文章编号：1000-2375(2015)05-0420-07

武汉郊区陆生鹊鸟中卤代有机污染物污染特征研究

刘红英[1]，余乐洹[2]，唐斌[2]，罗孝俊[2]

(1.湖北大学化学化工学院，湖北 武汉 430062；
2.中国科学院广州地球化学研究所，有机地球化学国家重点实验室，广东 广州 510640)

摘要：采集武汉郊区9只喜鹊，分析喜鹊肌肉中的卤代有机污染物，如滴滴涕、多氯联苯、多溴联苯醚、十溴二苯乙烷、得克隆及六溴环十二烷的含量.分析结果表明DDTs、PCBs、PBDEs、DBDPE、DPs和HBCDs的脂肪归一化浓度范围分别为610～15 000 ng/g、25～500 ng/g、12～2 900 ng/g、0.18～820 ng/g、1.7～15 ng/g和nd(低于检测限)～14 ng/g.DDTs仍是主要的污染物，占总卤代有机污染物的90%以上；其次为PCB和PBDEs.这一结果表明有机氯农药、多氯联苯等这些传统的持久性有机污染物仍是采样区域的主要污染物.但新型污染物如DBDPE的污染也应引起重视.PCBs主要以高氯代单体为主，显示其污染源主要来自高氯代PCB工业品.PBDE存在两种明显不同的组成模式，可能与鸟采食区域和食物来源有关.DPs显示出一定的反式富集特征，这与水鸟的顺式富集特点完全不同.

关键词：卤代有机污染物；喜鹊；武汉郊区；陆生环境

中图分类号：X592 **文献标志码**：A **DOI**:10.3969/j.issn.1000-2375.2015.05.004

Pollution characterization of organohalogen contamination in common magpie from suburban of Wuhan City

LIU Hongying[1], YU Lehuan[2], TANG Bin[2], LUO Xiaojun[2]

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 200433, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Total nine common magpies (*Pica pica*) were collected from suburban of Wuhan City in September 2010 and organohalogen contaminations including dichlorodiphenyl trichloroethane and its metabolites (DDTs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), decabromodiphenylethane (DBDPE), dechlorane plus (DPs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) were determined.The concentrations of DDTs、PCBs、PBDEs、DBDPE、DPs and HBCD ranged from 610—15 000 ng/g、25—500 ng/g、12—2 900 ng/g、0.18—820 ng/g、1.7—15 ng/g and nd—14 ng/g lipid, respectively. DDTs were the predominant pollutant accounting for more than 90% of total organohalogen congaminations, followed by PCBs and PBDEs. This result indicated that organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls etc, these legacy contaminants were still the main environmental concerns in the study area. However, more attention should be pay for the pollution of DBDPE. Highly chlorinated PCBs technical mixture might be the main source of PCBs in the study area. Two PBDE congener profiles were observed in the common magpie, which could be attributed to different diet source of common magpie. A selective accumulation of anti-DPs was found in common magpie, which was different from that in aquatic birds.

Keywords: organohalogen contamination; common magpie; suburban of Wuhan City; terrestrial enviroment

收稿日期：2015-01-09
基金资助：国家自然科学基金(21077105、41273118)资助
作者简介：刘红英(1976-)，女，博士，讲师，E-mail: liuhy@hubu.edu.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0　引言

卤代有机污染物，包括有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)、得克隆(DPs)及十溴二苯乙烷(DBDPE)等是环境中备受关注的一类污染物质．这些物质一般具有环境持久性、生物可富集性以及对人体及生物健康具有危害性等特点．由于这些特点，其中的有机氯农药、多氯联苯、以及多溴联苯醚部分工业品先后都被列入《关于持久性有机污染物的斯德歌尔摩公约》名目中，被禁止生产和使用．HBCDs、DPs和DBDPE等化合物虽然没有明确被禁用，但其环境污染问题受到广泛关注．

