

福建茶园茶叶中六六六和滴滴涕残留水平及来源分析

易志刚, 杨雯清, 吴燕华, 杜志伟, 毕峻奇

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要:运用气相色谱-电子捕获检测器(GC- μ ECD)分析了福建茶园茶叶中六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)等有机氯农药(OCPs)的分布、组成和来源。结果表明, Σ OCPs 浓度为 $0.764\sim 10.561\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 永泰最高, 福鼎最低, 一般而言, 老叶中 Σ OCPs 浓度高于嫩叶; Σ HCHs 浓度为 $0.373\sim 7.427\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 永泰最高, 政和最低, 老叶中 HCHs 浓度显著高于嫩叶; 茶叶中 HCHs 同系物以 γ -HCH 为主, 占总量的 $51.3\%\sim 94.1\%$; α -/ γ -HCH 表明所有茶园均存在林丹的使用或输入, β -/(α + γ)-HCH 表明所有茶园均非 HCHs 历史污染, 可能存在 HCHs 其他新的来源。 Σ DDTs 浓度为 $0.123\sim 5.168\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 政和最高, 福鼎最低, 老叶和嫩叶中无显著差异; 与土壤类似, 茶叶中 DDTs 同系物以 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 为主, 两者之和占总量的 $67.3\%\sim 96.0\%$; p,p' -DDE/ p,p' -DDT 表明, 除福鼎、永泰和安溪外, 其他茶园均存在工业 DDTs 的使用或输入; o,p' -DDT/ p,p' -DDT 表明, 除政和外, 其他茶园均存在大量的三氯杀螨醇的使用或输入, 以安溪较为严重。

关键词:茶叶; 六六六; 滴滴涕; 茶园; 福建

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2012)01-0024-06

Residues and Sources of HCHs and DDTs in Tea Leaves in Fujian Tea Gardens

YI Zhi-gang, YANG Wen-qing, WU Yan-hua, DU Zhi-wei, BI Jun-qi

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Seven tea gardens in Fuding (FD), Fuzhou (FZ) and Yongtai (YT) in the east, Anxi (AX) in the south, Shanghang (SH) in the west, Zhenghe (ZH) in the north, and Youxi (YX) in the middle of Fujian Province were selected, and GC- μ ECD was employed to determine the concentration, the composition and the source of the organochlorine pesticides (OCPs), such as HCHs and DDTs in tea leaves. The results showed that the concentrations of Σ OCPs ranged from $0.764\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $10.561\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with the highest in YT and the lowest in FD. Generally, Σ OCPs in old leaves were higher than those in new leaves. Σ HCHs ranged from $0.373\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $7.427\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with the highest in YT and the lowest in ZH. Generally, Σ HCHs in old leaves were significantly higher than those in new leaves. γ -HCH accounted for the highest ratio to the total HCHs in tea leaves, with the values of $46.9\%\sim 93.9\%$. The ratios of α -/ γ -HCH suggested the newly input or use of lindane in all the tea gardens, and the ratios of β -/(α + γ)-HCH implied that they were no historic pollution but new sources of HCHs in all the tea gardens. Σ DDTs ranged from $0.123\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $5.168\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, with the highest in ZH and the lowest in FD. They were no significant variances between old leaves and new leaves for Σ DDTs. Similar to those in soils, the main isomers were o,p' -DDT and p,p' -DDT for all the DDTs isomers, with the ratios of $67.3\%\sim 96.0\%$. The ratios of p,p' -DDE/ p,p' -DDT suggested the use or input of technical DDTs in the tea gardens except for those in FD, YT and AX. The ratios of o,p' -DDT/ p,p' -DDT indicated that large amount use or input of dicofol in the tea gardens except for those in ZH, especially in AX.

