NC-100 大孔树脂对速溶茶农药残留的降解作用

裴少芬，邵增琅，王晓霞，唐杏燕，黄叶飞，黄鸣
（南京融点食品科技有限公司，江苏南京 211300）

摘要：本研究对速溶茶溶解液中 5 种农药残留的树脂吸附效果进行了研究，通过静态吸附试验比较了两种树脂对速溶茶溶解液中农药残留和茶多酚的吸附特性，筛选出具有良好吸附率的 NC-100 树脂。利用正交试验统计法确定了动态吸附的最佳吸附参数：上样流速 3.0 BV/h、pH 为 5、温度为 80 ℃和浓度为 100 mg/mL，在该工艺条件下 5 种农药去除率可达 75.1%~90.4%，而茶多酚损失率为 17.6%。建立的农药检测方法具有良好的准确性和精密度，五种农药在 0.2~50 μg/L 内线性关系良好，相关系数大于 0.995，该方法定量限为 0.01 mg/kg，对空白茶粉添加 0.01 mg/kg 和 0.04 mg/kg 两个浓度水平的农药，平均回收率均在 76.4%~114.5%，相对标准偏差均在 2.3%~4.8%（n=3），以检测方法为基础，通过对过程及结果的全面分析，探索吸附机理，为将树脂应用于去除速溶茶中农药残留提供理论和实践基础。

关键词：速溶茶；农药残留；大孔树脂；茶多酚；静态吸附；动态吸附
文章篇号：1673-9078(2021)01-298-307 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.01.0614

Degradation of Pesticide Residues in Instant Tea by NC-100 Macroporous Resin

PEI Shao-fen, SHAO Zeng-lang, WANG Xiao-xia, TANG Xing-yan, HUANG Ye-fei, HUANG Ming
(Nanjing Apogee Food Technology Co. Ltd., Nanjing 211300, China)

Abstract: In this study, the resin adsorption effect on the 5 kinds of pesticide residues in instant tea solutions was studied. Through the comparison on the adsorption properties of two macroporous resins for pesticides residues and tea polyphenols of instant tea solutions by static adsorption experiments, the NC-100 resin with higher adsorption rate was screened out. The optimal adsorption parameters of dynamic adsorption were determined by the orthogonal experimental design and statistical method: sample flow rate was 3.0 BV/h, pH was 5, temperature was 80 ℃, and concentration was 100 mg/mL. Under such process conditions, the removal rates for the five kinds of pesticides reached 75.1%~90.4%, with the loss rate of tea polyphenols being 17.6%. The established detection method for pesticides has good accuracy and precision, with a good linearity in the range of 0.2~50 μg/L, correlation coefficient (r^2) higher than 0.995, and limit of quantification as 0.01 mg/kg. After pesticide was spiked at 0.01 or 0.04 mg/kg into the blank tea powder, the recovery rates were 76.4%~114.5% with relative standard deviations (RSD) as 2.3%~4.8% (n=3). Based on the detection method and comprehensive analysis of the process and results, the adsorption mechanism was examined to provide a theoretical and practical basis for the application of resin to removing the pesticide residues in instant tea.

Key words: instant tea; pesticide residues; macroporous resin; tea polyphenols; static adsorption; dynamic adsorption
引文格式：
裴少芬,邵增琅,王晓霞,等.NC-100 大孔树脂对速溶茶农药残留的降解作用[J].现代食品科技,2021,37(1): 298-307
PEI Shao-fen, SHAO Zeng-lang, WANG Xiao-xia, et al. Degradation of pesticide residues in instant tea by NC-100 macroporous resin [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 298-307

速溶茶是将茶叶或茶鲜叶用水提取，然后经萃取、过滤、浓缩和干燥等工艺制成，具有冲饮携带方便，易与其它食品调配等特点[1]，它保留了传统茶叶中的营养成分和风味物质，具有茶对人体的一切功效。目前，速溶茶在国内外饮料及其他食品中作为原料或添加剂而被广泛应用[2]。

茶树性喜温暖湿润，种植密度又高，使得茶园中的茶树很容易滋生病虫害，喷施农药成为茶园除草抗虫害的最主要防治手段，农药的施用给农作物

收稿日期：2020-07-02
基金项目：江苏省科技基础设施建设计划（BM2014112）
作者简介：裴少芬（1979-），女，工程师，研究方向：茶叶深加工
通讯作者：黄鸣（1991-），男，硕士研究生，研究方向：食品质量与安全

的丰产带来了保障，同时也给农产品本身和种植土壤带来污染，农药的滥用现象层出不穷，这必会引起农药的残留问题[3]。速溶茶中的农药残留主要来源于喷施农药、水、土壤、空气漂移和沉降等几个方面[4,5]，近年来，各茶叶进口国和地区纷纷制定了更严格、更广泛的标准，增加了茶叶检验农药的种类，降低了最高残留限量(MRL)的指标，严重影响我国茶叶产品的出口贸易[6,7]，因此，研究如何高效快速的降低速溶茶中农药残留问题显得尤为重要。

目前，常见的降解农副产品的农药残留方法有氧化降解、光催化化学降解、膜分离降解、超声波、微波降解和树脂吸附降解等[8,9]。其中氧化降解、光催化化学降解等化学方法用于农药残留去除可能会形成毒性比母体更强的降解产物，树脂吸附等物理吸附后不会有降解产物存在，且相比之下，大孔吸附树脂具有效率高、成本低、操作简单、再生处理方便等特点[10-12]。本文将速溶茶的半成品提取液或浓缩液通过大孔吸附树脂，研究了树脂对速溶茶粉中常见的微量农药的吸附效果以及对速溶茶中主要成分茶多酚的损失率影响，筛选出一种具有良好吸附率的 NC-100 树脂，并确定其最佳的加工工艺及参数，此研究将对丰富速溶茶深加工理论、提高速溶茶加工技术、促进我国速溶茶出口都具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

