

# 有机氯农药和多溴联苯醚在白洋淀鸭子组织中分布特征研究

胡国成<sup>1,2</sup>, 许振成<sup>2</sup>, 戴家银<sup>1</sup>, 许木启<sup>1\*</sup>, 麦碧娴<sup>3</sup>, 曹宏<sup>1</sup>, 王建设<sup>1</sup>, 石志敏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院动物研究所动物生态与保护生物学重点实验室, 北京 100080; 2. 环境保护部华南环境科学研究所城市环境研究中心, 广州 510655; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室, 广州 510640)

**摘要:**利用气相色谱-质谱(GC/MS)方法定量分析了白洋淀鸭子肌肉、肝脏、脑组织中 HCHs、DDTs 和 PBDEs 的分布特征. 结果表明 3 种组织中 HCHs 和 DDTs 的含量范围分别为 0.9~5.0 ng/g(以湿重计,下同)和 0.3~2.8 ng/g,而 PBDEs 的含量范围是 0.03~0.65 ng/g. 统计分析鸭子不同组织中持久性卤代烃的含量差异,结果显示,DDTs 和 PBDEs 的含量水平有较大差异( $p < 0.05$ );而 HCHs 在 3 种组织中的含量差异不明显( $p > 0.05$ ). 肝脏中 DDTs 和 PBDEs 的平均含量较高,分别为 2.3 和 0.37 ng/g. 在 HCHs 和 DDTs 同系物(代谢物)组成中  $\beta$ -HCH 在肝脏和脑组织中占主要地位, $p,p'$ -DDE 是 DDTs 的主要代谢产物;在 PBDEs 同系物中,BDE47 和 BDE99 是鸭子组织中主要的组成部分. 鸭子不同组织中 HCHs、DDTs 和 PBDEs 的组成模式反映了白洋淀仍然受到历史残留的有机氯农药污染;同时,来自白洋淀上游的工业污染很可能输入新型持久性有机污染物(PBDEs).

**关键词:**有机氯农药;多溴联苯醚;组织分布;鸭子;白洋淀

中图分类号:X174 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)12-3081-07

## Distribution Characteristic of Organochlorine Pesticides and Polybrominated Diphenyl Ethers in Tissues of Ducks from Baiyangdian Lake, North China

HU Guo-cheng<sup>1,2</sup>, XU Zhen-cheng<sup>2</sup>, DAI Jia-yin<sup>1</sup>, XU Mu-qi<sup>1</sup>, MAI Bi-xian<sup>3</sup>, CAO Hong<sup>1</sup>, WANG Jian-she<sup>1</sup>, SHI Zhi-min<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Animal Ecology and Conservation Biology, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The concentrations of hexachlorocyclohexane (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in muscle, liver and brain of ducks from Baiyangdian Lake were determined by gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC/MS). The results showed that the concentrations of HCHs, DDTs and PBDEs in various tissues of ducks were in the range of 0.9-5.0 ng/g wet weight (WW), 0.3-2.8 ng/g (WW) and 0.03-0.65 ng/g (WW), respectively. Statistical analysis indicated that the accumulation of DDTs and PBDEs in muscle, liver and brain was significantly different ( $p < 0.05$ ), but not with HCHs ( $p > 0.05$ ). Liver tissues contained the highest DDTs and PBDEs levels, with average concentrations of 2.3 ng/g (WW) and 0.37 ng/g (WW), respectively. Among the HCH isomers and DDT metabolites,  $\beta$ -HCH was the predominant isomers in liver and brain tissues, and  $p,p'$ -DDE was the dominant metabolites of DDTs in various tissues. Among the PBDE congeners, BDE47 and BDE99 were the predominant in various tissues. The different profiles of persistent organohalogen compounds in various tissues of ducks may reflect that the Baiyangdian Lake still subject to the contamination of historically residue for HCHs and DDTs. In addition, the source of PBDEs was partly attributed to the industrial pollution, chemical plants, and sewage discharging.

**Key words:** organochlorine pesticides (OCPs); polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); tissue distribution; ducks; Baiyangdian Lake

近年来,持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)作为一个新的全球问题,引起各国政府、学术界及公众广泛关注. POPs 是指通过各种环境介质(大气、水、沉积物、土壤等)能够长距离转移并长期存在于环境中,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质<sup>[1]</sup>. POPs

在环境中降解缓慢,滞留时间长,具有半挥发性和较

收稿日期:2010-01-01;修订日期:2010-03-17

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403306);  
国家自然科学基金项目(30870311)

作者简介:胡国成(1978~),男,博士,主要研究方向为水生生态毒理学, E-mail: hguocheng@scies.org

\* 通讯联系人, E-mail: xumq@ioz.ac.cn

强的亲脂憎水性. 环境中的 POPs 通过食物链传递, 影响高营养级生物, 对人类健康也构成潜在危害<sup>[2]</sup>. 我国已于 2001 年 5 月签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 决定禁止和限制使用 12 种 POPs, 其中 9 种属于有机氯杀虫剂 (organochlorine pesticides, OCPs)<sup>[3]</sup>. 2009 年 5 月, 该公约又将多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)、全氟类化合物 (perfluorinated compounds, PFCs)、林丹、五氯苯等 9 种化学物质新增为 POPs. 至此, 所列入禁止生产和使用的 POPs 数量已经增加至 21 种.