Keywords: tea; HCHs; DDTs; tea garden; Fujian

有机氯农药(OCPs)是一类具有高残留性、生物蓄积性、半挥发性的持久性有机污染物(POPs), 可通过“全球蒸馏效应”在各种环境介质(大气、水、生物体

等)中发生迁移并长期存在于环境中, 并可重新分配进入环境不同组分, 最终导致整个生态系统的污染^[1], 对人类健康和环境危害严重, 为斯德哥尔摩公约优先控制的 POPs, 其环境行为一直是环境化学研究热点。

我国曾大量生产和使用六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)等 OCPs, 虽然我国自 1983 年开始禁用, 但直到 2000 年林丹(99%的 γ -HCH)还在广泛使用, DDTs

收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(40971260)

作者简介: 易志刚(1973—), 男, 湖南益阳人, 博士, 副教授, 主要从事环境有机污染研究。E-mail: zgzy@fjau.edu.cn

还用于三氯杀螨醇的加工。我国茶园曾较广泛地使用 HCHs 和 DDTs, 故茶园土壤、空气和茶叶中 HCHs、DDTs 均有检出或超标^[2-4]。OCPs 进入环境后, 可能通过植物吸收或大气干湿沉降等进入到植物体内, 并可进一步转移到植物叶片中^[5-6]。茶叶中 OCPs 残留问题已成为茶叶安全的热点问题之一。

福建省年产茶量居全国第一, 年出口茶叶曾达第二, 茶园面积居第三, 茶叶已成为福建省重要的经济作物。近年来茶叶安全质量问题, 尤其是农药残留严重影响茶叶出口, 因此研究福建不同地区茶叶中 HCHs 和 DDTs 浓度水平并分析其来源, 对该省茶叶生产有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 茶叶样品采集

2009 年 7—8 月暑茶采收季节, 分别在闽东福鼎(FD)、福州(FZ)和永泰(YT)、闽南安溪(AX)、闽西上杭(SH)、闽北政和(ZH)和闽中尤溪(YX)采集茶叶样品(图 1), 根据海拔高度或离公路距离, 在每个采样地设置 3 个采样点, 采集老叶和嫩叶, 嫩叶为 3 至 4 月龄, 老叶一般为 18 至 24 月龄。

1.2 样品前处理

样品经蒸馏水淋洗后冷冻干燥, 过 100 目筛后取 5

g, 加 20 ng TCMX 和 PCB209 作回收率指示物, 用二氯甲烷抽提 72 h。提取液旋转蒸发浓缩至 10 mL 左右, 用浓硫酸磺化至硫酸层呈无色, 然后用 2% 硫酸钠水溶液破乳, 洗至中性, 经硅胶-氧化铝-弗罗里硅土复合层析柱(12:6:6)净化, 用二氯甲烷/正己烷混合液(体积比为 1:1)70 mL 淋洗, 淋洗液浓缩到 1~2 mL 后过 GPC 柱, 用二氯甲烷/正己烷混合液(体积比为 1:1)80 mL 淋洗, 弃去前 35 mL 淋洗液, 收集后 45 mL 淋洗液, 旋转蒸发浓缩, 溶剂转化为正己烷, 氮吹定容至 200 μ L。进样前加 20 ng PCNB 作内标, GC- μ ECD 分析^[7]。

1.3 样品分析

分析仪器 Agilent 7890 GC- μ ECD。色谱柱 DB-5 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m), 进样口温度 280 $^{\circ}$ C, 检测器温度 315 $^{\circ}$ C, 载气流量 1.5 mL $\cdot$ min⁻¹, 无分流进样量 1 μ L。升温程序: 初始温度为 80 $^{\circ}$ C, 保持 0.5 min, 以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 200 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 280 $^{\circ}$ C, 然后以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 315 $^{\circ}$ C, 保持 15 min。此方法可以保证目标化合物得到较好的分离效果(图 2)^[8]。目标化合物通过色谱保留时间定性, 五点校正曲线内标法进行定量。

1.4 质量控制与质量保证(QA/QC)

