

上海典型区域散养鸡鸭组织器官中有机氯农药的残留水平及来源解析

常红¹, 徐萌¹, 仇雁翎^{1*}, 周轶慧², 朱志良¹, 赵建夫²

(1. 同济大学环境科学与工程学院 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 分析了上海淀山湖地区和金山第二工业区附近散养鸡、鸭组织器官中有机氯农药(Organochlorine pesticides, OCPs)的含量水平,并探讨了其组成特征和来源。所研究的21种有机氯农药在样品中不同程度地检出,其中滴滴涕及其同系物(DDTs)、六六六四种同分异构体(HCHs)、六氯苯(HCB)和五氯苯甲醚(PCA)在所有样品中检出,它们在鸡、鸭组织器官中的含量分别为1.1~28、0.51~2.9、0.18~3.5和0.010~0.35 ng·g⁻¹ ww(湿重)。DDTs是最主要的有机氯农药残留物,在大部分样品中主要以4,4'-DDE的形式存在,而金山第二工业区鸭的组织器官中DDTs的主要形式为2,4'-DDT,推测可能与该区域鸭所生活的水体环境中存在三氯杀螨醇的污染有关。HCHs同分异构体在不同地区鸡鸭组织器官中的组成特征不同,淀山湖地区的样品中HCHs同分异构体主要为β-HCH,且α-HCH和γ-HCH所占比例相差不大;金山第二工业区的样品中α-HCH、β-HCH和γ-HCH的残留水平相差不大,推测该研究区域的HCHs残留很有可能来自林丹的使用。除上述几种物质,其他有机氯农药在样品中的残留水平较低,在组织器官中的分布没有表现出明显差异。

关键词: 有机氯农药;散养鸡鸭;组织;器官;淀山湖;金山第二工业区

中图分类号:X503.22 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)09-1712-09 doi:10.11654/jaes.2014.09.007

Levels and Sources of Organochlorine Pesticides in Tissues/Organs of Free-range Chickens and Ducks in Shanghai

CHANG Hong¹, XU Meng¹, QIU Yan-ling^{1*}, ZHOU Yi-hui², ZHU Zhi-liang¹, ZHAO Jian-fu²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) can enter human body through food chain. In this study, we investigated concentrations of OCPs in the tissues/organs of free-range chickens and ducks from Dianshan Lake area and the vicinity of Jinshan Second Industry Zone in Shanghai. The composition and sources of these OCPs were also explored. The concerned 21 compounds of OCPs were detected in various samples with different levels. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its congeners, four isomers of hexachlorocyclohexanes (HCHs), hexachlorobenzene (HCB) and pentachloroanisole (PCA) were detected in all samples, with tissue concentrations of 1.1~28, 0.51~2.9, 0.18~3.5 and 0.010~0.35 ng·g⁻¹ wet weight, respectively. DDTs were the most dominant OCP residues, with 4,4'-DDE being the major congener for most samples but 2,4'-DDT primary congener for ducks from Jinshan Second Industry Zone, likely due to dicofol pollution in the aquatic environment where the ducks lived. The major isomers of HCHs in tissues/organs of chickens and ducks were quite different from different areas. β-HCH was predominant isomer in the samples from Dianshan Lake, with similar lower proportions of α-HCH and γ-HCH, whereas α-HCH, β-HCH and γ-HCH had similar concentrations in the samples from Jinshan Second Industry Zone. This might imply that HCHs residues probably came from the usage of lindane in Jinshan Second Industry Zone. The rest compounds of organochlorine pesticides were much lower and showed little differences among different tissues/organs.

Keywords: organochlorine pesticides, free-range chickens and ducks, tissues, organs, Dianshan Lake, Jinshan Second Industry Zone

收稿日期:2014-02-25

基金项目:SIDA 瑞中国际合作项目(AKT-2010-015);污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRY11012)。

作者简介:常红(1989—),女,硕士生,主要从事环境中 POPs 的检测与行为研究。E-mail:lm_chang1989@163.com

* 通信作者:仇雁翎 E-mail:ylqiu@tongji.edu.cn

有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 是指用于防治病虫害的组成成分中含有有机氯元素的有机化合物, 是典型的一类持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs), 具有半挥发性、难降解性、生物蓄积性和生物毒性^[1]。有机氯农药在生产和使用过程中很容易释放进入环境, 目前已经在各种环境介质 (大气、水、沉积物、土壤)、生物体 (鱼类、鸟类、哺乳动物等) 以及人体内检测到多种 OCPs 的存在^[2-6]。由于其具有较高的脂溶性和持久性, OCPs 很容易在脂肪等生物组织中积累, 并沿食物链富集和放大^[7-8], 最终对生物和人体造成危害。研究表明, 长期暴露于 OCPs 能够引起肝脏的病变, 损害甲状腺、神经和生殖系统^[9-14]。鉴于其危害, 许多国家和地区纷纷禁止了多种 OCPs 的生产和使用, 并于 2001 年签订了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。该公约首先将包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、氯丹、六氯苯、灭蚁灵、毒杀芬、七氯等有机氯农药在内的 12 种 POPs 列入黑名单中^[15], 在 2009 年又将林丹 (主要成分为 γ -六六六)、 α -六六六、 β -六六六等增入其中^[16], 在 2011 年硫丹也被列入了消除类物质名单中。

食物摄入是人体暴露于 POPs 的主要途径, 特别是通过食用动物性食品^[17]。随着人们生活水平的提高, 禽、蛋的消费量逐渐增加, 目前已成为我国居民饮食结构中的重要组成部分, 特别是散养鸡、鸭, 一直被认为所受污染少、营养价值高而倍受追捧。目前, 国内关于散养鸡、鸭中 OCPs 的研究较少, 上海地区更是缺乏相关研究。

上海市青浦区和金山区位于市郊, 是传统的禽蛋产地。位于青浦的淀山湖地区是上海市重要饮用水水源地, 黄浦江上游的主要水源保护区^[18-19], 通常被选作环境监测的参照点。上海金山第二工业区位于金山区西南部, 是国家级大化工产业基地的配套区, 大量的石油化工企业落户于此。本研究通过检测淀山湖地区和金山第二工业区附近散养鸡、鸭的组织器官中 OCPs 的含量水平, 分析样品中 OCPs 的分布与组成特征, 探讨 OCPs 的污染来源, 以期环境污染和食品安全的管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 化学试剂

