硫丹和联苯菊酯的降解效果,并探索了茶叶中茶多酚、咖啡碱、茶氨酸、维生素C等有效成分对硫丹和联苯菊酯降解效果的影响。

1 实验材料和方法

1.1 主要材料和仪器

1.1.1 材料与试剂 硫丹标样(99.7% 100 mg),中国计量科学研究院;联苯菊酯标样(99.7% 100 mg),

安徽农业大学资助引进与稳定人才科研启动项目(yj2009-04)、贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2010]2249号)资助

第一作者:齐雯,女,1986年10月出生,2009年毕业于安徽农业大学,硕士研究生,研究方向为茶叶生物化学与天然产物开发

通讯作者:张海伟,Email:haiwei@163.com

收稿日期:初稿2011-12-31,修回2012-02-07

中国计量科学研究院；茶多酚（98% 5 g）、咖啡碱（98% 20 mg）、茶氨酸（98% 10 g）、维生素 C（98% 20 mg），均购于上海源叶生物科技有限公司；色谱级正己烷；实验用水均为去离子水。

1.1.2 试验仪器 Agilent-6890 型气相色谱仪，带电子部或检测器（ECD）和手动进样器（美国安捷伦公司）；MP502 型电子天平（上海民桥精密科学仪器有限公司）；KQ-250 DE 型数控超声波清洗仪（昆山市超声波仪器有限公司）。

1.2 辐照处理

辐照在国家林业辐照中心进行， $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线，放射性活度为 $3.7\times 10^{16}\text{Bq}$ ，剂量为 0—10kGy，每个剂量设 3 次重复，同时作空白对照。

1.3 试验方法

1.3.1 硫丹和联苯菊酯的辐照降解 准确称取硫丹和联苯菊酯标准品约 5.0 mg，置于 10 mL 容量瓶中，用正己烷溶解，分别定容至刻度，得到质量浓度 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单个标准品储备液，密封贮存于 $0^{\circ}\text{C}-4^{\circ}\text{C}$ ，分别取各浓度稀释后的溶液进行辐照，剂量为 0、5 和 10kGy。每批处理 3 次重复。

1.3.2 茶叶成分对硫丹和联苯菊酯辐照降解的影响 向 5.0 mg/kg 的硫丹溶液和 1.0 mg/kg 的联苯菊酯溶液中分别添加与茶叶含量相当的茶多酚（5130 mg/kg）、咖啡碱（570 mg/kg）、茶氨酸（285 mg/kg）、维生素 C（95 mg/kg），对硫丹、联苯菊酯和添加样品的溶液进行辐照，辐照剂量为 10kGy，每批处理 3 次重复。

1.4 检测方法

1.4.1 检测仪器 安捷伦 6890-GC 气相色谱仪。

1.4.2 色谱条件 (1) 硫丹的 GC 检测条件：色谱柱（30 m \times 250 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm ）；进样口温度 250°C ，ECD 检测器温度 300°C ，升温程序：柱温 60°C （保持 2 min），以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280°C （保持 5 min）；载气（ N_2 ）流速 6.0 mL/min，进样方式为不分流进样，进样量为 1.0 μL 。(2) 联苯菊酯的 GC 检测条件：色谱柱（30 m \times 250 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm ）；进样口温度 250°C ，ECD 检测器温度 300°C ，升温程序：柱温 60°C ，以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280°C （保持 5 min）；载气（ N_2 ）流速 6.0 mL/min，进样方式为不分流进样，进样量为 1.0 μL 。

2 结果和分析

2.1 检测方法的可靠性分析

2.1.1 GC-ECD 法检测的灵敏度和线性关系 试验结果显示，在气相色谱条件下，硫丹在浓度 0.5—5.0 mg/L 时与其色谱峰面积呈线性关系（见图 1），线性方程为：

$$y=2589.46x+25.67 \quad (R^2=0.9995)$$

式中，相关系数达到 0.9995，硫丹的最小检出限是 0.01 mg/kg，远远低于茶叶中硫丹最大残留量 20 mg/kg，所以，该方程的灵敏度完全可以满足硫丹残留检测的要求。