研究资料显示多数 POPs 能导致生物体内内分泌紊乱<sup>[4]</sup>, 免疫功能失调<sup>[5]</sup>, 生殖发育紊乱<sup>[6]</sup>, 产生“三致”效应<sup>[7]</sup>. 六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs) 是 2 种典型有机氯杀虫剂 (OCPs), 曾经广泛应用于农业生产中. 目前, 全球范围内已经禁止生产和使用六六六 (HCHs) 和滴滴涕 (DDTs). 我国也于 1983 年停止生产使用. 多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类溴代阻燃剂, 广泛应用于电子电器、塑料、家居装潢、纺织等产品中<sup>[8]</sup>. 由于多溴联苯醚性质稳定, 脂溶性强, 可进行长距离迁移, 通过食物链传递逐级放大, 对生态系统安全及人体健康构成威胁.

关于 HCHs、DDTs 及 PBDEs 等 POPs 在不同环境介质 (大气、水体、沉积物、土壤等) 及水生生物体内的分布和积累规律已受到研究者的广泛关注<sup>[9-14]</sup>, 然而在畜禽产品中残留的研究资料较少. 周东旭等<sup>[15]</sup>研究了六六六在饲养鸡体内的残留情况, 六六六在不同组织之间积累分布有显著差异; Luo 等<sup>[16]</sup>发现广东某地电子拆卸厂附近饲养鸡肌肉组织中 PBDEs 的含量显著高于其他组织. 白洋淀位于华北平原东部, 是华北平原上最大的淡水湖泊. 近年来, 随着地方经济的发展, 白洋淀生态环境遭到破坏, 水体污染严重. 关于白洋淀水体、底泥等不同环境介质及生物样品中重金属、有机污染物的研究已有报道<sup>[17-22]</sup>, 但是有机氯农药 (OCPs) 和多溴联苯醚 (PBDEs) 在白洋淀高等动物组织中分布规律的研究尚少. 因此, 本实验以白洋淀半人工养殖的鸭子为研究对象, 初步分析了 HCHs、DDTs 及 PBDEs 在白洋淀鸭子肌肉、肝脏、脑组织中的残留水平及同系物组成特点, 并对 HCHs、DDTs 和 PBDEs 的来源进行了初步探讨, 以期深入了解白洋淀地区 POPs 污染提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和标样

HCHs 和 DDTs 混合标样, 包括  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH、 $p, p'$ -DDT、 $p, p'$ -DDE 和  $p, p'$ -DDD 购于美国 Supelco 公司; 而  $o, p'$ -DDT、 $o, p'$ -DDE 和  $o, p'$ -DDD 及 PBDEs 混合标样 (BDE28、47、66、85、99、100、153、154、138 和 183) 购于美国 Accustandards 公司. 内标  $^{13}\text{C}$ -PCB208 及回收率标样  $^{13}\text{C}$ -PCB141 购自英国剑桥同位素实验室 (Cambridge Isotope Laboratories). 实验过程中所需试剂 (丙酮、二氯甲烷和正己烷) 均经过玻璃系统二次重蒸.

### 1.2 样品采集及处理

样品于 2007 年 7 月采自白洋淀淀区 (安新县) 养鸭场, 采集成鸭 5 只, 平均体重 793 g. 运回实验室, 活体解剖, 取肌肉、肝脏及脑组织,  $-4^{\circ}\text{C}$  冷藏保存, 待分析. 将组织样品冷冻干燥后, 研磨成粉末状, 用铝箔包好,  $-4^{\circ}\text{C}$  冷藏保存备用. 称取大约 1.0 g 组织样品, 加入回收率指示剂 ( $^{13}\text{C}$ -PCB141 和 PCB30), 用 180 mL 正己烷: 丙酮为 1:1 (体积比) 的混合溶剂索氏抽提 48 h. 抽提液转换溶剂并浓缩至 10 mL, 取 1 mL 测定不同组织中脂肪含量, 其余 9 mL 继续浓缩至 2~3 mL, 过凝胶渗透色谱柱 (GPC) 去除大分子脂肪组分, 用 190 mL 二氯甲烷: 正己烷为 1:1 (体积比) 的混合溶剂淋洗. 将收集的样品浓缩至 0.5 mL, 过硅胶固相萃取柱 (Isolute, International Sorbent Technology, UK), 用正己烷和二氯甲烷混合溶剂淋洗. 淋洗液旋转蒸发浓缩至 1 mL, 然后氮吹、定容至 50  $\mu\text{L}$ , 待测. 仪器分析前添加内标化合物, 其中  $^{13}\text{C}$ -PCB208 为 PBDEs 内标化合物, 而 PCB82 为 HCHs 和 DDTs 内标化合物.