NaCl、乙醇、NaOH、HCl（分析纯），国药集团化学试剂有限公司；乙腈、甲酸（色谱纯），美国 Sigma-Aldrich 公司；乙酸铵、甲醇（色谱纯），上海安谱实验科技股份有限公司；$MgSO_4$、N-丙基乙二胺（PSA）、石墨化碳黑（GCB）：上海安谱实验科技股份有限公司；尼龙有机相微孔滤膜（0.22 μm）：德国 C&B 公司；NC-100、D1300 大孔吸附树脂，上海秀特化工科技有限公司。

噻嗪酮（buprofezin）、多菌灵（carbendazim）、茚虫威（indoxacarb）、异丙威（isoprocorb）、噻虫嗪（thiamethoxam）标准品：100 μg/mL，德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

1.2 仪器与设备

AL204 电子分析天平，梅特勒-托利多仪器上海有限公司；1260-6420 液质联用仪，美国 Aglient 公司；XW-80A 涡旋混合仪，金坛希望科研仪器有限公司；RJ-TGL-1650 台式高速离心机，无锡瑞江分析仪器有限公司；KQ-250DE 型数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；明澈 TM-D24UV 超纯水系统，美国 Merck Millipore 公司；LLS PLUS 实验蠕动泵，卡川尔流体科技有限公司；DC-0506 低温恒温槽，上海比朗仪器制造有限公司；层析柱（内径-外径：25~32 mm，长度：600 mm），北京满仓科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 质谱条件

电喷雾离子源（ESI），正离子模式；扫描模式：多反应监测（MRM）；干燥气为氮气，流速和温度分别为 10 L/min 和 350 ℃；毛细管电压为 3500 V；雾化气压为 40 psi，其它质谱参数见表 1。

表 1 5 种农药的 MRM 参数

Table 1 The MRM parameters of the 5 kinds of pesticides

化合物名称	母离子	子离子	电压/V	碰撞能/V
噻嗪酮	306	201*	120	10
		116		15
多菌灵	192.08	160*	94	18
		132		34
茚虫威	528	149.9*	125	25
		56.1		25
异丙威	194	137	80	5
		95*		20
噻虫嗪	292	211*	80	5
		181		20

注：*为定量离子

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Program of the gradient elution

流速/(mL/min)	时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
	0.0	10.0	90.0
	2.0	10.0	90.0
	7.5	40.0	60.0
	7.6	45.0	55.0
	16.0	45.0	55.0
	16.1	60.0	40.0
0.3	24.0	80.0	20.0
	24.1	100.0	0.0
	28.0	90.0	10.0
	28.1	100.0	0.0
	45.0	100.0	0.0
	45.1	10.0	90.0
	60.0	10.0	90.0

1.3.2 液相色谱条件

色谱柱：Poroshell 120 EC-C18 色谱柱（2.7 μm，3.0 mm×50 mm）；柱温：40 ℃；进样量：5 μL；流速 0.3 mL/min。流动相：A 为乙腈（含 0.1%（*V*/*V*）甲酸），B 为 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液[含 0.1%（*V*/*V*）甲酸]，流动相梯度洗脱程序见表 2。

1.3.3 样品前处理

树脂吸附前后液测定：取 10 mL 茶水于 50 mL 离心管中，用 10 mL 乙腈提取，涡旋振荡 5 min，加入 NaCl 2.5 g，涡旋振荡 2 min，并于 10000 r/min 离心 5 min，收集上层有机相，移取 1 mL 上层乙腈提取液加入到装有 150 mg $MgSO_4$、50 mg PSA 和 50 mg GCB[13]的 2 mL 离心管中，涡旋振荡 2 min，15000 r/min 离心 5 min，移取 200 μL 净化液至 2 mL 离心管中，加入 800 μL 超纯水，涡旋振荡 1 min 后过微孔滤膜备用[14]。

树脂活化：

用蒸馏水反复清洗→用 95%乙醇浸泡 24 h，使树脂充分溶胀→用 4%~5%的 HCl 浸泡 6 h，用蒸馏水洗至中性→用 4%~5%的 NaOH 浸泡 6 h，用蒸馏水洗至中性备用[15]。

1.3.4 吸附实验

1.3.4.1 静态吸附试验设计

分别准确称取一定量的经处理的 NC-100、D1300 大孔树脂于 100 mL 具塞磨口的三角瓶中，加入一定量的速溶茶溶解液，120 r/min 摇床振荡 24 h，摇床温度设为与溶解液相同温度，以速溶茶溶解液中五种农药的吸附率和主要成分茶多酚的损失率来考察树脂的吸附效果。

树脂吸附率 E 和吸附量 Q 的公式如下：

$$E=\frac{C_0-C_1}{C_0}\times 100\% \quad (1)$$

$$Q=\frac{(C_0-C_1)\times V}{W} \quad (2)$$

式中：Q：饱和吸附量，mg/g；E：吸附率，%；C_0：吸附前浓度，mg/mL；C_1：吸附后浓度，mg/mL；V：溶液体积，mL；W：树脂重量，g。

茶多酚总量的测定：按照 GB 8313-87 用酒石酸亚铁进行比色分析[16]。

1.3.4.2 动态吸附试验设计

准确称量经处理的 NC-100 树脂 60 mL 装入层析柱中（内径-外径：25~32 mm，长度：600 mm），然后将层析柱固定放于低温恒温槽中以保持溶解液适宜的温度，最后通过蠕动泵控制将速溶茶溶解液以一定流速通过树脂层析柱进行吸附，以速溶茶溶解液中五种农药的吸附率和主要成分茶多酚的损失率来考察树脂的吸附效果。

