

有机氯农药在大滨鹬和红腹滨鹬体内的富集程度

金欣^① 戴林森^② 陈巧凤^③ 周轶慧^③ 仇雁翎^③ 马志军^{①*}

① 复旦大学生物多样性科学研究所, 生物多样性与生态工程教育部重点实验室, 长江河口湿地生态系统野外科学观测研究站 上海 200433; ② 复旦大学分析测试中心 上海 200433; ③ 同济大学长江水环境教育部重点实验室 上海 200092

摘要: 为探讨东亚-澳大利西亚迁徙路线上的鹬类体内有机氯农药的含量及来源, 本研究以该迁徙路线上的大滨鹬 (*Calidris tenuirostris*) 和红腹滨鹬 (*C. canutus*) 为研究对象, 用索氏提取法对这两种鸟的胸肌和皮下脂肪中的有机污染物进行萃取, 并用气相色谱法对 19 种有机氯农药进行检测。结果表明, HCHs、DDTs、硫丹 II 等 14 种有机氯农药在大滨鹬和红腹滨鹬的组织中均有不同程度的检出, 所有样品中的含量最高值达 1 573.5 ng/g 脂重; 在检出的 14 种有机氯农药中, α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、p, p'-DDE、硫丹 II、硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 的检出率达 100%; 在大滨鹬的肌肉组织、红腹滨鹬的肌肉和脂肪组织中, p, p'-DDE 的残留量最高; 而在大滨鹬的脂肪组织中硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 的含量最高; 目标物中的艾氏剂、异狄氏剂、七氯、反式氯丹等未达检出限或含量较低。我们对比了不同物种及不同组织样本中有机氯农药的富集程度, 红腹滨鹬的肌肉组织中 HCHs 的沉积量显著高于大滨鹬, 而大滨鹬的脂肪组织中硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 的含量显著高于红腹滨鹬。此外, 分别对比两个物种的肌肉组织和脂肪组织中有机氯农药沉积量, 部分有机氯农药在脂肪组织中的沉积量显著高于肌肉组织, 说明相比于肌肉组织, 有机氯农药可能更易于在脂肪组织中累积。

关键词: 有机氯农药; 大滨鹬; 红腹滨鹬; 沉积量

中图分类号: Q958 文献标识码: A 文章编号: 0250-3263 (2017) 01-01-10

Contamination of Organochlorine Pesticides in Great Knots (*Calidris tenuirostris*) and Red Knots (*C. canutus*)

JIN Xin^① DAI Lin-Sen^② CHEN Qiao-Feng^③ ZHOU Yi-Hui^③ QIU Yan-Ling^③ Ma Zhi-Jun^{①*}

① Coastal Ecosystems Research Station of Yangtze River Estuary, Ministry of Education Key Laboratory for Biodiversity Science and Ecological Engineering, Institute of Biodiversity Science, Fudan University, Shanghai 200433; ② Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433; ③ Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), Tongji University, Shanghai 200092, China

基金项目 国家重点基础研发计划课题 (No. 2013CB430404), 国家自然科学基金面上项目 (No. 31572280);

* 通讯作者, E-mail: zhijunm@fudan.edu.cn;

第一作者介绍 金欣, 女, 硕士研究生; 研究方向: 鸟类生态学; E-mail: jin_xin13@fudan.edu.cn.

收稿日期: 2016-05-31, 修回日期: 2016-09-26 DOI: 10.13859/j.cjz.201701001

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs), including chlordanes, endosulfans, and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs), have been gaining much visibility in ecotoxicological studies due to their growing reported harmful effects. In this study, muscle and adipose tissue samples from five Great Knots (*Calidris tenuirostris*) and five Red Knots (*C. canutus*) at stopover sites (Table 1) along the East Asian-Australasian Flyway (EAAF) were extracted using Soxhlet extraction method and further analyzed using gas chromatography (GC) to determine residues of OCPs in tissues. Among 19 OCPs that we examined in this study, a total of 14 OCPs were detected. The highest concentration of total OCPs in tissues was 1 573.5 ng/g lipid weight (Table 2), much higher than similar work from other countries (Table 3), and seven OCPs had 100% detection frequencies. The highest concentration of detected compound was p, p'-DDE in muscle samples of Great Knots as well as muscle samples and adipose tissue samples of Red Knots, while endosulfan sulfate and/or p, p'-DDT had the highest concentration in adipose tissue samples of Great Knots. We used Wilcoxon Signed-Rank Test to compare the difference of OCPs contamination between species, and the results showed that concentration of HCHs in muscles of Red Knots were significantly higher than Great Knots ($P = 0.05$), while the concentration of endosulfan sulfate and/or p, p'-DDT were higher in adipose tissue of Great Knots than Red Knots ($P < 0.05$). Paired *T*-test indicated that residues of OCPs were generally higher in adipose tissues than muscles ($P < 0.05$), suggesting that OCPs mainly concentrated in adipose tissue rather than muscle. We compared OCPs compositional profiles (Fig. 1) in this study with previous studies on OCPs in sediments in the Yellow Sea region, and found that OCP profiles of the two knot species were similar with that in sediments. Spearman Test further indicated that OCPs detection frequencies in the two knot species were positively related to that in the sediments ($P < 0.05$, Fig. 2), suggesting that there are close relationship between OCPs in bird body and in the sediments in the Yellow Sea region. Although it's still unclear of the lethal threshold of OCPs in shorebirds, this study indicated that OCPs might have profound effects on the shorebirds along the EAAF.