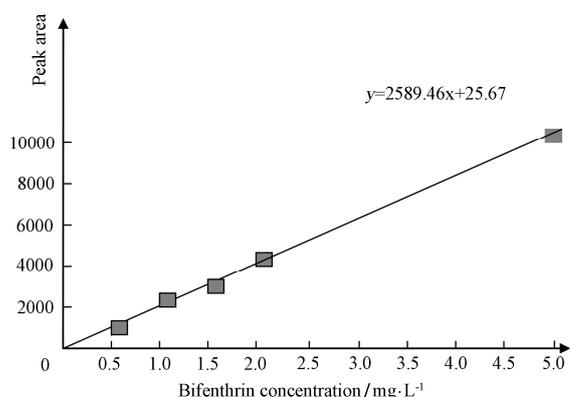


Fig.1 Linear relation of endosulfan by GC-ECD

联苯菊酯浓度在 0.5—5.0 mg/L 时与其色谱峰面积呈线性关系（见图 2），线性方程为：

$$y=2278.6x+100.5 \quad (R^2=0.9996)$$

式中，相关系数达到 0.9996，联苯菊酯的最小检出限是 0.005 mg/kg，远远低于茶叶中联苯菊酯最大残留量 5 mg/kg，所以，该方程的灵敏度完全可以满足联苯菊酯残留检测的要求。

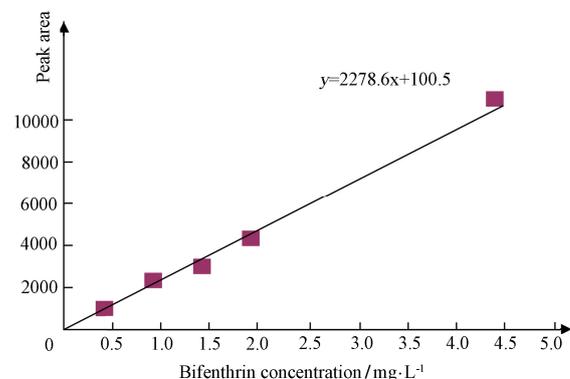


Fig.2 Linear relation of bifenthrin by GC-ECD

2.1.2 GC-ECD 法检测的准确度与精密度 检测方法的准确度常以添加回收率来衡量, 精密度常以测定结果的变异系数 (CV) 来确定。以正己烷溶液为样品, 分别添加 3 个浓度的硫丹和联苯菊酯标准溶液, 每一种浓度做 3 个平行样。由表 1 可知, 正己烷溶液中硫丹的变异系数为 3.98%—4.55%; 联苯菊酯的变异系数为 4.02%—5.94%, 变异系数 < 6%, 可认为该检测方法准确可靠, 准确度和精密度可以达到农药残留分析的要求。

2.2 辐照对硫丹和联苯菊酯降解效果

2.2.1 辐照对硫丹降解效果 从表 2 数据中可见, 溶液中的硫丹的降解效果较为明显, 同浓度的硫丹溶液的降解率随剂量的增大而增加, 而在同一剂量

下随着硫丹浓度的增大其降解率反而降低。这就说明浓度越大, 要达到同样的降解率所需要的剂量越高, 说明降解率和剂量之间呈正相关。

Table 1 The CV of endosulfan and bifenthrin

Pesticide	Concentration / mg · kg ⁻¹	C _v / %
Endosulfan	0.5	4.55
	1.0	3.98
	5.0	4.12
Bifenthrin	0.5	4.33
	1.0	5.94
	5.0	4.02

Table 2 Degradation rate and CV of endosulfan with different concentrations and irradiated with different doses

Dose / kGy	Concentration / mg · kg ⁻¹					
	1.0		5.0		10.0	
	Degradation rate / %	C _v / %	Degradation rate / %	C _v / %	Degradation rate / %	C _v / %
0	0	0	0	0	0	0
5	18.8	3.48	16.0	4.84	12.8	4.92
10	45.5	5.12	42.0	3.79	40.5	4.61

2.2.2 辐照对联苯菊酯降解效果 从表 3 数据中可以看出, 在浓度为 5 mg/L 吸收剂量为 10 kGy 下, 苯菊酯的降解率达到 74.8%, 说明联苯菊酯可以在辐照条件下很好地被降解。同一浓度联苯菊酯的降