分析用的玻璃器皿先用 0.5% 的铬酸洗液浸泡, 放置 4 h 后清洗, 450 $^{\circ}$ C 灼烧 4 h 后使用。有机溶剂均为分析纯, 并经二次蒸馏后使用。硅胶和中性氧化铝用二氯甲烷抽提 72 h, 弗罗里硅土 650 $^{\circ}$ C 灼烧 4 h, 硅胶 180 $^{\circ}$ C、氧化铝 250 $^{\circ}$ C、弗罗里硅土 180 $^{\circ}$ C 活化后加入 3% 的二次水去活化。分析纯无水硫酸钠 450 $^{\circ}$ C 灼烧 4 h。

HCHs 和 DDTs 标样以及 TCMX、PCB209、PCNB 均购自 Accustandard 公司。

分析过程采用 USEPA QA/QC 控制样监控: 方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样, 并用回收率指示物监测分析流程。待测 HCHs、DDTs 检测限为 0.003~0.011 ng $\cdot$ g⁻¹, TCMX 和 PCB209 回收率分别为 (85.2 $\pm$ 13.5)% 和 (78.1 $\pm$ 15.7)%, 基质加标回收率为 64%~102%, 所有样品定量结果未经回收率校正。每日进样前用 p,p'-DDT 标样做裂解检查, 裂解率小于 15% 方可进样, 否则清洗衬管。详细分析方法及 QA/QC 参照文献[7]。

2 结果与分析

2.1 茶叶中 OCPs 的浓度

表 1 列出了不同茶园茶叶样品中 HCHs 和 DDTs 浓度平均值。由于 OCPs 的稳定性好、半衰期长, 虽然



图 1 福建茶园茶叶采样点分布

Figure 1 Sampling sites for tea leaf samples in Fujian tea gardens

HCHs 和 DDTs 在我国禁用已有 20 多年, 但不同地区茶叶中仍有检出。茶叶样品中 Σ OCPs 的含量为 $0.764\sim 10.561\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 茶叶中 Σ OCPs 浓度与北京杨树中 OCPs 浓度基本相当($7.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5], 与青藏高原松针中的 OCPs 也无太大差异($1.29\sim 25.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6]。茶叶中 Σ OCPs 浓度均高于对应地点土壤中 Σ OCPs 浓度 ($0.448\sim 3.341\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[8]。各样地之间比较, 永泰 Σ OCPs 浓度最高, 福鼎最

低, 与茶园土壤中的顺序不完全一致^[8], 这可能与不同地区 OCPs 组成和来源不同有关。就老叶而言, 除 ZH 显著较高外, 其他地区老叶之间 Σ OCPs 浓度无显著差异; 就嫩叶而言, FD 和 SH 嫩叶中 Σ OCPs 显著低于其他地区。整体而言, 除 FZ 和 YX 外, 其他地区老叶样品中 Σ OCPs 浓度显著高于嫩叶, 与松针中嫩叶与老叶中 OCPs 有类似的规律, 主要是由于叶片长期暴露在空气

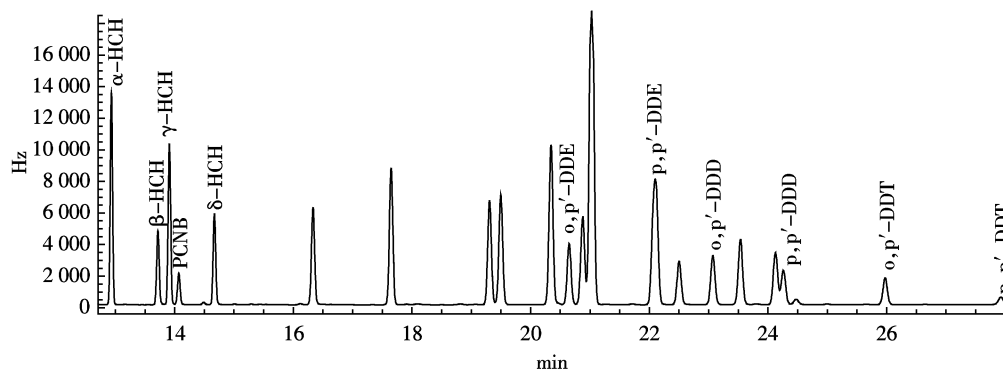


图 2 目标化合物色谱分离效果

Figure 2 The separation of target compounds on GC- μ ECD

表 1 茶叶中 HCHs 和 DDTs 组成及含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 1 Composition and concentration of HCHs and DDTs in tea leaves($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