Key words: Organochlorine pesticides; Great Knots, *Calidris tenuirostris*; Red Knots, *C. canutus*; Contamination

有机氯农药 (organochlorine pesticides, 简称 OCPs) 是持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, 简称 POPs) 中一组含有碳、氢和氯的化合物, 具有高稳定性、难降解和脂溶性的特点 (Mehmetli et al. 2008)。常见的有机氯农药包括 DDT 及其代谢物 (DDD, DDE) 和类似物 (甲氧滴滴涕)、环戊二烯类 (艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂等)、六六六和其他相关化合物 (Abdollahi et al. 2004) 等。OCPs 在环境介质 (土壤、水、空气) 和生物组织中普遍存在 (Berg et al. 1998, Covaci et al. 2002, Mehmetli et al. 2008), 并且长期在全球有机污染物研究领域受到广泛关注。中国目前是全球第一大农

药使用国和第二大农药生产国, 20 世纪 60 年代至 80 年代, 以 DDT 为主的 OCPs 曾在中国大范围使用 (Wang et al. 2005, Hu et al. 2009)。尽管自 1983 年起, 中国开始禁止 DDT 作为农药施用, 但作为杀虫剂和船舶防污漆的原料之一, DDT 仍在生产和使用 (Tao et al. 2005, 肖亚丽等 2006)。该类化合物降解周期长, 生物会通过呼吸、皮肤接触或食物摄入等方式富集环境中的 OCPs, 尤其是处于食物链中较高级的生物对 OCPs 造成的危害更加敏感 (Chen et al. 2010, Hellou et al. 2013, Fernie et al. 2015), 因此对残留在环境中和生物体内的 OCPs 进行持续监测具有重要意义 (Wu et al. 1999, Hellou

et al. 2013)。

在东亚-澳大利西亚候鸟迁徙路线 (East Asian - Australasian Flyway, EAAF) 上, 迁徙鸕鹚类的种类和数量均居全球 8 大迁徙路线之首, 但该迁徙路线上的鸕鹚类是目前全球数量下降最快的候鸟类群 (Amano et al. 2010, Hua et al. 2015)。探究该迁徙路线上鸕鹚类种群数量下降的原因是制定科学的保护对策的基础。在 EAAF 迁徙路线中, 黄渤海地区的滨海湿地为鸕鹚类提供了重要的迁徙停歇地, 每年有超过 300 万只鸕鹚途经此地 (Kirby et al. 2008)。这一区域正经历着快速的工业化和城市化过程 (Liu et al. 2008, Hu et al. 2010), 大规模的人类活动产生的各类污染物通过挥发、径流、扩散等途径积累于近海海岸, 对依赖于潮间带滩涂湿地生存的生物构成直接威胁 (Wang et al. 2005, Zhang et al. 2009, 刘文新等 2011)。在春季迁徙期, 黄渤海地区是迁徙鸕鹚类重要的觅食地和能量补给地 (Ma et al. 2013, Choi et al. 2014), 滩涂上的双壳类等底栖动物是鸕鹚类的主要食物 (Zhang et al. 2011, Yang et al. 2013)。由于底栖动物生活方式较固定, 移动能力较弱, 对于反映环境背景中各种污染物含量具有较好的指示性 (刘仁沿等 1996, Zhang et al. 2009)。前人研究发现, 黄渤海地区双壳类中 OCPs 的含量较高, 其中 DDTs 和 HCHs 的最高含量分别为 6 200 ng/g 和 540 ng/g (Monirith et al. 2003, Tanabe et al. 2010), 远超过鸟类食物中污染物含量的安全阈值 12 ng/g (Su et al. 2014)。因此, 该区域的污染物随着双壳类被鸕鹚类摄入体内后, 很可能对鸕鹚类产生不利影响 (Aharon-Rotman 2015, Hua et al. 2015)。然而, OCPs 在迁徙鸕鹚类体内的富集情况目前仍缺乏研究。

本文选择东亚-澳大利西亚候鸟迁徙路线上种群数量快速下降的两种长距离迁徙的鸕鹚类大滨鹬 (*Calidris tenuirostris*) 和红腹滨鹬 (*C. canutus*) (Piersma et al. 2015) 作为研究对象。样本采集地点为黄渤海区域的两个重要的迁徙

停歇地辽宁丹东和河北唐山, 对两个物种的肌肉组织和脂肪组织中 19 种有机氯农药进行检测, 并对比了不同物种、不同组织的污染物沉积情况, 以期研究 OCPs 对迁徙鸕鹚类的潜在影响提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和保存

实验样品为 2008 ~ 2012 年春季 (3 ~ 5 月) 在辽宁丹东鸭绿江口滩涂 (39°40'~ 39°58'N, 123°34'~ 124°07'E) 和河北唐山南堡滩涂 (39°04'N, 118°12'E) 调查时收集的死亡或受伤处死的大滨鹬和红腹滨鹬。对鸟体称重后迅速用塑料封口袋包装好, 减少水分流失。将样品放置在冰盒中, 带回实验室后于 -20℃ 冰箱中冷冻保存。本研究中, 共挑选了 5 只大滨鹬和 5 只红腹滨鹬进行检测 (表 1)。