19 种 OCPs 的混标 (ISO 6468-PEST), 组分包括 4 种六六六同分异构体 (HCHs, 包括 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH)、六种滴滴涕同系物 (DDTs, 包括

2,4'-DDT、4,4'-DDT、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDD、4,4'-DDD)、甲氧氯 (Methoxychlor)、艾氏剂 (Aldrin)、狄氏剂 (Dieldrin)、异狄氏剂 (Endrin)、七氯 (Heptachlor)、 α -环氧七氯 (α -Heptachlor epoxide)、 β -环氧七氯 (β -Heptachlor epoxide)、硫丹 I (Endosulfan I)、硫丹 II (Endosulfan II)。2 种单标分别为六氯苯 (HCB) 和五氯苯甲醚 (PCA)。以上混标和单标皆由美国 AccuStandard 公司生产。

环己烷 (99.8%, 色谱纯)、丙酮 (99.8%, 色谱纯)、二氯甲烷 (99.9%, 色谱纯) 和甲醇 (99.9%, 色谱纯) 由 CNW Technologies GmbH 生产。

硅胶 (60~100 目) 经甲醇和二氯甲烷净化后在 180 °C 下活化 12 h, 再加入 3% 纯净水去活化后放置于干燥器中保存备用; 氧化铝经甲醇和二氯甲烷净化后在 250 °C 下活化 12 h, 再加入 3% 纯净水去活化, 最后加环己烷保存备用。硅胶、氧化铝、无水硫酸钠 (分析纯)、硫酸 (优级纯) 均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品采集与处理

于 2011 年 8 月到淀山湖地区和金山第二工业区附近随机采集散养鸡、鸭各 3 只, 经去毛、放血后, 用铝箔纸包好, 放入密封袋, 带回实验室 -20 °C 冷冻保存, 待分析。分析前将鸡、鸭样品先解冻, 解剖后取心脏、肝脏、肾脏、胃、脑和肌肉组织, 冷冻干燥 72 h, 研磨成粉末状, 将同一地区所采集的同一种生物的同种组织器官均匀混合, 用铝箔包好, -20 °C 冷藏保存备用。分析时, 每种组织器官混合样取 3 份进行平行测定, 每份称取约 2.0 g, 加入回收率指示物 PCB53 和 PCB200, 用 100 mL 环己烷和丙酮 (体积比为 1:1) 的混合溶剂在 70 °C 下索提 48 h。索提液经旋蒸浓缩后, 取约 1/4 液体, 用重量法测定样品的脂肪含量; 剩余约 3/4 液体, 氮吹浓缩至约 1 mL 后过自制多段硅胶填充柱 (填料从上至下依次为: 1 cm 无水硫酸钠、10 cm 酸性硅胶、2 cm 中性硅胶、5 cm 碱性硅胶、2 cm 中性硅胶、6 cm 中性氧化铝), 用 80 mL 环己烷和二氯甲烷 (体积比为 1:1) 的混合试剂淋洗, 收集淋洗液, 将淋洗液浓缩至约 1 mL 后过凝胶渗透色谱柱 (GPC), 用环己烷和二氯甲烷 (体积比为 1:1) 的混合溶剂淋洗, 弃去前 80 mL 淋洗液, 收集后 120 mL 淋洗液, 浓缩至约 1 mL 后过弗罗里硅 (Florisil) 柱, 用 5 mL 环己烷和丙酮 (体积比为 9:1) 的混合溶剂洗脱 OCPs, 氮吹浓缩至约 1 mL, 将溶剂置换为环己烷。将样品转移至 GC 样品瓶, 进一步浓缩后定容至 200 μ L, 加入内标 PCB30 (3.5 μ g $\cdot$ mL⁻¹, 2 μ L) 和 PCB189 (3.5 μ g $\cdot$

mL^{-1} , $2\ \mu\text{L}$), 待 GC-ECD 分析。

1.3 仪器分析

采用 Agilent 7890A 型气相色谱与电子捕获检测器 (ECD) 对样品进行定量分析测定, 色谱柱为 Agilent DB-5 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$)。升温程序: 初始温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ (保持 2 min), 以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $150\ ^\circ\text{C}$, 然后以 $4\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $190\ ^\circ\text{C}$, 再以 $1\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $230\ ^\circ\text{C}$, 最后以 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $300\ ^\circ\text{C}$ (保持 5 min)。进样口和检测器的温度分别为 $270\ ^\circ\text{C}$ 和 $300\ ^\circ\text{C}$; 不分流进样, 进样量 $1\ \mu\text{L}$; 高纯氮气 (99.99%) 作为载气, 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用内标法定量。

1.4 质量控制与质量保证

为了避免实验过程中人为或环境因素带来的污染, 每 5 个样品加一个方法的过程空白样, 空白样的前处理过程与样品完全相同。为了确保样品的回收率和定量分析的准确性, 在样品索氏提取前加入回收率指示物 PCB53 ($0.20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $100\ \mu\text{L}$) 和 PCB200 ($0.25\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $100\ \mu\text{L}$), 其中 PCB53 的回收率为 $70.9\%\sim 83.1\%$, PCB200 的回收率为 $62.4\%\sim 77.3\%$; 在样品转至 GC 样品瓶后加入内标 PCB30 ($3.5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $2\ \mu\text{L}$) 和 PCB189 ($3.5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $2\ \mu\text{L}$)。本研究以 3 倍的信噪比作为方法的最低检出限, 以 10 倍信噪比作为方法的定量限, 以每克样品计算最低检出浓度, 样品中各目标物的检出浓度为 $0.01\sim 0.03\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ (湿重), 所有样品浓度均未经过回收率校正, 样品中污染物的浓度以 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ (湿重) 计。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 软件对实验数据进行处理, 计算鸡鸭各组织器官平行样之间的标准偏差。