### 1.3 仪器分析

HCHs 和 DDTs 分析: 用安捷伦气相色谱质谱联用仪 (Agilent 6890-5973) 定量分析. 色谱柱为 DB- $m\text{s}$  ( $60\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ) 毛细管柱; 载气为高纯氮气; 进样口和检测器的温度分别为  $280^{\circ}\text{C}$  和  $300^{\circ}\text{C}$ ; 升温程序:  $80^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $180^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $220^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 最后以  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $290^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 保持 20 min; 进样量为 1  $\mu\text{L}$ , 无分流进样. 利用 DDTs 标样来检查其在 GC 进样口的降解. DDTs 降解率不得超过 15%.

PBDEs 分析: 使用岛津气相色谱质谱联用仪 (Shimadzu GCMS-QP2010), 负化学离子源 (NCI), 选择离子监测模式 (SIM). 用色谱柱 DB-XLB ( $30\ \text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ , J&W Scientific) 检测多溴联苯醚 ( $\text{Br}_3$ - $\text{Br}_7$ ), 升温程序为:  $110^{\circ}\text{C}$  下保留 1 min, 然后以  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $180^{\circ}\text{C}$  并保留 1 min, 再以

2℃/min 的速率升至 240℃ 保留 5 min,以 2℃/min 的速率升至 280℃ 保留 25 min,以 10℃/min 的速率升至 310℃,保留 5 min.载气为高纯氮,反应气为甲烷,柱流速为 1 mL/min,离子源温度 200℃,界面温度 280℃,1 μL 无分流进样.

#### 1.4 质量控制与质量保证

用方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样进行质量控制,同时,在分析前所有样品添加回收率指示物标样.在所有样品中,<sup>13</sup>C-PCB141 和 PCB65 的回收率分别为 78.6% 和 75.9%.空白加标和基质加标中目标化合物回收率范围分别为 65.7%~82.0% 和 67.4%~79.7%.分析结果未经回收率校正.仪器检测限(LOD)定义为 3 倍信噪比(3S/N),LOD < 0.003 ng/g.

#### 1.5 数据分析

数据分析采用 SPSS 统计软件,对实验数据进行单因素方差分析(ANOVA),利用最小显著性差异(LSD)多重比较方法,比较鸭子不同组织中有机污染物的含量差异.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HCHs 和 DDTs 含量

本研究主要分析了鸭子肌肉、肝脏、脑组织中 HCHs、DDTs 和 PBDEs 的含量,其中 δ-HCH 和 o-p'-DDT 在所有样品中未检出.HCHs 和 DDTs 在不同组织中的分布如图 1 所示.在鸭子 3 种不同组织中,HCHs 是最主要的污染物,其次是 DDTs.3 种组织中 HCHs 和 DDTs 的含量范围分别为:0.9~5.0 ng/g 和 0.3~2.8 ng/g.单因素方差分析显示:鸭子肌肉、肝脏、脑组织中 HCHs 含量显著性差异不明显( $p > 0.05$ ),而 3 种组织中 DDTs 含量具有显著性差异( $p < 0.05$ ),肝脏中 DDTs 的平均含量最高,为 2.3 ng/g.不同组织中 HCHs 和 DDTs 残留水平从高到低顺序分别为:肌肉 > 肝脏 > 脑、肝脏 > 脑 > 肌肉(图 1).有机氯农药在鸭子组织中的残留特征显示 HCHs 更容易在不同组织的脂肪中均匀分布.本研究结果与野生鸟类组织中 OCPs 和 PBDEs 的分布特征略有不同.Jaspers 等<sup>[23]</sup>对比比利时水生、陆生鸟类组织中的 OCPs 和 PBDEs 进行了分析,结果显示同种鸟类肌肉和肝脏中 HCHs、DDTs 和 PBDEs 残留水平均没有显著性差异.

我国虽然已经建立肉、蛋等食品中 HCHs 和 DDTs 残留量标准(GB 136-81).这一标准制订时正是我国 HCHs 和 DDTs 使用的高峰期,食品标准中

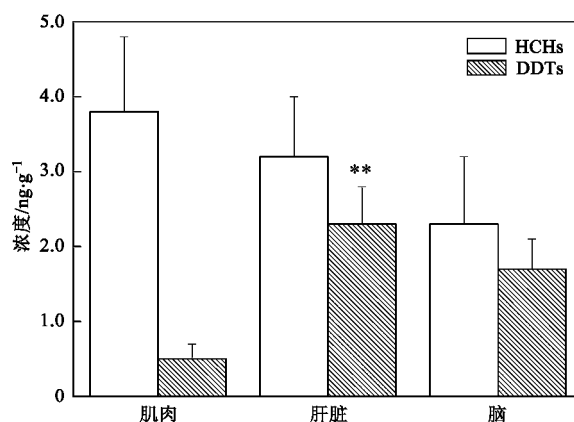


图 1 白洋淀鸭子不同组织中 HCHs 和 DDTs 的含量水平( $n = 15$ )