1.2 样品的预处理

本研究参考 Jensen 等 (2009) 的方法, 并根据样品情况对实验方法进行调整 (Zhou et al. 2016)。将大滨鹬和红腹滨鹬从龙骨突部分开始解剖, 取皮下和腹腔内的全部脂肪, 称重后放入干净的玻璃样品瓶中保存。取全部胸肌, 称重后用铝箔纸包好。在包有肌肉组织的铝箔纸上戳洞后, 转移到真空冷冻干燥机中进行冷冻干燥, 72 h 后取出样本, 用球磨仪将冷冻干燥后的肌肉磨成粉末。

取 1 g 左右的脂肪组织混合 6 g 无水硫酸钠研磨均匀后, 用滤纸包好放在索式提取器内; 取 2 g 左右的肌肉粉末, 用滤纸包好放在提取器内; 滤纸两端均需折叠, 以保证样品不会露出。用 100 ml 环己烷和丙酮 (1:1 体积比) 混合溶液作为萃取液, 在萃取液中加入 100 μ l 浓度为 100 μ g/L 的替代标 PCB53 和 PCB200, 连续萃取 48 h 后, 将含有提取液的圆底烧瓶置于旋转真空蒸发仪中, 浓缩至 1 ml。将 1 ml 浓缩液转移到已编号并称过重量的小试管中然后进行氮吹, 直至恒重, 这一重量减去空试管的重量即为样品中纯脂肪的质量。实验结果以每克

表 1 采样信息

Table 1 Information of samples

种类 Species	采样时间 (年-月-日) Sampling date (Year-month-date)	采样地点 Location	性别 Gender	年龄 Age	种类 Species	采样时间 (年-月-日) Sampling date (Year-month-date)	采样地点 Location	性别 Gender	年龄 Age
大滨鹬 <i>Calidris tenuirostris</i>	2009-05-05	鸭绿江口 Yalu River costal wetland	雄 Male	成鸟 Adult	红腹滨鹬 <i>C. canutus</i>	2008-05-12	南堡 Nanpu	雌 Female	成鸟 Adult
	2010-04-20		雄 Male	成鸟 Adult		2010-05-25		雄 Male	成鸟 Adult
	2010-05-03		雄 Male	成鸟 Adult		2010-05-31		雄 Male	成鸟 Adult
	2010-05-09		雄 Male	成鸟 Adult		2010-06-01		雌 Female	成鸟 Adult
	2010-05-11		雄 Male	成鸟 Adult		2012-05-24		雄 Male	成鸟 Adult

纯脂肪中所含污染物的质量来表示。在脂肪样品中加入环己烷约 3 ml，震荡混匀后加入 2~4 ml 的浓硫酸使脂肪完全碳化，缓慢摇匀后以 4 000 r/min 的转速离心 5 min，取上清液并转移至已编号的干净小试管中；用 2 ml 环己烷清洗装有浓硫酸的试管，摇匀后再次离心取上清液至干净小试管中，并重复本步骤 2 次，将 3 次的上清液混合后氮吹至 3 ml，再次加浓硫酸重复进行除脂，将第二次除脂所得的上清液氮吹至 1 ml 备用。在长巴斯德管（内径 7 mm，柱长 230 mm）底部填少许玻璃棉，依次加入 0.1 g 中性硅胶和 0.9 g 酸性硅胶；用 3 ml 环己烷淋洗柱子，废液流出至液面与硅胶面接近时，将 1 ml 样品分几次加入，并用 0.5 ml 环己烷清洗小试管，待第一次清洗液流出至液面与硅胶面接近时，开始收集清洗液，用 0.5 ml 环己烷再次清洗试管，并将清洗液过柱，然后以环己烷和二氯甲烷（1:1 体积比）混合液洗脱硅胶柱，待收集约 15 ml 液体时停止收集；将收集液氮吹至 0.5 ml 后转移至进样小瓶继续氮吹至 200 μ l，加入 100 μ l 浓度为 200 μ g/L 的内标 PCB189 待气相色谱检测。

1.3 气相色谱检测条件

气相色谱检测在复旦大学分析测试中心进

行。采用气相色谱仪（Agilent 6890 型配 ^{63}Ni -ECD 电子捕获检测器）检测 19 种有机氯农药。气相色谱柱为 HP-5 石英毛细柱（30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m），用高纯氮气做载气，流速为 2.1 ml/min，进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序为：80 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 190 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 270 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。检测器温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ ，不分流进样 1 μ l。

有机氯农药混合标准样品（表 2）、回收率指示物 PCB53、PCB200、内标物 PCB189 均购自美国 AccuStandard 公司。

1.4 质量保证与数据处理

将有机氯混合标样配成浓度分别为 12、30、60、120、180、300 μ g/L 来建立标准曲线，标准曲线的线性相关系数都在 0.98 以上。实验过程中，每 5 个样本加 1 个方法空白样，空白样品中目标化合物都低于检出限。每次实验前测试一次试剂空白，试剂空白均未检出待测物质。两种替代标 PCB53 和 PCB200 的回收率分别在 55.3%~119.7% 和 64.6%~137.7% 之间。

