

福建闽南及闽东北茶叶中有机氯农药残留*

张家泉^{1,2} 邢新丽¹ 祁士华^{1**} 谭凌智¹ 杨军华³

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074;

2. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室, 黄石, 435003;

3. 福建省地质调查研究院, 福州, 350013)

福建省是我国有名的茶业大省和茶业强省, 茶叶产量占全国20%, 位居全国第一. 其中位于闽南的安溪县108万人人口有80万人涉茶, 而位于闽东北的宁德是全国著名茶乡之一, 全市茶园面积、产量均居全国产茶地(市)之首. 近年来, 福建茶叶饱受国外绿色壁垒限制, 其中有机氯农药污染是一个重要因素. 目前, 国内外研究报道主要以成品茶叶中的有机氯农药含量为主, 而本研究以福建省闽东北和闽南茶园新鲜茶叶为对象, 分析其中有机氯农药的残留状况及组成特征, 为茶叶食品安全风险性评价提供参考.

1 实验条件与方法

1.1 样品采集

于2009年11月, 分别在闽南的泉州安溪和闽东北的宁德, 各分别采集5个大型茶场的新鲜茶叶样品. 每个茶场分散采样后混合为一个样品, 选取茶叶为老叶. 采集好样品用铝箔包装好后装入聚乙烯密实袋中冷冻(-4℃)保存直至分析.

1.2 试剂和材料

所用有机溶剂: 正己烷(C_6H_{14})、二氯甲烷(CH_2Cl_2)及丙酮(C_3H_6O)均为色谱纯. 无水 Na_2SO_4 为分析纯, 在450℃的马弗炉中焙烧3h, 干燥备用. 硅胶、中性氧化铝(100—200目)经抽提后, 硅胶在180℃、氧化铝在240℃下活化, 冷却至室温后再以其质量3%的去离子水去活化, 备用.

有机氯农药定量分析所用内标化合物为五氯硝基苯(PCNB); 回收率指示物为四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB209). 所有的玻璃器皿均用重铬酸钾洗液浸洗后, 烘干待用.

1.3 样品处理

称取10.0g搅碎后的茶叶, 用丙酮和二氯甲烷混合液(体积比1:2)索式抽提48h后, 将抽提液用正己烷溶剂替换浓缩至约5mL, 缓慢滴加浓硫酸(98%分析纯), 振荡去除磺化层至溶液呈透明状. 用稀盐酸浸泡并洗净后的活化铜片除硫干扰.

用硫酸硅胶(重量比1:1)+氧化铝柱层析脱脂后的溶液, 淋洗液为正己烷和二氯甲烷的混合液(体积比3:2). 将淋洗液旋转蒸发, 并用正己烷定容至2mL后, 用柔和的高纯 N_2 吹干浓缩至0.2mL, 加入内标PCNB, 冷冻保存至分析.

1.4 气相色谱仪分析

有机氯农药定量分析在气相色谱仪(7890A型, Agilent technologies Co. USA)上进行, 色谱柱为DB-5石英毛细管柱(30m×0.32mm×0.25 μ m); 载气为高纯 N_2 , 进样口温度290℃, 检测器为 ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD), 温度300℃; 升温程序为: 100℃保持1min, 以4℃·min⁻¹升至200℃, 2℃·min⁻¹升至230℃, 再以8℃·min⁻¹升至280℃, 保持15min. 待测样品以不分流进样2 μ L, 内标法定量. 标准样品均通过GC-MS(Agilent 6890-5975MSD)定性分析.

1.5 质量保证与质量控制

本方法回收率指示物的回收范围为71%—102%, 所有样品均经过回收率和空白校正. 样品平行样比例为10%.

2 结果和讨论

2.1 茶叶中有机氯农药含量

表1中列出了两地区茶叶中有机氯农药含量统计结果, 闽东北六六六(α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH)和滴滴涕(p, p' -DDD + p, p' -DDE + o, p' -DDT + p, p' -DDT)含量平均值分别为: 1.37 ng·g⁻¹、10.64 ng·g⁻¹; 闽南六六六和滴滴涕含量平均值分别为: 5.95 ng·g⁻¹、20.48 ng·g⁻¹. 可见, 闽南茶叶中六六六和滴滴涕平均含量均明显高于闽东北. 对于六六六的4种异构体, 闽东北以 β -HCH为主, 闽南以 γ -HCH为主. 而对于滴滴涕及其衍生物, 闽东北及闽南均以

2011年11月10日收稿.

* 国家自然科学基金(41073070); 中国地质调查项目(GZTR20080105)资助.