Fig. 1 HCHs and DDTs concentrations in various tissues of ducks from Baiyangdian Lake, North China ( $n = 15$ )

HCHs 和 DDTs 的残留限量已经不适合评价现有的农产品质量安全.因此,本研究选用欧盟委员会(EU)和世界卫生组织(WHO)制订的 HCHs 和 DDTs 的限量标准,对白洋淀鸭子组织中的 HCHs 和 DDTs 进行初步评价.EU 制订的农药残留标准中规定,HCHs 和 DDTs 的最大残留限量为 20 ng/g 和 100 ng/g(脂含量 < 20%) 或者 80 ng/g 和 150 ng/g(脂含量 > 20%)<sup>[24]</sup>.本研究中鸭子肌肉、肝脏和脑组织中脂肪含量分别为 9.0%、26.5% 和 33.4%,3 种组织中 HCHs 和 DDTs 的残留量也均低于 EU 规定的最大可容许残留量.γ-HCH 在白洋淀鸭子组织中的残留量也远低于世界卫生组织(WHO)制定的林丹(γ-HCH)在禽类食品的最高残留限值(50 ng/g)<sup>[25]</sup>.另外,与我国畜禽产品中 HCHs 和 DDTs 历史残留数据比较,20 世纪 80 年代我国饲养鸡肌肉中 HCHs 和 DDTs 含量分别为 56 ng/g 和 13 ng/g<sup>[26]</sup>,分别是本研究鸭子肌肉的 14 倍和 26 倍.白洋淀鸭子体内农药残留下降的趋势与土壤中的变化规律基本一致<sup>[27]</sup>,这说明自从 1983 年我国停止生产和使用 HCHs 和 DDTs 后,我国环境介质中 HCHs 和 DDTs 残留水平显著下降.白洋淀饲养鸭子肌肉和肝脏中 HCHs 的残留水平比北京郊区饲养鸡肌肉和肝脏中 HCHs 的残留水平高 9 倍和 1 倍<sup>[15]</sup>,这可能与 2 种家禽的养殖环境不同有关.白洋淀位于华北平原东部,淀区周边土地以耕地为主,有大量使用农药的历史;而且有调查资料显示该区域仍有零星使用有机氯农药的现象<sup>[20]</sup>.土壤中残留的有机氯农药通过雨水冲刷、地表径流等途径可直接进入淀区,这些亲脂性的污染物可能在水生生物体内积累.已有的研究资料显示,白洋淀鱼、虾、蟹、蚌体内

均不同程度检测到 HCHs 和 DDTs<sup>[19]</sup>,而且在配合饲料中也发现 HCHs 和 DDTs 污染<sup>[26]</sup>.白洋淀鸭子处于半人工养殖环境,配合饲料和水体中的水生生物很可能是鸭子暴露 HCHs 和 DDTs 的主要来源.

## 2.2 HCHs 和 DDTs 组成

工业品 HCHs 和林丹农药是环境中 HCHs 的主要来源.工业品 HCHs 含有 65%~70%  $\alpha$ -HCH,5%~14%  $\beta$ -HCH,10%~18%  $\gamma$ -HCH,6%~10%  $\delta$ -HCH<sup>[28]</sup>;而林丹的主要成分是  $\gamma$ -HCH (99%).生态环境中 HCH 各异构体的化学行为和生物效应各不相同,其分子的空间结构决定了各异构体的热稳定性( $\beta > \delta > \alpha > \gamma$ )和生物转化速率( $\gamma > \alpha > \delta > \beta$ ). $\gamma$ -HCH 在环境中可异构化形成  $\alpha$ -HCH,而  $\alpha$ -HCH 可以转化成不易降解、脂溶性强的  $\beta$ -HCH.白洋淀鸭子组织中 HCHs 同系物的组成模式与我国农业生产中曾大量使用的 HCHs 的组成有明显差异.在本研究中,鸭子肝脏和脑组织中  $\beta$ -HCH 是主要同系物,其所占相对质量分数分别为 67.8% 和 46.3%,如图 2(a)所示.这种组成模式与其他地区鸟类、水生哺乳动物的研究结果基本一致<sup>[23,29,30]</sup>.比利时水生、陆生鸟类组织<sup>[23]</sup>、中国太湖夜鹭<sup>[29]</sup>及南极海鸟卵<sup>[30]</sup>中 HCHs 异构体组成均以  $\beta$ -HCH 为主.HCHs 在生物体内积累后,

$\beta$ -HCH 的亲脂性最强,在生物体内蓄积最大,而且不容易被代谢<sup>[31]</sup>.HCHs 以  $\beta$ -HCH 为主的异构体组成模式说明白洋淀地区环境中的 HCHs 主要来自农业上曾经大量使用的 HCH 类农药.