鸟类作为一种生物指示物，被广泛用于环境中有机污染物的污染监测[1]．陆生鹊鸟由于其栖息环境与人类生活紧密关联，因此，是监测人居环境中有机污染的良好材料．我国环境中卤代有机污染物的污染研究主要集中在珠三角、环渤海及长三角等经济较发达地区[2-5]．武汉地处长江中游，是我国华中地区最重要的城市中心．但关于武汉地区卤代有机污染物的污染缺乏系统性研究．本研究的目的主要是通过对武汉城郊陆生鹊鸟的采样分析，了解不同卤代有机污染物在武汉土地环境中的分布，为当地的环境污染管理提供科学依据．

1　材料与方法

1.1　样品与材料　总共9只喜鹊(common magpie，*Pica pica*)于2010年9月采自武汉市黄陂区．样品采集后，安乐死．喜鹊样品解剖后，取胸部肌肉组织冷冻干燥，然后放入−20 ℃冰箱保存至分析．

标样BDE-77、-181、-118、-128、^{13}C-BDE-209，及由BDE单标配制的混标(含BDE-28、47、66、85、99、100、154、153、138、183、196、197、202、203、205、206、207、208和209)和α-、β-、γ-HBCD混标购自Accustandard；CB-24、-30、-65、-82、-198、-204及9种PCBs混标(包含209种PCBs单体)购自美国Ultra Scientific公司；^{13}C标记的α-、β-、γ-HBCD和氘代标记的α-、β-、γ-HBCD购自Chemical Isotope Laboratories；有机氯农药、syn-DP、anti-DP及DBDPE单标购自Wellington Laboratories公司．化学试剂正己烷、丙酮、二氯甲烷、甲醇皆为农残级．

1.2　样品前处理　取1 g研混均匀的肌肉组织，注入内标BDE-77、-181、^{13}C-BDE-209(用于PBDEs、DBDPE和DPs的定量)，-30、-65、-204(用于PCBs和有机氯农药的定量)，^{13}C-labled α-、β-、γ-HBCD(用于HBCD 3个异构体分析)．用正己烷/丙酮1∶1 (体积比)的混合溶剂抽提48 h．抽提液浓缩后，取1/10蒸干，用称重法测出脂肪含量．剩余9/10的抽提液进一步浓缩至约1 mL，凝胶渗透色谱(GPC，填料为Bio-Beads SX-3，40 g，柱内径2.5 cm)柱除脂．用二氯甲烷/正己烷(1∶1体积比)混合溶剂洗脱，收集90-280 mL组分．除脂后的抽提液浓缩至1 mL，经硅胶固相萃取柱(Isolute SI，填料2 g，瑞典Biotage公司)进一步分离净化．先用3.5 mL正己烷淋洗，但不收集．然后用6.5 mL二氯甲烷/正己烷(1∶1体积比)和7 mL二氯甲烷淋洗．淋洗液收集并浓缩后，转移至1.5 mL的细胞瓶，氮吹定容至100 μL定容．先进行GC-MS分析，再分析之前，加入测定内标回收率的标样(BDE118、BDE128、CB24、65和205)．GC-MS分析完毕后，将溶剂置换为甲醇，加入内标回收率标样(氘代α-、β-、γ-HBCD)，进LC-MS/MS测定HBCD的含量．

1.3　仪器分析　PBDEs、DPs、DBDPE等含量分析采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890 GC/ 5975 MS和Shimadzu QP2010 GC-MS)，在负化学电离(ECNI)的选择离子监测模式(SIM)下完成．载气为高纯氮气，反应气为甲烷．离子源压力为2.5×10^{-3} Pa，离子源温度为250 °C，界面(质谱连接线)温度280 °C．采用无分流进样，进样量为1 μL，进样口温度290 °C．具体的色谱柱、柱温程离及监测离子参见文献[6]．

PCBs和DDTs的含量分析使用仪器为Agilent 7890 GC/5975B MS，在电子轰击离子源(EI)下采用SIM模式，载气流速1.3 mL/min，无分流进样，进样量为1 μL．色谱柱为DB-5 MS (60 m×250 μm i.d.×0.25 μm，Agilent)，进样口和离子源温度分别为290 °C和260 °C．GC升温程序：起始温度80 °C，6 °C/min升温至240 °C，然后1 °C/min升温至295 °C并保留15 min．扫描离子参见文献[6]．

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

HBCDs立体异构体含量采用液相色谱/串联质谱(LC-MS/MS)进行分析,使用的仪器为配置电喷雾电离源(ESI)的Agilent 1200高效液相色谱-6410三重四级杆串联质谱仪.定性和定量方法参照文献[6]进行.