在静态吸附实验的基础上分别设计动态试验的单因素水平，单因素包括：溶解液的流速、温度、pH 以及浓度，在单因素试验基础上，采用正交试验优化农药残留吸附工艺条件[17]，正交试验设计见表 3（其中速溶茶溶解液的处理量用 BV 表示，BV=流过吸附柱的溶解液体积/树脂的床层体积）。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平表

Table 3 $L_9(3^4)$Orthogonal experimental factors level table

水平	因素			
	A 流速 /(BV/h)	B pH	C 温度/℃	D 浓度 /(mg/mL)
1	3	3	60	50
2	4.5	5	70	75
3	6	7	80	100

1.3.5 数据处理

采用 Excel 2003 对实验数据进行整理，Origin 8.5 软件作图，采用 SPSS 17.0 进行差异性分析，显著性水平设置为 $p<0.05$。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

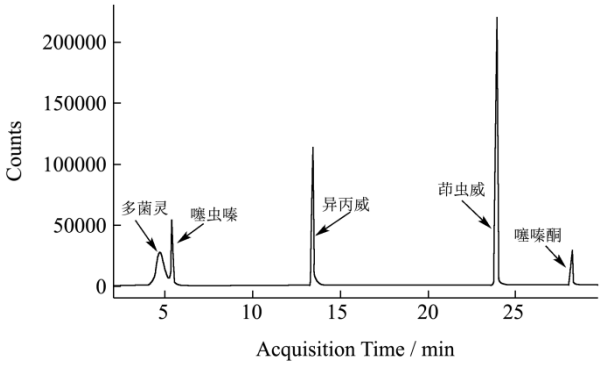


图 1 标准品多反应监测离子色谱图

Fig.1 Multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms of mixed standards solution

本实验以 poroshell 120EC-C18 作为分析柱，对比了甲醇和乙腈作为有机相时的分离效果，试验结果发现用乙腈作为有机相时各目标化合物的分离效果最好，因此选用乙腈作为有机相，而在水相中加入 0.1%的甲酸时，为系统提供质子化的 H^+离子，使各化合物在 ESI^+离子模式下的电离效果更好，再加入 5 mmol/L 的乙酸铵，更有助于离子化，目标化合物的峰型和灵敏度都得到了明显的改善，因此本实验选取乙腈及 5 mmol/L 的乙酸铵水溶液（含 0.1%（*V*/*V*）甲酸）作为流动相，经梯度洗脱所得

的多反应监测离子流色谱图见图 1。

2.2 方法学评价

为了消除基质效应对测定结果的影响，本方法采用基质标准曲线对速溶茶粉中 5 种农药进行分析[18,19]，按照优化后的色谱质谱条件对这 5 种农药做基质标准曲线（见表 4），结果表明这 5 种农药在各自浓度范围内线性关系良好，相关系数 r^2≥0.995，采用向空白样品中逐级降低加标浓度的方法来确定定量限(LOQ)，以信噪比为 10 的目标物浓度作为定量限，本方法的定量限均小于国标或欧盟法令中对茶叶及相关制品中这 5 种农药最大残留限量的要求[20-24]，表明本方法适用并满足速溶茶粉中这 5 种农药残留检测的要求。

在 1 LOQ 和 4 LOQ 两个浓度添加水平下进行 5 种农药的回收率和精密度实验，试验重复 3 次，按照 1.3.3 所述进行前处理后上机测试，结果见表 5，在 2 个浓度添加水平下的各组分平均回收率均在 76.4%~114.5%，RSD 均在 2.3%~4.8%，符合美国分析化学家协会（AOAC）对农产品中农药残留检测分析的要求[25]，说明该方法具有良好的准确性和精密度。

表 4 5 种农药测定的线性方程、相关系数、定量限和 MRL 值

Table 4 The linear equations, R^2, limits of quantitation (LOQ) and MRL obtained for 5 pesticides

化合物	保留时间 /min	线性范围 /(μg/L)	线性方程	R^2	定量限 /(mg/kg)	国内规定最大残留限量/(mg/kg)	欧盟规定最大残留限量/(mg/kg)
噻嗪酮	28.2		y=12197.5x+1253.4	0.9969		10	0.05
异丙威	13.4		y=1833.4x+41.98	0.9994		-	-
茚虫威	23.4	0.2~50	y=136.1x+1491.2	0.9990	0.01	5	5
噻虫嗪	5.2		y=3516.4x-203.4	0.9984		10	20
多菌灵	4.5		y=5488.2x+59.2	0.9990		5	0.1

表 5 5 种农药的回收率和精密度

Table 5 The recoveries and RSDs of 5 pesticides spiked at low and high concentrations

农药	低水平添加（1 LOQ）		高水平添加（4 LOQ）	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
噻嗪酮	76.4	2.3	94.2	3.3
异丙威	112.2	3.5	88.6	4.4
茚虫威	88.5	3.1	95.7	4.7
噻虫嗪	92.3	2.5	102.3	3.2
多菌灵	114.5	4.8	105.5	3.8

表 6 大孔树脂参数

Table 6 The parameters of macroporous resins

树脂	极性	粒径/mm	表面积比/(m^2/g)	孔径/mm
NC-100	非极性	0.3~1.25	450~500	12~16
D1300	强极性	1.6	250~300	20~60