根据 DDT 及其代谢产物 (DDE、DDD) 的比值初步判断 DDT 的来源及其代谢环境.当  $DDD/DDE > 1$  时,表明代谢产物为 DDD,并且代谢环境为厌氧条件;当  $DDD/DDE < 1$  时,表明代谢产物为 DDE,并且其代谢环境为好氧条件. $DDT/(DDE + DDD) > 1$  时,表明有新的 DDT 输入;当  $DDT/(DDE + DDD) < 1$  时,表明没有新的 DDT 输入<sup>[32]</sup>.本研究中,所有生物样品中 DDTs 的代谢产物主要以  $p, p'$ -DDE 为主,其在肌肉、肝脏和脑组织中的相对质量分数分别为 44.7%、53.9% 和 60.4%,如图 2(b)所示.这一研究结果与比利时鸟类<sup>[23]</sup>、太湖夜鹭<sup>[29]</sup>、南极海鸟<sup>[30]</sup>、希腊水鸟<sup>[33]</sup>、意大利野生鸟类<sup>[34]</sup>的研究结果基本一致.DDTs 进入生物体后,在有氧呼吸的条件下,脱氢降解为 DDE<sup>[35]</sup>.在分析的样品中, $DDD/DDE$  和  $DDT/(DDE + DDD)$  的比值均小于 1,如图 3 所示,说明该区域生物体内的 DDE 可能来源于历史残留的 DDT,并没有新的污染源存在,这与白洋淀沉积物的研究结果基本一致<sup>[22]</sup>.

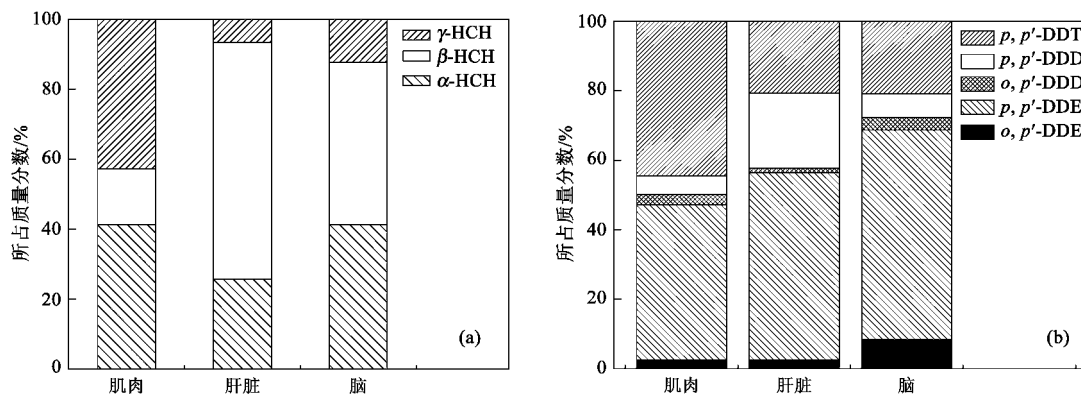


图 2 白洋淀鸭子不同组织中 HCHs 和 DDTs 的组成模式 ( $n = 15$ )

Fig. 2 Compositional patterns of HCHs and DDTs in various tissues of ducks from Baiyangdian Lake ( $n = 15$ )

## 2.3 PBDEs 分布及其组成

在检测的 10 种 PBDEs 单体中,BDE138 在白洋淀鸭子体内未检出,因此本研究中 PBDE 之和 ( $\sum_9$  PBDE) 主要包括 BDE28、47、66、85、99、100、154、153、183.在 3 种组织中  $\sum_9$  PBDE 的浓度水平远低于 HCHs 和 DDTs 的水平.白洋淀鸭子肌肉、肝脏、脑组织中  $\sum_9$  PBDE 的含量分别为 56.6、373.5、374.0  $\mu\text{g/g}$ .肝脏和脑中的 PBDEs 含

量显著高于肌肉中的含量,这种分布趋势与 DDTs 相似,如图 4 所示.在检测到的 9 种 PBDEs 单体中,BDE99 和 BDE47 是主要的同系物,在肌肉、肝脏、脑组织中的含量分别为 11.9、108.1、134.3、14.5、80.9、87.5  $\mu\text{g/g}$ .用脂肪校正不同组织中 PBDEs 的浓度水平,结果显示脑组织中 PBDEs 含量最高 (5.3  $\text{ng/g}$  脂重),其次为肝脏 (4.3  $\text{ng/g}$  脂重),肌肉中含量最低 (2.4  $\text{ng/g}$  脂重).脑中高含量的 PBDEs 的可能原因是:脑组织脂肪含量较高 (33.4%),PBDEs