在进行气相色谱检测时，不同的污染物对应不同的出峰时间，其中硫丹硫酸酯（endosulfan sulfate）和/或 p, p'-DDT 在检测中

的出峰时间相同，因此将两种有机氯农药的含量合并计算。本研究所有的检测数据均在 R 软件(3.2.2 版本)中进行统计分析，通过 Wilcoxon 秩和检验和配对 *t* 检验对不同物种之间以及同一物种不同组织间 OCPs 含量进行差异性检验。由于实验过程中损失 1 个大滨鹚脂肪样本，在对大滨鹚脂肪组织和肌肉组织中 OCPs 含量的配对 *t* 检验中 *n* = 4，而对红腹滨鹚的不同组织中有有机氯农药含量的配对 *t* 检验中 *n* = 5。

2 结果与分析

在 19 种 OCPs 中有 14 种被检出(表 2)。艾氏剂、环氧七氯、p, p'-DDD、异狄氏剂醛和甲氧滴滴涕 5 种污染物检出率为 0； α -HCH、

β -HCH、 γ -HCH、p, p'-DDE、硫丹 II、硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 7 种污染物的检出率达 100%。在大滨鹚的组织中有 10 种 OCPs 被检出，其中，在大滨鹚的肌肉组织中平均残留量最高的 OCP 为 p, p'-DDE，含量为 (435.3 \pm 281.8) ng/g 脂重；而在大滨鹚的脂肪组织中硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 的平均残留量最高，为 (1 049.8 \pm 507.5) ng/g 脂重，其次为 p, p'-DDE，达 (785.8 \pm 565.9) ng/g 脂重。红腹滨鹚肌肉和脂肪组织中有 11 种 OCPs 被检出，其中，残留量最高的均为 p, p'-DDE，分别为 (368.9 \pm 550.6) ng/g 脂重和 (239.8 \pm 249.8) ng/g 脂重。

2.1 有机氯农药在不同物种中的残留情况

对比大滨鹚和红腹滨鹚两物种间的 OCPs

表 2 大滨鹚和红腹滨鹚的不同组织中有有机氯农药的残留量比较 (ng/g 脂重)

Table 2 Comparison on residues of OCPs in different tissues of Great Knots and Red Knots (ng/g lipid weight)

有机氯农药 OCPs	检出率 (%) Detection frequency	肌肉 Muscle		脂肪 Adipose tissue	
		大滨鹚 Great Knots	红腹滨鹚 Red Knots	大滨鹚 Great Knots	红腹滨鹚 Red Knots
a-六六六 α -HCH	100.0	3.2 \pm 0.5	0.6 \pm 0.2	6.4 \pm 1.8	4.2 \pm 1.8
b-六六六 β -HCH	100.0	23.9 \pm 15.4	87.9 \pm 44.8	39.2 \pm 26.4	136.1 \pm 126.0
g-六六六 γ -HCH	100.0	3.3 \pm 0.5	7.1 \pm 1.8	2.8 \pm 0.8	3.5 \pm 2.5
d-六六六 δ -HCH	5.3	< LOQ	0.6 \pm 0.9	< LOQ	< LOQ
总-六六六 Sum-HCHs	100.0	30.3 \pm 15.3	96.2 \pm 44.9	48.4 \pm 26.1	143.7 \pm 129.1
七氯 Heptachlor	84.2	0.5 \pm 0.3	2.4 \pm 1.6	0.6 \pm 0.3	0.4 \pm 0.5
艾氏剂 Aldrin	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
环氧七氯 Heptachlor epoxide	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
反式氯丹 g-Chlordane	5.3	< LOQ	< LOQ	3.7 \pm 7.2	< LOQ
硫丹 I Endosulfan I	5.3	1.2 \pm 2.5	< LOQ	< LOQ	< LOQ
顺式氯丹 a-Chlordane	42.1	0.8 \pm 1.7	< LOQ	1.8 \pm 1.6	2.2 \pm 1.9
p, p'-DDE	100.0	404.9 \pm 253.3	368.9 \pm 550.6	785.8 \pm 565.9	239.8 \pm 249.8
狄氏剂 Dieldrin	52.6	< LOQ	90.8 \pm 117.6	< LOQ	101.0 \pm 125.2
异狄氏剂 Endrin	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
硫丹 II Endosulfan II	100.0	335.2 \pm 176.1	154.4 \pm 234.2	169.3 \pm 231.5	29.6 \pm 17.4
p, p'-DDD	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
异狄氏剂醛 Endrin aldehyde	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
硫丹硫酸酯 Endosulfan sulfate &/or p, p'-DDT	100.0	67.1 \pm 51.0	36.2 \pm 34.8	1 049.8 \pm 507.5	165.5 \pm 160.1
甲氧滴滴涕 Methoxychlor	0.0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

LOQ. 定量下限。LOQ. Limit of quantification.