样地 Sites	样品 Samples	HCHs					DDTs					Σ OCPs
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Σ -HCHs	o,p' -DDT	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ DDTs	
FD	Old leaves	0.100	0.045	2.813	0.054	3.011	0.485	0.413	0.228	0.336	1.460	4.472
	New leaves	0.021	0.016	0.274	0.062	0.373	0.121	0.035	0.022	0.213	0.391	0.764
	Average	0.060	0.030	1.543	0.058	1.692	0.303	0.224	0.125	0.275	0.926	2.618
FZ	Old leaves	0.103	0.145	2.796	0.175	3.219	0.776	0.471	0.206	0.846	2.298	5.517
	New leaves	0.164	0.182	2.753	0.636	3.735	1.837	0.558	0.417	1.388	4.199	7.934
	Average	0.134	0.163	2.775	0.405	3.477	1.306	0.514	0.311	1.117	3.249	6.726
YT	Old leaves	0.227	0.095	6.956	0.149	7.427	0.677	0.153	0.235	0.379	1.444	8.871
	New leaves	0.245	0.167	1.439	0.393	2.244	1.727	0.421	0.901	0.409	3.458	5.703
	Average	0.236	0.131	4.198	0.271	4.836	1.202	0.287	0.568	0.394	2.451	7.287
AX	Old leaves	0.164	0.049	4.578	0.086	4.877	0.993	0.140	0.093	0.348	1.574	6.451
	New leaves	0.072	0.040	1.291	0.171	1.574	1.193	0.137	0.171	0.113	1.615	3.188
	Average	0.118	0.044	2.934	0.128	3.225	1.093	0.139	0.132	0.230	1.594	4.820
SH	Old leaves	0.175	0.026	3.837	0.179	4.217	0.157	0.095	0.053	1.147	1.452	5.669
	New leaves	0.022	0.010	0.434	0.105	0.571	0.148	0.028	0.023	0.451	0.651	1.222
	Average	0.099	0.018	2.136	0.142	2.394	0.153	0.062	0.038	0.799	1.051	3.445
ZH	Old leaves	0.076	0.062	0.432	0.204	0.773	0.701	0.073	0.044	4.349	5.168	5.941
	New leaves	0.079	0.035	1.200	0.287	1.602	0.809	0.080	0.182	4.050	5.122	6.723
	Average	0.077	0.048	0.816	0.246	1.187	0.755	0.077	0.113	4.200	5.145	6.332
YX	Old leaves	0.111	0.055	3.441	0.253	3.860	0.700	0.109	0.106	0.866	1.782	5.642
	New leaves	0.115	0.101	1.201	0.288	1.704	2.351	0.093	0.057	1.864	4.365	6.069
	Average	0.113	0.078	2.321	0.271	2.782	1.526	0.101	0.081	1.365	3.074	5.856

注: Σ HCHs 为 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH 之和; Σ DDTs 为 o,p' -DDT、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD 和 p,p' -DDT 之和; Σ OCPs 为 Σ HCHs 和 Σ DDTs 之和。

中,有逐年累积的效应^[6,10]。

2.2 茶叶中 HCHs 浓度及组成

Σ HCHs 浓度范围为 $0.373\sim 7.427\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,与北京杨树树叶($4.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]和青藏高原松针($0.39\sim 4.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[9]中浓度基本相当,但低于北京白皮松和油松中 HCHs 浓度(分别为 $8.38\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.84\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6],而显著高于对应茶园土壤样品中 Σ HCHs 浓度水平^[8],尤其是 γ -HCH,茶叶中该物质浓度是土壤中 10 倍以上。YT 茶园茶叶中 Σ HCHs 浓度显著高于其他地区,ZH 和 FD 茶叶中 Σ HCHs 浓度显著低于其他地区(表 1)。除个别茶园老叶中 Σ HCHs 略低于嫩叶外,其他地区老叶中 Σ HCHs 均显著高于嫩叶,说明茶叶可能类似松针,有逐年累积的效应^[6,10]。