表 7 不同树脂类型对速溶茶溶解液中 5 种农药和茶多酚的吸附影响

Table 7 Effects of different resin types on the adsorption of 5 pesticides and tea polyphenols in instant tea solubles

树脂	茶多酚/(mg/mL)	噻嗪酮/(μg/L)	多菌灵/(μg/L)	茚虫威/(μg/L)	异丙威/(μg/L)	噻虫嗪/(μg/L)
空白	162.0	198.5	2995.3	133.0	2855.4	2010.1
NC-100	131.0	34.2	623.3	35.5	356.2	221.0
D1300	133.1	63.2	889.1	56.5	477.1	655.1

树脂	茶多酚 损失率/%	噻嗪酮 去除率/%	多菌灵 去除率/%	茚虫威 去除率/%	异丙威 去除率/%	噻虫嗪 去除率/%
空白	-	-	-	-	-	-
NC-100	19.1	82.8	79.2	73.3	87.5	89.0
D1300	17.8	68.2	70.3	57.5	83.3	67.4

2.3 树脂静态吸附试验

通过试验考察了两种大孔树脂类型对速溶茶溶解液静态吸附的影响，测定了吸附前后溶解液 5 种农药的残留变化，以及吸附过程对速溶茶粉的主要成分茶多酚的损失率影响，所选的两种大孔树脂具体参数见表 6，试验结果见表 7。

对照表 6 和表 7 可以看出，这两种树脂类型对五种农药和茶多酚的吸附存在差异，这可能是与树脂的极性、比表面积、孔径大小等物理性质都有关系，这两种大孔树脂对五种农药的吸附能力具有较大差别，并且对速溶茶中主要成分茶多酚也有一定的吸附作用，但茶多酚的吸附率远低于这 5 种农药的吸附率，非极性、孔径粒径较小的 NC-100 树脂对 5 种农药的吸附率均在 70%以上，而茶多酚的吸附率仅为 19.1%，非极性、孔径粒径较小的 NC-100 树脂对 5 种农药的吸附率都高于 D1300 型，但两种树脂类型对茶多酚的损失率影响较小，由此可以得出本实验对五种农药的最佳吸附树脂需要有弱的极性和较小的孔径粒径，综合考虑，NC-100 型树脂具有良好的吸附特性，因此本实验选取 NC-100 型树脂来研究对速溶茶溶解液中的农药和茶多酚的吸附效果。

2.4 树脂动态吸附试验

2.4.1 流速对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

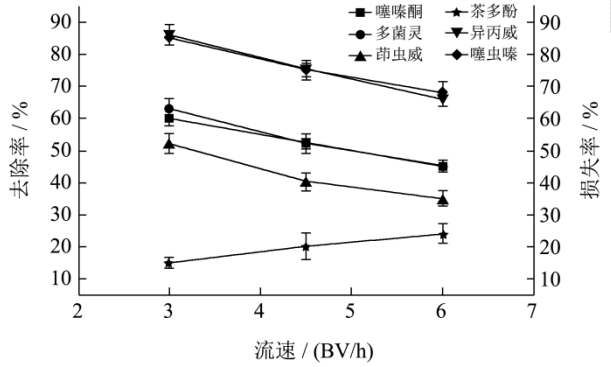


图 2 流速对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

Fig.2 Effect of flow rate on removal rate of pesticides and loss rate of tea polyphenols

通过对速溶茶溶解液设置不同流速（3、4.5、6 BV/h）来考察 NC-100 对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响，本实验中流速的选择取决于物料的粘稠度、固形物的含量等，由蠕动泵控制，当低于 3 BV/h 时，实际操作不易控制且速溶茶溶解液流经整个层析柱的时间延长，试验耗时较长，试验初期通过预实验确定 3 BV/h 为最低流速限值，试验结果见图 2 所示。

从图 2 可以看出，随着流速的增加，大孔树脂对速溶茶溶解液中 5 种农药残留的吸附随之下降，去除率逐渐降低，异丙威的下降幅度最大，达到了 20%，其余四种农药残留的下降幅度则也都超过 15%，原因可能是由于流速越慢，农药残留在树脂表面的停留时间相对会较长，更有利于进行充分扩散，从而提高树脂的吸附性能，流速越快，会使得固液接触时间较短，从而降低吸附柱的效果，同时，流速升高的同时也使得速溶茶的有效成分茶多酚的损失率增加，从图 2 可以看出，随着流速增加，速溶茶有效成分茶多酚的损失率提高了 9%，这与王卿[26]等用大孔树脂吸附降解速溶茶中的吡虫啉和啶虫脒的研究结果基本一致，但该论文显示流速对速溶茶中主要成分茶多酚的损失率影响较小，这可能是由于不同的树脂类型表面结构不同、速溶茶中农药残留的种类、含量和物理化学性质都有所差异引起的，因此实验选取 3.0 BV/h 为较好的流速。

2.4.2 上柱液 pH 对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

设置不同 pH 值(3、5 和 7)的速溶茶溶解液来考察大孔树脂 NC-100 对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响，试验结果如图 3 所示。