1.4 定量方法及质量控制与质量保证 HBCDs采用同位素稀释方法进行定量、其他化合物采用内标法五点校正曲线进行定量.为保证数据质量的可靠性,实验过程中实行较严格的质量控制与质量保证措施,包含有程序空白、加标空白、基质加标、和样品平行样等措施.此外,每个样品都添加替代物标样用于控制整个操作流程的回收率.空白样品中有痕量BDE47、99、100、153和209检出,所有样品均经空白扣出.替代物BDE 77、BDE 181及^{13}C-BDE-209的回收率分别为(85.0±12.6)%、(73.1±17.3)%和(81.3±31.6)%;PCB-30、-65和-204的回收率分别为(73.9±10.7)%、(83.7±10.3)%和(90.6±14.9)%.^{13}C标记的α-、β-、γ-HBCD回收率分别为(64.3±5.4)%、(70.7±6.2)%和(68.6±3.6)%.空白加标和基质加标中PBDEs的回收率范围分别为83.6%~92.3%和81.4%~104.3%;PCBs的回收率范围分别为63.8%~122.6%和67.7%~94.1%;HBCDs的回收率分别为92.5%~108.0%和62.3%~114.8%.样品平行样中,除BDE 209外,目标化合物的相对标准偏差(RSD)都小于15%,BDE 209的RSD为38%.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药与多氯联苯 有机氯农药中主要检出七氯和DDTs类化合物.七氯在4个喜鹊样品中检出,其检出浓度范围为0.94~2.86 ng/g脂肪.DDTs类化合物在所有9个样品中均有检出.其中4,4'-DDE的检出频率为100%,4,4'-DDD的检出频率为89%,4,4'-DDT的检出频率为44%.4,4'-DDE、4,4'-DDD和4,4'-DDT的浓度范围分别为600~15 000 ng/g脂肪、nd~49 ng/g脂肪和nd~180 ng/g脂肪.很明显,4,4'-DDE是所有样品中DDTs的主要组成成分,所占比例大于79%.这种组成特征与其他的研究结果是一致的[7-8].其主要原因在于DDTs在环境好氧条件下及生物体内易氧化代谢为DDE.DDTs在5个样品中未检出,但在2个样品中DDTs所占比例达到了20%.武汉喜鹊体内DDTs类农药的浓度与全球现有报道的雀鸟体内DDTs的浓度相比,远高于欧洲[8]、和墨西哥[9]等地报道值,与美国密歇根州双色树燕肌肉中DDTs的浓度(均值1 500 ng/g)相当(中值1 400 ng/g)[10].表明该区域DDTs类农药的浓度仍然较高.

总共有30个PCBs单体在鹊鸟体内被检出.PCBs总浓度范围为25~500 ng/g脂肪,中值为87 ng/g脂肪.与全球雀科鸟类中PCBs的报道浓度相比,本区域PCBs的浓度比欧、美等发达国家鸟体内PCBs的浓度低1~2个数量级(见表1).这表明区域PCBs污染相对较轻.这主要与我国过去对PCBs的生产和使用较少有关.在上世纪70年代禁用之前,PCBs在我国较集中生产和使用大概只有10年时间[11],占全球产量不足10%[12].

