

李元朝, 张树青, 张一言, 周利, 傅燕青, 郑伟煌, 林喜盈, 陶丽明, 孙威江, 金珊. 福鼎白茶农残检测及紫外照射对吡虫啉和呋虫胺的降解效果[J]. 应用与环境生物学报, 2025, 31 (2): 233-246

Li YC, Zhang SQ, Zhang YY, Zhou L, Fu YQ, Zheng WH, Lin XY, Tao LM, Sun WJ, Jin S. Detection of pesticide residues in Fuding white tea and degradation of imidacloprid and dinotefuran using ultraviolet irradiation [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2025, 31 (2): 233-246

# 福鼎白茶农残检测及紫外照射对吡虫啉和呋虫胺的降解效果

李元朝<sup>1</sup>, 张树青<sup>1</sup>, 张一言<sup>2, 3</sup>, 周利<sup>4</sup>, 傅燕青<sup>4</sup>, 郑伟煌<sup>2</sup>, 林喜盈<sup>3</sup>, 陶丽明<sup>3</sup>, 孙威江<sup>1, 2</sup>, 金珊<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>福建农林大学园艺学院/茶学福建省高校重点实验室, 福州 350002;

<sup>2</sup>中国白茶研究院, 福鼎 355200;

<sup>3</sup>福鼎市茶产业发展中心, 福鼎 355200;

<sup>4</sup>中国农业科学院茶叶研究所, 杭州 310000

**摘要** 为调查福鼎白茶质量安全情况、助推白茶产业持续稳定发展, 以福鼎市白牡丹、寿眉、贡眉为材料, 采用超高效液相色谱-质谱联用技术 (UPLC-MS/MS), 对样品65项农残含量进行检测。结果显示, 白牡丹样品检出农残种类6项, 贡眉和寿眉样品均检出农残13项, 其中, 寿眉样品吡虫啉含量为1.690 mg/kg, 超出中国农药残留最大限量 (MRL) 3倍。通过不同波长和功率的紫外照射处理, 对寿眉中吡虫啉和呋虫胺农残降解效果进行研究, 得出紫外照射功率为32 W, 波长为中波 (UVB) 时对呋虫胺和吡虫啉的降解效果显著, 分别降解了67%和65%, 为最佳的处理组合。同时发现经紫外照射处理后的寿眉与未经处理样品相比, 香气不变, 汤色变浅, 滋味更醇和。而储存3个月后经紫外照射处理的寿眉样品香气、汤色与滋味变化又与未经处理的样品趋同, 紫外照射样品呈现储存后品质恢复的现象。本研究表明紫外照射处理对白茶干茶农残降解具有可行性, 不同波长和功率的紫外照射对茶叶农残的降解效果存在差异, 结果可为提升我国茶叶质量安全提供一种科学方法和理论参考。(图5 表4 参54)

**关键词** 福鼎白茶; 吡虫啉; 呋虫胺; 紫外照射; 农残降解

## Detection of pesticide residues in Fuding white tea and degradation of imidacloprid and dinotefuran using ultraviolet irradiation

LI Yuanchao<sup>1</sup>, ZHANG Shuqing<sup>1</sup>, ZHANG Yiyang<sup>2, 3</sup>, ZHOU Li<sup>4</sup>, FU Yanqing<sup>4</sup>, ZHENG Weihuang<sup>2</sup>, LIN Xiying<sup>3</sup>, TAO Liming<sup>3</sup>, SUN Weijiang<sup>1, 2</sup> & JIN Shan<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University/Key Laboratory of Tea Science at Universities, Fuzhou 350002, China;

<sup>2</sup> China White Tea Research Institute, Fuding 355200, China;

<sup>3</sup> Fuding Tea Industry Development Center, Fuding 355200, China;

<sup>4</sup> Tea Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310000, China

**Abstract** To investigate the quality and safety of Fuding white tea and promote the sustainable and stable development of the white tea industry, pesticide residues in Fuding white tea processed from Baimudan, Shoumei, and Gongmei were analyzed. This study aimed to evaluate the degradation effect of ultraviolet (UV) irradiation on pesticide residues. In this experiment, ultra-high-performance liquid chromatography-mass spectrometry was used to detect the content of 65 pesticide residues in the samples. Simultaneously, tea samples containing pesticide residues were irradiated using combinations of UV irradiation powers (8, 16, and 32 W) and wavelengths (256, 313, and 365 nm). The results showed that six pesticide residues were detected in Baimudan sample, while 13 pesticide residues were found in both Gongmei and Shoumei samples. The imidacloprid content in the Shoumei sample was 1.690 mg/kg, which was three times higher than the maximum residue limit in China. The degradation effect of imidacloprid and dinotefuran residues in Shoumei were further studied under UV irradiation at different wavelengths and powers. Imidacloprid and dinotefuran residues were significantly degraded when the UV irradiation power was 32 W and the wavelength was in the

收稿日期 Received: 2024-02-19 接受日期 Accepted: 2024-05-30

中国白茶研究院开放课题 (BCY2021K03)、福建农林大学寿宁乡村振兴研究院高山茶产业技术服务项目 (2023-02) 和福建张天福茶叶发展基金会科技创新基金 (FJZTF01) 资助 Supported by the Open Project of China White Tea Research Institute (BCY2021K03), Technical Service Project of Alpine Tea Industry of Shouning Rural Revitalization Research Institute of Fujian Agriculture and Forestry University (2023-02), and Science and Technology Innovation Fund of Fujian Zhan Tianfu Tea Development Foundation (FJZTF01)

✉ 通信作者 Corresponding authors (E-mail: [swj8103@126.com](mailto:swj8103@126.com); [jinshan0313@163.com](mailto:jinshan0313@163.com))

medium-wave (UVB) range. The degradation rates were 67% and 65%, respectively, representing the optimal treatment combination. Sensory evaluation results showed that, compared with untreated samples, the UV-irradiated Shoumei exhibited an unchanged aroma, lighter soup color, and a more mellow taste. However, after three months of storage, the aroma, soup color, and taste of the UV-treated Shoumei became similar to those of the untreated sample, showing a phenomenon of quality recovery. The results demonstrated the differences in the degradation effects of different wavelengths and powers of UV irradiation on pesticide residues in tea. UV irradiation treatment is feasible for degrading pesticide residues in dried white tea. This study provides a scientific approach and theoretical reference for improving the quality and safety of tea in China.

**Keywords** Fuding white tea; imidacloprid; dinotefuran; UV irradiation; pesticide residue degradation

白茶属于轻发酵茶,主要花色品种有白毫银针、白牡丹、贡眉和寿眉,近年来打破传统工艺限制的新工艺白茶市场趋热。白茶消费市场不断拓展,品牌效益不断提升,中国茶叶流通协会《2023年中国茶叶消费市场报告》显示,2023年白茶产值保持稳定增长,总计87.0亿元,同比增幅10.4%<sup>[1]</sup>。福鼎白茶作为我国著名白茶产区,以52.22亿元的品牌价值荣居“2022中国茶叶区域公用品牌价值十强”第五位,并在2021年造就茶产业综合产值137.26亿元,同比增长14.8%<sup>[2]</sup>。

随着存储时间的延续,白茶陈化程度提高,醇类化合物减少,陈香愈发显露,茶褐素和黄酮类物质含量增加,滋味由醇厚逐渐向醇和转变<sup>[3]</sup>。据余宏所述,福鼎陈年老白茶主要来自早期茶厂存储和出口茶叶回流,少部分为茶农自行收藏,但由于自然存放恰当的老白茶经济效益高于新茶,因而也涌现出部分做旧工艺的白茶在市场鱼目混珠<sup>[4]</sup>。陈年老白茶虽好,却在品质安全,尤其是农药残留的控制上缺乏相应的保障,譬如早期茶厂存储的老白茶,可能已经不符合当前最新的农药残留标准。同样,不只老白茶可能会出现农残超标的情况,受当前白茶价格上涨的影响,在寿眉夏秋茶大量采摘过程中,茶农也易喷洒农药以促产增收。在《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021)中,明确茶叶分类为“饮料类:茶叶—本级分类”和“饮料类—继承上级分类”<sup>[5-6]</sup>。我国对食品安全的标准越来越严格,及时调控和规定农药残留的限量,不仅对当前农业产业的绿色生态建设提出了更高的要求,同时也对茶行业的发展作出了新的指导。

茶园农药在发展历程中不断更替演进,从20世纪50-80年代的有机氯、有机磷以及拟除虫菊酯类农药的普及和更替,到90年代后新烟碱类杀虫剂等新式农药的普及,截至2023年我国茶园已登记有895个农药产品,其中杀虫剂749种,除草剂104种,植物生长调节剂8种,杀菌剂35种<sup>[7-8]</sup>。过去20年间广泛应用的农药中,当前已有吡虫啉、呋虫胺、啶虫脒、噻虫啉、噻虫嗪、啶虫啉、氯噻啉、氟啶虫脒、环虫啉和氟吡

呋喃酮12种新烟碱类杀虫剂在我国登记,其中呋虫胺作为第三代新烟碱类杀虫剂,已在我国登记有效产品274个,而吡虫啉作为第一代新烟碱类杀虫剂,已有1098个有效产品登记在内,其中吡虫啉茶园登记产品有效制剂共12种,分别为水分散粒剂4种,可湿性粉剂5种,乳油2种,悬浮剂1种<sup>[7, 9-10]</sup>。随着新烟碱类农药的种类以及产品数目的增加,所暴露的风险问题逐渐被人们关注。在Yao等有关白茶农残在福建省不同人群中风险暴露评估的研究中,发现常检测到的农残有拟除虫菊酯类的联苯菊酯和功夫菊酯,新烟碱类的吡虫啉、啶虫脒和噻虫嗪等<sup>[11]</sup>。同样,在Yao等有关福建铁观音42种农药残留风险评估的研究中,共有17种农药被检出,其中吡虫啉和啶虫脒在春秋茶的残留量较高<sup>[12]</sup>。在本研究的前期调查中也发现,福鼎市早期茶园应用吡虫啉较多,而现在呋虫胺与吡虫啉搭配功夫菊酯等其他农药使用较为常见。