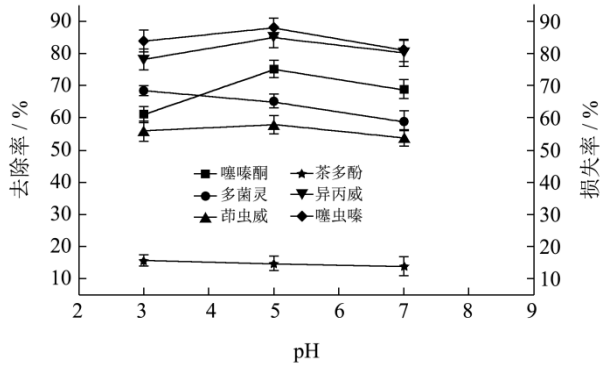


图 3 溶解液 pH 值对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

Fig.3 Effect of pH on removal rate of pesticides and loss rate of tea polyphenols

考虑到茶多酚在酸性介质中较稳定，在碱性介质中极不稳定，因此本实验将 pH 的考察范围设置为 3~7，从图 3 可以看出：树脂在 pH=5 时对各农药残留有较好的吸附效果，原因可能是此 pH 值是 NC-100 树脂较适宜吸附的 pH 值，而多菌灵随着 pH 值的增加去除率不断降低，从 68%降至 59%，原因可能是由其物理化学性质决定的，多菌灵在碱性溶液中缓慢分解，随着 pH 升高，分解加快，这与张全兴等[27]用树脂吸附处理多菌灵农药及中间

体废水的研究结论一致，多菌灵在水中呈弱碱性，微溶，能被树脂大量吸附，但在酸性介质中易溶，吸附减弱。而其余四种农药在 pH=5 时都具有最高的去除率，但是溶解液中有效成分茶多酚的吸附率并无明显差别，随着 pH 的上升，茶多酚的损失率仅下降了 2.0%，综上，选取 pH 为 5 时，速溶茶溶解液有较好的吸附。

2.4.3 温度对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

设置不同温度(60 ℃、70 ℃和 80 ℃)的速溶茶溶解液来考察大孔树脂 NC-100 对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响，试验结果如图 4 所示。

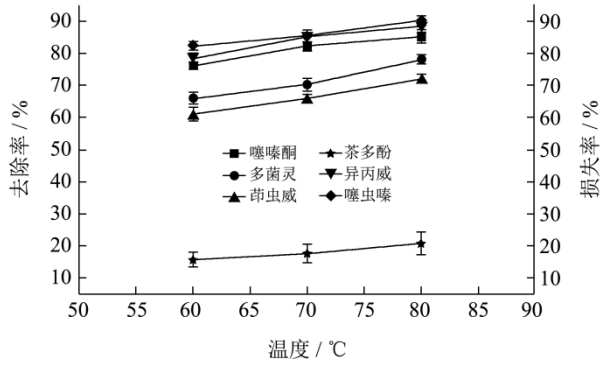


图 4 溶解液温度对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

Fig.4 Effect of temperature on removal rate of pesticides and loss rate of tea polyphenols

从图 4 可以看出，随着温度的升高，树脂对速溶茶溶解液中 5 种农药残留和茶多酚的吸附率不断提高，原因可能是 NC-100 型树脂对这 5 种农药的吸附为吸热反应，高温有利于吸附，5 种农药残留的去除率都提高了约 10%，虽然茶多酚的损失率随着温度的升高增加了 5%，但是从实际生产效果来看，提取温度的升高无疑可以增加茶多酚的溶解度，故提高温度对茶多酚的提取是有利的，但过高的温度会促进茶多酚的氧化，也增加能耗，所以本实验设置的最高温度值为 80 ℃，这与张斌等[15]用大孔树脂吸附分离速溶茶副产品中茶多酚的研究结论一致，树脂吸附茶多酚存在最佳的温度范围，当低于此温度值时，溶质分子扩散速度加快，粘度下降有利于吸附，但高于此温度值时，吸附量则呈下降趋势，且茶汤在低温环境下，粘度增大，茶多酚易与结合蛋白等形成茶乳酪[28]，从而造成物质的分子量和极性的改变，对后续速溶茶加工工序中的陶瓷膜过滤等带来不便，因此，综合考虑选取 80 ℃为速溶茶溶解液最佳的吸附温度。

2.4.4 溶解液浓度对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

设置不同浓度(50、75 和 100 mg/mL)的速溶茶溶解液来考察大孔树脂 NC-100 对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响，速溶茶溶解液的配制过程中，茶粉与水的添加比例设置为 1:10~1:20，当浓度高于 100 mg/mL 时，样品较粘稠，不易前处理，且 5 种农药残留的相对浓度也会升高，机子的残留也会增加，清洗时间则需要延长，所以从样品的前处理和保护仪器的角度考量，选取 100 mg/mL 作为溶解液的最高考察浓度。试验结果如图 5 所示。

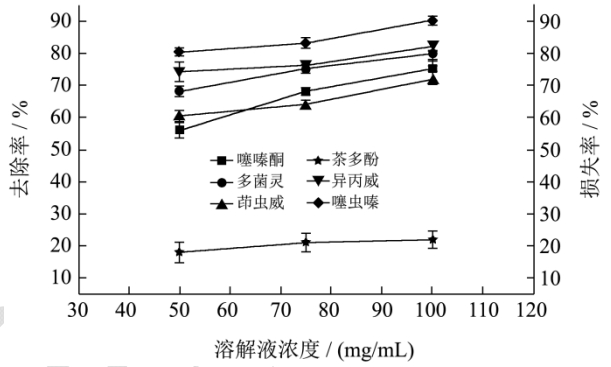


图 5 溶解液浓度对农药残留去除率和茶多酚损失率的影响

Fig.5 Effect of concentration on removal rate of pesticides and loss rate of tea polyphenols