PCBs的同族体组成特征表明6、7氯取代是主要同族体,8,9和5氯取代是次要同族体.在其他鸟类研究中,PCBs的同族体组成主要以5,6,7氯代单体为主[13-14].本研究中高的8,9氯代单体贡献和相对较低的5氯取代单体贡献表明该区域的PCBs来源可能与其他地区存在一定差别.将鸟类中PCBs同族体组成特征与常见的PCBs工业品同族体的组成特征[15]对比表明,武汉鹊鸟中PCBs的同族体组成更接近于高氯工业品(如Aroclor 1262、1268),而与低氯工业品(如Aroclor 1242、1254等)相差甚远.这表明该采样区域的PCBs污染主要以高氯工业品为主.就单体组成而言,CB153、138、180和118是体内主要单体,这与其他的研究报道是基本吻合的[13-14,16].这4种单体均具备不易被生物体代谢转化的特征结构,即苯环上不存在有相邻的间-对位氢原子.因而在生物体内具有更高的稳定性.

2.2 卤代阻燃剂 总共有16个PBDEs单体在喜鹊体内被检出.总PBDEs的浓度范围为12~2 900 ng/g脂肪.除了最高值外,其他8只鹊鸟中PBDEs的浓度均低于120 ng/g脂肪.其平均值为46 ng/g脂肪.该浓度与现有报道的大多数雀鸟中PBDEs的浓度相当,仅低于比利时安德卫普地区大山雀鸟体内PBDEs浓度(见表1)[16-17].

PBDEs的组成至少存在两种完全不同的模式.一种模式以二只鸟为代表,其主要组成单体是BDE209,占到总PBDEs的83%以上(分别为83%和92%).另一种模式主要以BDE153为主要单体,占总

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PBDEs的比例达到19%，其次为BDE47、BDE183和BDE99. 这两种组成模式表明采样区域鹊鸟体内的PBDEs可能存在多种来源. 以BDE209为主要单体的PBDEs可能主要来源于十溴工业品、而另一种模式的PBDEs可能主要来源于八溴和五溴工业品. 同一种鸟内出现不同的PBDEs的组成模式在已有的研究中也有报道.

表1　雀形目鸟类研究中卤代有机污染物含量的比较

样品种类	组织类型	研究区域	DDTs	PCBs	PBDEs	数据来源
喜鹊	肌肉	武汉	1 400 (610～15 000)[a]	87 (25～500)	34 (12～2 900)	本研究
大山雀	蛋	比利时(安德卫普)	601 (270～1 493)[b]	4 778 (1 636～11 478)[b]	204 (52～606)[b]	(Van den Steen et al., 2006)
大山雀	蛋	比利时(法兰德斯地区)[c]	411～2 683[d]	1 082～6 050	30～79	(van den Steen et al., 2008)
大山雀	蛋	欧洲(14个国家)[e]	191～7 829[d]	143～3 656	4.0～136	(Van den Steen et al., 2009c)
大山雀	蛋	比利时(安德卫普)	826 (258～3 294)[b]	2 844 (821～4 896)[b]	65 (23～114)[b]	(Van den Steen et al., 2009a)
大山雀	蛋	比利时(安德卫普)	590 (360～1 480)[f]	3 560 (2 020～9 670)	210 (87～540)	(Voorspoels et al., 2007)
大山雀	蛋	比利时(采样点F4)	35.6 (30～69)[f]	298 (209～406)	6.85 (4.2～9.8)	(Dauwe et al., 2006)
大山雀	蛋	比利时(采样点F5)	36.9 (21～65)[f]	179 (113～331)	4.19 (3.2～10.4)	(Dauwe et al., 2006)
大山雀	肌肉	比利时(安德卫普)	61～918[f]	245～3 307		(Dauwe et al., 2003)
蓝冠山雀	肌肉	比利时(安德卫普)	329±17[b]	1 636±134[b]	42±4.3[b]	(Van den Steen et al., 2009b)
蓝冠山雀	蛋	欧洲(7个国家)	122～775[d,e]	150～2003[e]	3.95～114[e]	(Van den Steen et al., 2010)
棕鸟	蛋	欧美和澳大利亚(13个国家)	110～17 000	78～2 900	3.7～4 400	(Eens et al., 2013)
欧洲棕鸟	蛋	加拿大(安大略湖)			4.9 (1.5～117)[g]	(Chen et al., 2012b)
东蓝鸲	蛋	美国(密歇根州)		8 300±5 100[b,g]		(Neigh et al., 2006a)
莺鹪鹩	蛋	美国(密歇根州)		5 800±4 400[b,g]		(Neigh et al., 2006a)
莺鹪鹩	成鸟肌肉	美国(密歇根州)		3 200±2 100[b,g]		(Neigh et al., 2006a)
双色树燕	成鸟肌肉	美国(密歇根州)	1500±650[b,g]	8 700±9 700[b,g]		(Neigh et al., 2006b)
双色树燕	雏鸟肌肉	美国(伊利诺伊州)		2 828±506[b]		(Maul et al., 2006)
雀形目留鸟	肌肉	墨西哥(春季)	116 (12～10 677)[f]	29 (1～78)		(Mora, 2008)
雀形目留鸟	肌肉	墨西哥(秋季)	65 (24～12 103)[f]	21 (2～47)		(Mora, 2008)