2 结果与讨论

本研究在鸡、鸭的组织器官中检测到多种 OCPs (表 1 和表 2)。其中, DDTs 是最主要的污染物, HCHs 在所有组织器官中均检出且含量相对较高, 艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、七氯、 α -环氧七氯和 β -环氧七氯在部分样品中检出, 而甲氧氯在所有样品中均未检出。

2.1 DDTs

对于鸡、鸭来说, DDTs 是最主要的有机氯农药残留物, 在所有组织器官中均检出, 其残留水平为 $1.1\sim 35\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ 。与上世纪 80 年代上海地区鸡肉中 DDTs 的残留量 ($0.034\pm 0.004\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相当于 $34\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)^[20] 相比, 本研究的残留水平明显降低。

对于来自青浦和金山两个地区的不同鸡、鸭个体来说, DDTs 的残留量略有差异, 金山第二工业区样品中 DDTs 的残留总量略高于淀山湖地区, 鸭体内的残留总量略高于鸡体。对于同一生物体来说, 不同组织器官中的 DDTs 残留量相差较大 (图 1)。总体而言, DDTs 在肝、心、肾、脑中的残留量较高, 而在胃和肌肉中的残留量较低。这一差别的产生, 与生物体内各组织器官中的脂肪比例有关。由于 DDTs 具有较强的脂溶性, 所以它更容易在脂肪含量较高的组织器官中蓄积。在研究的鸡、鸭组织器官中, 肝、心、肾、脑的脂肪含量要高于胃和肌肉, 因而 DDTs 的残留水平也偏高。

国内外一些学者对其他地区鸡鸭或其他鸟类体内的 DDTs 残留水平进行了研究。Tao 等^[21] 对北京某养殖场的鸡进行了分析, 检测到 DDTs 的残留范围为 $0.123\sim 6.35\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$, 不同组织器官内的残留水平为表皮>胃>肝>肌肉。胡国成等^[22] 在白洋淀鸭的组织器官中检测到 DDTs 的含量为 $0.3\sim 2.8\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$, 并且 3 种不同组织器官中的含量具有显著性差异, 残留水平从高到低为肝脏>脑>肌肉。van Wyk 等^[23] 对南非某地区秃鹰的研究显示, DDTs 的含量为 $1.62\sim 15.04\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$, 在不同组织器官内的残留顺序为肝>肾>心>肌肉。与上述研究相比, 本研究中鸡鸭体内的 DDTs 残留量 ($1.1\sim 35\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$) 明显偏高, 但都表现为 DDTs 在脂肪含量较高的组织器官中的残留水平较高。另有一些研究中的 DDTs 在不同组织器官内的残留顺序, 与本研究的结果有较大差异。Rajaei 等^[24] 对伊朗某地区的针尾鸭、绿翅鸭和绿头鸭的研究显示, DDT 在肝脏内的含量高于肌肉, 而 DDE 和 DDD 则是肌肉中的含量高于肝脏。Jaspers 等^[25] 对比比利时多种水生或陆生鸟类的研究表明, DDTs 在不同组织器官内的残留量没有明显差异。

从 DDTs 同系物的组成分析, 不同生物样品中的 DDTs 组成存在差异 (图 2)。对于淀山湖地区的鸡、鸭来说, $4,4'$ -DDE 在所有同系物中所占的比重最大; 对于金山地区的鸡, $4,4'$ -DDE 是最主要存在形式, 其次是 $2,4'$ -DDT, 而对于金山第二工业区的鸭, $2,4'$ -DDT 的残留水平最高, 然后是 $4,4'$ -DDE 和 $4,4'$ -DDT。总体来说, 金山地区鸡、鸭体内 $2,4'$ -DDT 的含量要远高于淀山湖地区的鸡、鸭。这可能与金山第二工业区鸡、鸭生活的环境有关。本课题组在金山第二工业区土壤和水中检测到 $2,4'$ -DDT 的含量分别为 $1.36, 3.10\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 显著高于淀山湖地区土壤和水中的含量 (分别为 $0.26\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.84\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。此外, 据报

表 1 淀山湖地区鸡、鸭组织器官中 OCPs 的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)Table 1 Concentrations($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)of OCPs in tissues/organs of chickens and ducks from Dianshan Lake area

物质	鸡($n=3$)						鸭($n=3$)					
	肝	肾	脑	心	胃	肌肉	肝	肾	脑	心	胃	肌肉
2,4'-DDT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4'-DDT	N.D.	N.D.	2.600	0.560	N.D.	0.270	0.950	7.600	0.990	N.D.	0.660	0.390
2,4'-DDE	N.D.	N.D.	0.720	0.510	0.087	0.045	N.D.	N.D.	0.490	N.D.	N.D.	0.035
4,4'-DDE	12.000	14.000	1.300	17.000	1.000	3.400	N.D.	3.200	3.100	20.000	3.200	3.200
2,4'-DDD	N.D.	0.099	0.170	0.099	0.037	N.D.	11.000	0.250	N.D.	0.036	0.033	0.025
4,4'-DDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.520	17.000	N.D.	0.170	0.028	0.550	0.420
Σ DDT	12.000	14.000	4.790	18.169	1.124	4.235	35.050	11.050	4.750	20.064	4.443	4.070
α -HCH	0.200	0.095	0.450	0.140	0.120	0.170	0.350	0.790	0.230	0.150	0.047	0.033
β -HCH	0.370	1.600	0.930	0.900	0.950	0.350	0.640	1.500	0.810	0.440	0.790	0.770
γ -HCH	0.210	0.470	0.190	0.120	0.620	0.170	0.200	0.580	0.210	0.100	0.640	0.340
δ -HCH	0.098	0.600	N.D.	N.D.	0.150	0.110	0.090	0.068	0.019	0.065	0.390	0.060
Σ HCH	0.880	2.800	1.570	1.160	1.840	0.800	1.280	2.938	1.269	0.755	1.867	1.203
HCB	1.500	2.200	2.000	1.600	0.240	0.490	1.900	1.000	0.600	0.580	0.740	0.310
PCA	0.048	0.076	0.076	0.069	0.028	0.036	0.099	0.069	0.028	0.022	0.017	0.010
Aldrin	N.D.	N.D.	N.D.	0.160	N.D.	0.240	N.D.	0.210	0.220	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.980	0.420	N.D.	0.670	0.130	0.170
Endrin	0.130	N.D.	N.D.	N.D.	0.170	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.170	N.D.	N.D.
Endosulfan I	0.012	0.063	0.370	0.650	N.D.	0.110	N.D.	0.870	0.210	0.075	0.510	0.440
Endosulfan II	N.D.	0.110	0.140	0.044	0.120	0.058	0.360	N.D.	0.052	0.280	N.D.	N.D.
Heptachlor	N.D.	0.220	0.950	N.D.	0.120	N.D.	0.770	1.300	0.220	N.D.	0.300	0.120
Heptachlor epoxide- α	N.D.	N.D.	0.870	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.420	N.D.	N.D.	N.D.
Heptachlor epoxide- β	N.D.	N.D.	N.D.	0.280	N.D.	N.D.	0.140	0.079	N.D.	0.014	N.D.	N.D.
Methoxychlor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

