

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017101202

余乐洹, 蔡梓华, 余旭儿, 等. 红隼体内典型卤代有机污染物的含量及组织分配[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 644-651.

YU Lehuan, CAI Zihua, YU Xuer, et al. Levels and tissue distribution of typical organohalogen pollutants in common kestrels (*Falco tinnunculus*) [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 644-651.

红隼体内典型卤代有机污染物的含量及组织分配*

余乐洹^{1,3**} 蔡梓华¹ 余旭儿¹ 罗孝俊² 麦碧娴²

(1. 广东第二师范学院生物与食品工程学院, 广州, 510303; 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, 广州, 510640; 3. 广东高校应用生态工程技术开发中心, 广州, 510303)

摘 要 以猛禽红隼为研究对象, 对其肌肉和肝脏中 6 种代表性卤代有机污染物(OHPs)进行了检测分析. 红隼肌肉和肝脏中总 OHPs 的含量分别为 489—134000 ng·g⁻¹ 和 186—135000 ng·g⁻¹ (脂重). 肝脏中 6 类 OHPs 的整体组成模式与肌肉类似, 为滴滴涕(DDTs) > 多氯联苯(PCBs) ≈ 多溴联苯醚(PBDEs) > 六溴环十二烷(HBCDs)、德克隆(DP)和十溴二苯乙烷(DBDPE). 通过组织分配系数(TDR)考察了 OHPs 在红隼体内的组织分配特征, 发现 PBDEs、DDTs 和 HBCDs 倾向于在红隼的肌肉中富集而 DP 优先在肝脏中富集; PCBs 和 DBDPE 在肌肉和肝脏之间则没有表现出分配的倾向性. 造成上述现象的原因可能与 OHPs 在红隼体内的富集和再分配是否达到平衡有关, 并且不同污染物的组织分配特征差异化程度要显著于点源高暴露地区的野生鸟类, 暗示在进行有关组织分配研究结果的比较时, 有必要对研究区域的类型加以考虑.

关键词 卤代有机污染物, 组织分配, 猛禽, 滴滴涕(DDTs), 多氯联苯(PCBs), 多溴联苯醚(PBDEs), 野生鸟类.

Levels and tissue distribution of typical organohalogen pollutants in common kestrels (*Falco tinnunculus*)

YU Lehuan^{1,3**} CAI Zihua¹ YU Xuer¹ LUO Xiaojun² MAI Bixian²

(1. School of Biology and Food Engineering, Guangdong University of Education, Guangzhou, 510303, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. Guangdong Development Center of Applied Ecology and Ecological Engineering in Universities, Guangzhou, 510303, China)

Abstract: In the present study, we determined six typical classes of organohalogen pollutants (OHPs) in the tissues of the resident predator, common kestrel (*Falco tinnunculus*), from North China. Total OHPs concentrations were 489—134000 ng·g⁻¹ lw and 186—135000 ng·g⁻¹ lw in kestrels' muscle and liver, respectively. Similar contaminant distribution characteristics were found between muscle and liver, with the profile as follows: dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites (DDTs) > polychlorinated biphenyls (PCBs) ≈ polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) > hexabromocyclododecanes (HBCDs), dechlorane plus (DP) and decabromodiphenylethane (DBDPE). According to the values of tissue distribution ratio (TDR), PBDEs, DDTs and HBCDs were preferentially accumulated in kestrels' muscle, while DP was liver-

2017 年 10 月 12 日收稿(Received: October 12, 2017).

* 国家自然科学基金(41403092, 41673100), 广东省自然科学基金(2015A030313897)和大学生创新创业训练项目(201714278085)资助.

Supported by the National Science Foundation of China (41403092, 41673100), Nature Science Foundation of Guangdong Province (2015A030313897) and Innovation and Entrepreneurship Training Program for Undergraduates (201714278085).