[a]中值(范围)，单位为ng/g脂重；[b]平均值(范围)或平均值±标准偏差；[c]采样点类型包括工业化地区和农村两类；[d]DDTs，HCHs，CHLs和HCB浓度之和；[e]采样点类型包括城市(或城郊)，农村和偏远地区；[f]只有*p*,*p*'-DDE；[g]单位为ng/g湿重.

Dauwe T, Chu S G, Covaci A, et al. Great tit (*Parus major*) nestlings as biomonitors of organochlorine pollution [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 44:89-96.

Dauwe T, Jaspers V L B, Covaci A, et al. Accumulation of organochlorines and brominated flame retardants in the eggs and nestlings of great tits, *Parus major* [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40:5297-5303.

Eens M, Jaspers V L B, Van den Steen E, et al. Can starling eggs be useful as a biomonitoring tool to study organohalogenated contaminants on a worldwide scale? [J].Environment International, 2013, 51:141-149

Maul J D, Belden J B, Schwab B A, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls by aquatic and terrestrial insects to tree swallows (*Tachycineta bicolor*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2006, 25:1017-1025.

Mora M A. Organochlorine pollutants and stable isotopes in resident and migrant passerine birds from northwest Michoacan, Mexico [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55:488-495.

Neigh A M, Zwiernik M J, Bradley P W, et al. Accumulation of polychlorinated biphenyls from floodplain soils by passerine birds [J]. Environ Toxicol Chem, 2006a, 25:1503-1511.

Neigh A M, Zwiernik M J, Bradley P W, et al. Tree swallow (*Tachycineta bicolor*) exposure to polychlorinated biphenyls at the Kalamazoo River Superfund site, Michigan, USA [J]. Environ Toxicol Chem, 2006b, 25:428-437.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Van den Steen E, Dauwe T, Covaci A, et al. Within- and among-clutch variation of organohalogenated contaminants in eggs of great tits (*Parus major*) [J]. Environ Pollut, 2006, 144:355-359.

Van den Steen E, Eens M, Jaspers VLB, et al. Effects of laying order and experimentally increased egg production on organic pollutants in eggs of a terrestrial songbird species, the great tit (*Parus major*) [J]. Sci Total Environ, 2009b, 407:4764-4770.

Van den Steen E, Jaspers V LB, Covaci A, et al. Variation, levels and profiles of organochlorines and brominated flame retardants in great tit (*Parus major*) eggs from different types of sampling locations in Flanders (Belgium) [J]. Environ Int, 2008, 34:155-161.

Van den Steen E, Jaspers V L B, Covaci A, et al. Maternal transfer of organochlorines and brominated flame retardants in blue tits (*Cyanistes caeruleus*) [J]. Environ Int, 2009c, 35:69-75.

Van den Steen E, Pinxten R, Covaci A, et al. The use of blue tit eggs as a biomonitoring tool for organohalogenated pollutants in the European environment [J]. Sci Total Environ, 2010,408:1451-1457.

Van den Steen E, Pinxten R, Jaspers V L B, et al. Brominated flame retardants and organochlorines in the European environment using great tit eggs as a biomonitoring tool [J]. Environ Int, 2009a,35:310-317.