在组织中的含量(表 2), 狄氏剂只在红腹滨鹬的肌肉和脂肪中检出, 硫丹 I 只在大滨鹬的肌肉组织中检出, 但含量较低。Wilcoxon 秩和检验结果显示, 红腹滨鹬肌肉中 HCHs 含量显著高于大滨鹬 ($P < 0.05$), 但其中的 α -HCH 在大滨鹬的肌肉组织中含量较高 ($P < 0.01$); 此外, 硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 在大滨鹬的脂肪组织中含量高于红腹滨鹬 ($P < 0.05$), 其余几种 OCPs 在不同物种间的相同组织中含量无显著差异。

2.2 有机氯农药在不同组织中的残留情况

对每一样本在肌肉和脂肪中的污染物含量进行配对 t 检验, 大滨鹬脂肪中的 α -HCH ($t = 3.58$, $df = 3$, $P < 0.05$)、硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT 三种污染物含量显著高于肌肉中的含量 ($t = 4.05$, $df = 3$, $P < 0.05$); α -HCH 在红腹滨鹬脂肪中含量也显著高于肌肉组织中的含量 ($t = 3.98$, $df = 4$, $P < 0.05$), 而 γ -HCH 在红腹滨鹬的肌肉组织中的含量高于脂肪组织 ($t = -9.36$, $df = 4$, $P < 0.01$); 其余有机氯农药在同一物种的不同组织中含量均无显著差异。

3 讨论

在东亚-澳大利西亚候鸟迁徙路线上, 大滨鹬、红腹滨鹬的种群数量近年来呈下降趋势 (Choi et al. 2014, Piersma et al. 2015)。由于这一迁徙路线上鸬鹚类的越冬地和繁殖地环境相对稳定, 有研究推测, 迁徙停歇地的环境变化对鸬鹚类的种群数量变化起着至关重要的作用 (Ma et al. 2013, Hua et al. 2015)。黄渤海北部区域作为东亚-澳大利西亚迁徙路线上鸬鹚类春季北迁期最后的能量补给站, 其所能提供的食物质量对鸬鹚类的继续迁徙以及后续的繁殖行为都可能产生影响 (Hu et al. 2009, Hua et al. 2015)。双壳类是大滨鹬和红腹滨鹬的主要食物, 过去的研究对亚洲太平洋地区的双壳类体内的 POPs 含量检测结果显示, 含量最高的污染物为 DDT 及其代谢产物, 且这一地区残留含量最高的 3 个采样区域为中国大陆沿海地

区 (830 ~ 29 000 ng/g)、香港 (640 ~ 61 000 ng/g) 和越南 (220 ~ 34 000 ng/g) (Monirith et al. 2003)。中国沿海区域的 DDTs 主要来源于农药、杀虫剂和船舶防污漆的使用 (Wu et al. 1999, Hu et al. 2005, Wang et al. 2005), 这些污染源很可能也是东亚-澳大利西亚迁徙路线上鸬鹚类体内有机氯农药的主要来源。

自 20 世纪起一系列的持久性有机污染物被禁止或限制使用后, 生物体内的 DDT 和 DDE 沉积水平呈下降趋势 (Grier 1982), 但从较长的时间尺度和较广的空间范围来看, 这一下降趋势并不稳定 (Dittmann et al. 2012)。中国作为第一大农药使用国和第二大农药生产国, 在 1960 ~ 1980 年间曾大量使用有机氯农药。据统计, 1970 年中国使用了约 19.2 万吨的 HCHs、DDT 和毒杀芬, 占全世界农药使用量的 80.1% (Wang et al. 2005)。由于有机污染物难降解的特点, 尽管目前这类农药已经被禁止使用, 但环境中残留的有机氯农药以及其他作为有机氯农药替代品的化合物, 可能依然威胁着生物的健康。Yeung 等 (2006) 在对黑脸琵鹭 (*Platalea minor*) 的研究中发现, DDTs 可能是造成黑脸琵鹭种群数量下降的原因之一, 但目前国内尚无针对鸟卵或其他样本中污染物含量的长期监测数据, 因此污染物对鸟类种群数量的影响在我国并未得到很多关注。在本研究检测的 19 种有机氯农药中, 狄氏剂只在红腹滨鹬的组织中检出, 而硫丹 I 仅在大滨鹬的肌肉中检出, 这可能是由于采样地点以及两个物种食物来源 (Zwarts et al. 1992, Zhang et al. 2011) 的不同所造成的。而对比同一物种的不同组织, 大部分 OCPs 在脂肪中的含量显著高于肌肉, 这可能由于 OCPs 具有亲脂性, 因而更容易在脂肪组织中富集。

结合文献中的相关数据 (Hu et al. 2009), 对其中几种 OCPs 在鸬鹚的组织中和渤海区域沉积物中的组成比例模式相比较 (图 1), 发现沉积物中和鸬鹚类组织中各种 OCPs 的占比略有不同。沉积物中的七氯和氯丹占总 OCPs

的比例在 10% 左右，而在鸕鹚类的组织中这两种有机氯农药所占比例均未超过 1%。这可能是由于不同 OCPs 在环境中和动物组织中的降解和代谢情况不同所致。结果对比还发现，在环境中和鸕鹚类组织中 DDTs 均是最主要的有机氯农药，DDTs 在鸕鹚类的肌肉组织和脂肪组织中所占比例超过 50%，而在环境中为 45.1%。

此外，对两个研究中检测的相同 OCPs 的检出率进行比较，其中 HCHs、DDTs (p, p'-DDT 和 p, p'-DDE)、七氯、硫丹 II 的检出率较高，艾氏剂、环氧七氯、异狄氏剂醛、反式氯丹的检出率较低，这一结果与渤海区域沉积物中污染物含量的检测结果 (Hu et al. 2009) 相似。Spearman 相关性检验结果显示 (图 2)，环境和鸕鹚类组织中的不同 OCPs 的检出率呈显著正相关 ($\rho = 0.48, P < 0.05, n = 16$)，在渤海湾环境中普遍存在的 OCPs 在鸕鹚类的组织中也普遍存在，因而推测两者可能具有相同的污染源。