解率随吸收剂量的增加而增加, 在同一辐照剂量下, 联苯菊酯的降解率则随着浓度的增大而呈现先增大后降低的趋势。很显然, 农药的浓度和剂量之间不存在正比关系。

Table 3 Degradation rate and CV of bifenthrin with different concentrations irradiated with different doses

Dose / kGy	Concentration / mg · kg ⁻¹					
	1.0		5.0		10.0	
	Degradation rate / %	C _v / %	Degradation rate / %	C _v / %	Degradation rate / %	C _v / %
0	0	0	0	0	0	0
5	49.1	5.02	70.0	5.44	53.9	4.67
10	52.9	3.74	74.8	4.59	61.5	3.37

2.3 茶叶有效成分对硫丹和联苯菊酯辐照降解效果

2.3.1 茶叶中的有效成分对硫丹辐照降解效果 从图 3 中可见, 硫丹浓度为 5.0 mg/kg, 在 10 kGy 剂量辐照下硫丹的降解率达 42.0%。同一剂量条件

下, 硫丹溶液中添加了茶多酚的降解率为 69.8%, 添加咖啡碱后的降解率达 65.0%, 添加茶氨酸后的降解率为 62.2%, 添加维生素 C 后的降解率达到 64.2%。实验中, 添加茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 的变异系数分别为 2.96、4.17、4.55 和

4.93, 变异系数 $<6\%$, 实验的精密度达实验分析要求。由此可见, 茶叶中的茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 都影响了硫丹的辐照降解率, 都表现出促进硫丹降解的作用。

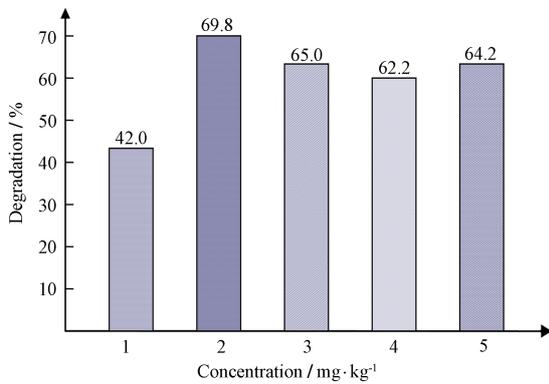


Fig.3 Effect of tea components on irradiation degradation of endosulfan with 10 kGy

2.3.2 茶叶有效成分对联苯菊酯辐照降解效果 由图 4 可见, 联苯菊酯浓度为 1.0 mg/kg , 在 10 kGy 剂量辐照下联苯菊酯的降解率达 52.9% 。同一剂量条件下, 联苯菊酯溶液中添加了茶多酚的降解率为 64.1% , 添加咖啡碱后的降解率达 71.3% , 添加茶氨酸后的降解率为 29.2% , 添加维生素 C 后的降解率达到 59.3% 。实验中, 添加茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 的变异系数分别为 5.36 、 4.72 、 4.12 和 3.48 , 变异系数 $<6\%$, 实验的精密度达实验分析要求。由此可见, 茶叶中的茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 都影响了联苯菊酯的辐照降解, 其中茶多酚、咖啡碱和维生素 C 表现出促进联苯菊酯降解的作用, 而茶氨酸却表现出抑制联苯菊酯降解的作用。

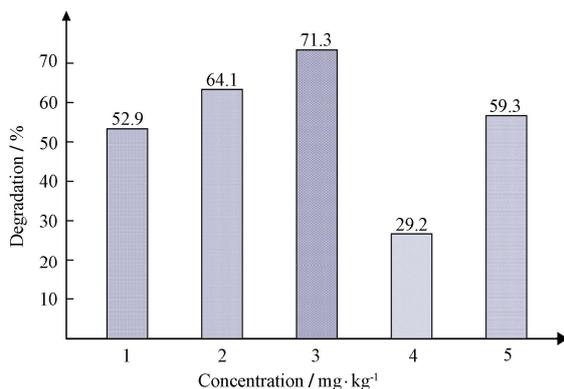


Fig.4 Effect of tea components on irradiation degradation of bifenthrin with 10 kGy