** 通讯联系人, Tel: 020-34113257, E-mail: yulehuan@gdei.edu.cn

Corresponding author, Tel: 020-34113257, E-mail: yulehuan@gdei.edu.cn

specifically accumulated. PCBs and DBDPE showed no preference on the distribution between muscle and liver. Equilibrium of bioaccumulation and redistribution in the kestrel may have attribute to such finding. Contaminant-specific tissue distribution in the kestrels demonstrated higher variation in the studied area than that of wild birds from other hot spots. The result indicated the necessity to consider the type of research region when comparing the results among studies on tissue distribution.

Keywords: organohalogen pollutants (OHPs), tissue distribution, raptors, DDTs, PCBs, PBDEs, wild birds.

卤代有机污染物(organohalogen pollutants, OHPs)是指分子结构中富含卤族元素的有机化学物质,其脂溶性高,能持久存在于环境中,并通过食物链(网)富集放大,进而对环境 and 人体健康产生潜在的危害^[1-2].目前,已有包括滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)、多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)、六溴环十二烷(hexabromocyclododecanes, HBCDs)、多溴联苯醚(包括商用五溴、八溴、十溴联苯醚, polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)在内的 28 种(类)卤代有机污染物被列入联合国环境规划署(UNEP)《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称 POPs 公约)限制或禁止使用的化学品名单中^[3].此外,一些替代型阻燃剂,如替代灭蚁灵使用的氯代阻燃剂德克隆(dechlorane plus, DP),和替代十溴联苯醚使用的溴代阻燃剂十溴二苯乙烷(decabromodiphenyl ethane, DBDPE)也先后被证实具有类似持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)的特性,从而受到环境学界的关注^[2,4-5].

污染物在生物体内组织间的分配一直是 POPs 生物富集机制研究当中的一项重要内容.新增列为 POPs 的化合物如 PBDEs 和 HBCDs,以及替代型的阻燃剂如 DP 和 DBDPE,往往都具有较高的 K_{ow} 值,从而具备有别于其在水生生态系统中的高生物富集潜力^[6].然而目前针对这些污染物在陆生系统生物体内生物富集机制的研究仍相对缺乏,尚不明确这些新兴污染物在陆生生物体内的组织分配规律及其影响因素是否与水生生物存在差异,或是否与 DDTs 和 PCBs 等“旧”POPs 存在差异.

占据食物链顶端的猛禽,能够通过生物富集与放大作用有效累积污染物,作为国际公认的环境指示生物,非常适合用于开展陆地生态系统污染状况研究,尤其留鸟常被用作本地污染监测物种^[7-8].因此,本研究以典型猛禽红隼为对象,检测分析了 6 类 OHPs 在其肌肉和肝脏组织间的分配特征,并与其他研究进行比较,探讨了影响这些 OHPs 组织分配机制的因素.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

在北京猛禽救助中心的协助下,于 2005 年 1 月至 2007 年 8 月间从北京城区 9 个区域(图 1)共收集到红隼 23 只.用于分析的样本均由于某种原因经救助无效而死亡,包括送至救助中心时已经死亡,或接受治疗后仍无法存活,或由于严重受伤无法医治已采取安乐死处理.在准确测量其身高、翅长、喙长和体重后,使用不锈钢器材解剖分别取胸肌和肝脏,样本于天平称取湿重后立即用高温烘烤过的锡箔纸包裹,再独立包装于密封袋中,低温条件下运送至实验室,转移至单独的洁净玻璃瓶中,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存待处理.

1.2 试剂材料

标准物质:目标物为 16 种 PBDE 单体(BDE-28、-47、-100、-99、-154、-153、-183、-202、-201、-197、-203、-196、-208、-207、-206 和-209),2 种 DP 同分异构体(*anti*-DP 和 *syn*-DP),209 种 PCB 单体,3 种滴滴涕农药(*p, p'*-DDE、*p, p'*-DDD 和 *p, p'*-DDT),3 种 HBCDs 同分异构体(α -、 β -、 γ -HBCD)和 DBDPE. PBDEs、DP 和 DBDPE 的回收率指示物(BDE-77 和 BDE-181)记为 S.S._{PBDE},内标(BDE-118、BDE-128 和 ^{13}C -CB-208)记为 I.S._{PBDE}; PCBs 和 DDTs 的回收率指示物(CB-30、-65 和-204)记为 S.S._{PCB},内标(CB-24、-82 和-198)记为 I.S._{PCB}; ^{13}C -BDE-209 作为十溴联苯醚(BDE-209)的回收率指示物;HBCDs 的回收率指示物 ^{13}C -HBCDs (内含 ^{13}C - α -、 β -、 γ -HBCD)记为 S.S._{HBCD},内标 d_{18} -HBCDs (内含 d_{18} - α -、 β -、 γ -HBCD)记为 I.S._{HBCD}.以上标准品中有同位素标记的购自美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.,其余购