在检测结果中，大滨鹈的脂肪组织中 p,

p'-DDE 含量最高可达 1 573.45 ng/g 脂重。由于缺乏相关的毒理学研究，目前还无法评估不同含量的 OCPs 对鸕鹚类的危害程度。与过去的研究相比较 (表 3) (Schick et al. 1987, Senthilkumar et al. 2001, Kunisue et al. 2003, Aharon-Rotman 2015), Aharon-Rotman (2015) 和 Kunisue (2003) 的研究中均选用脂重为计量单位，因此，虽然研究中选择的样本不同，本研究结果中的污染物沉积量与其结果具有可比性。我们的结果中大滨鹈脂肪中 p, p'-DDE 的最高沉积量为过去研究结果中肝沉积量的 42 倍，且接近前人研究结果中以整只鸟为样本的 DDT 及其代谢产物的检测最高值 2 100 ng/g。

由于有机污染物具有亲脂性的特征，皮下脂肪组织可能是鸕鹚类体内有机污染物的主要富集场所。但本研究受样本数量的限制，未能对性别、年龄等差异进行比较，且缺乏跨时间尺度的样本，难以对鸕鹚类体内污染物沉积含量随时间的变化进行判断。为探究 POPs 对东亚-澳大利西亚迁徙路线上长距离迁徙鸟类的影响，我们建议以皮下脂肪为研究样本，对该

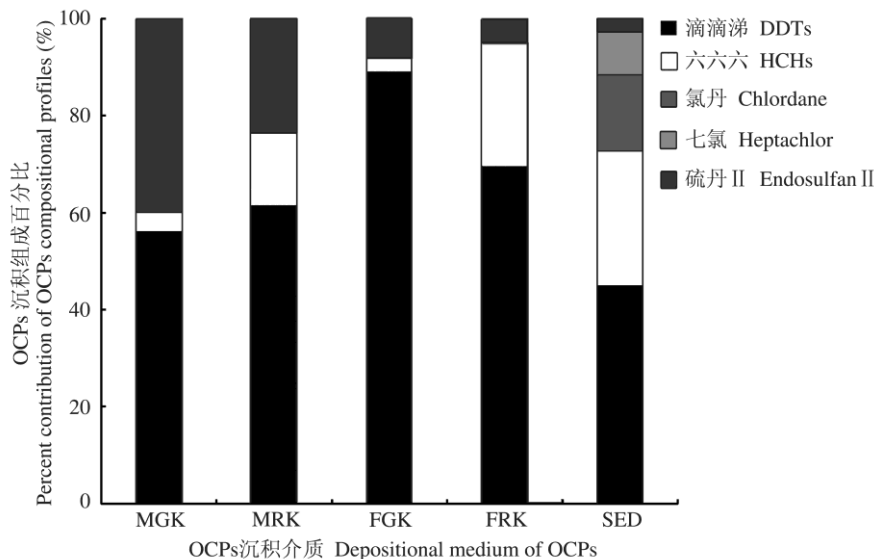


图 1 不同 OCPs 在鸕鹈和环境沉积物中的组成

Fig. 1 OCPs compositional profiles in shorebirds and sediments

MGK. 大滨鹈肌肉组织; MRK. 红腹滨鹈肌肉组织; FGK. 大滨鹈脂肪组织; FRK. 红腹滨鹈脂肪组织; SED. 环境沉积物。

MGK. Muscle of Great Knots; MRK. Muscle of Red Knots; FGK. Fat of Great Knots; FRK. Fat of Red Knots; SED. Sediments.