茶叶中 HCHs 同系物均以 γ -HCH 相对含量最高(51.3%~94.1%),ZH 老叶中最低。茶叶中 HCHs 异构体的相对含量与对应茶园土壤中 HCHs 异构体相对含量趋势基本一致,均以 γ -HCH 最高, δ -HCH 次之,再次为 α -HCH 和 β -HCH^[8]。但茶叶中 γ -HCH 相对含量均显著高于对应地点土壤中 γ -HCH 相对含量,而其他 3 种 HCHs 异构体相对含量茶叶均低于对应地区土壤,可能是由于茶园中喷洒林丹,茶叶直接吸收林丹所致,或者植物富集 γ -HCH 的能力较强。老叶与嫩叶相比,嫩叶中 γ -HCH 相对含量低于老叶,这也进一步说明植物富集 γ -HCH 的能力较强。其他 3 种 HCHs 异构体相对含量均是老叶高于嫩叶或基本相当(图 3)。

2.3 茶叶中 DDTs 浓度及组成

所有茶叶中 4 种 DDTs 同系物均有检出, Σ DDTs 浓度范围为 $0.123\sim 5.168\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均值为 $2.50\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1),与 2005 年杨树叶($3.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]和油松叶(2.73

$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6]中 Σ DDTs 浓度基本相当,但低于北京白皮松松针($6.87\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]和青藏高原松针($1.9\sim 20.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[9]中 Σ DDTs 浓度。除 FD 外,其他地区茶叶样品中 Σ DDTs 浓度均显著高于相应土壤中 Σ DDTs 浓度^[8]。ZH 茶叶 Σ DDTs 浓度显著高于其他地区,而 FD 和 SH 茶叶中 Σ DDTs 浓度显著低于其他地区(表 1)。整体而言,嫩叶 Σ DDTs 浓度略高于老叶,但地区间差异较大。FD 和 SH 老叶 Σ DDTs 浓度高于嫩叶,FZ、YT 和 YX 老叶 Σ DDTs 浓度低于嫩叶,而 AX 和 ZH 老叶和嫩叶 Σ DDTs 浓度基本相当,地区间的这种差异可能是由于不同地区 DDTs 来源的差异。与 HCHs 老叶中浓度整体大于嫩叶不同,DDTs 老叶和嫩叶间无显著差异,说明茶叶对 DDTs 的富集不如 HCHs 显著。

茶叶中 DDTs 同系物以 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 为主,两者之和占 DDTs 总量的 67.3%~96.0%,FD 最低,ZH 最高(图 4)。茶叶 DDTs 同系物的相对含量与对应茶园土壤类似,土壤中 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 占总量的 44.7%~96.3%,FD 最低^[8]。整体而言,除嫩叶中 p,p' -DDT 相对含量高于老叶外,其他 3 种 DDTs 相对含量在老叶与嫩叶间无显著差异,但地区间存在一定的变化(图 4)。

3 讨论

3.1 HCHs 来源分析

工业使用的 HCHs 是 α -HCH (60%~70%)、 β -HCH (5%~12%) 和 γ -HCH (10%~15%) 以及其他一些 HCHs 的异构体^[11]。我国自 1983 年开始禁用 HCHs,但 2000 年前林丹还广泛用于农业种子的处理等。工业品 HCHs 中 α -/ γ -HCH 的范围一般为 4~7,而林丹