自美国 AccuStandard 化学试剂公司。

实验中使用的试剂正己烷 (HEX)、二氯甲烷 (DCM) 和丙酮 (ACE) 为分析纯, 并经全玻系统二次蒸馏。所用玻璃器皿经铬酸洗液洗涤后于 450 °C 马弗炉烘烤, 使用前依次用丙酮、二氯甲烷、正己烷清洗。

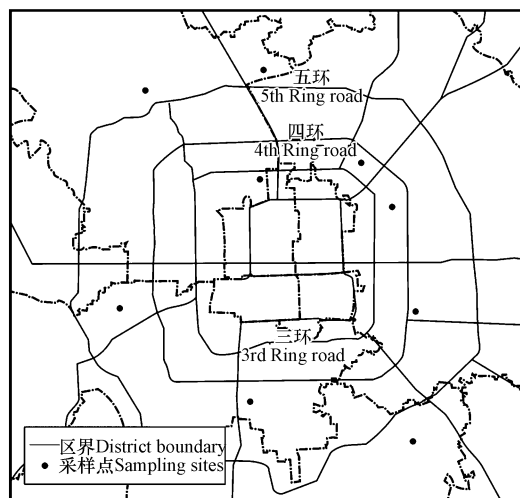


图 1 采样点示意图

Fig.1 Sampling sites in the present study

1.3 样品前处理

准确称取冷冻干燥后的样品 (肌肉 1.5 g 干重左右, 部分个体较小的样品和肝脏则全部称取用于分析), 充分研磨至粉末状后于丙酮/正己烷混合溶剂 (1:1, V/V) 中索氏抽提 48 h, 抽提前加入回收率指示物标准溶液 S.S._{PBDE} (20 ng)、S.S._{PCB} (100 ng)、S.S._{HBCD} (10 ng) 及 ¹³C-BDE-209 (50 ng)。将抽提液浓缩并转换溶剂为正己烷, 准确定容至 10.0 mL, 取 1.0 mL 用于脂肪含量测定 (重量法), 另 9.0 mL 用作目标化合物的检测。将样品通过凝胶渗透色谱 (GPC) 柱 (填料为 Bio-Beads SX-3, 40 g, 柱内径 2.5 cm), 用二氯甲烷/正己烷混合溶剂 (1:1, V/V) 洗脱, 收集 90—280 mL 组分, 浓缩至 1 mL 左右, 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; 然后依次用 6.5 mL 正己烷/二氯甲烷混合溶剂 (6:4, V/V) 及 7 mL 二氯甲烷淋洗, 合并收集, 浓缩后转移至 1.5 mL 的细胞瓶, 柔和高纯氮气流下定容至 200 μL, 对 PBDEs、DDTs、DP 和 PCBs 采用 GC-MS 进行分析, 进行仪器分析前加入内标物混标 (I.S._{PBDE}: 20 ng; I.S._{PCB}: 100 ng); 对 HBCDs 采用 LC-MS/MS 进行分析, 进行仪器分析前将溶剂转换为甲醇, 定容至 100 μL, 并加入内标物 d₁₈-HBCDs (20 ng)。