注:N.D.表示未检出。下同。

道,在中国东部的部分地区,DDTs 作为生产三氯杀螨醇(Dicofol)的中间体仍在使用^[26],由此推测金山第二工业区环境中较高的 2,4'-DDT 含量可能与三氯杀螨醇的生产和使用有关。金山第二工业区鸭体内 2,4'-DDT 所占比重比鸡体内的高,可能与鸭的主要活动场所——水中的含量较高有关。对于同一生物体而言,不同组织器官中的 DDTs 同系物组成及其所占比例也有差异,说明不同组织器官对 DDTs 的代谢速率和富集机制可能不同。已有研究^[27-28]表明,在环境介质或生物体内,DDT 在好氧条件下转化为 DDE,在厌氧条件下转化为 DDD。本研究中,所有组织器官中的 DDE 含量均远高于 DDD,可能有两方面的原因:一方面,DDTs 进入鸡、鸭体内的不同组织器官后,可能主要在细胞的有氧呼吸条件下转化为 DDE;另一方面,土壤、水等环境介质中的 DDE 含量高于 DDD,这些物质通过食物链迁移、富集,从而使得鸡、鸭体内的 DDE 含量较 DDD 偏高。

2.2 HCHs

HCHs 在研究的所有鸡、鸭组织器官中均有检出,其残留水平为 $0.51\sim 2.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ 。与样品中 DDTs 的残留相比,HCHs 的残留水平低一个数量级。来自青浦和金山两个地区的不同鸡、鸭个体,HCHs 的残留量变化不大,基本处于同一污染水平。对于同一生物体的不同组织器官,HCHs 的残留量有所不同(图 3),总体表现为肾中的含量较其他组织器官中的含量偏高。与 DDTs 在组织器官中残留不同的是,HCHs 在胃中残留量占总残留量的比例明显升高。这说明 HCHs 在组织器官中的分布,不仅与组织器官的脂肪比例有关,还与 HCHs 在不同组织器官中的代谢富集机制有关。

本研究中鸡鸭体内 HCHs 的含量与国内其他地区的残留水平相当。周东旭等^[29]对北京郊区某养鸡场饲养鸡的不同组织器官进行了分析,结果显示肌肉、表皮、肝脏、胃、心脏中的残留浓度分别为 (0.35 ± 0.37) 、

表 2 金山第二工业区鸡、鸭组织器官中 OCPs 的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)

Table 2 Concentrations($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$) of OCPs in tissues/organs of chickens and ducks from Jinshan Second Industry Zone

物质	鸡($n=3$)						鸭($n=3$)					
	肝	肾	脑	心	胃	肌肉	肝	肾	脑	心	胃	肌肉
2,4'-DDT	4.500	3.700	2.300	2.700	1.900	2.400	18.000	9.800	14.000	24.000	6.100	1.200
4,4'-DDT	0.070	0.270	0.460	0.440	0.400	0.310	0.750	0.400	2.500	0.160	0.120	0.230
2,4'-DDE	N.D.	0.077	0.064	0.058	0.023	0.011	N.D.	0.150	0.032	0.280	0.094	0.037
4,4'-DDE	6.200	10.000	11.000	11.000	6.000	2.300	0.420	4.300	0.360	4.500	0.720	0.240
2,4'-DDD	0.089	0.190	0.047	0.054	N.D.	0.023	N.D.	0.075	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4,4'-DDD	N.D.	0.045	0.100	0.110	0.054	0.370	0.160	N.D.	0.200	0.210	0.050	0.920
Σ DDT	10.859	14.282	13.971	14.362	8.377	5.414	19.330	14.650	17.092	29.150	7.084	2.627
α -HCH	0.280	0.670	0.630	0.330	0.210	0.160	0.400	0.910	0.370	0.650	0.490	0.280
β -HCH	0.240	0.670	0.840	0.420	0.360	0.200	0.310	0.330	0.640	0.620	0.250	0.100
γ -HCH	0.230	0.480	0.680	0.250	0.210	0.110	0.420	0.490	0.240	0.460	0.390	0.080
δ -HCH	0.057	N.D.	0.310	0.170	0.130	0.097	0.270	0.570	0.260	0.550	0.047	0.050
Σ HCH	0.807	1.820	2.460	1.170	0.910	0.567	1.400	2.300	1.510	2.280	1.177	0.510
HCB	1.700	1.100	3.500	0.900	1.100	0.400	2.200	1.900	0.560	0.410	0.190	0.180
PCA	0.081	0.097	0.160	0.049	0.038	0.031	0.270	0.350	0.060	0.150	0.028	0.017
Aldrin	N.D.	0.054	0.036	0.170	0.038	N.D.	0.062	0.590	N.D.	0.150	0.140	0.072
Dieldrin	0.047	0.150	N.D.	0.084	1.300	0.280	0.110	0.650	N.D.	0.890	0.110	0.250
Endrin	0.014	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.015	N.D.	0.180	N.D.	0.160	N.D.	N.D.
Endosulfan I	0.390	0.061	0.013	0.021	0.310	0.047	0.120	0.620	0.200	0.360	0.110	0.096
Endosulfan II	N.D.	0.020	0.110	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.710	N.D.	0.069	N.D.	N.D.
Heptachlor	0.420	N.D.	0.990	N.D.	0.580	0.083	0.069	0.920	N.D.	1.200	0.570	0.340
Heptachlor epoxide- α	0.038	0.130	0.290	0.022	0.053	0.020	0.011	0.330	0.330	0.100	N.D.	N.D.
Heptachlor epoxide- β	0.120	0.096	0.300	0.110	0.100	0.045	N.D.	N.D.	N.D.	0.090	N.D.	N.D.
Methoxychlor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