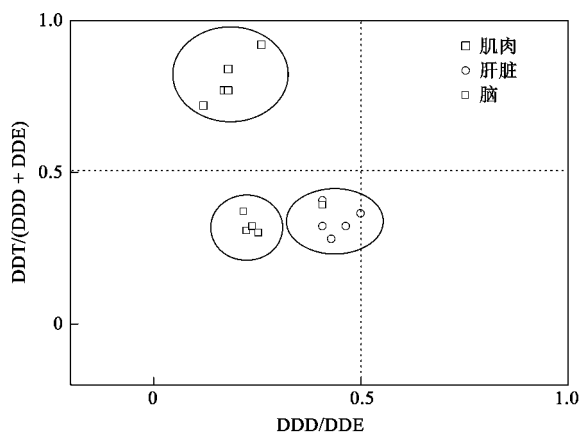


图3 白洋淀鸭子不同组织中 DDD/DDE、DDT/(DDE + DDD) 的比值

Fig. 3 Ratios of DDD/DDE and DDT/(DDE + DDD) in different tissues from ducks in Baiyangdian Lake, North China

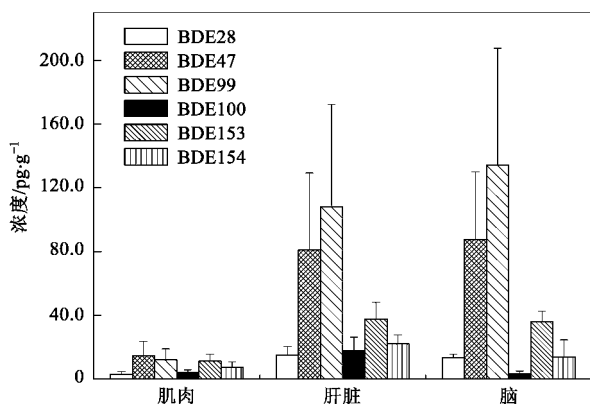


图4 白洋淀鸭子不同组织中 PBDEs 同系物的含量水平 (n = 15)

Fig. 4 PBDE congeners concentrations in various tissues of ducks from Baiyangdian Lake, North China (n = 15)

很可能穿越血脑屏障,易于在高脂肪含量的组织中积累。与其它地区家禽组织中 PBDEs 的含量相比,白洋淀鸭子组织中 PBDEs 的含量与我国华南地区电子垃圾拆卸厂周边地区鸭子体内 PBDEs 的含量相当<sup>[16]</sup>;远低于瑞典猎鹰、英国鸬鹚及美国鸡体内 PBDEs 的含量<sup>[36-38]</sup>;却略高于比利时、西班牙市场上鸡肉中 PBDEs 的含量<sup>[39,40]</sup>。

在白洋淀鸭子肌肉、肝脏和脑组织中 PBDE 同系物组成模式基本相似, BDE99 和 BDE47 是主要同系物, 2 种同系物之和的相对质量分数分别为 45.5%、48.5% 和 56.7%, 如图 5 所示。在肌肉组织中, 同系物相对质量分数的顺序为: BDE47 > BDE99 > BDE153 > BDE154; 在肝脏中, 同系物的顺序为: BDE99 > BDE47 > BDE183 > BDE153, 在脑组织中,

其顺序为: BDE99 > BDE47 > BDE153 > BDE183。白洋淀鸭子组织中 PBDE 同系物的组成模式与来自英国哥伦比亚的苍鹭和鸬鹚及中国南部的海鸥和夜莺体内的 PBDEs 组成相似<sup>[41,42]</sup>。BDE99 和 BDE47 是工业品五溴联苯醚的主要成分, 其相对百分含量分别为 44.8% 和 42.8%<sup>[43]</sup>。白洋淀地区生物组织中含有较高的 BDE47 和 BDE99 很可能显示工业品五溴联苯醚被广泛使用, 这可能与上游工业污染有关。已有资料证实 BDE47 和 BDE99 是鱼类体内主要的同系物<sup>[44]</sup>。如果鸭子等高等动物摄食了被溴代阻燃剂污染鱼类和虾类, 很可能通过食物链传递, 在其体内积累<sup>[45]</sup>。另外, 高溴代阻燃剂在鱼类和 SD 大鼠体内很可能代谢生成低溴代阻燃剂 (BDE47、BDE99、BDE153、BDE154 等)<sup>[46,47]</sup>, 而在家禽体内的代谢情况还有待进一步研究。

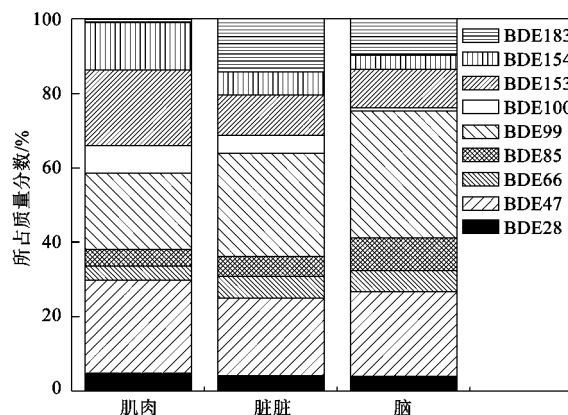


图5 白洋淀鸭子不同组织中 PBDEs 的组成模式 (n = 15)