从图 5 可以看出，随着速溶茶溶解液浓度的增加，NC-100 型树脂对速溶茶中农药残留和茶多酚的吸附也逐渐提高，速溶茶溶解液在 100 mg/mL 时，NC-100 对 5 种农药残留的去除率最高，吸附率均已超过 70%，对速溶茶中主要成分茶多酚的吸附量也最大，说明在该浓度下，树脂的吸附容量还未达到饱和状态，这可能是由于大孔树脂对速溶茶溶解液的吸附平衡引起的。溶解液浓度从 50 升至 100 mg/mL 时，树脂对茶多酚的吸附率增加了约 4%，这与张斌等[29]用大孔树脂吸附分离茶多酚、咖啡碱的研究结论相反，该论文描述上样液浓度升高，茶多酚吸附率逐渐下降，浓度偏高，则泄漏点早，处理量小，树脂使用周期短，但考虑到树脂吸附量浓度大小主要受速溶茶溶解时茶粉与水的浸提比影响，浓度过小必定会使加工提取时用水量增大，不利于后续加工工序中的浓缩和干燥步骤，因此本试验确定速溶茶溶解液在 100 mg/mL 时为较好的吸附浓度。

2.4.5 动态吸附正交试验结果

根据动态单因素吸附试验，分别以速溶茶溶解液的流速、pH、温度和浓度为实验因素进行 $L_9(3^4)$ 正交试验，试验重复 2 次，结果如表 8~11 所示。

表 8 农药残留去除率正交试验分析

Table 8 Orthogonal experimental analysis of pesticide residue removal rate

实验号	A	B	C	D	农药残留去除率/%	
					试验 1	试验 2
1	1	1	1	1	56.6	53.2
2	1	2	2	2	78.8	73.2
3	1	3	3	3	86.4	88.2
4	2	1	2	3	78.5	76.6
5	2	2	3	1	65.4	60.5
6	2	3	1	2	58.8	60.1
7	3	1	3	2	79.2	75.5
8	3	2	1	3	75.2	74.6
9	3	3	2	1	61.5	60.8
K_1	436.5	419.7	378.6	358.1	-	-
K_2	400.0	427.8	429.5	425.7	-	-
K_3	426.9	415.9	455.3	479.6	-	-
k_1	72.8	70.0	63.1	59.7	-	-
k_2	66.7	71.3	71.6	71.0	-	-
k_3	71.2	69.3	75.9	79.9	-	-
R	6.1	2.0	12.8	20.2	-	-
最佳组合	$A_1B_2C_3D_3$					

注: 在动态吸附正交试验中以农药残留去除率为主要指标, 对其结果进行极差分析, 同时以茶多酚的损失率作为参考指标, 由于本实验中 5 种农药残留和茶多酚随指标变化的趋势基本一致, 所以选取其中的一种异丙威作为研究对象。

表 9 四因子不同水平对农药残留去除率的影响

Table 9 Effects of different levels of four factors on the removal rate of agricultural residues

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	*p* 值	显著性
A(流速)	119.4	2.0	59.7	11.9	<0.01	**
B(pH)	12.2	2.0	6.1	1.2	>0.05	
C(温度)	508.0	2.0	254.0	50.7	<0.01	**
D(浓度)	1235.3	2.0	617.7	123.3	<0.01	**
误差	45.1	9.0	5.0			
合计	1920.0	17.0				

注: $F_{0.05}(2,9)=4.26$, $F_{0.01}(2,9)=8.02$, **表示极显著, $p\leq0.01$; *表示显著, $p\leq0.05$; $p>0.05$ 表示不显著, 下同。

表 10 茶多酚损失率正交试验分析

Table 10 Orthogonal experimental analysis of tea polyphenols loss rate

实验号	A	B	C	D	茶多酚损失率/%	
					试验 1	试验 2
1	1	1	1	1	16.2	16.7
2	1	2	2	2	14.5	16.8
3	1	3	3	3	19.8	18.2
4	2	1	2	3	15.1	13.9
5	2	2	3	1	13.8	15.5
6	2	3	1	2	12.7	12.1
7	3	1	3	2	16.8	15.5

转下页

接上页						
8	3	2	1	3	19.2	17.5
9	3	3	2	1	17.5	15.2
K_1	102.3	94.3	94.5	95.0	-	-
K_2	83.2	97.4	93.1	88.5	-	-
K_3	101.8	95.6	99.7	103.8	-	-
k_1	17.1	15.7	15.8	15.8	-	-
k_2	13.9	16.2	15.5	14.8	-	-
k_3	17.0	15.9	16.6	17.3	-	-
R	3.2	0.5	1.1	2.5	-	-
最佳组合	$A_1B_2C_3D_3$					

表 11 四因子不同水平对茶多酚损失率的影响

Table 11 Effects of different levels of four factors on the loss rate of tea polyphenols

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	*p* 值	显著性
A(流速)	39.6	2.0	19.8	15.7	<0.01	**
B(pH)	0.8	2.0	0.4	0.3	>0.05	
C(温度)	4.0	2.0	2.0	1.6	>0.05	
D(浓度)	19.6	2.0	9.8	7.8	<0.05	*
误差	11.3	9.0	1.3			
合计	75.3	17.0				

由表 8 的极差分析结果可知，$R_D>R_C>R_A>R_B$，即在本次的动态吸附试验中，对农药残留去除率影响最大的是溶解液的浓度，其次是温度和流速，最后是 pH。由表 10 的极差分析结果可知，$R_A>R_D>R_C>R_B$，即在本次的动态吸附试验中，对茶多酚损失率影响最大的是溶解液流速、其次是浓度、温度和 pH；该试验确定的最佳组合都为 $A_1B_2C_3D_3$，由表 9 的方差分析结果表明，除溶解液的 pH 对农药残留去除率无显著影响外，其余各因素对农药残留去除率均有极其显著的影响，由表 11 的方差分析结果可知，溶解液流速对茶多酚损失率有极显著影响，浓度则对其影响显著，而 pH 和温度对茶多酚损失率并无显著影响，综合考虑，选取 $A_1B_2C_3D_3$ 为最佳的吸附条件，即上样流速 3.0 BV/h、pH 为 5、温度为 80 ℃和浓度为 100 mg/mL。