综合当前有关茶叶农残研究的文章,在检测方法上,如有机磷、拟除虫菊酯等具备热稳定性、挥发性的农残常采用气相色谱法<sup>[13]</sup>,氨基甲酸酯类和N-甲基氨基甲酸甲酯类等不具备热稳定性的农残通常由高效液相色谱法检测<sup>[14]</sup>,超高效液相色谱-质谱联用法作为分类学科中的新型液相色谱技术,则对吡虫啉、啶虫脒等农残具有高效灵敏的检测特点<sup>[15]</sup>。在降解效果上,常采用加工过程监测、微生物降解以及自然动态降解等方式来研究茶叶农残含量的降解有效程度<sup>[16]</sup>。而如谢敏楠、王熠和谢雪婷等采用纳米二氧化钛光催化<sup>[17-19]</sup>,胡祎芳采用 $\gamma$ 射线辐照<sup>[20]</sup>,金珊等采用紫外照射<sup>[21]</sup>方式降解茶叶中农药残留的研究较少。同样,目前主要研究的茶类范畴仅限于乌龙茶、绿茶和黑茶,有关白茶农残降解的研究鲜见报道。因此,本研究从福鼎收集贡眉、寿眉和白牡丹3种成茶样品,对其农药残留含量进行检测,并对白茶农残降解方法进行探析,为后续白茶品质安全内容的完善提供理论依据。

# 1 材料与方法

## 1.1 实验材料与试剂设备

材料：由福鼎长品白茶有限公司提供2021年三级白牡丹和2020年贡眉茶样各500 g，以及当地农户提供2021年寿眉茶样500 g。

设备：雷士（NVC）NFL08-T5型（8 W）日光灯基座12个；冠鸿瑞UVB-313 nm/8 W中波紫外灯管4个，深圳冠鸿瑞科技有限公司；安托万（ANTOINE）UVC-254 nm/8 W短波紫外灯管4个，东莞川谷照明科技有限公司；安托万（ANTOINE）UVA-365 nm/8 W长波紫外灯管4个，东莞川谷照明科技有限公司；UPLC/Quattro Premier XE超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪，ESI源，Mass Lynx 4.1质谱工作站软件，美国Waters公司；高速离心机，德国Sigma公司；R-210旋转蒸发仪，瑞士Buchi公司；Vortex Genie 2型涡旋振荡器，美国Scientific Industries；AB Triple TOF 660质谱仪，美国AB SCIEX公司；Agilent 1290 Infinity LC超高压液相色谱仪，美国Agilent公司。

试剂：吡虫啉与呋虫胺农药标准品（纯度≥98.0%，德国Dr. Ehrenstorfer公司）；乙腈、甲醇（色谱纯，德国Merck公司）；纯净水（杭州娃哈哈有限公司）；NaOH（西陇科学股份有限公司）；苯（上海麦克林生化科技有限公司）；NaCl（分析纯，上海四赫维化工有限公司）；乙酸铵、甲酸、GCB SPE柱（上海安谱实验科技股份有限公司）

## 1.2 实验方法

1.2.1 农药残留含量的检测方法 样品农残检测：本实验涉及65项农残指标的检测。其中福鼎寿眉、贡眉和白牡丹原始样品委托蓝城检测技术有限公司检验。主要检测方法如下：《食品安全国家标准植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》（GB 23100.113-2018）、《食品安全国家标准茶叶中448种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-质谱法》（GB 23200.13-2016）、《水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》（GB/T 20769-2008）、《粮谷中486种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 20770-2008）等。

1.2.2 吡虫啉与呋虫胺的降解处理 （1）样品处理：根据样品农残检测的结果，选定吡虫啉含量超标的寿眉为研究对象，对其进行实验前处理，具体内容如下。

紫外处理：作者课题组自2019年起开始关注茶叶农药残留的降解方式的研究，金珊等已经得出紫外照射对茶叶农残降解有效<sup>[21]</sup>，因此本研究在参照其照射时间的基础上，选取市面常见的短波紫外线（ultra violet C radiation, UVC）、中波紫外线（ultra violet B radiation, UVB）和长波紫外线（ultra violet A radiation, UVA）灯管，进行更细化的实验设计（表1）。

（2）样品吡虫啉和呋虫胺的含量检测：取1.0 g样品磨成茶粉，置于100 mL锥形瓶中，加入2 mL水后静置30 min，加入30 mL乙腈并浸泡过夜，提取液过滤至分液漏斗。向分液漏斗加入30 mL 40 mmol/L NaOH水溶液和5.0 g NaCl，盖上玻璃塞，上下剧烈振荡，摇匀，静置0.5 h。弃水相，将乙腈层经5 mL乙腈：苯溶液（体积比为3:1）活化的GCB SPE柱洗脱于圆底烧瓶中，并用10 mL的乙腈：苯溶液（体积比为3:1）淋洗。将圆底烧瓶内样品浓缩近干，吸耳球吹干，用1 mL甲醇：水溶液（体积比为8:2）定容，过0.22 μm有机滤膜转移至2 mL的进样小瓶中，供UPLC-MS/MS测定。

标准溶液配制：称取吡虫啉（呋虫胺）标准品0.01 g（精确到0.000 0 g）于10 mL色谱纯乙腈溶液，配置成1 000 mg/L标准储备溶液，用色谱纯乙腈逐级

标准溶液配制：称取吡虫啉（呋虫胺）标准品0.01 g（精确到0.000 0 g）于10 mL色谱纯乙腈溶液，配置成1 000 mg/L标准储备溶液，用色谱纯乙腈逐级

表1 样品紫外照射处理方法  
Table 1 Method of UV irradiation treatment on tea samples

| 处理<br>Treatment                 | 波长<br>Wavelength ( $\lambda$ /nm) | 功率<br>Power ( $P$ /W) | 样品质量<br>Sample mass ( $m$ /g) | 重复<br>Replication | 时间<br>Time ( $t$ /h) | 照射方式<br>Irradiation method   |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|
| 紫外光照射<br>Ultra violet radiation | UVC-254                           | 8                     | 30                            | 3                 | 10                   | 垂直照射<br>Vertical irradiation |
|                                 |                                   | 16                    |                               |                   |                      |                              |
|                                 |                                   | 32                    |                               |                   |                      |                              |
|                                 | UVB-313                           | 8                     | 30                            | 3                 |                      |                              |
|                                 |                                   | 16                    |                               |                   |                      |                              |
|                                 |                                   | 32                    |                               |                   |                      |                              |
|                                 | UVA-365                           | 8                     | 30                            | 3                 |                      |                              |
|                                 |                                   | 16                    |                               |                   |                      |                              |
|                                 |                                   | 32                    |                               |                   |                      |                              |

对照样品：在其余条件保持一致的情况下，取未经降解处理的寿眉原始样30 g作为对照（CK），3个重复，待测。  
Control sample: Under the same conditions, take 30 g of the original sample of Shoumei without degradation treatment as the control (CK), with 3 replicates, for testing.

稀释成5.00、1.00、0.10、0.01 mg/L系列标准工作溶液。

色谱条件. 色谱柱: Acquity HSS T3 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 °C. 进样量体积: 5.0 μL; 流速: 0.25 mL/min. Acquity UPLC BEH C18色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 1.7 mm); 柱温: 40 °C; 进样量: 5.0 μL; 样品室温度: 10 °C; 流动相: A (10 mmol/L 甲酸铵水溶液) 和 B (含0.1%甲酸的甲醇). 梯度洗脱程序: 0 min (10% B) → 1.5 min (70% B) → 5.0 min (85% B) → 7.5 min (99% B) → 9.0 min (100% B, 保持4 min); 流速0.2 mL/min.

质谱条件: 采用电喷雾电离ESI+, 模式MRM测定; 离子源温度: 150 °C; 脱溶剂气温度: 350 °C; 脱溶剂气: N<sub>2</sub>, 流量700 L/h; 碰撞气: Ar, 流量0.35 mL/min; 锥孔气 N<sub>2</sub> 流量: 60 L/h; 倍增电压: 650 V.

**1.2.3 样品代谢物检测方法** (1) 样品选取: 为明确紫外照射处理对储存3个月后寿眉代谢物质的影响, 综合紫外照射处理及感官审评结果, 选取UVB 16 W、UVA 16 W、UVB 32 W和UVA 32 W这4种农残降解效果较好的处理样品与CK (未照射) 进行测定。

(2) 样品检测: 样品采用Agilent 1290 Infinity LC超高效液相色谱系统 (UPLC) C-18色谱柱进行分离. 茶样在4 °C环境下缓慢解冻后, 取适量样品加入预冷甲醇/乙腈/水溶液 (2:2:1, V/V/V), 涡旋混合, 低温超声30 min, -20 °C静置10 min, 14 000 g 4 °C离心20 min, 取上清真空干燥, 质谱分析时加入100 μL乙腈水溶液 (乙腈:水= 1:1, V/V) 复溶, 涡旋, 14 000 g 4 °C离心15 min, 取上清液进样分析。

色谱条件. 色谱柱: Acquity UPLC BEH C18色谱柱 (100 mm × 2.1 mm, 1.7 mm); 柱温: 40 °C; 进样量: 2 μL; 样品室温度: 4 °C; 流动相: A (水+25 mmol/L乙酸铵+ 0.5%甲酸) 和 B (甲醇). 梯度洗脱程序: 0 min → 0.5 min (5% B) → 10 min (100% B) → 12 min (100% B) → 12.1 min (5% B) → 16.0 min (5% B, 保持4 min); 流速0.4 mL/min.