Voorspoels S, Covaci A, Jaspers V L B, et al. Biomagnification of PBDEs in three small terrestrial food chains [J]. Environ Sci Technol, 2007,41:411-416.

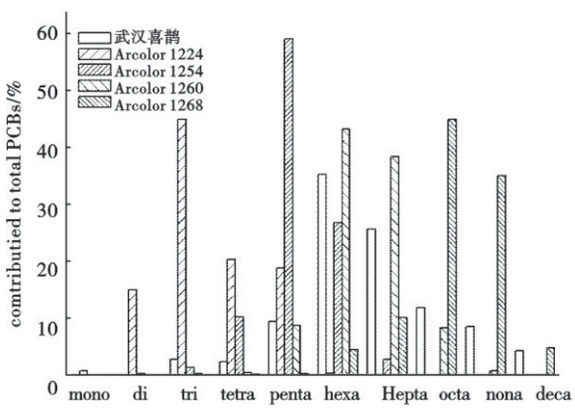

图1 PCB同族体组成特征

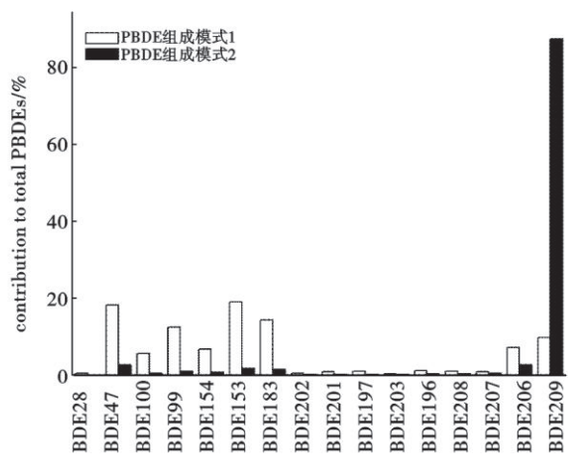

图2 PBDE同系物组成特征

Zhang等[18]对广东清远湿地水鸟的研究中发现白胸苦恶鸟体内也存在两种PBDEs组成模式,一种主要以BDE209为主,一种以BDE153为主.通过对肌肉的稳定碳、氮分析,发现这两种模式鸟肌肉碳、氮稳定同位素组成存在明显差异,从而证实食源的差异是造成两种截然不同PBDEs组成模式的主要原因. Newson等[19]对美国加洲游隼的研究也发现同一鸟类存在不同的PBDEs组成模式.高溴单体高丰度的模式主要发现在城区鸟中,而以BDE153为主要组成成分的模式则主要发现在远离城区的鸟中.对鸟体内的稳定氢、碳和氮同位素的分析也证实了两区域鸟的食源组成存在差别.在本研究中,我们也分析了鸟肌肉的稳定碳、氮同位素组成,我们发现体内PBDEs浓度最高(2 900 ng/g,以BDE209为主要单体)的那只鸟的稳定碳同位素组成明显高于其他的鸟(8.2‰ vs 平均5.17‰,范围4.36‰~6.62‰).一般而言,城区鸟组织中的稳定碳同位素组成要高于非城区.因此,该只鸟内体高浓度的PBDEs可能与食用城区含十溴联苯醚工业品的食物有关.

DBDPE主要作为十溴联苯醚的替代品被推出.近年来,DBDPE的使用量在逐年递升.在本区域的9只喜鹊中均检测到了DBDPE.其浓度范围为0.18~820 ng/g脂肪.除去最高值外的平均DBDPE浓度为13 ng/g脂肪.该浓度比PBDE的浓度低,但在同一个数量级.该结果表明DBDPE也已经进入了生物样品中.这与珠江三角洲地区的结果类似[14].在珠三角地区的环境界质中,DBDPE的浓度正呈逐年上升趋势[20].可以预期,随着DBDPE用量的增加,DBDPE也将会成为采样区域一类重要的污染物.