2.4.6 动态吸附验证试验

表 12 动态吸附验证试验

Table 12 Dynamic adsorption verification test

试验号	1	2	3	平均值
噻嗪酮去除率/%	83.5	84.2	84.9	84.2
多菌灵去除率/%	79.3	80.4	79.8	79.9
茚虫威去除率/%	75.5	74.6	75.0	75.1
异丙威去除率/%	88.2	87.6	89.3	88.4
噻虫嗪去除率/%	89.5	90.4	91.2	90.4
茶多酚损失率/%	18.1	17.8	16.8	17.6

将动态吸附正交试验所得到的最佳组合：流速 3.0 BV/h，pH 为 5，温度为 80 ℃和浓度为 100 mg/mL，进行验证性试验。重复 3 次实验，取其平均值，结果如表 12 所示，在该工艺条件下 5 种农药残留去除率可达 75.1%~90.4%，而茶多酚损失率为 17.6%，对比正交实验结果可知，该组合为速溶茶溶解液动态吸附的最佳条件。

3 结论

本文建立了高效液相色谱串联质谱法测定速溶茶溶解液中 5 种农药残留的方法，该方法定量限为 0.01 mg/kg，良好的线性关系、回收率和精密度等指标表明此方法满足对速溶茶溶解液中农药残留的精准定量检测要求。通过静态吸附试验比较了两种树脂对速溶茶溶解液中农药残留和茶多酚的吸附特性，从中筛选出 NC-100 树脂具有较好吸附效果，随后进行该树脂的动态吸附试验，设计速溶茶溶解液流速、pH、温度和浓度 4 个因素的单因素试验，通过正交统计法获得最佳吸附条件：流速 3.0 BV/h，pH 为 5，温度为 80 ℃和浓度为 100 mg/mL，此研究将对丰富速溶茶深加工理论、提高速溶茶农药残留降解技术、促进我国速溶茶出口都具有重要意义。

参考文献

[1] 邹锋扬,金心怡,王淑凤,等.速溶茶粉产品的研究进展[J].饮料工业,2012,15(3):7-12
ZOU Feng-yang, JIN Xin-yi, WANG Shu-feng, et al. Advances in research on instant tea powder products [J]. The Beverage Industry, 2012, 15(3): 7-12

[2] 李影.速溶茶生产工艺对其产品风味的影响[J].饮料工业, 1999,2(2):15-19
LI Ying. The influence of production technology on the flavour of instant tea products [J]. The Beverage Industry, 1999, 2(2): 15-19

[3] 冯洁.茶叶中农药残留分析方法的应用研究[D].北京:北京化工大学,2014
Feng Jie. Application of pesticide residue analysis method in tea [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014

[4] 陈宗懋.2008 年欧盟发布茶叶中农药残留新标准[J].中国茶叶,2008,30(4):7-7
CHEN Zong-mao. The new standard of pesticide residue in tea issued by E.U. in 2008 [J]. China Tea, 2008, 30(4): 7-7

[5] 鲍晓霞,章晓氡,丁慧瑛.茶叶农残检测过程的质量控制[J].中国茶叶加工,2004,3:12-14
BAO Xiao-xia, ZHANG Xiao-dong, DING Hui-ying. The quality control of tea pesticide residues in detection process [J]. China Tea Processing, 2004, 3: 12-14

[6] 国家食品药品监督管理总局.GB 2763-2016 食品国家安全标准[S].北京:中国标准出版社,2016
China Food and Drug Administration. GB 2763-2016 National Food Safety Standard [S]. Beijing: China Standard Press, 2016

[7] 童小麟.输日茶叶农残标准分析与对策研究[J].检验检疫科学,2007,17(1):81-83
TONG Xiao-ling. The study of the pesticide residues standard in tea analysis and countermeasure to Japan [J]. Inspection and Quarantine Science, 2007, 17(1): 81-83

[8] 单治国,张春花,张乃明.茶叶农药残留降解过程及方式的研究进展[J].思茅师范高等专科学校学报,2011,3:1-4
DAN Zhi-guo, ZHANG Chun-hua, ZHANG Nai-ming. The research review about the process and the modes of degradation of pesticide residues in tea [J]. Journal of Simao Teachers' College, 2011, 3: 1-4

[9] 张海伟,郑文佳,侯如燕,等.辐照技术应用于茶叶上的研究进展[J].激光生物学报,2012,21(3):198-203
ZHANG Hai-wei, ZHENG Wen-jia, HOU Ru-yan, et al. Recent advances on the application of irradiation technique tea [J]. Acta Laser Biology Sinica, 2012, 21(3): 198-203

[10] 杨海霞,袁越,张敬华,等.大孔吸附树脂对蜂蜜中对硫磷的脱除热力学研究[J].西北大学学报,2014,44(4):578-582
YANG Hai-xia, YUAN Yue, ZHANG Jing-hua, et al. Desorption thermodynamics of macroporous adsorption resins against parathion in honey [J]. Journal of Northwest University, 2014, 44(4): 578-582