质谱条件: 采用电喷雾电离ESI+, 模式MRM测定. ESI源设置参数如下: 雾化气辅助加热气1 (Gas1): 60; 辅助加热气2 (Gas2): 60; 气帘气 (CUR): 30 psi; 离子源温度: 600 °C; 喷雾电压 (ISVF): ± 5 500 V (正负两种模式); 一级质荷比检测范围: 60-1 000 Da; 二级离子质荷比检测范围: 25-1 000 Da; 一级质谱扫描累积时间: 0.20 s/spectra; 二级质谱扫描累积时间: 0.05 s/spectra; 二级质谱采用数据依赖型采集模式 (IDA) 获得, 并且采用峰强度值筛选模式; 去簇电压 (DP): ± 60 V (正负两种模式); 碰撞能量: 35 ± 15 eV; IDA设置如下: 动

态排除同位素离子范围为4 Da, 每次扫描采集10个碎片图谱。

**1.2.4 感官审评方法** 参照《茶叶感官审评方法》(GB/T 23776-2018), 组织5位具有高级评茶员资质的审评人员, 用柱形杯审评法对不同处理前后样品进行感官品质评价. 取茶样3.0 g, 以1:50的茶水比沸水冲泡5 min, 出汤后按顺序依次描述汤色、香气、滋味和叶底。

### 1.3 数据处理

采用MSDAIL软件对代谢物结构鉴定、数据预处理, 然后在HMDB、PubChem的数据库中进行二次鉴定. 采用Origin 2024、Graphpad Prism 9对农残检测结果作图统计分析, 并使用SPSS 27进行单因素方差分析 ( $P < 0.05$ ), 采用LSD检验和Duncan多重比较法. 农药最大残留限量标准 (maximum residue limit, MRL) 数值参照《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021)。

## 2 结果与分析

### 2.1 福鼎白茶农药残留检测

对福鼎寿眉、福鼎三级白牡丹和福鼎贡眉3份茶样的65种农残检测数据进行整理, 结果如表2所示. 3份白茶样品共有16种农残检出, 其中寿眉和贡眉均检测出13种农药残留, 白牡丹共检测出6种农药残留. 不同原料嫩度间农药残留量存在差异, 可能与白牡丹采摘多是以一芽一叶、二叶为主有关, 茶树嫩梢新陈代谢较快, 从而导致农残检出项目较少. 吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、噻嗪酮在3份样品中均被检出, 仅寿眉吡虫啉含量为1.690 mg/kg, 超出中国MRL值 (0.5 mg/kg), 其余3项均未超出最大值; 其次, 毒死蜱、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、氯噻啉仅在寿眉中检测到, 联苯菊酯仅在贡眉中检测到, 但均未超过中国MRL值. 此外, 呋虫胺、氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯、噻虫胺、噻虫啉、噻虫嗪、啉虫酰胺均在寿眉和贡眉检出, 而虫螨腈、茚虫威仅在贡眉和白牡丹中检测到。

从整体上看, 3份福鼎白茶样品在65项农药指标中, 有16项检出, 总检出率为24.6%. 其中白牡丹农残种类检出率最低, 为9.2%. 值得注意的是, 在本次农残检测结果中, 除吡虫啉在寿眉中超标外, 其余种类的农药残留量远小于中国MRL值. 如多菌灵在3份样品中的检出含量依次为0.016、0.027、0.069 mg/kg, 是中国农药残留最大限量 (5 mg/kg) 的1%. 同时, 未发现有如六六六、滴滴涕、氰戊菊酯、草甘膦、甲基对硫磷等早期茶园禁用农药<sup>[22]</sup>, 同样也未发现乙酰甲胺磷、硫丹、甲拌磷等新增禁用农药<sup>[23-24]</sup>, 表明近几年来福鼎市在茶叶农药残留上的管控严格, 取得了明显的

表2 福鼎白茶干茶样品农残检测结果

Table 2 Determination results of pesticide residue content in samples of Fuding white tea

| 序号<br>Number | 检验项目<br>Inspection item                            | 中国MRL值<br>MRL value<br>of China<br>(w/mg kg <sup>-1</sup> ) | 农药残留含量<br>Pesticide residue content<br>(w/mg kg <sup>-1</sup> ) |               |                 | 检测依据<br>Inspection basis |
|--------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------|
|              |                                                    |                                                             | 寿眉<br>Shoumei                                                   | 贡眉<br>Gongmei | 白牡丹<br>Baimudan |                          |
| 1            | 百草枯 Paraquat                                       | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | SN/T 0293-2014           |
| 2            | 百菌清 Chlorothalonil                                 | ≤ 10                                                        | -                                                               | -             | -               | NY/T 761-2008            |
| 3            | 苯醚甲环唑 Difenoconazole                               | ≤ 10                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 4            | 吡虫啉 Imidacloprid                                   | ≤ 0.5                                                       | 1.690*                                                          | 0.367         | 0.136           | GB/T 20769-2008          |
| 5            | 吡蚜酮 Pymetrozine                                    | ≤ 2                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.13-2016         |
| 6            | 吡唑醚菌酯 Pyraclostrobin                               | ≤ 10                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 7            | 丙溴磷 Profenofos                                     | ≤ 0.5                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 8            | 草铵膦 Glufosinate-ammonium                           | ≤ 0.5                                                       | -                                                               | -             | -               | SN/T 3983-2014           |
| 9            | 草甘膦 Glyphosate                                     | ≤ 1                                                         | -                                                               | -             | -               | SN/T 1923-2007           |
| 10           | 虫螨腈 Chlorfenapyr                                   | ≤ 20                                                        | -                                                               | 0.203         | 0.210           | GB/T 23204-2008          |
| 11           | 除虫脲 Diflubenzuron                                  | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 5009.147-2003       |
| 12           | 哒螨灵 Pyridaben                                      | ≤ 5                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 13           | 滴滴涕 DDT                                            | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 14           | 敌百虫 Trichlorfon                                    | ≤ 2                                                         | -                                                               | -             | -               | NY/T 761-2008            |
| 15           | 丁醚脲 Diafenthiuron                                  | ≤ 5                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.13-2016         |
| 16           | 啉虫脒 Acetamiprid                                    | ≤ 10                                                        | 0.093                                                           | 0.258         | 0.141           | GB/T 20769-2008          |
| 17           | 毒死蜱 Chlorpyrifos                                   | ≤ 2                                                         | 0.056                                                           | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 18           | 多菌灵 Carbendazim                                    | ≤ 5                                                         | 0.016                                                           | 0.027         | 0.069           | GB/T 20769-2008          |
| 19           | 呋虫胺 Dinotefuran                                    | ≤ 20                                                        | 0.277                                                           | 0.507         | -               | GB/T 20770-2008          |
| 20           | 氟虫脲 Flufenoxuron                                   | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 23204-2008          |
| 21           | 氟氯氰菊酯和高效氟氯氰菊酯<br>Cyhalothrin and beta cyhalothrin  | ≤ 1                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 22           | 氟氰戊菊酯 Flufenvalerate                               | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 23204-2008          |
| 23           | 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐<br>Emamectin benzoate                  | ≤ 0.5                                                       | 0.011                                                           | -             | -               | GB/T 20769-2008          |
| 24           | 甲胺磷 Methamidophos                                  | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 25           | 甲拌磷 Phorate                                        | ≤ 0.01                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 26           | 甲基对硫磷 Methyl parathion                             | ≤ 0.02                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 27           | 甲基硫环磷 Methyl<br>thiocyclophosphate                 | ≤ 0.03                                                      | -                                                               | -             | -               | NY/T 761-2008            |
| 28           | 甲萘威 Carbaryl                                       | ≤ 5                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.13-2016         |
| 29           | 甲氰菊酯 Fenpropathrin                                 | ≤ 5                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 30           | 克百威 Carbofuran                                     | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.112-2018        |
| 31           | 喹螨醚 Fenazaquin                                     | ≤ 15                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 23204-2008          |
| 32           | 联苯菊酯 Bifenthrin                                    | ≤ 5                                                         | -                                                               | 0.450         | -               | GB 23200.113-2018        |
| 33           | 硫丹 Endosulfan                                      | ≤ 10                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 5009.19-2008第一法     |
| 34           | 硫环磷 Thiocyclophosphate                             | ≤ 0.03                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 35           | 六六六 Benzene hexachloride                           | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 36           | 氯氟氰菊酯和高效氯氟氰菊酯<br>Cyhalothrin and beta cypermethrin | ≤ 15                                                        | 0.096                                                           | 0.120         | -               | GB 23200.113-2018        |
| 37           | 氯菊酯 Permethrin                                     | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 38           | 氯氰菊酯和高效氯氰菊酯<br>Cypermethrin and beta cypermethrin  | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 39           | 氯噻啉 Imidaclothiz                                   | ≤ 3                                                         | 0.064                                                           | -             | -               | GB 23200.13-2016         |
| 40           | 氯唑磷 Isazofos                                       | ≤ 0.01                                                      | -                                                               | -             | -               | GB/T 23204-2008          |
| 41           | 醚菊酯 Etofenprox                                     | ≤ 50                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.13-2016         |
| 42           | 灭多威 Methomyl                                       | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.112-2018        |
| 43           | 灭线磷 Metronidazole                                  | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB/T 23204-2008          |
| 44           | 内吸磷 Demeton                                        | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.13-2016         |

续表2 Table 2 (continued)

| 序号<br>Number | 检验项目<br>Inspection item                      | 中国MRL值<br>MRL value<br>of China<br>(w/mg kg <sup>-1</sup> ) | 农药残留含量<br>Pesticide residue content<br>(w/mg kg <sup>-1</sup> ) |               |                 | 检测依据<br>Inspection basis |
|--------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|--------------------------|
|              |                                              |                                                             | 寿眉<br>Shoumei                                                   | 贡眉<br>Gongmei | 白牡丹<br>Baimudan |                          |
| 45           | 氰戊菊酯和S-氰戊菊酯<br>Fenvalerate and S-fenvalerate | ≤ 0.1                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 46           | 噻虫胺 Clothianidin                             | ≤ 10                                                        | 0.042                                                           | 0.022         | -               | GB 23200.39-2016         |
| 47           | 噻虫啉 Thiacloprid                              | ≤ 10                                                        | 0.061                                                           | 0.039         | -               | GB 23200.13-2016         |
| 48           | 噻虫嗪 Thiamethoxam                             | ≤ 10                                                        | 0.340                                                           | 0.108         | -               | GB/T 20770-2008          |
| 49           | 噻螨酮 Hexythiazox                              | ≤ 15                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 20769-2008          |
| 50           | 噻嗪酮 Buprofezin                               | ≤ 10                                                        | 0.017                                                           | 0.234         | 0.100           | GB/T 23376-2009          |
| 51           | 三氯杀螨醇 Dicofol trichloride                    | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 52           | 杀螟丹 Cartap                                   | ≤ 20                                                        | -                                                               | -             | -               | GB/T 20769-2008          |
| 53           | 杀螟硫磷 Fenitrothion                            | ≤ 0.5                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 54           | 水胺硫磷 Isocarbophos                            | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 55           | 特丁硫磷 Terbutthion                             | ≤ 0.01                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 56           | 西玛津 Simazine                                 | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 57           | 辛硫磷 Phoxim                                   | ≤ 0.2                                                       | -                                                               | -             | -               | GB/T 20769-2008          |
| 58           | 溴氰菊酯 Deltamethrin                            | ≤ 10                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 59           | 氧乐果 Omethoate                                | ≤ 0.05                                                      | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 60           | 乙螨唑 Etoxazole                                | ≤ 15                                                        | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 61           | 乙酰甲胺磷 Acephate                               | ≤ 0.1                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 62           | 印楝素 Azadirachtin                             | ≤ 1                                                         | -                                                               | -             | -               | GB 23200.73-2016         |
| 63           | 茚虫威 Indoxacarb                               | ≤ 5                                                         | -                                                               | 0.110         | 0.065           | GB 23200.13-2016         |
| 64           | 莠去津 Atrazine                                 | ≤ 0.1                                                       | -                                                               | -             | -               | GB 23200.113-2018        |
| 65           | 啉虫酰胺 Tolfenpyrad                             | ≤ 50                                                        | 0.146                                                           | 0.030         | -               | GB/T 20769-2008          |

\*为农残含量超标。\* Refers to excessive pesticide residues.