Fig. 5 Compositional patterns of PBDEs in various tissues of ducks from Baiyangdian Lake, North China (n = 15)

### 3 结论

(1) 白洋淀鸭子受到有机氯农药和溴代阻燃剂不同程度的污染, 3 类污染物对鸭子污染程度从弱到强的顺序为: PBDEs < DDTs < HCHs。白洋淀鸭子各组织中污染物含量水平存在一定差异。

(2) 肝脏和脑组织中 DDTs 和 PBDEs 的含量较高, 而肌肉组织中 HCHs 的含量较高。在 HCHs 和 DDTs 同系物 (代谢物) 组成中,  $\beta$ -HCH 和  $p,p'$ -DDE 是主要同系物; PBDEs 同系物组成中, 以 BDE47 和 BDE99 为主。

(3) 通过污染物同系物组成模式比较分析, 发现白洋淀地区历史残留的有机氯农药仍污染着当地的水环境。同时上游工业污染很可能是白洋淀的主要污染源。

## 参考文献:

- [1] 谢武明,胡勇有,刘焕彬,等. 持久性有机污染物(POPs)的环境问题与研究进展[J]. 中国环境监测,2004,20(2):58-61.
- [2] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究,2005,18(3):93-102.
- [3] 余刚,牛军峰,黄俊,等. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京:科学出版社,2005. 9-10.
- [4] Toppari J,Larsen J C,Christiansen P,et al. Male reproductive health and environmental xenoestrogens[J]. Environ Health Perspect,1996,104(suppl4):741-803.
- [5] Lahvis G P,Wells R S,Gasper D,et al. In vitro lymphocyte response of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*): mitogen induced proliferation[J]. Mar Environ Res,1993,35(1-2):115-119.
- [6] 方昌阁,张才乔,夏国良,等. 多氯联苯对鸡胚卵巢发育和配子分化的影响[J]. 中国农业大学学报,2001,6(3):1-5.
- [7] Huff I. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: a potent and complete carcinogen in experimental animals[J]. Chemosphere,1992,25(1-2):173-176.
- [8] De Wit C. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere,2002,46(5):583-624.
- [9] Qiu X,Zhu T,Jing L,et al. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake,China[J]. Environ Sci Technol,2004,38(5):1368-1374.
- [10] 陈来国,麦碧娴,许振成,等. 广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比[J]. 环境科学学报,2008,28(1):150-159.
- [11] 杨燕红,闵育顺. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机污染物的初步研究[J]. 环境科学学报,1998,18(3):271-277.
- [12] Zou M Y,Ran Y,Gong J,et al. Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta: Occurrence, inventory and fate[J]. Environ Sci Technol,2007,41(24):8262-8267.
- [13] Wan Y,Hu J Y,Zhang K,et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay,North China[J]. Environ Sci Technol,2008,42(4):1078-1083.
- [14] Wu J P,Luo X J,Zhang Y,et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China[J]. Environ Int,2008,34(8):1109-1113.
- [15] 周东旭,礼晓,杨意峰,等. 六六六在饲养鸡体内的残留水平[J]. 环境科学,2008,29(1):207-211.
- [16] Luo X J,Liu J,Luo Y,et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in free-range domestic fowl from an e-waste recycling site in South China: levels,profiles and human dietary exposure[J]. Environ Int,2009,35(2):253-258.
- [17] 杨卓,李贵宝,王殿武,等. 白洋淀底泥重金属的污染及其潜在生态危害评价[J]. 农业环境科学学报,2005,24(5):945-951.
- [18] Chen C Y,Pickardt P C,Xu M Q,et al. Mercury and arsenic bioaccumulation and eutrophication in Baiyangdian Lake,China[J]. Water,Air, and Soil Pollut,2008,190(1-4):115-127.
- [19] Hu G C,Dai J Y,Mai B X,et al. Concentrations and accumulation features of organochlorine pesticides in the Baiyangdian freshwater food web,North China[J]. Arch Environ Contam Toxicol,2010,58(3):700-710.
- [20] 窦薇,赵忠宪. 白洋淀水体、底泥及鲫鱼体内 DDT、BHC 污染状况研究[J]. 环境科学学报,1998,18(3):208-312.
- [21] 胡国成,郭建阳,戴家银,等. 白洋淀表层沉积物中多环芳烃的含量分布、来源及生态风险评价[J]. 环境科学研究,2009,22(3):321-326.
- [22] 胡国成,李凤超,戴家银,等. 府河和白洋淀沉积物中 DDTs 的分布特征和风险评估[J]. 环境科学研究,2009,22(15):891-896.
- [23] Jaspers V L B,Covaci A,Voorpoels S,et al. Brominated flame retardants and organochlorine pollutants in aquatic and terrestrial predatory birds of Belgium: Levels,patterns,tissue distribution and condition factors[J]. Environ Pollut,2006,139(2):340-352.
- [24] Binelli A,Provini A. POPs in edible clams from different Italian and European markets and possible human health risk[J]. Mar Pollut Bull,2003,46(7):879-886.
- [25] Pesticide Residues in Food (MRLs/EMRLs) [S]. FAO/WHO Food Standards,2006.
- [26] 金家志,邵凤君. 六六六、DDT 对鸡饲料的污染及其在禽蛋中残留情况的调查研究[J]. 农业环境科学学报,1983,(4):11-15.
- [27] 龚钟明,曹军,李本纲,等. 天津地区土壤中六六六的残留及分布特征[J]. 中国环境科学,2003,23(3):311-314.
- [28] Willett K L,Ulrich E M,Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of HCH isomers[J]. Environ Sci Technol,1998,32(15):2197-2207.
- [29] 安琼,董元华,王辉,等. 不同年龄夜鹭卵中有机氯农药污染的生物指示[J]. 环境科学学报,2004,24(1):139-143.
- [30] 卢冰,王自磐,朱纯,等. 南极食物链顶端海鸟卵中 PCBs 和 OCPs 积累水平及其全球意义[J]. 生态学报,2005,25(9):2440-2445.
- [31] Buser H R. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomer in sewage sludge under anaerobic condition[J]. Environ Sci Technol,1995,29(3):664-672.
- [32] Hitch R K,Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. Bull Environ Contam Toxicol,1992,48(2):259-264.
- [33] Sakellarides T M,Konstantinou I K,Hela D G,et al. Accumulation profiles of persistent organochlorines in liver and fat tissues of various waterbird species from Greece [J]. Chemosphere,2006,63(8):1392-1409.
- [34] Naso B,Perrone D,Ferrante M C,et al. Persistent organochlorine pollutants in liver of birds of different trophic levels from coastal areas of Campania,Italy[J]. Archive Environ Contam Toxicol,2003,45(3):407-414.
- [35] Kwong R,Yu P,Lam P K S,et al. Uptake,elimination,and