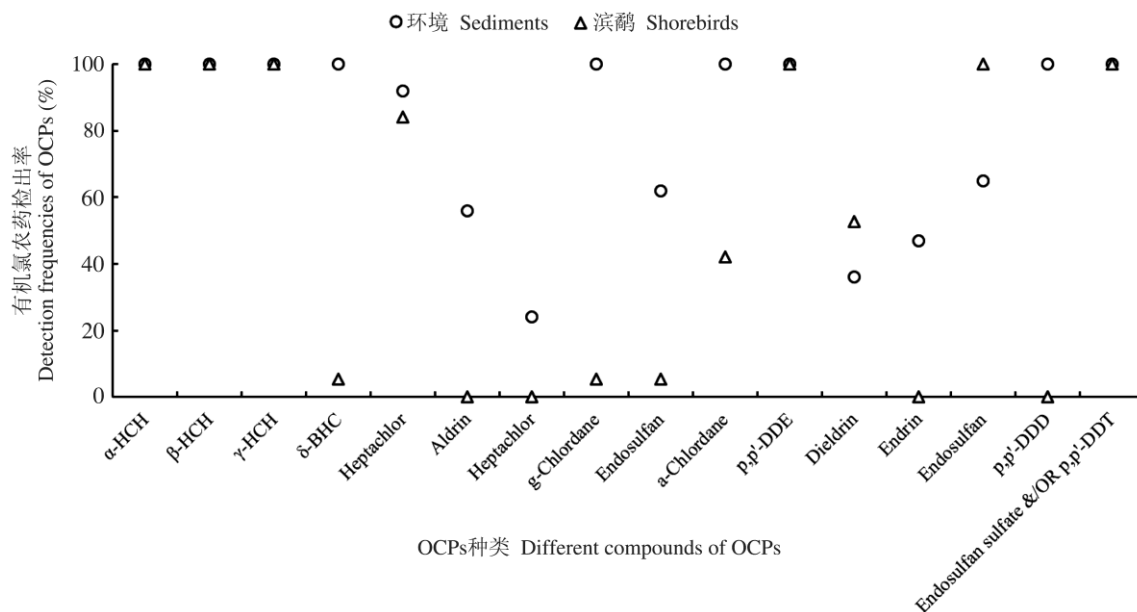


图 2 环境与滨鹬组织中 OCPs 检出率

Fig. 2 Detection frequencies of OCPs in shorebirds and sediments

α-HCH. a-六六六; β-HCH. b-六六六; γ-HCH. g-六六六; δ-BHC. d-六六六; Heptachlor. 七氯; Aldrin. 艾氏剂; Heptachlor. 环氧七氯; g-Chlordane. 反式氯丹; Endosulfan I. 硫丹 I; α-Chlordane. 顺式氯丹; Dieldrin. 狄氏剂; Endrin. 异狄氏剂; Endosulfan II. 硫丹 II; Endosulfan sulfate &/or p, p'-DDT. 硫丹硫酸酯和/或 p, p'-DDT.

表 3 不同研究地点的大滨鹬和红腹滨鹬体内的 DDT 及其代谢产物含量

Table 3 Contamination of DDT and metabolites in great knots and red knots in different study sites

物种 Species	采样地点 Collection site	采样时间 Collection date	样本种类 Tissue analyzed	样本数量 Number	有机氯 农药 OCPs	含量 (ng/g) Concentration	参考文献 Reference
红腹 滨鹬 Red Knot	美国 格雷斯港 Grays Harbor, America	1981	躯体 Carcass	1	p, p'-DDE	230 (ww)	Schick et al. 1987
	越南 昆陆岛 Con Lu Island, Vietnam	1997	整只鸟 Whole body	5	DDTs	1 700 (lw) (610 ~ 2 200)	Kunisue et al. 2003
大滨鹬 Great Knot	南印度 曼达帕姆 Mandapam, south india	1995	整只鸟 Whole body	1	DDTs	90 (ww)	Senthilkumar et al. 2001
	越南 昆陆岛 Con Lu Island, Vietnam	1997	整只鸟 Whole body	4	DDTs	1 500 (lw) (390 ~ 2 100)	Kunisue et al. 2003
	澳大利亚 布鲁姆 Broome, Australia	2010 ~ 2013	肝 Liver	3	p, p'-DDE	37.13 (lw) (22.5 ~ 48.6)	Aharon-Rotman 2015

ww. 湿重; lw. 脂重. ww. Wet weight; lw. Lipid weight.

迁徙路线上鸕鹚类体内的污染物沉积量进行长期监测, 并对 OCPs 及其他 POPs 的含量、代

谢途径, 以及 POPs 对鸟类发育、身体机能、繁殖和迁徙等行为的影响做进一步的研究。

致谢 感谢 David S. Melville 对本研究的指导和建议, 感谢谭坤、彭鹤博、柯婉娟、华宁、周倩彦、张璇等在野外工作、样品整理、室内实验和数据分析中提供的帮助。

参 考 文 献

- Abdollahi M, Ranjbar A, Shadnia S, et al. 2004. Pesticides and oxidative stress a review. *Medical Science Monitor*, 45(10): 3233-3239.
- Aharon-Rotman Y. 2015. Challenges within the annual cycle of long-distance migratory waders along the East-Asian Australasian Flyway. Melbourne: Phd thesis of Deakin University. 154-165.
- Amano T, Székely T, Koyama K, et al. 2010. A framework for monitoring the status of populations: An example from wader populations in the East Asian-Australasian flyway. *Biological Conservation*, 143(9): 2238-2247.
- Berg M Vd, Birnbaum L, Bosveld A T C. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106(12): 775-792.
- Chen D, Hale R C. 2010. A global review of polybrominated diphenyl ether flame retardant contamination in birds. *Environment International*, 36(7): 800-811.
- Choi C Y, Battley P F, Potter M A, et al. 2014. The importance of Yalu Jiang coastal wetland in the north Yellow Sea to Bar-tailed Godwits *Limosa lapponica* and Great Knots *Calidris tenuirostris* during northward migration. *Bird Conservation International*, 25(1): 53-70.
- Covaci A, Tutudaki M, Tsatsakis A M, et al. 2002. Hair analysis: another approach for the assessment of human exposure to selected persistent organochlorine pollutants. *Chemosphere*, 46(3): 413-418.
- Dittmann T, Becker P H, Bakker J, et al. 2012. Large-scale spatial pollution patterns around the North Sea indicated by coastal bird eggs within EcoQO programme. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9): 4060-4072.
- Fernie K J, Palace V, Peters L E, et al. 2015. Investigating endocrine and physiological parameters of captive American kestrels exposed by diet to selected organophosphate flame retardants. *Environmental Science and Technology*, 49(12): 7448-7455.
- Grier G W. 1982. Ban of DDT and subsequent recovery of reproduction in bald eagles. *Science*, 218(4578): 1232-1235.
- Hellou J, Lebeuf M, Rudi M. 2013. Review on DDT and metabolites in birds and mammals of aquatic ecosystems. *Environmental Reviews*, 21(1): 53-69.
- Hu J Y, Wan Y, Shao B, et al. 2005. Occurrence of trace organic contaminants in Bohai Bay and its adjacent Nanpaiwu River, North China. *Marine Chemistry*, 95(1/2): 1-13.
- Hu L, Zhang G, Zheng B, et al. 2009. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Chemosphere*, 77(5): 663-672.
- Hu W, Wang T, Khim J S, et al. 2010. HCH and DDT in sediments from marine and adjacent riverine areas of North Bohai Sea, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(1): 71-79.
- Hua N, Tan K, Chen Y, et al. 2015. Key research issues concerning the conservation of migratory shorebirds in the Yellow Sea region. *Bird Conservation International*, 25(1): 38-52.
- Jensen S, Lindqvist D, Asplund L. 2009. Lipid extraction and determination of halogenated phenols and alkylphenols as their pentafluorobenzoyl derivatives in marine organisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(13): 5872-5877.
- Kirby J S, Stattersfield A J, Butchart S H M, et al. 2008. Key conservation issues for migratory land- and waterbird species on the world's major flyways. *Bird Conservation International*, 18(Suppl 1): 49-73.
- Kunise T, Watanabe M, Subramanian A. 2003. Accumulation features of persistent organochlorines in resident and migratory birds from Asia. *Environmental Pollution*, 125(2): 157-172.
- Liu W X, Hu J, Chen J L, et al. 2008. Distribution of persistent toxic substances in benthic bivalves from the inshore areas of the Yellow Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1): 57-66.
- Ma Z J, Hua N, Peng H B, et al. 2013. Differentiating between stopover and staging sites: functions of the southern and northern Yellow Sea for long-distance migratory shorebirds. *Journal of Avian Biology*, 44(5): 504-512.
- Mehmetli E, Koumanova B. 2008. The fate of the persistent organic