DPs也在所有样品中均被检出,其浓度范围为1.7~18 ng/g脂肪.与广东地区雀鸟相比,武汉喜鹊鸟中DPs的浓度要低于广东地区雀鸟体内DPs的浓度[21].广东地区较高浓度的DPs可能与当地的电子垃圾回收活动有关.武汉地区喜鹊中DPs的浓度也低于北美安大略湖掠鸟蛋中DPs的含量(0.2~1018 ng/g湿重,5%脂肪含量)[22].与北京地区猛禽中DPs的浓度相比,武汉鹊鸟中DPs的浓度要低[23].DPs有两种异构

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体，一为顺式异构体(syn-DP)，一为反式异构体(anti-DP). 工业组成的异构体组成一般为0.75(反式占总DPs比例). 也有报道为0.68[24]. 在本研究中，所有喜鹊体内反式DPs所占比例位于0.74和0.87之间，平均值为0.78. 统计检验表明该值显著的大于0.75. 表明鹊鸟体可能选择性富集anti-DP. 这与广东地区陆生雀鸟中DPs的检测结果是一致的. 但明显不同于清远湿地水鸟. 在水鸟体内选择性富集syn-DP的现象非常明显[18]. 这表明水生与陆生鸟可能存在对DPs异构体不同的选择性富集特征. 其具体的机理需要更进一步的研究.

HBCDs仅在3个样品中有检出. 其检出浓度分别为2.7、2.9和14 ng/g脂肪. α-HBCD是主要检出单体；β-HBCD在所有样品中均未检出；γ-HBCD只在一个样品中被检出. 从环境中以γ-HBCD为主到生物中为α-HBCD为主，主要由于生物体内异构体间的转换及3个单体不同的生物代谢速率所致[25-26]. 喜鹊中低浓度的HBCDs表明该区域HBCDs的污染相对较轻.

2.3　卤代有机污染物的组成特征及相互之间的相关性分析　在所监测的6类卤代有机污染物中，DDTs是主要污染物. 其浓度占总卤代有机污染物的90%以上. 其次是PCBs，占总卤代阻燃剂的4.4%，再次为PBDEs，为2.9%(剔除一极值). 其他几类化合物，除DBDPE在3个样品中的比重超过1%外，均低于1%. 卤代有机污染物的组成特征表明，在采样区域仍以传统的有机氯农药、多氯联苯等持久性有机污染物为主. 尽管这些污染物在几十年前已被禁止生产和使用，但仍然是当前需要关注的主要污染物. 以PBDEs为代表的卤系阻燃剂作为新型污染物，其污染在采样区域相对处于次要地位，但对一些用量正逐年上升的卤系阻燃剂替代品的污染，如DBDPE，仍然需要加以关注.

对5类污染物间的相关性分析表明(具有最高浓度的一个极值样品被剔除)，PBDEs与DPs之间存在显著的正相关，而DDTs与PCBs之间存在显著的正相关. 其他污染物之间无明显的相关关系. 这表明PBDEs和DPs可能存在共同来源，而DDTs与PCBs可能存在共同来源或行为.

3　结论

DDTs类污染物仍是采样区域类的主要污染物类型.

采样区域内PCBs的污染源主要是高氯代PCBs工业品.

采样区域内可能存在多种PBDEs来源. 鸟体内PBDEs存在的组成模式可能主要取决于鸟取食的途径和区域.

新型卤系阻燃剂DPs、DBDPE已广泛在鸟体内检出. 特别是DBDPE，其浓度已与PBDEs基本相当，随着其用量的增加，DBDPE的污染需要更多的关注.

4　参考文献

[1] Van den Steen E，Pinxten R，Jaspers V L B，et al. Brominated flame retardants and organochlorines in the European environment using great tit eggs as a biomonitoring tool [J]. Environment International，2009，35(1)，310-317.

[2] 安琼，董元华，王辉，等. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况 [J]. 环境科学，2006，27(3): 528-532.

[3] 史双昕，董亮，李玲玲，等. 苏州、无锡和南通道路灰尘中的多溴联苯醚和多氯联苯 [J] 环境科学，2013，34(10): 4024-4030.