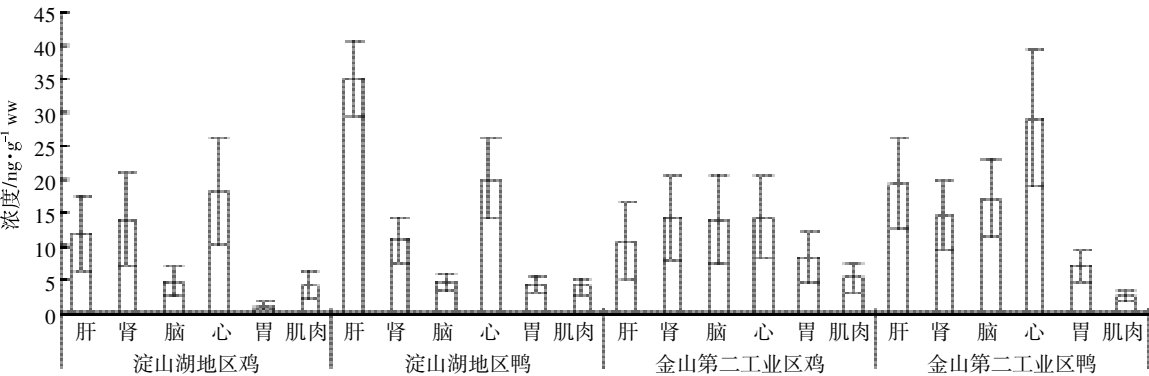


图 1 鸡、鸭组织器官中 DDTs 的含量

Figure 1 Concentrations of DDTs in tissues/organs of chickens and ducks

(3.91 ± 2.52)、(1.78 ± 1.26)、(1.00 ± 0.85)、(1.35 ± 0.75) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ 。胡国成等^[22]在白洋淀鸭的组织器官中检测到 HCHs 的含量为 $0.9\sim5.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ ，且肌肉中残留量较高，其次为肝脏和脑。与国外一些地区鸡鸭或鸟类体内的残留相比，本研究样品中的污染水平相对较低。Takazawa 等^[30]在日本兵库湖附近针尾鸭的胸肌中检测到 HCHs 的含量为 $7.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ lw}$ (脂肪重)，肝脏

中的含量为 $17.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ lw}$ 。Espín 等^[31]对地中海西南部地区海雀的研究显示，HCHs 在不同组织器官中的平均残留量相差很大，从高到低为腹部脂肪组织 ($417.44\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)>皮下脂肪 ($377.38\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)>肝脏 ($93.71\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)>脑 ($4.81\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$)。Dhananjayan 等^[32]对印度某地区麻雀的研究表明，HCHs 在肌肉、脑、肝脏中的残留分别为 $10\sim270$ 、 $20\sim690$ 、 $10\sim340\text{ ng}\cdot$