成效。

2.2 不同紫外照射处理下寿眉农残降解效果的比较

结合原始样品农残检测报告，选定农残超标的福鼎寿眉为处理对象，对处理前后呋虫胺和吡虫啉的农残降解效果进行测定，结果如下。

2.2.1 不同紫外照射处理下呋虫胺的降解 通过对不同紫外照射处理下寿眉的呋虫胺含量进行测定，结果如图1所示。在经过相同功率（8 W）、不同波长的紫外照射处理后，寿眉呋虫胺的含量按UVC、UVB、UVA的处理依次降低，分别为0.226、0.210和0.162 mg/kg；同样，在经过功率16 W不同波长的紫外照射处理后，寿眉呋虫胺的含量按UVC、UVB、UVA的处理依次降低，分别为0.241、0.157、0.145 mg/kg。然而，用32 W、不同波长的紫外照射降解呋虫胺的效果与以上趋势不同，并没有呈现在功率一定的情况下，随着处理波长的增加农药残留的含量越低的规律。其中，UVB的紫外照射处理效果最好，将呋虫胺的含量降低到0.091 mg/kg是唯一将呋虫胺残留量降低到0.1 mg/kg以下的处理。在所有的紫外波长和功率的组合中，由图1A的方差分析结果可知，所有的处理组

合均与对照样品（CK）有显著性差异，但在降解效果上，UVB 32 W和UVA 32 W分别将含量降低了67%和53%，其余有效果但是低于50%。因此，选用照射功率为32 W，紫外波长为UVB和UVA的方法，可以有效降解寿眉呋虫胺的含量。

2.2.2 不同紫外照射处理下吡虫啉的降解 通过对不同紫外照射处理下寿眉的吡虫啉含量进行测定，结果如图2所示。相较于呋虫胺的降解趋势，吡虫啉在紫外照射下降解趋势不明显。在经过相同功率、不同紫外照射波长的处理中，仅在紫外照射16 W时，寿眉吡虫啉的含量按UVC、UVB、UVA的处理依次降低，为1.576、1.403、0.752 mg/kg，表现出随波长增加而含量逐渐降低的趋势。在吡虫啉的方差分析结果中，可知UVC 8 W、UVB 8 W、UVB 16 W、UVA 16 W、UVB 32 W与CK具有显著性差异，而UVA 8 W、UVC 16 W、UVC 32 W和UVA 32 W则不具有显著性差异。在吡虫啉降解含量上的变化，UVC 8 W和UVB 8 W分别为1.216、1.185 mg/kg，降解率为29%和30%；UVB 16 W和UVA 16 W分别为1.403、0.752 mg/kg，降解率为17%和57%；UVB 32 W为0.588 mg/kg，降解率

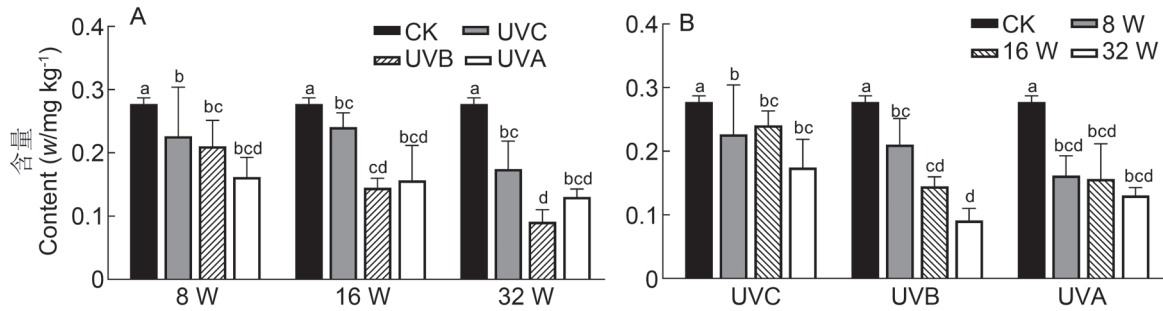


图1 不同紫外照射波长(A)和照射功率(B)处理下寿眉中吡虫胺的降解效果. 图中不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ ).  
Fig. 1 Degradation effect of dinotefuran in Shoumei white tea under different UV irradiation wavelengths (A) and irradiation powers (B). Different letters in the figure show significant differences ( $P < 0.05$ ).

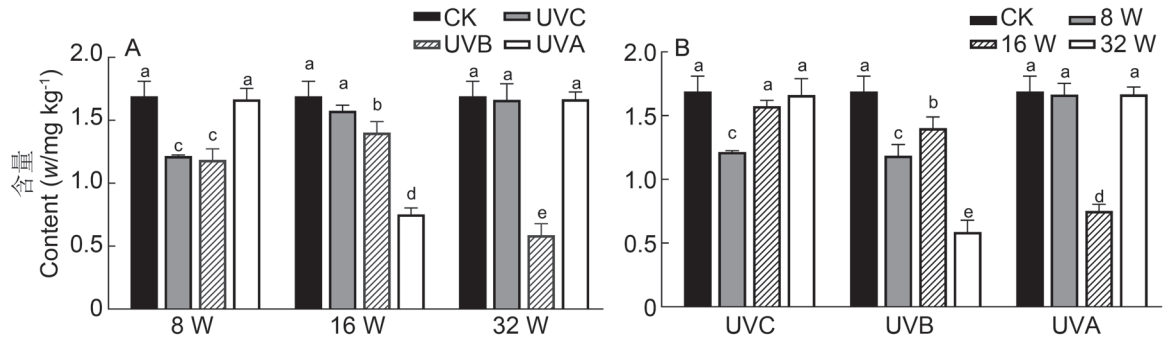


图2 不同紫外照射波长(A)和照射功率(B)处理下寿眉中吡虫啉的降解效果. 图中不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ ).  
Fig. 2 Degradation effect of imidacloprid in Shoumei white tea under different UV irradiation wavelengths (A) and irradiation powers (B). Different letters in the figure show significant differences ( $P < 0.05$ ).

为65%. 在这些处理中, 仅UVB 32 W将吡虫啉的含量降到了接近于中国MRL值 (0.5 mg/kg), 但未能将其降至合格线内.

综上所述, 在紫外照射不同波长和功率的处理下, 寿眉呋虫胺农药残留的整体降解效果优于吡虫啉. 与此同时, 发现在紫外照射功率为32 W、波长为UVB时对呋虫胺和吡虫啉的降解效果显著, 均超过了65%, 为最佳的处理组合.

### 2.3 紫外照射处理对寿眉感官品质的影响

为了解紫外照射后寿眉样品的品质变化, 对紫外照射后两个时间点(处理后、处理后3个月)寿眉的感官品质进行评析, 结果如表3、4所示.

由表3感官审评结果可知, 与CK相比, 经紫外照射后的寿眉样品外形前后保持一致, 内质上除香气和叶底外, 汤色和滋味均有明显变化. 在汤色上, 经紫外照射处理样品以橙黄明亮为主, 相较于CK橙红明亮的颜色较浅; 在滋味上, 经紫外照射处理样品以醇和为主, 相较于CK醇厚回甘的口感较淡. 因此, 可知紫外照射处理对寿眉样品的感官品质具有明显影响.

为了解紫外照射寿眉样品在储存中的变化情况, 经处理样品储存3个月后, 再次进行感官审评, 结果如表4所示. 结果显示, 紫外照射处理样品经储存后, 与

CK的品质转化一致, 即在香气上不变; 在汤色上, 多数转为橙红明亮; 在滋味上, 均转为醇厚回甘. 表明经紫外照射处理的寿眉样品, 经过一定时间的储存, 与未经处理的寿眉样品在品质上的差异减小, 一定时间的储存可以降低紫外照射对茶叶品质的影响, 使其品质变化与未经处理的样品一致.

此外, 在经过UVB 32 W最佳紫外照射处理组合处理的寿眉样品, 在处理后的感官审评中汤色以黄、明亮为主, 滋味平和, 而在储存3个月后汤色以橙黄、明亮为主, 滋味醇厚回甘. 因此, 在最佳的处理组合中, 寿眉的品质变化也与未经处理的样品趋同.

综上所述, 寿眉紫外照射处理样品的品质变化比较稳定, 香气变化保持一致, 汤色和滋味的转化可能要考虑白茶处理后, 以及储存过程中多酚类、糖类、氨基酸等内含物质的转化.

### 2.4 紫外照射处理对寿眉代谢物的影响

由图3可知, 基于代谢检测结果, 对不同紫外处理下寿眉代谢物的主要成分进行分析, 发现CK与其余4个不同紫外照射波长和照射功率处理的样品差异不具有显著性, 即紫外照射处理在对寿眉样品农残降解产生效果的同时对其内部代谢物的影响较小.