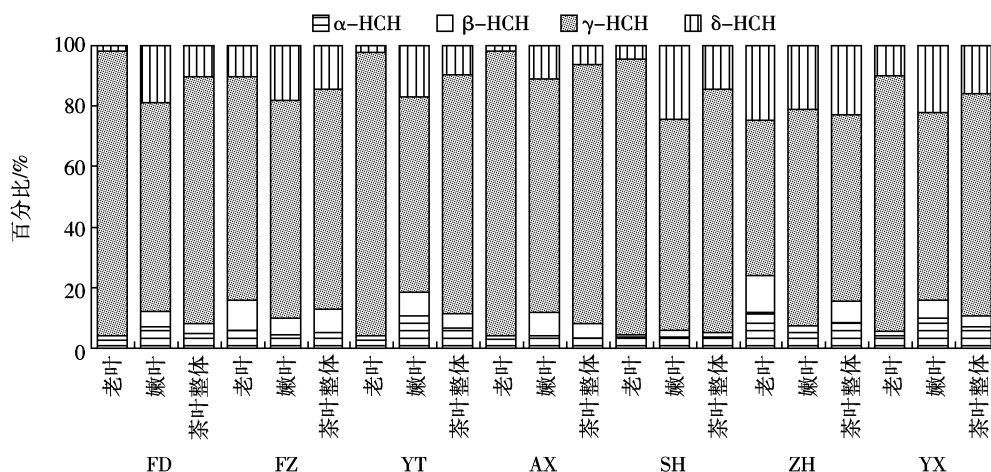


图3 茶叶中 HCHs 异构体的组成

Figure 3 HCHs isomeric composition in tea leaves

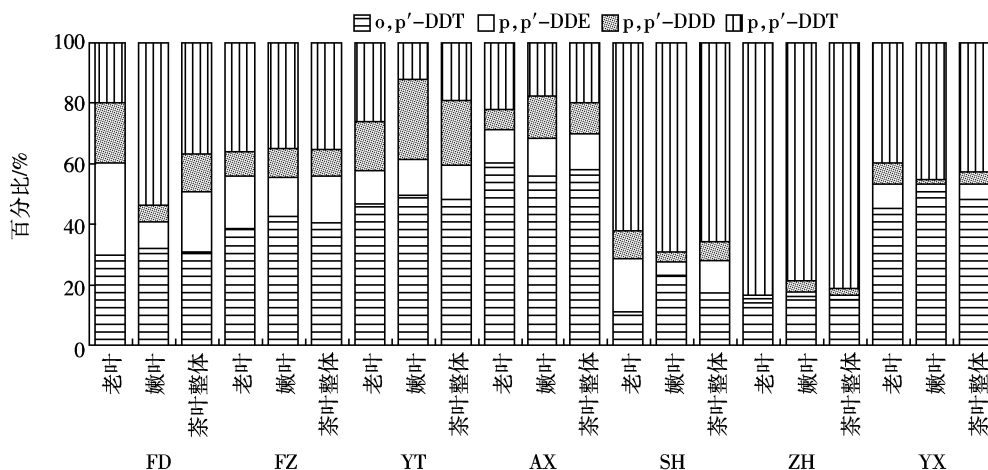


图4 茶叶中 DDTs 异构体的组成

Figure 4 DDTs isomeric composition in tea leaves

中 α - γ -HCH 小于 0.1, 可用 α - γ -HCH 值来判断环境中 HCHs 的来源及其通过大气长距离输送的途径。本研究的茶叶中 α - γ -HCH 均较低 (表 2), 尤其是 AX 和 SH, 与茶园土壤结果基本一致^[8], 但茶叶中 α - γ -HCH 显著低于土壤, 说明茶园均可能有林丹等农药的直接施用。研究还表明, 除 FZ 和 ZH 外, 其他地区老叶中该比值均低于嫩叶, 可能是由于老叶长期暴露于林丹等农药下, 从而导致老叶中该比值较低。

表 2 茶叶中 HCHs 和 DDTs 来源分析

Table 2 Sources of HCHs and DDTs in tea leaves

化合物比例 Ratio of compounds	FD	FZ	YT	AX	SH	ZH	YX
α - γ -HCH	0.08	0.08	0.10	0.04	0.05	0.16	0.13
β - γ -HCH	0.05	0.11	0.06	0.06	0.02	0.12	0.05
p,p' -DDE/ p,p' -DDT	0.95	0.49	1.00	1.00	0.34	0.02	0.22
p,p' -DDD/ p,p' -DDT	0.45	0.28	1.44	0.57	0.05	0.03	0.06
o,p' -DDT/ p,p' -DDT	1.08	1.36	3.94	8.44	0.31	0.19	2.31