[11] 李国华,杨波,李晨曦,等.大孔吸附树脂对有机磷农药吸附性能的研究[J].生物医学工程学杂志,2000,17(4):369-372
LI Guo-hua, YANG B, LI Chen-xi, et al. Studies on adsorption of the organic phosphorus pesticide with the macroporous resin [J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000, 17(4): 369-372

[12] 胡建国,朱根华,严志宏,等.大孔吸附树脂在环境中的应用研究[J].现代盐化工,2016,43(3):36-37
HU Jian-guo, ZHU Geng-hua, YAN Zhi-hong, et al. The application research of macroporous absorption resin in environment [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2016, 43(3): 36-37

[13] 朱宏斌,胡银凤,姚射月,等.超高效液相色谱-串联质谱检测速溶茶中啶虫脒等 5 种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2015,6(5):1583-1590
ZHU Hong-bin, HU Yin-feng, YAO She-yue, et al. Determination of 5 kinds of pesticide residues in instant tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(5): 1583-1590

[14] 鲍鏖天,裴少芬,唐杏燕,等.QuEChERS 结合高效液相色谱串联质谱快速检测速溶茶粉中八种农药残留[J].食品与发酵工业,2018,44(5):232-236
BAO Ao-tian, PEI Shao-feng, TANG Xing-yan, et al. Rapid determination of 8 pesticide residues in instant tea powder by QuEChERS-HPLC-MS/MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(5): 232-236

[15] 张斌,陈剑,周义卉,等.大孔树脂吸附分离速溶茶副产品中茶多酚的研究[J].离子交换与吸附,2011,27(4):334-341
ZHANG Bin, CHEN Jian, ZHOU Yi-hui, et al. Study on adsorption and separation of tea polyphenols from instant tea by-product with macroporous resins [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2011, 27(4): 334-341

[16] 高海荣,王亚鑫,谢晨,等.XDA-5 大孔树脂分离茶叶中茶

多酚工艺优化[J].中国食品添加剂,2019,30(11):67-72
GAO Hai-rong, WANG Ya-xin, XIE Chen, et al. Optimization of separation for tea polyphenols by XDA-5 macroporous resin [J]. China Food Additives, 2019, 30(11): 67-72

[17] 韩瑞,邓红,周文珊,等.苹果渣果胶树脂吸附静态与动态脱色工艺研究[J].食品工业科技,2010,6:254-258
HAN Rui, DENG Hong, ZHOU Wen-shan, et al. Study on decolorization technology of static and dynamic adsorption of apple pomace pectin using resin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 6: 254-258

[18] Niessen W M A, Manini P, Andreoli R. Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2006, 25(6): 881-899

[19] Vaneeckhaut A, Lanckmans K, Sarre S, et al. Validation of bioanalytical LC-MS/MS assays: evaluation of matrix effects [J]. Journal of Chromatography B, 2009, 877(23): 2198-2207

[20] GB 2763-2019,食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S].北京:中国标准出版社,2019
GB 2763-2019, National Food Safety Standard Maximun Residue Limits for Pesticides in Food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019

[21] Commission Decision 76/895/EEC [S]. Official Journal of the European Communities, 2007

[22] Commission Decision 86/362/EEC [S]. Official Journal of the European Communities, 2013

[23] Commission Decision 86/363/EEC [S]. Official Journal of the European Communities, 2013

[24] Commission Decision 90/642/EEC [S]. Official Journal of the European Communities, 2013

[25] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431

[26] 王卿.速溶茶中吡虫啉与啶虫脒的检测方法及大孔树脂吸附降解的研究[D].合肥:安徽农业大学,2010
WANG Qing. Study on detection methods of imidacporid and acetamiprid in instant tea and macroporous degradation [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2010

[27] 张全兴,徐伟,荆和祥,等.树脂吸附处理多菌灵农药及中间体废水的研究[J].江苏工业学院学报,1989,3:74-83
ZHANG Quan-xing, XU Wei, JING He-xiang, et al. Study of the treatment of industrial waste water of produced carbendazim and intermediate with macroporous polymeric adsorbent [J]. Journal of Changzhou University, 1989, 3: 74-83

[28] 毕彩虹,杨坚.茶汤中茶乳酪现象的机理及其解决途径[J].福建茶叶,2006,4:22-23
BI Cai-hong, YANG Jian. Mechanism of tea cheese phenomenon in tea juice and its resolving way [J]. Tea in Fujian, 2006, 4: 22-23

[29] 张斌.大孔树脂吸附分离速溶茶副产品中咖啡碱、茶多酚的研究[D].合肥:安徽农业大学,2011
ZHANG Bin. Study on adsorption separation of theobromine and tea polyphenols from instant tea byproducts by macroporous resin [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011

（上接第 30 页）

[26] 芦小单.血管内皮生长因子参与脂肪组织分化和能量代谢的调节机制[D].长春:东北师范大学,2012
LU Xiao-dan. Vascular endothelial growth factor involved adipose tissue differentiation and energy metabolism [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2012

[27] Bost F, Aouadi M, Caron L, et al. The role of MAPKs in adipocyte differentiation and obesity [J]. Biochimie, 2005, 87(1): 51-56

[28] 苏健,苏恒.脂肪细胞分化过程中 MAPK 信号通路的调控机制[J].生命的化学,2016,36(02):252-256
SU Jian, SU Heng. The regulation mechanism of MAPK signal pathway in adipocyte differentiation [J]. Chemistry of Life, 2016, 36(2): 252-256

[29] Seo M J, Lee Y J, Hwang J H, et al. The inhibitory effects of quercetin on obesity and obesity-induced inflammation by regulation of MAPK signaling [J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2015, 26(11): 1308-1316