1.4 仪器分析

PBDEs、DP、DBDPE 采用 GC-MS 分析, 离子源温度为 250 °C, 界面 (质谱连接线) 温度 280 °C, 进样口温度 290 °C。其中, 低溴代 PBDEs (三—七溴代)、*anti*-DP 和 *syn*-DP 采用 DB-XLB 色谱柱 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm, Agilent) 分离, 柱流速为 1.00 mL·min⁻¹; 高溴代 PBDEs (八—十溴代) 和 DBDPE 使用 DB-5HT 色谱柱 (15 m × 0.25 mm i.d. × 0.10 μm, Agilent) 进行分离, 柱流速为 1.50 mL·min⁻¹。色谱升温程序均参见文献 [9]。在负化学电离源 (ECNI) 的选择离子监测模式 (SIM) 下完成质谱扫描。PBDEs (除 BDE-209 外) 和 DBDPE 扫描离子荷质比 (m/z) 为 79 和 81; BDE-209 为 486.7 和 488.7; DP 为 653.8 和 651.8; ¹³C-CB-208 为 476 和 478; ¹³C-BDE-209 为 494.7 和 496.7。其中前一扫描离子作为定量使用。

PCBs 和 DDTs 也采用 GC-MS 分析, 色谱柱为 DB-5MS (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⁻¹ 升温至 240 °C, 然后 1 °C·min⁻¹ 升温至 295 °C 并保留 15 min。质谱在电子轰击离子源 (EI) 下采用 SIM 模式, 扫描离子见文献 [9]。

HBCDs 非对映异构体 (α-β-和 γ-HBCD) 采用 Agilent 1200 高效液相色谱-6410 三重四极杆串联质谱仪 (HPLC-MS/MS) 进行分析, 采用 Eclipse XDB-C₁₈ 液相色谱柱 (50 mm × 4.0 mm i.d., 1.8 μm, Agilent, USA) 分离, 以甲醇-水 (90/10, V/V) 为流动相 A, 以乙腈为流动相 B, 梯度洗脱, 流速为 0.25 mL·min⁻¹,

进样量 10 μL 。质谱在电喷雾电离源(ESI)下采用多反应监测(MRM)模式扫描,扫描离子质荷比 m/z 为 640.7 \rightarrow 79, ^{13}C -HBCDs 为 652.7 \rightarrow 79, d_{18} -HBCDs 为 657.7 \rightarrow 79。各非对映异构体用对应的回收率指示物 ^{13}C -HBCDs 进行定量,以对应的内标物 d_{18} -HBCDs 校正仪器响应。色谱梯度洗脱程序及其他优化参数参照文献进行^[10]。

1.5 质量保证与质量控制(QA/QC)

程序空白中有痕量的 BDE-47、-99、-100、-153 和-209 检出,但其含量都远低于样品含量($<10\%$),样品的最终浓度经空白扣除。对于所有样品,回收率指示物 BDE-77、BDE-181、 ^{13}C -BDE-209 的回收率分别为 $85.0\% \pm 12.6\%$ 、 $73.1\% \pm 17.3\%$ 、 $81.3\% \pm 31.6\%$; PCB-30、-65、-204 的回收率分别为 $73.9\% \pm 10.7\%$ 、 $83.7\% \pm 10.3\%$ 、 $90.6\% \pm 14.9\%$ 。方法检出限由方法空白样品中目标化合物的含量计算得到(均值+3 倍标准偏差)。当目标物在空白样品中没有检出时则定义为 10 倍信噪比时实际样品的浓度。因此,以 1.5 g 干重样品、脂肪平均质量分数 12.2%、定容体积 200 μL 计, PBDEs (除 BDE-209 外)的方法检出限(以脂重计,下同)为 0.09—0.43 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, BDE-209 的检出限为 3.8 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, PCBs 检出限为 0.60—3.4 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, α -、 β -、 γ -HBCD 检出限分别为 0.60、0.30、0.67 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 OHPs 在红隼不同组织内的含量