3 讨论

3.1 硫丹和联苯菊酯的降解率与剂量的关系

实验结果表明, 辐照对有机氯和拟除虫菊酯类

农药残留的降解作用显著, 并且与剂量呈正显著相关。当吸收剂量达到 10 kGy 时, 硫丹的浓度为 1.0 mg/kg , 降解率达到最大, 为 45.5% , 并且同浓度的硫丹的降解率随剂量的增大而增加; 当剂量为 10 kGy 时, 联苯菊酯的浓度为 5.0 mg/kg , 降解率达到最大值, 为 74.8% , 并且同一浓度的联苯菊酯的降解率随剂量的增加而随之增加。张庆芳等^[7]利用 ^{60}Co γ 射线源降解毒死蜱, 降解率随剂量的增加而提高。张继彪等^[11]利用 γ 射线辐照降解敌草隆, 其浓度也随剂量的增加而逐渐减小。可见溶液中农药残留的辐照降解率与剂量呈正相关。但在同一剂量下随着硫丹浓度的增大其降解率反而降低。说明了初始浓度越低, 越有利于农药的去除。也说明了浓度越大, 要达到同样的降解率所需要的剂量越高。在同一辐照强度下, 联苯菊酯的降解率则随着浓度的增大而呈现先增大后降低的趋势。分析是辐照对不同的物质产生降解影响也不同, 可能在一定剂量范围内与浓度成线性关系, 当达到一定浓度时, 降解率就不再随之递增, 逐渐成稳定甚至有下降的趋势, 具体原因还需做进一步研究。

3.2 茶叶成分对硫丹和联苯菊酯降解效应的影响

茶叶中的成分很多, 但茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 含量较高, 且这 4 种物质都对人体具有保健作用, 对它们的研究近年也越来越多。本文实验结果显示它们对硫丹和联苯菊酯的降解均有影响, 这 4 种成分对硫丹的辐照降解都表现出促进作用, 而茶多酚、咖啡碱和维生素 C 对联苯菊酯的辐照降解呈现促进作用, 茶氨酸对联苯菊酯的降解却呈现阻碍作用。通常, 农药经辐照后都会发生氧化降解, 而茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素 C 都是天然抗氧化剂, 会延缓农药的降解。考虑到本研究采用正己烷溶液体系进行农药的辐射降解研究, 和真实茶叶中的状况不同。在正己烷溶液中含有卤素的两个农药, 在射线作用下会发生脱卤, 而卤素会很容易再次回到原有的农药分子上, 但是茶叶的主要成分与卤素的反应速率会更高, 所以卤素就被其捕获, 造成了农药分子的辐射降解更有效。在真实的茶叶中, 原则上残留农药的辐射降解行为与本实验不同, 因为纤维、糖类和水分占据了茶叶的主要成分, 射线的能量能被残留农药吸收的量会更低, 所以单纯以辐照去除农药的可能性就低得多。本研究仅对农药在有机溶剂中的辐射降解行为开展研究, 初步考察了茶叶有效成分对农药辐射降

解的影响开展一些研究。更真实和有代表性的研究, 还需进一步努力。

4 结论

综合试验研究结果表明, 硫丹和联苯菊酯在辐照下可被降解, 同浓度的硫丹和联苯菊酯的降解率随吸收剂量增大而增加; 同一剂量下降解率随硫丹浓度增大而降低, 联苯菊酯的降解率则随浓度增大呈现先增大后降低的趋势。茶叶中茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素C都不同程度地促进了硫丹在环己烷溶液中的降解; 茶多酚、咖啡碱和维生素C促进联苯菊酯的降解, 茶氨酸抑制其降解。这说明茶叶中硫丹和联苯菊酯的降解有可能比硫丹和联苯菊酯纯品的降解效果更好。对于硫丹和联苯菊酯的降解机理以及茶多酚、咖啡碱、茶氨酸和维生素C是如何影响硫丹、联苯菊酯的降解反应, 有待进一步探讨研究。