由图4可知, 不同紫外处理下寿眉样品共检测到

表3 不同紫外照射处理寿眉样品感官审评结果

Table 3 Sensory evaluation results of Shoumei white tea with different UV irradiation treatments

| 序号<br>Number | 样品名称<br>Sample name | 外形<br>Shape                                                                                            | 香气<br>Aroma                              | 汤色<br>Infusion                | 滋味<br>Taste                                 | 叶底<br>Infused leaves                                                        |
|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1            | CK                  | 叶态略卷稍展, 色泽灰绿带黄, 较匀尚净<br>Little curly, grayish green with a little yellow, comparatively even and clean | 纯, 带甜花香<br>Pure, with sweet flower aroma | 橙红明亮<br>Orange-red, bright    | 醇厚回甘<br>Mellow and thick, sweet after taste | 稍有芽尖, 叶张软尚亮<br>Leaves with a little of buds, soft, and comparatively bright |
| 2            | UVC 8 W             |                                                                                                        |                                          | 橙黄明亮<br>Orange-yellow, bright | 醇和<br>Mellow                                |                                                                             |
| 3            | UVB 8 W             |                                                                                                        |                                          | 深橙黄、明亮<br>Deep orange, bright | 尚醇和<br>Comparatively mellow                 |                                                                             |
| 4            | UVA 8 W             |                                                                                                        |                                          | 黄明亮<br>Yellow, bright         | 平和<br>Mild                                  |                                                                             |
| 5            | UVC 16 W            |                                                                                                        |                                          | 深橙黄、明亮<br>Deep orange, bright | 醇和<br>Mellow                                |                                                                             |
| 6            | UVB 16 W            |                                                                                                        |                                          | 橙黄明亮<br>Orange, bright        | 尚醇和<br>Comparatively mellow                 |                                                                             |
| 7            | UVA 16 W            |                                                                                                        |                                          | 橙红明亮<br>Orange-red, bright    | 醇和回甘<br>Mellow and sweet after taste        |                                                                             |
| 8            | UVC 32 W            |                                                                                                        |                                          | 深橙黄、明亮<br>Deep orange, bright | 醇和回甘<br>Mellow and sweet after taste        |                                                                             |
| 9            | UVB 32 W            |                                                                                                        |                                          | 黄、明亮<br>Yellow, bright        | 平和<br>Mild                                  |                                                                             |
| 10           | UVA 32 W            |                                                                                                        |                                          | 橙黄明亮<br>Orange-yellow, bright | 尚醇和<br>Comparatively mellow                 |                                                                             |

表4 储存3个月后不同紫外照射处理寿眉样品感官审评结果

Table 4 Sensory evaluation results of Shoumei white tea with different UV irradiation treatments after 3 months of storage

| 序号<br>Number | 样品名称<br>Sample name | 外形<br>Shape                                                                                            | 香气<br>Aroma                              | 汤色<br>Infusion                       | 滋味<br>Taste                                 | 叶底<br>Infused leaves                                                        |
|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1            | CK                  | 叶态略卷稍展, 色泽灰绿带黄, 较匀尚净<br>Little curly, grayish green with a little yellow, comparatively even and clean | 纯, 带甜花香<br>Pure, with sweet flower aroma | 橙红明亮<br>Orange-red, brightness       | 醇厚回甘<br>Mellow and thick, sweet after taste | 稍有芽尖, 叶张软尚亮<br>Leaves with a little of buds, soft, and comparatively bright |
| 2            | UVC 8 W             |                                                                                                        |                                          | 浅橙红、明亮<br>Light orange-red, bright   |                                             |                                                                             |
| 3            | UVB 8 W             |                                                                                                        |                                          | 深橙红、明亮<br>Deep orange-red, bright    |                                             |                                                                             |
| 4            | UVA 8 W             |                                                                                                        |                                          | 橙黄明亮<br>Orange-yellow, bright        |                                             |                                                                             |
| 5            | UVC 16 W            |                                                                                                        |                                          | 浅橙红、明亮<br>Light orange-red, bright   |                                             |                                                                             |
| 6            | UVB 16 W            |                                                                                                        |                                          | 浅橙红、明亮<br>Light orange-red, bright   |                                             |                                                                             |
| 7            | UVA 16 W            |                                                                                                        |                                          | 橙红明亮<br>Orange-red, bright           |                                             |                                                                             |
| 8            | UVC 32 W            |                                                                                                        |                                          | 橙红明亮<br>Orange-red, bright           |                                             |                                                                             |
| 9            | UVB 32 W            |                                                                                                        |                                          | 橙黄明亮<br>Orange-yellow, bright        |                                             |                                                                             |
| 10           | UVA 32 W            |                                                                                                        |                                          | 深橙黄、明亮<br>Deep orange-yellow, bright |                                             |                                                                             |

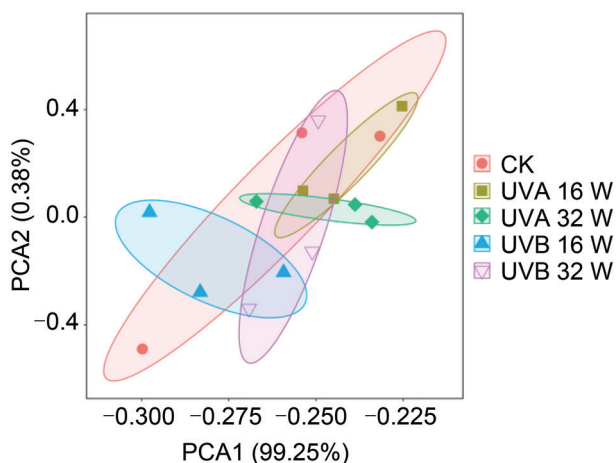


图3 不同紫外照射处理下寿眉代谢物的PCA结果。

Fig. 3 Result of PCA for metabolites of Shoumei white tea with different UV irradiation treatments.

1 347个代谢物, 包括脂质类346个, 苯丙烷类269个, 有机杂环类129个, 未知物207个, 苯环类114个, 机酸类104个, 有机氧类93个, 核苷类24个, 生物碱类23个, 有机氮类22个, 木脂素类14个和有机硫类2个。其中以脂质类和苯丙烷类为主, 分别占据总代谢物的26%和20%。

由图5可知, 为进一步了解紫外照射处理下寿眉样品代谢物的具体变化情况, 以VIP > 1、FC ≥ 1或FC < 0.9、P < 0.05为代谢物筛选依据, 比对CK与不同紫外照射处理下寿眉样品的差异代谢物上下调情况。结果表明, 在1 347种代谢物中, 只有56种具有显著差异性, 其中有28个上调, 28个下调。在4种不同紫外照射处理的结果分析中, CK vs UVB 16 W共有9个显著差异代谢物, 其中6个差异代谢物下调, 3个上调; CK vs

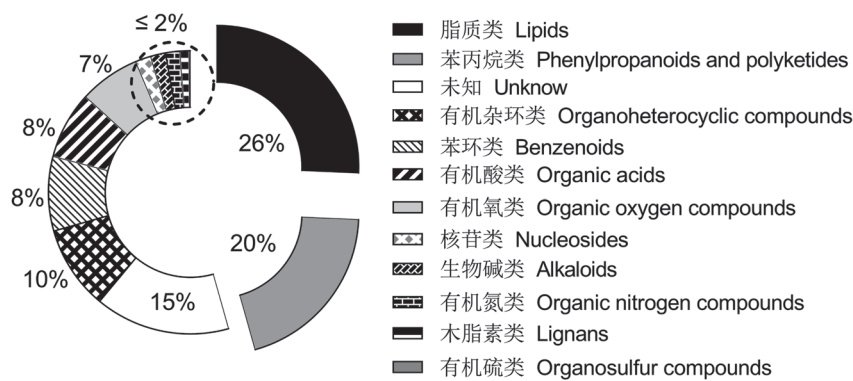


图4 不同紫外照射处理下寿眉代谢物类别的占比。  
Fig. 4 The proportion of metabolites in Shoumei white tea with different UV irradiation treatments.

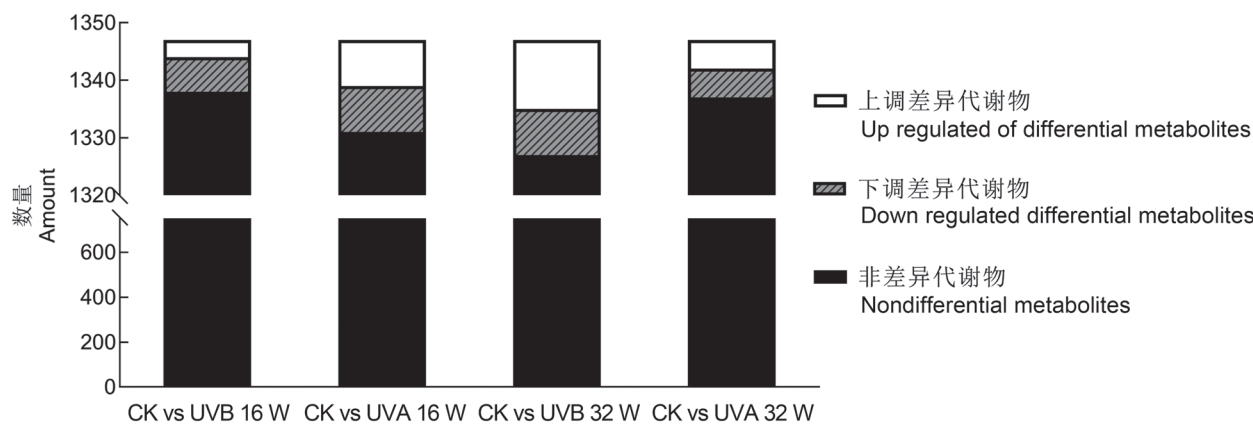


图5 不同紫外照射处理下寿眉代谢物的变化。  
Fig. 5 Changes of metabolites in Shoumei white tea under different UV irradiation treatments.