** 通讯联系人, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

p,p' -DDT为主,含量范围分别为 1.45—19.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 2.31—29.16 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 此外,六六六在闽东北和闽南的平均值标准偏差为 1.06 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 2.64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,分布均匀性较好,而滴滴涕在闽东北和闽南的平均值标准偏差为 10.68 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 17.10 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,这可能是由于研究区各茶园使用滴滴涕的差异造成的. 对比我国绿色食品-茶叶标准(NY/T 288—2002)(六六六 $\leq 50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、滴滴涕 $\leq 50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和有机茶标准(NY 5196—2002)(六六六 $< \text{LOD}$ 、滴滴涕 $< \text{LOD}$),发现两地区新鲜茶树叶中六六六和滴滴涕均达到我国绿色茶叶的生产要求,但是未达到有机茶的标准.

表 1 两地区茶树叶中有机氯农药总体含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

化合物	闽东北			闽南		
	平均值	标准偏差	含量范围	平均值	标准偏差	含量范围
α -HCH	0.33	0.11	0.21—0.46	2.67	0.65	1.94—3.60
β -HCH	0.53	0.73	n. d.—1.47	n. d.	—	—
γ -HCH	0.35	0.26	0.15—0.77	2.79	1.55	1.25—5.37
δ -HCH	0.16	0.15	0.03—0.37	0.49	0.53	0.17—1.42
HCHs	1.37	1.06	0.44—2.83	5.95	2.64	3.42—10.40
o,p' -DDT	0.22	0.18	n. d.—0.44	0.72	0.68	n. d.—1.36
p,p' -DDE	3.07	2.98	0.80—7.85	6.53	4.15	1.85—11.35
p,p' -DDD	0.99	0.48	0.35—1.38	2.21	2.86	n. d.—6.94
p,p' -DDT	6.36	7.34	1.45—19.07	11.02	10.92	2.31—29.16
DDTs	10.64	10.68	2.67—28.68	20.48	17.10	4.16—46.64

注: n. d. 表示未检出.

2.2 茶树叶中的组成及来源

对比闽南茶树叶,发现 HCH 同分异构体中, γ -HCH 和 α -HCH 含量最高分别为 5.37 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 3.60 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,且为同一点位. β -HCH 在安溪全部未检出. 而闽东北茶树叶六六六 4 种异构体中 β -HCH 最高点为 1.47 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其次为 1.18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其它均低于 1.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 对比闽南和闽东北不同点位滴滴涕及其衍生物含量,发现闽南样品中含量最高达到了 29.16 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,而闽东北样品中最高含量为 19.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

环境中六六六主要来源有工业六六六和林丹两种. 一般用 α -HCH/ γ -HCH 判断环境中的 HCH 的来源,若 HCH 的异构体残留计算得到的比值在 3—7 之间,说明 HCHs 来源于工业品;若比值小于 1,则说明本地区有新的 γ -HCH 输入^[1]. 本研究中,所有点位的 α -HCH/ γ -HCH 比值均小于 1,可见该地区仍有林丹的输入,文献[2]也得出了同样的结论.

通过 DDT 组分间含量的比值关系,可以判断是否有新的 DDT 输入及其降解环境^[3]. 在正常情况下,(DDE + DDD)/ p,p' -DDT 的比值大于 1,说明 DDT 农药使用时间相对较长,没有新的污染源出现;如果(DDE + DDD)/ p,p' -DDT 的比值小于 1,说明 DDT 农药使用时间较短,大部分未降解,或者有新的输入. 在好氧条件下被微生物降解为 DDE;在厌氧条件下被转化为 DDD. 此外,由于三氯杀螨醇中含有较高的 o,p' -DDT,所以 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 可用来判断是否有三氯杀螨醇的输入. 在工业 DDTs 中, o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值在 0.2—0.3 之间,而在三氯杀螨醇中其值在 1.3—9.3 或更高. 本研究中,两地(DDE + DDD)/ p,p' -DDT 比值均小于 1,说明两地区近期仍有 p,p' -DDT 的输入. 两地 p,p' -DDD/ p,p' -DDE 比值均低于 1,可见该地区环境中 DDT 微生物降解以好氧条件为主. 此外,两地区 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值均小于 0.3,可见两地区环境中近期没有三氯杀螨醇的输入.

关键词: 福建, 茶树叶, 有机氯农药, 残留.

参 考 文 献

- [1] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究——IV. 土壤中有机氯化物的含量和组成[J]. 土壤学报, 2006, 43(2): 220-225
- [2] 叶雅真, 王文伟, 朱宝平, 等. 2006—2007 年福建省地产茶叶中有机氯农药残留调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(02): 154-158
- [3] Qiu X H, Zhu T, Jing L, et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(5): 1368-1374