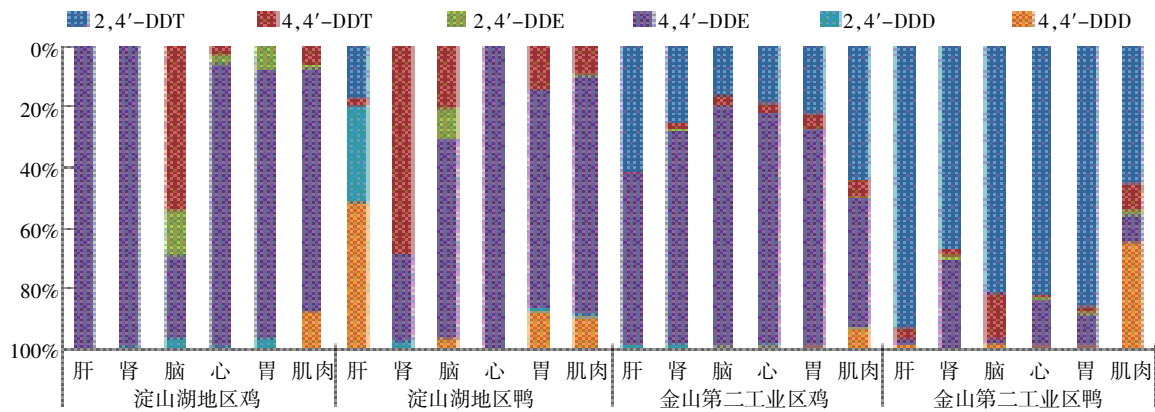


图2 鸡、鸭组织器官中 DDTs 同系物的组成

Figure 2 DDTs and congeners in tissues/organs of chickens and ducks

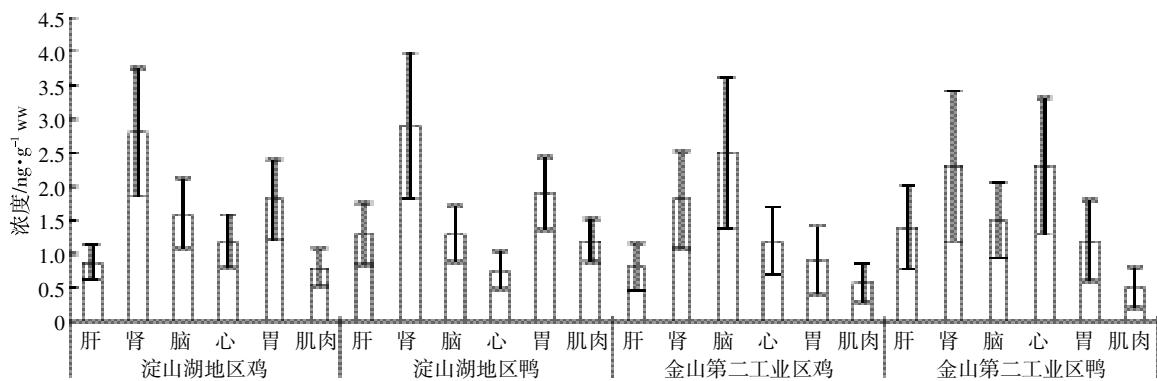


图3 鸡、鸭组织器官中 HCHs 的含量

Figure 3 Concentrations of HCHs in tissues/organs of chickens and ducks

$\text{g}^{-1} \text{ww}$ 。

从 HCHs 同分异构体的组成分析, α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 在所有组织器官中均检出, δ -HCH 在大部分样品中检出(图4)。对于来自不同地区的样品, 同分异构体的组成有所差异。淀山湖地区的样品中, β -HCH 是最主要的同分异构体形式, α -HCH 和 γ -HCH 所占比例相差不大, δ -HCH 的比例最小; 金山第二工业区的样品中, α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH 的残留水平相差不大, δ -HCH 的残留最少。虽然 γ -HCH 不是各组织器官中最主要的同分异构体, 但它在大部分样品中所占的比例超过了 20%, 而混合型六六六中 γ -HCH 的比例仅为 10%~12%。此外, 已有研究表明, γ -HCH 在环境或生物体内容易异构化为 α -HCH, 并会进一步转化为更稳定的 β -HCH^[22-33]。说明在进入鸡鸭体内之前, γ -HCH 所占的比重应该更大, 进而说明 HCHs 的污染很可能来自林丹的使用。

2.3 HCB 与 PCA

本研究中, HCB 和 PCA 在所有鸡、鸭的组织器官中均检出, 其中 HCB 的含量为 $0.18\sim 3.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ww}$,

PCA 的含量为 $0.010\sim 0.35 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ww}$ (图5)。对于不同地区、不同生物体, HCB 或 PCA 的含量相差不大, 基本处于同一污染水平。对于同一生物体的不同组织器官, HCB 或 PCA 的残留具有明显差异, 总体表现为肝、肾、脑、心中的含量较高, 肌肉中的含量较低。Rajaei 等^[24]在伊朗某地区的针尾鸭、绿翅鸭和绿头鸭体内检测到 HCB, 其中肝脏内的残留量分别为 $< \text{LOQ}\sim 1.0$ 、 $< \text{LOQ}\sim 43 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ww}$, 肌肉中的残留量分别为 $< \text{LOQ}\sim 235$ 、 $< \text{LOQ}\sim 120$ 、 $< \text{LOQ}\sim 499 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ww}$ 。与之相比, 本研究中鸡鸭体内的 HCB 残留量较低, 而且表现为肝脏内的含量高于肌肉。目前, 国内外对 HCB 在鸡鸭体内的污染检测较少, 对鸟类的研究相对多一些。Buckman 等^[34]对巴芬湾北部地区多种海雀科和欧科海鸟的肝脏进行了研究, 结果显示 HCB 的残留水平分别为 $2.0\sim 9.8$ 、 $11.6\sim 26.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ww}$ 。Borgå 等^[35]在巴伦支海地区的多种海雀体内检测到 HCB, 其残留水平为 $464\sim 721 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{lw}$ 。目前国内外对于 PCA 的关注度相对较低, 尚未见在禽类体内其残留水平的相关报道, 而本研究在所有鸡、鸭的组织器官中均检测到

PCA, 说明需要对 PCA 在鸟类体内的残留给予一定的关注。

HCB 作为一种农业杀菌剂, 可用于防治麦类黑穗病, 它也是生产五氯酚(Pentachlorophenol, PCP)和五氯酚钠(Sodium pentachlorophenate, Na-PCP)的原料, 还是多种化工原料生产过程中的副产品^[36]。PCA 是 PCP 的降解产物, 同时它又能在生物体内再度转化为 PCP^[37]。Qiu 等^[38]在对上海地区市售鱼类的研究中发现, HCB 和 PCA 在鱼类体内的残留含量具有较好的相关性(R^2 为 0.90), 推测两者的污染来源可能相同, 都来源于 PCP 的生产和使用。本课题组对淀山湖沉积物的研究也发现 HCB 与 PCA 具有一定的相关性(未发表)。

2.4 其他 OCPs

除 DDTs、HCHs 外, 其他目标有机氯农药仅在部分组织器官中检出。硫丹 I、七氯、狄氏剂、艾氏剂、 α -环氧七氯、硫丹 II、 β -环氧七氯和异狄氏剂的检出率分别为 91.7%、70.8%、62.5%、54.2%、50.0%、50.0%、

45.8%和 29.2%, 其残留含量分别为 N.D.~0.87、N.D.~1.3、N.D.~0.98、N.D.~0.59、N.D.~0.87、N.D.~0.71、N.D.~0.30、N.D.~0.18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$ 。不同组织器官中有机氯农药的残留量存在一定差异, 但没有表现出明显的规律性, 可能与这些组分的浓度水平总体较低有关, 不足以体现出明显差异。

国内外学者对艾氏剂等有机氯农药在禽类或其他鸟类体内的残留进行了一些研究。Takazawa 等^[30]检测了针尾鸭体内多种有机氯农药的残留含量, 结果表明狄氏剂在胸肌和肝脏内的残留量分别为 17.5、39.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ lw}$, 环氧七氯的残留量分别为 35.2、112 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ lw}$, 而艾氏剂、异狄氏剂和七氯未检出。Sakellariades 等^[39]在希腊多种水鸟的肝脏内检测到艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、七氯和环氧七氯的残留水平分别为 N.D.~1.63、N.D.~3.76、N.D.~39.3、N.D.~0.953、N.D.~0.416、N.D.~31、0.223~12.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ ww}$, 并且有机氯农药在不同水鸟体内的残留量相差较大。Espín 等^[31]对海雀的研究显示, 艾氏剂、狄氏剂、异