UVA 16 W共有16个显著差异代谢物, 8个下调, 8个上调; CK vs UVB 32 W共有20个显著差异代谢物, 其中8个下调, 12个上调; CK vs UVA 32 W共有10个显著差异代谢物, 其中5个下调, 5个上调。

由表5可知, 4个不同紫外照射处理下寿眉的显著差异代谢物主要集中在苯丙烷类和脂质类, 均有15个。其次为有机氧化物5个, 有机酸类4个, 有机杂环类2个和木脂素类3个。在有机氧化物中, 乳果糖、棉籽糖、莽草酸、新绿原酸以及矢车菊-3-O-2G-葡萄糖芸香糖苷仅在16 W的照射强度下具有显著性差异, 而在32 W的照射强度下没有差异, 则表明紫外照射波长的变化对寿眉中该类物质的影响较小。在有机酸及其衍生物中, L-焦谷氨酸、N-苯基乙酰天冬氨酸、3-甲氧基酪氨酸以及DL-异亮氨酸均在UVB的照射波长下出现显著性差异, 而在UVA的照射波长下没有差异变化, 即UVB的照射波长可能对寿眉中氨基酸类物质存在影响。在苯丙烷类和聚酮类中, 黄烷酮基化合物、山柰酚-3-O-罗宾逊苷-7-O-鼠李糖苷、山柰酚-3-O-葡萄糖苷-6"-对香豆酰基、芦丁、山柰酚3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-葡萄糖苷、矢车菊素半乳糖苷以及山柰酚均在

UVA的紫外照射波长下具有显著性差异, 表明寿眉中黄酮类物质在UVA的照射波长下可能会产生转化。在脂质类、有机杂环类和木脂素类中, 差异代谢物的变化与紫外照射的波长和功率均没有显著的关联性, 故推测紫外照射对寿眉中该类物质的影响也较小。

### 3 讨论

#### 3.1 福鼎白茶农药使用现状评价

生态茶园的建设目标是当前福鼎市助推当地茶产业结构优化升级的先进之举, 也是福建省整合茶产业资源和规范茶产业运营模式的主流导向。通过引导农户加入产业链组织, 统一农户的生产资料, 在技术服务和培训科普的同时, 强化茶农的生态意识和绿色观念, 从而减少化学农药的使用<sup>[25]</sup>。近几年, 在福鼎市茶产业发展领导小组的带领下, 先后建立全国茶叶有机肥代化肥实施试点县、高标准生态茶园建设基地, 重点试行生物农药和生物防治, 已在茶园绿色生态的管控上取得显著成效<sup>[26]</sup>。在本研究检出的16项农残指标里, 有8项为新烟碱类杀虫剂(吡虫啉、噻虫嗪、呋虫

胺、噻虫啉、吡虫啉、噻虫胺、氯噻啉、啉虫脒), 2项拟除虫菊酯杀虫剂(联苯菊酯、三氟氯氰菊酯), 有机磷杀虫剂(毒死蜱)、几丁质合成抑制剂(噻嗪酮)、有机杂环类杀菌剂(多菌灵)和微生物农药(氨基葡萄糖甲酸盐)各1项, 以及3项新型杀虫剂(茚虫威、啉虫脒、啉虫脒)。由此可知, 目前福鼎茶农在茶园管理以及病虫害防护时常选择以新烟碱类杀虫剂为主要喷施农药, 其主要通过与昆虫的烟碱乙酰胆碱受体结合, 阻断昆虫的神经传递, 让昆虫产生麻痹或兴奋感, 从而导致昆虫行为异常丧失意识, 因其具有低毒高效、内吸性等特点, 常在茶园中防治叶蝉、蚜虫、蓟马等刺吸式害虫和尺蠖、卷叶蛾等鳞翅目害虫<sup>[27-28]</sup>。此外, 因为该类农药不与其他农药产生交互抗性, 也可与如联苯菊酯、毒死蜱、虫螨腈等有机磷类、有机杂环类、酰胺类、拟除虫菊酯类以及生物类农药进行比例适配, 既弥补了单一农药药效不稳定、防治范围小、残留消减慢等农残问题, 也可以对茶园虫害防治起到事半功倍的效果<sup>[29]</sup>。

由于近几年出现针对新烟碱类农药的危害与暴露风险评估的研究, 如谭丽超等研究发现吡虫啉易造成蜜蜂行为和生理异常<sup>[28]</sup>, 韩明慧等发现新烟碱类农药与人体神经及心脏疾病具有相关性<sup>[30]</sup>, 且在尿检中发现亚洲新烟碱类农药检出水平高于欧美国家, 其中吡虫啉在中国检出率最高, 而啉虫脒在日本检出率最高。因此, 茶园农药的使用结构也亟须调整, 减少吡虫啉、啉虫脒、啉虫脒等高水溶性农药<sup>[31]</sup>的使用, 从而降低农药残留在人体及环境中的暴露风险。本研究中的福鼎白牡丹、贡眉和寿眉中均有发现吡虫啉和啉虫脒的使用, 但也有如茚虫威、虫螨腈、啉虫脒、联苯菊酯等罗宗秀等推荐使用的茶园新品农药<sup>[7]</sup>, 这些都是低水溶性或者脂溶性的农药, 既对环境的影响较小, 不易对鱼类及哺乳动物产生危害, 也在茶汤中不易溶出, 对人体危害小。同样, 在茶树的病虫害防治过程中, 也要注意不同茶树品种以及不同树梢的嫩度对农药的降解速率是有差异性的, 即在夏会龙等有关农残降解速率与茶树嫩梢生长过程的关系研究中, 发现在同一品种同一季节条件下, 茶树农残降解率呈现芽>一芽一叶>一芽二叶>一芽三叶的规律<sup>[32]</sup>, 且拟除虫菊酯类农药有较好的降解效果。因而在本研究中, 福鼎白牡丹原始样品所检测出的农残种类不仅少于福鼎寿眉和贡眉, 且未检出功夫菊酯和联苯菊酯的残留。

福鼎市近几年积极落实全市茶园不喷施农药全覆盖的生态茶园建设规划, 切实推动“公司+基地+农户”的基地化茶园模式, 截至2022年全市基地化茶园面积约占全市茶园总面积的90%以上<sup>[33]</sup>。在企业与茶农互相合作的基础上, 积极响应农药管控的茶农收益

会得到相关保障, 据福鼎市信达联合体负责人魏开勉所述, 凡是与该联合体签合同且不喷施化学农药的茶青, 抛去品相的差异, 均会以高于市场20%至30%的价格收购<sup>[26]</sup>。在该模式的运营中, 企业会优先检测收购茶青的农残含量, 若不符合标准, 则该茶青被淘汰, 与茶农的利益具有直接关系。因此, 在本研究前期开展样品采集时, 一是由于福鼎市严格的农残把控政策导致白茶农残样品采集困难, 二是由于茶农自身的警觉与防备意识提供的基本是无农药残留的样品, 三是公司在遣返有农残的白茶样品时一般不会留存该批次的数据, 故可供实验研究的样品数目较少。

### 3.2 紫外照射处理农残降解分析

茶叶质量安全事关整个行业态势, 如今茶叶消费正处于市场热潮阶段, 人们对其安全性提出了新的要求。农药残留向来是我国食品安全问题的重中之重, 关乎人民的饮食健康与生命安全。如何解决农药残留, 在减少农药残留的同时保证茶叶品质, 已成为当前的研究热点。目前, 茶叶农药残留的降解主要在茶树栽培和加工环节进行, 黎洪霞等在茶树上喷施240 g/L螺螨酯悬浮剂, 定期测定农残含量, 发现其在茶树上具有较好的消解动态, 并将受农药喷施的茶叶加工为绿茶和红茶后, 发现发酵和干燥工艺对螺螨酯的降解具有主导作用<sup>[34]</sup>。武杨柳等对吡虫啉、虫螨腈、联苯菊酯等9种农药在加工过程中的降解动态的研究得出, 茶叶的含水率和发酵程度均对水溶性农药有明显影响<sup>[35]</sup>。同样, 陈亚对啉虫脒在绿茶加工中的残留水平进行探讨, 在不同的施药剂量的情况下, 多数成品茶啉虫脒的残留量相较于鲜叶上升<sup>[36]</sup>。因此, 由于不同农药在加工过程中的降解情况具有差异性, 所以要从农药的性质及其影响因素出发去探讨其他方式对茶叶农残降解的有效性。

在影响茶叶农残降解的因素中, 既有农药内在的溶解性、稳定性等理化因素, 也有风、温、光、湿等外在的自然因素, 而自然因素尤以光照最为显著, 且光照越强、时间越长, 农残降解速度越快<sup>[35]</sup>。农药光解主要分为直接和间接两种方式<sup>[37-38]</sup>。直接光解即农药通过吸收特定波长的光能, 受到激发, 引起活化能的转化, 而间接光解为光被溶解的有机物吸收, 形成与农药反应的中间体, 如活性氧、过氧化氢等<sup>[39]</sup>。在目前新烟碱类农药光解的研究中, 已知啉虫脒、吡虫啉、噻虫啉等6种农药在模拟日光环境下通常脱去硝基, 然后脱硝中间体与活性氧反应形成光解产物, 其中啉虫脒和吡虫啉的光解产物分别为(E)-2-methyl-1-((tetrahydrofuran-3-yl)methyl)guanidine和1-((6-chloropyridin-3-yl)methyl)imidazolidin-2-imine<sup>[40-42]</sup>, 为了解该类农药光解产物的影响, Fan等

在研究呋虫胺、噻虫嗪等4种新烟碱类农药对费氏弧菌的光致毒性时,发现直接光解是其降解的主要方式,并且均对费氏弧菌表现出光致毒性,其中呋虫胺对其致毒性相对较大<sup>[43]</sup>;范凌云使用明亮发光杆菌研究其光致毒性,发现新烟碱类农药光致毒性的强弱与母体化合物的主体结构没有直接的相关性,即毒性积累非光解的初期产物,而与环境中活性氧的总量及参与光解的程度有关<sup>[44]</sup>。同时,当前新烟碱类农药的光解研究主要集中在栽培阶段<sup>[45-47]</sup>,即在自然环境、模拟日光环境等方面来观察其在植物叶片、栽培土壤、灌溉水体等体系下降解的半衰期或降解速率的变化,而对其光致毒性的研究较少,仅涉及其在微生物的致毒性上,未见研究其光解产物对动物或人体的影响内容。本研究为采后阶段,即对加工为成品的产品选取有效的紫外波段进行照射,研究最优的降解条件,实验目的有所不同。

此外,在紫外照射波长的选择上,由于农药吸收波长达380 nm时已经饱和,即380 nm以上不再具有光吸收性,且无法破坏农药的化学结构,因而在多数茶叶农残光照试验中常选用380 nm以下波长的紫外光进行照射试验<sup>[48]</sup>。谢敏楠采用臭氧-紫外光(254 nm)催化的方式对茶叶加工进行预处理,发现对成品茶中非水溶性农药有很好的降解效果<sup>[17]</sup>; EL-saeid等采用短波254 nm和中波306 nm两种波长在无TiO<sub>2</sub>催化的条件下,发现对水溶液中乐果和莠去津的降解效果随时间的增加而逐渐显著,且中波306 nm的光解效果优于短波254 nm<sup>[49]</sup>。本研究通过对吡虫啉和呋虫胺的紫外照射,也得出中波313 nm为最优的降解波段,因此推测该紫外波段不仅对水溶液中农残的降解有着较好的适用性,对干茶的农残降解也具备显著效果。