[4] 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.

[5] 刘国卿，张干，李军，等. 珠江口及南海北部近海海域大气有机氯农药分布特征与来源 [J]. 环境科学，2008，29(12): 3320-3325.

[6] Yu L H，Luo X J，Zheng X B，et al. The occurrences and biomagnifications of organhalogen pollutants in two terrestrial predatory food chains [J]. Chemosphere，2013，In press.

[7] Eens M，Jaspers V L B，Van den Steen E，et al. Can starling eggs be useful as a biomonitoring tool to study organohalogenated contaminants on a worldwide scale [J]. Environment International，2013，51: 141-149.

[8] Van den Steen E，Pinxten R，Covaci A，et al. The use of blue tit eggs as a biomonitoring tool for organohalogenated

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

pollutants in the European environment [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408, 1451-1457.

[9] Mora M A. Organochlorine pollutants and stable isotopes in resident and migrant passerine birds from northwest Michoacan, Mexico [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 55(3): 488-495.

[10] Neigh A M, Zwiernik M J, Bradley P W, et al. Tree swallow (*Tachycineta bicolor*) exposure to polychlorinated biphenyls at the Kalamazoo River Superfund site, Michigan, USA [J]. Environmental Toxicology and Chemistry. 2006, 25(2): 428-437.

[11] Xing X, Lu Y L, Dawson R W, et al. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. Chemosphere, 2005, 60(6): 731-739.

[12] Chen D, Zhang X L, Mai B X, et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in various bird species from northern China [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 2023-2029.

[13] Dauwe T, Jaspers V L B, Covaci A, et al. Accumulation of organochlorines and brominated flame retardants in the eggs and nestlings of great tits, Parus majo [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 5297-5303.

[14] Luo X J, Zhang X L, Liu J, et al. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in South China [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 306-311.

[15] Battelle Memorial Institute Geo Chem Metrix Inc, U S Navy SPAWAR Systems Center, U S Environmental Protection Agency ORD. A handbook for determining the sources of PCB contamination in sediments [Z]. 2012:1-152.

[16] Voorspoels S, Covaci A, Jaspers V L B, et al. Biomagnification of PBDEs in three small terrestrial food chains [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41:411-416.

[17] Van den Steen E, Dauwe T, Covaci A, et al. Within- and among-clutch variation of organohalogenated contaminants in eggs of great tits (*Parus major*) [J]. Environ Pollut, 2006, 144:355-359.

[18] Zhang X L, Luo X J, Liu H Y, et al. Bioaccumulation of several brominated flame retardants and dechlorane plus in waterbirds from an E-waste recycling region in South China: associated with trophic level and diet sources [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45:400-405.

[19] Newsome S D, Park J S, Henry B W, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from California correlate with diet and human population density [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 5248-5255.

[20] Zhang X L, Luo X J, Chen S J, et al. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 1917-1923.

[21] Sun Y X, Luo X J, Wu J P, et al. Species- and tissue-specific accumulation of dechlorane plus in three terrestrial passerine bird species from the Pearl River Delta, South China [J]. Chemosphere, 2012, 89(4): 445-451.

[22] Chen D, Letcher R J, Martin P. Flame retardants in eggs of American kestrels and European starlings from southern Lake Ontario region (North America) [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14: 2870-2876.

[23] Chen D, Wang Y, Yu L, et al. Dechlorane plus flame retardant in terrestrial raptors from northern China [J]. Environmental Pollution, 2013, 176: 80-86.

[24] 罗孝俊, 吴江平, 陈社军, 等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和得克隆的生物差异性富集及其机理研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(3): 291-304.

[25] Luo X J, Ruan W, Zeng Y H, et al. Trophic dynamics of hexabromocyclododecane diastereomers and enantiomers in fish in a laboratory feeding study [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2013, 32(11):2565-2570.

[26] Zegers B N, Mets A, van Brommel R, et al. Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome P450 [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2095-2100.

(责任编辑 游俊)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net