参考文献

- 李岩, 蒋继志, 刘翠芳, 等. 微生物降解农药研究的新进展[J]. 生物学杂志, 2007, **24**(2): 59-61
LI Yan, JIANG Jizhi, LIU Cuifang, *et al.* Novel advances on pesticides degradation by microorganisms [J]. Journal of Biology, 2007, **24**(2): 59-61
- 杨生权, 马芳. 果蔬农药残留降解方法研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, **36**(6): 2506-2508
YANG Shengquan, MA Fang. Methods of decomposing pesticide residues from vegetable and fruit [J]. Journal of Anhui Agricultural sciences, 2008, **36**(6): 2506-2508
- 邵承斌, 谭冬梅. 果蔬农药残留检测技术与降解研究进展[J]. 重庆工商大学学报, 2006, **23**(1): 30-33
SHAO Chengbin, TAN Dongmei. Progress in the detection technique and reducing of agrochemical residual in the fruitage and vegetables [J]. Journal of Chongqing Technol Business University, 2006, **23**(1): 30-33
- 钱之江, 沈伟桥. 茶叶辐照杀菌效果及其对茶叶品质的影响[J]. 茶叶, 2002, **28**(3): 145-147
QIAN Zhijiang, SHEN Weiqiao. The effect of gamma irradiation on sterilization and quality of the tea [J]. Journal of Tea, 2002, **28**(3): 145-147
- 陈冬梅, 岳田利, 袁亚宏, 等. ^{60}Co γ 射线辐照对苹果汁中有机磷农药降解及品质影响[J]. 农业工程学报, 2008, **24**(5): 270-274
CHEN Dongmei, YUE Tianli, YUAN Yahong, *et al.* Effects of ^{60}Co γ -ray radiation on the degradation of organophosphorous pesticides in apple juice and its quality [J]. Transactions of the CSAE, 2008, **24**(5): 270-274
- 伍玲, 陈春, 陈浩, 等. 辐照对茶叶中菊酯类农药的降解及品质影响研究[J]. 西南农业学报, 2010, **23**(4): 1121-1124
WU Ling, CHEN Chun, CHEN Hao, *et al.* Influence of irradiation on degradation of pyrethroid pesticide residues in tea and quality of tea [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2010, **23**(4): 1121-1124
- 张庆芳, 王锋, 哈益明, 等. 水溶液和芦笋中毒死蜱的辐照降解[J]. 核农学报, 2009, **23**(2): 290-293
ZHANG Qingfang, WANG Feng, HA Yiming, *et al.* Irradiation degradation chlorpyrifos in water solution and asparagus [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2009, **23**(2): 290-293
- Grolichova M, Dvorak P, Musilova H, *et al.* Employing ionizing radiation to enhance food safety [J]. Acta Vet Bmo, 2004, **73**(8): 143-149
- Getoff N. Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, **65**(3): 437-446
- Adeleke O, Zhou R M, Z U J H, *et al.* Degradation of chlorophenols in aqueous solution by electron beam irradiation [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2004, **22**(6): 339-343
- 张继彪, 郑正, 徐悦, 等. γ 辐照对水中敌草隆的降解研究[J]. 环境化学, 2007, **26**(6): 745-748
ZHANG Jibiao, ZHENG Zheng, XU Yue, *et al.* Degradation of diuron in water by γ -irradiation [J]. Environmental Chemistry, 2007, **26**(6): 745-748

Effect of tea components on γ -rays degradation of endosulfan and bifenthrin in hexane solution

QI Wen ZHANG Haiwei ZHANG Zhengzhu

(Key Laboratory of Tea Biotechnology, Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China)

ABSTRACT The irradiation degradation of endosulfan and bifenthrin and the effect of tea components on the degradation were investigated. The γ -rays were used to study the effect of the irradiation on the degradation of endosulfan and bifenthrin in hexane solution meanwhile the effect of tea components, such as tea polyphenol, caffeine, theanine and vitamin C on the irradiation degradation of endosulfan and bifenthrin was also investigated. The results show that at the same concentration the irradiation degradation effects of endosulfan and bifenthrin can improved with absorbed doses, while at the same absorbed dose the irradiation degradation effects can decrease with increment of concentration for endosulfan, and can increase initially and then decrease for bifenthrin. Additionally, tea polyphenol, caffeine, theanine and vitamin C can promote the irradiation degradation of endosulfan, but only theanine can make irradiation degradation of bifenthrin worse.

KEYWORDS Irradiation, Endosulfan, Bifenthrin, Degradation

CLC S571