寿眉感官审评及其紫外照射处理代谢分析结果表明,成品茶经过紫外照射处理后的品质可以经过一定时间的储存进行恢复,且紫外照射对寿眉成品茶代谢物总体影响较小。由王熠的研究可知紫外照射乌龙茶饮料对茶氨酸的影响大于茶多酚<sup>[18]</sup>,且对茶饮料香气有一定影响,会降低其香气浓度。本研究发现中波紫外照射对成品茶氨基酸类物质有影响,但香气没有变化,故推测中波紫外照射对成品茶香气转化贡献较小。在Shi等有关儿茶素光敏性的研究中可知,在紫外中波照射6 h的条件下,表儿茶素和儿茶素的结构发生光解<sup>[50]</sup>,其在水和乙醇溶液中产生黄色光解产物; Ai等发现紫外照射处理萎凋过程中的红茶会提高其多酚和儿茶素的含量<sup>[51]</sup>,但氨基酸和可溶性糖含量减少;

Lin等采用紫外中波补充照射茶树,发现其会提高茶叶中黄酮类物质含量并减少儿茶素含量<sup>[52]</sup>。因此,在本研究中,推测紫外照射寿眉干茶样品也会影响多酚类物质的转化,短时促进茶黄素的增加,从而导致处理后茶汤颜色偏向橙黄。在白茶陈化期间,滋味一般由醇厚转为醇和,且黄酮类物质和茶褐色含量上升,儿茶素逐渐下降<sup>[3, 53]</sup>。然而经紫外照射处理的寿眉,在储存3个月后,汤色由橙黄转为橙红,滋味变为醇厚,且长波紫外照射处理对黄酮类物质有一定影响。即可能紫外照射会加速白茶陈化的速度,从而导致黄酮类物质增加,滋味转为醇和,在储存3个月后,滋味逐渐转为醇厚,则可能是氨基酸与黄酮类的比值变化有关<sup>[54]</sup>。而茶汤向橙红转变,则是多酚类物质自身或与其他物质发生非酶褐变导致色素沉积,汤色加深。

## 4 结论

以紫外照射波长和功率对白茶成品茶农残降解效果为切入点,设计UVA、UVB和UVC共3种不同照射波长与8 W、16 W和32 W共3种不同照射功率的处理组合,得出UVB 32 W可以有效降解寿眉成品茶中吡虫啉和呋虫胺,其降解率分别达65%和67%。在感官品质的变化上,经紫外照射处理的寿眉样品汤色均由橙红转为橙黄,滋味由醇厚变为醇和,但经3个月的储存后经紫外照射处理的样品品质可以恢复。在代谢物的影响上,紫外照射处理对寿眉样品的代谢物影响较小,但UVB可能会影响氨基酸类物质如L-焦谷氨酸、N-苯基乙酰天冬氨酸、3-甲氧基酪氨酸以及DL-异亮氨酸的转化,UVA则影响芦丁、山柰酚3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-葡萄糖苷、矢车菊素半乳糖苷、山柰酚-3-O-罗宾逊苷-7-O-鼠李糖苷等黄酮类物质的转化。综上,在农残降解上,虽然发现经紫外光照射的呋虫胺在不同波长下均有不同程度的降解,吡虫啉也在紫外UVB达到显著降解,但未能将其降至中国MRL限定值以下。在茶叶品质上,紫外照射处理总体上对寿眉品质影响较小,经过3个月的储存后可以恢复其品质特征。UVB对氨基酸类物质和UVA对黄酮类物质的影响,以及经紫外照射后农残光解产物的性质等内容还需要进一步探究。因此,后续会从农残性质、波长组合、照射条件等方面入手,深入研究白茶农残降解的内在机理,探索最佳的白茶干茶农残降解方法,为福鼎乃至中国白茶质量安全的提升提供参考。

## 参考文献 [References]

- 1 中国茶叶流通协会. 2023年中国茶叶产销形势报告[DB/OL] [2024-5-11] [China Tea Circulation Association. China Tea Production and Marketing Situation Report 2023 [DB/OL] [2024-5-11] <https://mp.weixin.qq.com/s/JcL0ww7dHZKaGexvKXoiaA>]
- 2 范陈春, 夏岩缘. 福鼎白茶品牌价值连续13年进全国十强[N]. 福建日报. 2022-4-20 [Fan CC, Xia YY. Fuding White Tea brand value for 13 consecutive years into the national Top ten [N]. *Fujian Daily*. 2022-4-20]
- 3 沈晴, 陈晓丹, 李丹. 不同陈化期白茶品质成分及其抗氧化作用比较研究[J]. 广东茶业, 2022 (1): 8-12 [Shen Q, Chen XD, Li D. Comparative study on quality components and antioxidant effects of white tea at different aging stages [J]. *Guangdong Tea Ind*, 2022 (1): 8-12]
- 4 余宏. 浅谈福鼎白茶及老白茶的特点[J]. 茶叶, 2017, 43 (4): 228-230 [Yu H. The status quo of Fuding White Tea and the Aged White Tea [J]. *J Tea*, 2017, 43 (4): 228-230]
- 5 茶叶中农药最大残留限量史上最严新国标正式实施[J]. 中国茶叶加工, 2021 (3): 79 [The new national standard for maximum residue limits of pesticides in tea was officially implemented [J]. *China Tea Proc*, 2021 (3): 79]
- 6 李富根, 廖先骏, 朴秀英, 朱光艳, 罗媛媛, 季颖, 陶传江. 2021版食品中农药最大残留限量国家标准解析[J]. 现代农药, 2021, 20 (3): 7-12 [Li FG, Liao XJ, Piao XY, Zhu GY, Luo YY, Ji Y, Tao CJ. Analysis on the national food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food in 2021 [J]. *Mod Agrochem*, 2021, 20 (3): 7-12]
- 7 罗宗秀, 苏亮, 陈宗懋. 茶园农药须注意更新换代[J]. 中国茶叶, 2018, 40 (3): 36-38 [Luo ZX, Su L, Chen ZM. Attention should be paid to upgrading of pesticides in tea plantations [J]. *China Tea*, 2018, 40 (3): 36-38]
- 8 牛建群, 吴亚玉, 张耀中, 肖斌. 我国茶园农药登记现状与分析[J]. 农药科学与管理, 2019, 40 (9): 1-4+36 [Niu JQ, Wu YY, Zhang YZ, Xiao B. Status and analysis of pesticide registration for tea plantation in China [J]. *Pest Sci Manag*, 2019, 40 (9): 1-4+36]
- 9 中华人民共和国农业农村部农药检定所. 农药登记信息[DB/OL] [2023-6-10] [Pesticide Inspection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Pesticide registration information [DB/OL] [2023-6-10]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>]
- 10 刘子琪, 袁龙飞, 廖先骏, 李莉, 李薇, 程有普, 陈增龙. 新烟碱类杀虫剂呋虫胺的研究进展[J]. 现代农药, 2021, 20 (1): 7-12 [Liu ZQ, Yuan LF, Liao XJ, Li L, Li W, Cheng YP, Chen ZL. Research progress of neonicotinoid insecticide dinotefuran [J]. *Mod Pest*, 2021, 20 (1): 7-12]
- 11 Yao QH, Li J, Yan SA, Huang MM, Lin Q. Occurrence of pesticides in white tea and a corresponding risk exposure assessment for the different residents in Fujian, China [J]. *J Food Sci*, 2021, 86 (8): 3743-3754
- 12 Yao QH, Yan SA, Li J, Huang MM, Li Q. Health risk assessment of 42 pesticide residues in Tieguanyin tea from Fujian, China [J]. *Drug Chem Toxic*, 2022, 45 (2): 932-939
- 13 黎洪霞, 晏嫦妤. 茶叶农药残留研究进展[J]. 广东茶业, 2017 (3): 6-9 [Li HX, Yan CS. Research progress on pesticide residues in tea [J]. *Guangdong Tea Ind*, 2017 (3): 6-9]
- 14 袁艺. 茶叶中农药残留检测技术及研究现状[J]. 贵州农机化, 2018 (3): 11-14 [Yuan Y. Detection technology and research status of pesticide residues in tea [J]. *Guizhou Agric Mech*, 2018 (3): 11-14]
- 15 施杰, 来庆华, 郭思聪, 李博, 刘平平. 茶叶农药残留与检测技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10 (5): 1243-1249 [Shi J, Lai QH, Guo SC, Li B, Liu PP. Pesticide residues and detection technology in tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10 (5): 1243-1249]
- 16 陈艺文, 陈成聪, 庄明珠, 金珊. 茶叶农残降解研究进展[J]. 茶叶学报, 2020, 61 (1): 20-23 [Chen YW, Chen CC, Zhuang MZ, Jin S. Research progress of the degradation of pesticide residues in tea leaves [J]. *Acta Tea Sin*, 2020, 61 (1): 20-23]
- 17 谢敏楠. 茶叶中残留农药的臭氧-光催化(O<sub>3</sub>, UV, TiO<sub>2</sub>)降解研究[D]. 广州: 中山大学, 2009 [Xie MN. Ozone-photocatalytic (O<sub>3</sub>, UV, TiO<sub>2</sub>) degradation of pesticide residues in tea [D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2009]
- 18 王熠. 纳米二氧化钛光催化降解乌龙茶饮料中三唑磷农药残留的研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2017 [Wang Y. Study on photocatalytic degradation of triazophos in Oolong Tea beverage [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017]
- 19 谢雪婷, 王熠, 叶盛英, 徐程鹏. TiO<sub>2</sub>对乌龙茶中三唑磷光催化降解作用[J]. 食品工业科技, 2019, 40 (21): 13-19 [Xie XT, Wang Y, Ye SY, Xu CP. Photocatalytic degradation of triazophos in Oolong Tea by TiO<sub>2</sub> [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40 (21): 13-19]
- 20 胡祎芳. 辐照技术在绿茶加工中降解农药残留的可行性探讨[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011 [Hu YF. The possibility of irradiation to degrade pesticide residues in green tea manufacturing processes [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011]
- 21 金珊, 庄明珠, 詹重清, 任倩倩, 陈成聪, 叶乃兴, 陈建平, 苏亮. 陈香型铁观音原料农药残留分析及其降解方法初探[J]. 中国食品学报, 2021, 21 (3): 291-299 [Jin S, Zhuang MZ, Zhan CQ, Chen CC, Ye NX, Chen JP, Su L. Analysis of pesticide residues and degradation methods of aged Tieguanyin raw materials [J]. *Chin Inst Food Sci Technol*, 2021, 21 (3): 291-299]
- 22 杨普香. 57种茶园禁用农药[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2016 (2):