HCHs 的 4 种单体中, β -HCH 最难降解, 随着时间推移, 最终在环境中占优势, 故可以用 β - γ -HCH 的比值和 β -HCH 相对含量来鉴定是否为历史污染。本研究茶叶中 β - γ -HCH 值小于 0.5 (表 2), 说明样点均非 HCHs 历史污染, 可能存在其他 HCHs 的来源, 如大气飘移、干湿沉降或林丹等有机氯农药的使用等。茶叶中该比值与对应茶园土壤结果类似, 但茶叶中该比值远低于土壤, 很有可能是茶叶长期直接暴露在林丹等农药下的结果。进一步分析表明, 老叶中 β - γ -HCH 显著低于嫩叶, 进而可说明茶园有施用林丹等有机氯农药的可能。

3.2 DDTs 来源分析

工业品 DDT 中 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 含量分

别为 15% 和 85%, p,p' -DDT 在好氧状态下分解为 p,p' -DDE, 在厌氧状态下降解为 p,p' -DDD^[12], 由此可知, p,p' -DDE/ p,p' -DDT 和 p,p' -DDD/ p,p' -DDT 值在某种程度上反映了 DDT 的降解趋势^[13], 可用其比值判断 DDT 的来源, 若比值较低表示有新的 DDTs 输入, 否则为历史污染^[14], 并可通过两个比值的大小关系, 判断环境的氧化还原条件。本研究除 FD、YT 和 AX 外, 其他样地茶叶样品中 p,p' -DDE/ p,p' -DDT 值均小于 1 (表 2), 偏离一般污染的植物样品, 表明除上述三地茶园外, 其他茶园均存在不同程度的 DDTs 新的输入, 且茶叶直接暴露于工业品 DDT 的可能性更大。

由于 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 的降解速率差不多, 其比值的平均值应该在 0.175 左右^[15]。而三氯杀螨醇含有比较多的 DDT 类杂质, o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 是三氯杀螨醇的主要杂质, 含量为 3.5%~10.8%, 其 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值约为 7 左右^[16]。本研究除 ZH 该值较低外, 其他茶园茶叶中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值均明显大于 0.175, 说明这些地区还有大量的三氯杀螨醇的使用或输入, 尤其以 AX 地区较为严重, 茶叶中该结果与土壤类似^[8]。

4 结论

福建茶园茶叶中有机氯农药为 0.764~10.561 ng·g⁻¹, 高于对应茶园土壤中有机氯农药残留。整体而言, 老叶中 OCPs 浓度高于嫩叶, 说明 OCPs 在茶叶中有逐年累积的效应。

茶叶中 HCHs 浓度显著高于对应茶园土壤。与茶园土壤类似, 茶叶中 HCHs 同系物以 γ -HCH 为主, 占总量的 51.3%~94.1%, 但茶叶中 γ -HCH 相对含量显

著高于土壤样品,且老叶中 γ -HCH高于嫩叶,说明 γ -HCH最有可能生物富集。除个别样点外,茶叶中DDTs浓度高于土壤,且同系物组成与土壤类似,以 p,p' -DDT和 o,p' -DDT为主。

运用 α/γ -HCH进行HCHs来源分析表明,所有茶园均可能存在林丹的使用或其他新的输入。且老叶中 α/γ -HCH显著低于嫩叶,进一步说明老叶长期暴露于林丹等农药下的可能。 $\beta/(\alpha+\gamma)$ -HCH值表明,本研究的所有茶园均存在HCHs的新输入,结果与土壤类似。