- pollutants in the environment. Dordrecht, Netherlands: Springer, 3–12.
- Monirith I, Ueno D, Takahashi S, et al. 2003. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin*, 46(3): 281–300.
- Piersma T, Lok T, Chen Y, et al. 2015. Simultaneous declines in summer survival of three shorebird species signals a flyway at risk. *Journal of Applied Ecology*, 53(2): 479–490.
- Schick C T, Brennan L A, Buchanan J B, et al. 1987. Organochlorine contamination in shorebirds from Washington state and the significance for their falcon predators. *Environmental Monitoring and Assessment*, 9(2): 115–131.
- Senthilkumar K, Kannan K, Subramanian A, et al. 2001. Accumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments, aquatic organisms, birds, bird eggs and bat collected from South India. *Environmental Science and Pollution Research*, 8(1): 35–47.
- Su H, Mu Y, Feng C, et al. 2014. Tissue Residue Guideline for Σ DDT for Protection of Aquatic Birds in China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 20(6): 1629–1642.
- Tanabe S, Minh T B. 2010. Dioxins and organohalogen contaminants in the Asia-Pacific region. *Ecotoxicology*, 19(3): 463–478.
- Tao S, Xu F L, Wang X J, et al. 2005. Organochlorine pesticides in agricultural soil and vegetables from Tianjin, China. *Environmental Science and Technology*, 39(8): 2494–2499.
- Wang T Y, Lu Y L, Zhang H. 2005. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environment international*, 31(6): 813–821.
- Wu Y, Zhang J, Zhou Q. 1999. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river estuary systems. *Environmental Pollution*, 105(1): 143–150.
- Yang H Y, Chen B, Ma Z J, et al. 2013. Economic design in a long-distance migrating molluscivore: how fast-fuelling red knots in Bohai Bay, China, get away with small gizzards. *Journal of Experimental Biology*, 216(19): 3627–3638.
- Yeung C K L, Yao C T, Hsu Y C, et al. 2006. Assessment of the historical population size of an endangered bird, the black-faced spoonbill (*Platalea minor*) by analysis of mitochondrial DNA diversity. *Animal Conservation*, 9(2006): 1–10.
- Zhang P, Song J, Yuan H. 2009. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: an overview. *Environment International*, 35(3): 632–646.
- Zhang X, Hua N, Ma Q, et al. 2011. Diet of Great Knots (*Calidris tenuirostris*) during spring stopover at Chongming Dongtan, China. *Chinese Birds*, 2(1): 27–32.
- Zhou Y H, Asplund L, Yin G, et al. 2016. Extensive organohalogen contamination in wildlife from a site in the Yangtze River Delta. *Science of the Total Environment*, 554–555(2016): 320–328.
- Zwarts L, Blomert A M. 1992. Why knots (*Calidris canutus*) take medium-sized *Macoma balthica* when six prey species are available. *Marine Ecology Progress Series*, 83(2/3): 113–128.
- 刘仁沿, 吴世培, 王斌. 1996. 长江口以北沿海主要经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的分布及评价. *海洋环境科学*, 15(3): 29–35.
- 刘文新, 邱炜珣, 陈江麟. 2011. 近年渤海与黄海北部沿岸底栖贝类体内微污染物的分布特征. *环境科学*, 32(2): 445–451.
- 肖亚丽, 陆雍森, 包存宽. 2006. 中国用于防污漆生产的滴滴涕 (DDT) 替代的社会经济影响评价 // 中国化学会. 持久性有机污染物论坛 2006 暨第一届持久性有机污染物全国学术研究会论文集. 北京: 中国化学会, 370–374.