- 38-39 [Yang PX. 57 kinds of prohibited pesticides in tea gardens [J]. *Newslett Seri Tea*, 2016 (2): 38-39]
- 23 农业农村部. 中华人民共和国农业农村部公告第536号[DB/OL] [2023-4-10] [Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China Announcement No. 536 [DB/OL] [2023-4-10] [http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/202203/t20220317\\_6392667.htm](http://www.moa.gov.cn/govpublic/ZZYGLS/202203/t20220317_6392667.htm).]
- 24 周利. 茶叶中禁限用农药和化学品名单[J]. 中国茶叶, 2019, **41** (4): 51 [Zhou L. List of prohibited pesticides and chemicals in tea [J]. *China Tea*, 2019, **41** (4): 51]
- 25 王雨濛, 于彬, 李寒冬, 孔祥智. 产业链组织模式对农户农药使用行为的影响分析: 以福建省茶农为例[J]. 农林经济管理学报, 2020, **19** (3): 271-279 [Wang YM, Yu B, Li HD, Kong XZ. Impact of industrial chain organization on tea farmers' pesticide application behavior: taking Fujian Province as an example [J]. *Agric-For Eco Manag*, 2020, **19** (3): 271-279]
- 26 范陈春, 王婷婷. 福鼎白茶: 打好“生态牌”, 擦亮“金字牌”[N]. 福建日报, 2022-1-6 [Fan CC, Wang TT. Fuding White Tea: Play the 'ecological card', polish the 'golden card' [N]. *Fujian Daily*, 2022-1-6]
- 27 葛国芹. 新烟碱类杀虫剂在茶树中的吸收、分布、代谢及互作关系研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2019 [Ge GQ. Studies on the absorption, distribution, metabolism and interaction of neonicotinoid insecticides in tea plant [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2019]
- 28 谭丽超, 程燕, 卜元卿, 周军英, 单正军. 新烟碱类农药在我国的登记现状及对蜜蜂的初级风险评估[J]. 生态毒理学报, 2019, **14** (6): 292-303 [Tan LC, Cheng Y, Bu YQ, Zhou JY, Shan ZJ. Registration status review and primary risk assessment to bees of neonicotinoid pesticide [J]. *J Ecol Toxic*, 2019, **14** (6): 292-303]
- 29 张明浩, 康珊珊, 郭靖立, 刘子琪, 程有普, 陈增龙. 新烟碱类杀虫剂在农药复配中的应用进展[J]. 农药, 2022, **61** (5): 313-320 [Zhang MH, Kang SS, Guo JL, Liu ZQ, Cheng YP, Che ZL. Application progress of neonicotinoid insecticides in pesticide combination [J]. *Pesticide*, 2022, **61** (5): 313-320]
- 30 韩明慧, 方虹霁, 王园平, 王和兴, 姜庆五. 新烟碱类农药污染和人体暴露及有害效应研究[J]. 上海预防医学, 2021, **33** (6): 534-543 [Han MH, Fang HQ, Wang YP, Wang HX, Jiang QW. Pollution, human exposure and harmful effects of neonicotinoid pesticides [J]. *Shanghai J Pv Med*, 2021, **33** (6): 534-543]
- 31 中国农科院揭示新烟碱类杀虫剂毒性作用新机制[J]. 中国植保导刊, 2022, **42** (1): 39 [The Chinese Academy of Agricultural Sciences reveals a new mechanism of toxicity of neonicotinoid insecticides [J]. *China Plant Prot*, 2022, **42** (1): 39]
- 32 夏会龙, 王运浩, 万海滨, 马慧群, 陈宗懋. 茶树生长稀释在农药降解中的定量[J]. 茶叶科学, 1992 (1): 1-6 [Xia HL, Wang Y H, Wan HB, Ma HQ, Chen ZM. Quantitative analysis of pesticide degradation in tea plant growth dilution [J]. *Tea Sci*, 1992 (1): 1-6]
- 33 张雪娇. 福鼎白茶区域品牌可持续发展研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2020 [Zhang XJ. Study on regional brand sustainable development of Fuding White Tea [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2020]
- 34 黎洪霞, 钟青, 罗逢健, 王新茹, 陈宗懋, 张新忠. 超高效液相色谱-串联质谱法分析茶叶生长加工冲泡过程中螺螨酯的残留迁移降解[J]. 质谱学报, 2021, **42** (6): 1033-1045 [Li HX, Zhong Q, Luo FJ, Wang XR, Chen ZM, Zhang XZ. Residual migration and degradation of spiroticlofen during tea growing, processing and brewing by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spec Soc*, 2021, **42** (6): 1033-1045]
- 35 武杨柳, 李栋, 康露, 潘灿平. 四种茶叶加工过程中9种典型农药残留降解规律研究[C]//中国化学会第一届农业化学学术讨论会论文集, 扬州, 2019: 132 [Wu YL, Li D, Kang L, Pan CP. Study on degradation law of 9 typical pesticide residues in four kinds of tea processing [C]//Proceedings of the First Agricultural Chemistry Symposium of the Chinese Chemical Society, Yangzhou, 2019: 132]
- 36 陈亚. 唑虫酰胺在茶叶上分析方法和加工过程中的残留水平及安全性评价研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020 [Chen Y. Study on analysis method of Zolidamide in tea, residue level and safety evaluation during processing [D]. Guiyang: Guizhou University, 2020]
- 37 潘蓉. 茶叶中残留农药的降解[J]. 湖南农业, 2019 (10): 36-37 [Pan R. Degradation of pesticide residues in tea [J]. *Hunan Agric*, 2019 (10): 36-37]
- 38 Rain S, Sud D. Degradation of dimethoate pesticide in soil: impact of soil moisture and enhanced sunlight intensity [J]. *Water Air Soil Pollut*, 2022, **233** (1): 24
- 39 Dai JX, Jian CL, Chai YF, Wang C, Chen HP, Liu X. Photolysis kinetics of cartap and nereistoxin in water and tea beverages under irradiation of simulated sunlight and ultraviolet under laboratory conditions [J]. *Food Chem*, 2021, **355**: 129595
- 40 Jia W, Xu JZ, Ling YF, Li MS, Yuan HZ. Photolysis mechanism of eleven insecticides under simulated sunlight irradiation: kinetics, pathway and QSAR [J]. *Chemosphere*, 2023, **334**: 138968
- 41 Lavine BK, Ding T, Jacobs D. LC-PDA-MS studies of the photochemical degradation of imidacloprid [J]. *Anal Lett*, 2010, **43** (10-11): 1812-1821
- 42 Burrows HD, Canle M, Santaballa JA, Steenken S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides [J]. *J Photochem Photobiol B-Biol*, 2002, **67** (2): 71-108
- 43 Fan LY, Wang J, Huang Y, Su LM, Li C, Zhao YH, Martyniuk CJ. Comparative analysis on the photolysis

- kinetics of four neonicotinoid pesticides and their photo-induced toxicity to *Vibrio fischeri*: pathway and toxic mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, **287** (3): 132303
- 44 范凌云. 新烟碱类杀虫剂的光解及其对明亮发光杆菌的光致毒性[D]. 吉林: 东北师范大学, 2021 [Fan LY, Photochemical transformation and photo-induced toxicity of neonicotinoid insecticides to *Vibrio fischeri*: pathway and mechanism [D]. Jilin: Northeast Normal University, 2021]
- 45 胡晋峰. 茶树叶片农药残留代谢平台及吡虫啉降解产物的初步研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2017 [Hu JF. Preliminary study on the metabolic platform of pesticide residues and imidacloprid degradation products in tea leaves [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2017]
- 46 田京. 吡虫啉在稻田环境中的代谢降解行为[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2022 [Tian J. Metabolism and degradation of Imidacloprid in paddy field [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2022]
- 47 刘志琨. 农业水环境系统中新烟碱类杀虫剂的污染特征及其降解机理研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2024 [Liu ZK. Pollution characteristics and degradation mechanism of neonicotinoid insecticides in agricultural water environment system [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2024]
- 48 陶思明, 陈宗懋. 化学农药在茶树叶片上的光解速率预测[J]. 环境科学学报, 1994 (1): 64-71 [Tao SM, Chen ZM. Prediction of photolysis rate of chemical pesticides on tea leaves [J]. *Acta Sci Circum*, 1994 (1): 64-71]
- 49 EL-saeid MH, Alotaibi MO, Alshabanat M, AL-Anazy MM, Alharbi KR, Altowyan AS. Impact of photolysis and TiO<sub>2</sub> on pesticides degradation in wastewater [J]. *Water*, 2021, **13** (5): 655
- 50 Shi M, Nie Y, Zheng XQ, Lu JL, Liang YR, Ye JH. Ultraviolet B (UVB) photosensitivities of tea catechins and the relevant chemical conversions [J]. *Molecules*, 2016, **21** (10): 1345
- 51 Ai ZY, Zhang BB, Chen YQ, Yu Z, Chen HC, Ni DJ. Impact of light irradiation on black tea quality during withering [J]. *J Food Sci Technol Mysore*, 2017, **54** (5): 1212-1227
- 52 Lin N, Liu XY, Zhu WF, Cheng X, Wang XH, Wan XC, Liu LL. Ambient ultraviolet B signal modulates tea flavor characteristics via shifting a metabolic flux in flavonoid biosynthesis [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, **69** (11): 3401-3414
- 53 周琼琼, 孙威江, 叶艳, 陈晓. 不同年份白茶的主要生化成分分析[J]. 食品工业科技, 2014, **35** (9): 351-354, 359 [Zhou QQ, Sun WJ, Ye Y, Chen X. Study on the main biochemical components of white tea stored at different years [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, **35** (9): 351-354, 359]
- 54 彭艾婧. 基于感官组学的名优绿茶浓、涩、鲜、甜滋味特征研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021 [Peng AJ. Study on taste characteristics of strong feeling, astringency, umami and sweetness of famous green teas based on sensory omics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021]