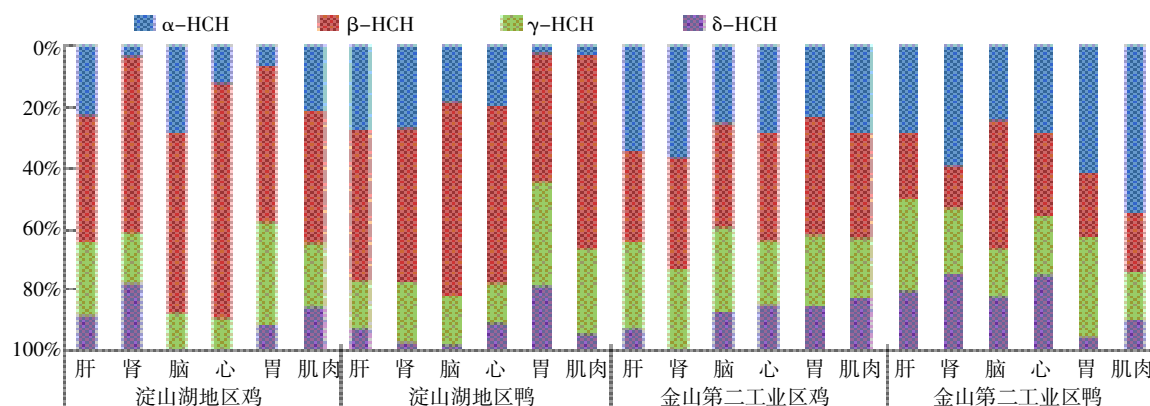


图4 鸡、鸭组织器官中 HCHs 同分异构体的组成

Figure 4 Isomers of HCHs in tissues/organs of chickens and ducks

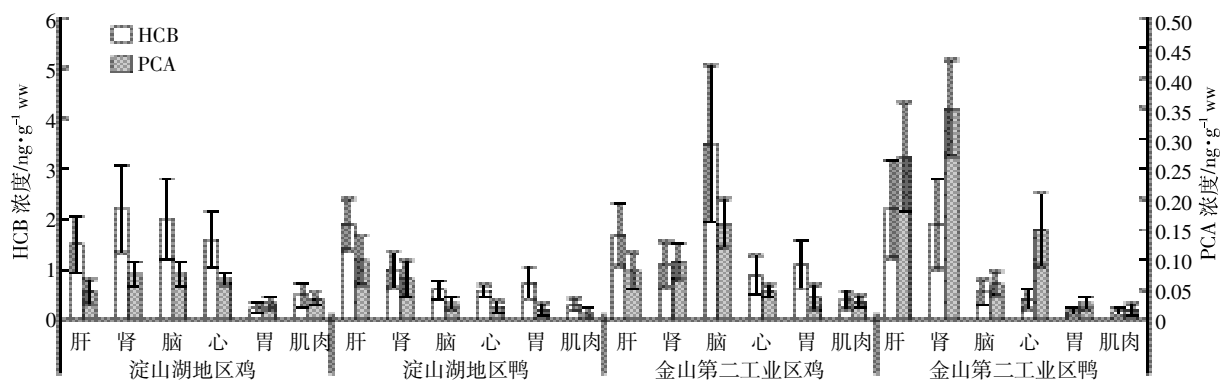


图5 鸡、鸭组织器官中 HCB 和 PCA 的含量

Figure 5 Concentrations of HCB and PCA in tissues/organs of chickens and ducks

狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、七氯和环氧七氯均有检出,且含量水平总体表现为腹部脂肪>皮下脂肪>肝脏>脑。

3 结论

作为曾经在中国大量使用的两种农药,DDTs 和 HCHs 在本研究测定的 21 种有机氯农药中表现为主要残留,在鸡鸭各组织器官中的检出率和检出浓度都较其他组分高,其中 DDTs 的含量比其他组分高出至少 1 个数量级。作为第一批被列入 POPs 公约的物质,HCB 的检出率也达到了 100%,且含量水平与 HCHs 相当。尽管两地都位于上海,但传统的农业区(淀山湖地区)和新兴的石化基地(金山第二工业区)的 POPs 污染特征却存在显著差异。淀山湖地区鸡鸭组织器官中的有机氯农药主要表现为历史残留,而来自金山第二工业区的样品则反映出该地区可能存在林丹和三氯杀螨醇的新近使用或生产。亲脂憎水、难降解的有机氯农药在鸡鸭体内的分布,不仅与各部位的脂肪比例有关,还与其在不同组织器官中的代谢富集机制有关。研究结果表明,中国环境中的传统 POPs 依然值得关注。

参考文献:

- [1] Jones K C, De Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 100(1-3): 209-221.
- [2] Gioia R, Offenberg J H, Gigliotti C L, et al. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(12): 2309-2322.
- [3] Moon H B, Kannan K, Choi M, et al. Chlorinated and brominated contaminants including PCBs and PBDEs in minke whales and common dolphins from Korean coastal waters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 735-741.
- [4] Sankar T V, Zynudheen A A, Anandan R, et al. Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(4): 583-590.
- [5] Wurl O, Obbard J P. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(7): 925-933.
- [6] Zhou P, Wu Y, Yin S, et al. National survey of the levels of persistent organochlorine pesticides in the breast milk of mothers in China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 524-531.
- [7] Ikemoto T, Tu N P C, Watanabe M X, et al. Analysis of biomagnification of persistent organic pollutants in the aquatic food web of the Mekong Delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotopes[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(1): 104-114.
- [8] Senthilkumar K, Kannan K, Subramanian A, et al. Accumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments, aquatic organisms, birds, bird eggs and bat collected from South India[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2001, 8(1): 35-47.
- [9] Sonne C, Wolkers H, Leifsson P S, et al. Organochlorine-induced histopathology in kidney and liver tissue from Arctic fox (*Vulpes lagopus*) [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(7): 1214-1224.
- [10] Srivastava A, Shivanandappa T. Hexachlorocyclohexane differentially alters the antioxidant status of the brain regions in rat[J]. *Toxicology*, 2005, 214(1-2): 123-130.
- [11] Stevenson D E, Kehrer J P, Kolaja K L, et al. Effect of dietary antioxidants on dieldrin-induced hepatotoxicity in mice[J]. *Toxicology Letters*, 1995, 75(1): 177-183.
- [12] 胡国成, 甘炼, 吴天送, 等. 硫丹对斑马鱼的毒性效应[J]. 动物学杂志, 2008, 43(4): 1-6.
HU Guo-cheng, GAN Lian, WU Tian-song, et al. Toxicological effects of endosulfan on *Danio rerio* [J]. *Chinese Journal of Zoology*, 2008, 43(4): 1-6.
- [13] 蒋舜尧, 周培疆. 六氯苯作用下鱼肝线粒体蛋白质表达差异研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1065-1068.
JIANG Shun-yao, ZHOU Pei-jiang. Difference expression of the mitochondrial protein isolated from liver of *Carassius auratus* exposed to hexachlorobenzene[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1065-1068.
- [14] 李孟楠, 雷磊, 刘欣. DDT 毒性及毒理机制的研究进展[J]. 绿色科技, 2011, 10: 114-116.
LI Meng-nan, LEI Lei, LIU Xin. Study the progress on the toxicity and toxicological mechanism of DDT [J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2011, 10: 114-116.
- [15] 刘继凤. 持久性有机污染物的危害及防治对策[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 65-67.
LIU Ji-feng. The harm and the countermeasure for prevention of POPs [J]. *Environmental Science and Management*, 2007, 32(1): 65-67.
- [16] 王亚韩, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 99-123.
WANG Ya-wei, CAI Ya-qi, JIANG Gui-bin. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, 40(2): 99-123.
- [17] Kannan K, Tanabe S, Ramesh A, et al. Persistent organochlorine residues in foodstuffs from India and their implications on human dietary exposure[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40(3): 518-524.
- [18] 陶洁, 戴小杰, 田思泉, 等. 淀山湖野生鱼类群落多样性与生长特性研究[J]. 湖南农业科学, 2011(7): 137-141.
TAO Jie, DAI Xiao-jie, TIAN Si-quan, et al. Community diversity and growth characteristics of wild fishes in Dianshan Lake [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2011(7): 137-141.
- [19] 张鼎国, 杨再福. 淀山湖生态环境的演变与对策[J]. 水利渔业, 2006, 26(1): 61-63.
ZHANG Ding-guo, YANG Zai-fu. The evolution of ecological environment in Dianshan lake and countermeasures [J]. *Reservoir Fisheries*,

- 2006, 26(1):61-63.
- [20] 潘中华, 卢宗藩, 金家志. 我国十三个省、市鸡饲料及部分鸡体组织、鸡蛋中 BHC、DDT 残留量的研究[J]. 上海畜牧兽医通讯, 1983(2):5.
- PAN Zhong-hua, LU Zong-fan, JIN Jia-zhi. Study on the residuals of BHC and DDT in chicken feed, tissues and eggs from 13 provinces/cities in China[J]. *Communications of Animal Husbandry and Veterinary Medicine in Shanghai*, 1983(2):5.
- [21] Tao S, Liu W X, Li X Q, et al. Organochlorine pesticide residuals in chickens and eggs at a poultry farm in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2):497-502.
- [22] 胡国成, 许振成, 戴家银, 等. 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[J]. 环境科学, 2010, 31(12):3081-3087.
- HU Guo-cheng, XU Zhen-cheng, DAI Jia-yin, et al. Distribution characteristic of organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in tissues of ducks from Baiyangdian Lake, North China[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(12):3081-3087.
- [23] van Wyk E, Bouwman H, van der Bank H, et al. Persistent organochlorine pesticides detected in blood and tissue samples of vultures from different localities in South Africa[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 2001, 129(3):243-264.
- [24] Rajaei F, Bahramifar N, Sari A E, et al. PCBs and organochlorine pesticides in ducks of fereydoon-kenar wildlife refuge in Iran[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 84(5):577-581.
- [25] Jaspers V L B, Covaci A, Voorspoels 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]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(2):340-352.
- [26] Qiu X, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12):4385-4390.
- [27] Kinkela D. DDT and the American century: Global health, environmental politics, and the pesticide that changed the world[M]. Chapel Hill: The University of North Carolina Press, 2011.
- [28] Mohn W W, Tiedje J M. Microbial reductive dehalogenation[J]. *Microbiological Reviews*, 1992, 56(3):482-507.
- [29] 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(1):207-211.
- ZHOU Dong-xu, LI Xiao, YANG Yi-feng, et al. Residue level of HCHs in chicken[J]. *Environmental Science*, 2008(1):207-211.
- [30] Takazawa Y, Kitamura K, Yoshikane M, et al. Comparison of organochlorine compounds among fat, muscles, and livers of pintails(*Anas acuta*) from Lake Hyoko, Japan[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 73(6):1101-1108.
- [31] Espín S, Martínez-López E, Gómez-Ramírez P, et al. Assessment of organochlorine pesticide exposure in a wintering population of razor-bills(*Alca torda*) from the southwestern Mediterranean[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10):1190-1198.
- [32] Dhananjayan V, Muralidharan S, Ranapratap S. Organochlorine pesticide residues in eggs and tissues of house sparrow, passer domesticus, from Tamil Nadu, India[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(6):684-688.
- [33] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15):2197-2207.
- [34] Buckman A H, Norstrom R J, Hobson K A, et al. Organochlorine contaminants in seven species of Arctic seabirds from northern Baffin Bay [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(3):327-338.
- [35] Borgå K, Hop H, Skaare J U, et al. Selective bioaccumulation of chlorinated pesticides and metabolites in Arctic seabirds[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2):545-553.
- [36] Courtney K D. Hexachlorobenzene(HCB): A review[J]. *Environmental Research*, 1979, 20(2):225-266.
- [37] Ikeda G J, Sapienza P P. Distribution, metabolism and excretion of pentachloroanisole in the beagle dog and miniature pig[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1995, 33(5):409-421.
- [38] Qiu Y, Strid A, Bignert A, et al. Chlorinated and brominated organic contaminants in fish from Shanghai markets: A case study of human exposure[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4):458-466.
- [39] Sakellariades 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.