- biotransformation of aqueous and dietary DDT in marine fish [J]. *Environ Toxicol Chem* 2008 **27**(10):2053-2063.
- [36] Lindberg P, Sellstro M U, Haggberg L, *et al.* Higher brominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcons (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden [J]. *Environ Sci Technol* 2004 **38**(1): 93-96.
- [37] Law R J, Allchin C R, Bennett M E, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in two species of marine top predators from England and Wales [J]. *Chemosphere* 2002 **46**(5): 673-681.
- [38] Huwe J K, Lorentzen M, Thuresson K, *et al.* Analysis of mono- to decabrominated diphenyl ethers in chickens at the part per billion level [J]. *Chemosphere* 2002 **46**(5): 635-640.
- [39] Voorspoels S, Covaci A, Neels H, *et al.* Dietary PBDE intake: a market-basket study in Belgium [J]. *Environ Int* 2007 **33**(1): 93-97.
- [40] Gómara B, Herrero L, González M J. Survey of polybrominated diphenyl ether levels in Spanish commercial foodstuffs [J]. *Environ Sci Technol* 2006 **40**(24): 7541-7547.
- [41] Elliott J E, Wilson L K, Wakeford B. Polybrominated diphenyl ether trends in eggs of marine and freshwater birds from British Columbia, Canada, 1979-2002 [J]. *Environ Sci Technol* 2005, **39**(15): 5584-5591.
- [42] Lam J C, Kajiwara N, Ramu K, *et al.* Assessment of polybrominated diphenyl ethers in eggs of waterbirds from South China [J]. *Environ Pollut* 2007 **148**(1): 258-267.
- [43] Guardia M A R, Hale A C, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used Penta-, Octa- and Deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environ Sci Technol* 2006 **40**(20):6247-6254.
- [44] Xiang C H, Luo X J, Chen S J, *et al.* Polybrominated diphenyl ether in biota and sediments of the Pearl River Estuary, South China [J]. *Environ Toxicol Chem* 2007 **26**(4): 616-623.
- [45] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, *et al.* Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China [J]. *Environ Pollut* 2009 **157**(3): 904-909.
- [46] Stapleton H M, Alae M, Letcher R J, *et al.* Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by Juvenile Carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure [J]. *Environ Sci Technol* 2004 **38**(1): 112-119.
- [47] Huwe J, Hakk H, Birnbaum L. Tissue distribution of Polybrominated diphenyl ethers in male rats and implications for biomonitoring [J]. *Environ Sci Technol* 2008 **42**(18): 7018-7024.