运用 p,p' -DDE/ p,p' -DDT值进行DDTs来源分析表明,部分茶园近期可能还有工业DDT输入。茶叶中该值显著低于土壤,说明茶叶直接暴露在工业DDT环境下的可能性更大。 o,p' -DDT/ p,p' -DDT值表明,本研究的大部分茶园均存在三氯杀螨醇的使用或输入,结果与土壤一致。

参考文献:

- [1] Simonich S L, Hites R A. Global distribution of persistent organochlorine compounds[J]. *Science*, 1995, 269:1851-1854.
- [2] HUANG Z, LI Y, CHEN B, et al. Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 853:154-162.
- [3] 陈宗懋. 中国茶叶中的PCDD/PCDF, 有机氯农药和PAH残留量[J]. 中国茶叶, 2003(3):38.
CHEN Zong-mao. Residues of PCDD/PCDF, organochlorine pesticide and polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese tea[J]. *China Tea*, 2003(3):38.
- [4] 曾小星, 万益群, 谢明勇. 微波辅助萃取-气相色谱法测定茶叶中多种有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. 食品科学, 2008, 29(11):562-566.
ZENG Xiao-xing, WAN Yi-qun, XIE Ming-yong. Determination of organochlorines and pyrethroids residues in tea from Jiangxi Province with microwave-assisted extraction-gas chromatography[J]. *Food Science*, 2008, 29(11):562-566.
- [5] 戴天有, 朱晓华, 王 玮, 等. 杨树叶作为空气有机氯农药生物指示物的可行性[J]. 科学通报, 2008, 53(17):2021-2027.
DAI Tian-you, ZHU Xiao-hua, WANG Wei, et al. The feasibility of the leaf of *P. tomentosa* as bio-indicator of organochlorine pesticide in the air[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(17):2021-2027.
- [6] 朱晓华, 戴天有, 孟 伟, 等. 北京市昌平区松针中HCHs与DDTs的污染特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(7):582-587.
ZHU Xiao-hua, DAI Tian-you, MENG Wei et al. The pollution character of HCHs and DDTs in pine needles in Changping, Beijing[J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(7):582-587.
- [7] 林 峰, 麦碧娴, 张 干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药的质量保证和质量控制[J]. 环境化学, 1999, 18(2):115-121.
LIN Zheng, MAI Bi-xian, ZHANG Gan, et al. Quality assurance/quality control in quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons & organochlorine pesticides in sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2):115-121.
- [8] 吕秋莲, 檀剑锋, 余兰贵, 等. 福建茶园土壤六六六和滴滴涕残留水平及来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(9):1718-1722.
LV Qiu-lian, TAN Jian-feng, YU Lan-gui et al. esidues and sources of HCHs and DDTs in soils in Fujian tea gardens[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9):1718-1722.
- [9] Yang R Q, Yao T D, Baiqing Xu B Q, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in conifer needles in the southeast Tibetan Plateau[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153:92-100.
- [10] Gaggi C, Bacci E. Accumulation of chlorinated hydrocarbon vapors in pine needles[J]. *Chemosphere*, 1985, 14(5):451-456.
- [11] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, et al. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27:1080-1098.
- [12] 唐除痴, 李煜昶. 农药化学[M]. 天津:南开大学出版社, 1998:29-45.
TANG Chu-chi, LI Yu-chang. Pesticide chemistry[M]. Tianjin:Nankai University Press, 1998:29-45.
- [13] Harner T, Wideman J L, Jantunen L M M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 106:323-332.
- [14] 郑晓燕, 刘咸德, 刘文杰, 等. 卧龙自然保护区土壤中有机氯农药的浓度水平及来源分析[J]. 科学通报, 2009, 54(1):33-40.
ZHENG Xiao-yan, LIU Xian-de, LIU Wen-jie, et al. Concentrations and source identification of organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Wolong Natural Reserve[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(1):33-40.
- [15] Kaufman D D. Degradation of organochlorine pesticides by soil microorganisms//Guenzi W D, Dinauer R C, Daviss M E, et al. Pesticides in soil and water [A]. Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America, 1974:133-202.
- [16] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39:4385-4390.