本研究共检测滴滴涕 (DDTs) 及其衍生物、多氯联苯 (PCBs)、多溴联苯醚 (PBDEs)、六溴环十二烷 (HBCDs)、德克隆 (DP) 和十溴二苯乙烷 (DBDPE) 6 类卤代有机污染物 (OHPs)。红隼肌肉中总 OHPs 的含量范围为 489—134000 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以脂重计,如无特别说明,下同),肝脏中总 OHPs 含量为 186—135000 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,两者无显著性差异 (Mann-Whitney 检验, $P > 0.05$)。红隼肝脏中 OHPs 的组成模式与肌肉类似,表现为 DDTs 是所有样品体内占总 OHPs 比重最高的污染物,其次为 PBDEs 和 PCBs,两者比重相当,余下的极少部分 ($<3\%$) 为 HBCDs、DP 和 DBDPE (表 1)。以 DDTs 为主的 OHPs 污染模式在我国已开展的各项野生鸟类用于非点源污染区 OHPs 生物监测的研究中普遍存在^[9],但与北美的 OHPs 污染模式有所区别^[11]——后者总 OHPs 中占最大比重的是 PCBs, DDTs 则与 PBDEs 相当,为次要成分。这种 OHPs 污染模式的地区差异与我国过去相对少的 PCBs 生产和使用量有关,也是受到本研究地区历史上大规模使用 DDT 农药残留的影响^[12]。但随着 PCBs、DDTs 等传统 POPs 禁用时间的延长,以及 PBDEs、HBCDs 被列入 POPs 清单,替代型卤代有机污染物在 OHPs 污染模式中的比重持续上升,如 DP 浓度在近期的一些研究中已有接近 PBDEs 的趋势^[13-14]。

由于不同研究中用于分析检测的组织器官不同,各 OHPs 种类检测的单体不完全相同,数据统计的单位也不尽相同(如湿重、脂重等),因而很难直接将本研究的数据与其他研究结果进行准确比较。为尽可能降低种间差异带来的不确定性,污染水平的比较在同类陆生猛禽(隼)中进行。除 DP 外,其他 5 类 OHPs 的浓度水平在本研究红隼的肌肉和肝脏之间没有表现出显著差异 (Mann-Whitney 检验, $P > 0.05$),因此以下进行含量比较时对不同组织器官不加以区分。本研究中红隼体内 DDTs 浓度 (5.2—1800 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重) 与西班牙红隼 (33—9133 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重) 相当;而对于 PCBs,本研究中红隼(中值为 15 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重)的含量远小于西班牙红隼(均值为 1100 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重)^[7]。PBDEs 含量要远高于 Jaspers 等^[15]在比利时红隼体内检测到的含量(中值为 62 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 脂重),但普遍低于鸟蛋中检测到的 PBDEs 含量,因鸟蛋的脂肪含量更高^[7,16-17]。总体而言,红隼体内 DDTs 浓度与欧美相当,PCBs 含量处于低值区,而 PBDEs 含量与北美同处于高值区,较欧洲略高。目前国内外对于猛禽体内非 PBDEs 类阻燃剂含量的报道还较少,本研究中 HBCDs 浓度要远远低于现有欧洲大部分的报道值^[17-18],但与近期南格陵兰、德国游隼蛋中 HBCDs 处于同一污染水平^[16,19],这与 HBCDs 在欧洲是使用量第二大的阻燃剂而在我国较少使用有关。DP 含量则与加拿大、南格陵兰游隼处于同一污染水平,但高于西班牙游隼的浓度^[19-20]。DBDPE 在欧美的猛禽中还未见检出的报道,只在亚洲有较高的检出率,与 DBDPE 的区域使用差异有关^[13,14,16]。

通常红隼的期望寿命可达 12—16 年,成、雏鸟对同一环境中污染物的暴露时间预期应存在较为明

显的区别,然而本研究中大部分污染物(除 PCBs 外)在红隼成、幼(雏)鸟体内没有表现出富集程度的差异($P > 0.05$,表 1).红隼属于晚成性鸟类,雏鸟在孵化后需 30 d 才能离巢,真正性成熟需近 1 年^[21],而大多数小红隼寿命均不超过两岁,甚至>70%在其周岁前就由于各种原因死亡,从而可能导致成、幼鸟的实际暴露时长及暴露量并无明显的区别.

表 1 本研究红隼体内卤代有机污染物(OHPs)含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重)

Table 1 Organohalogen pollutants (OHPs) concentration of the common kestrels in the present study ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw)

污染物 Contaminants	红隼($n=23$) Common kestrels		成鸟($n=12$) Adults		雏幼鸟($n=11$) Fledglings	
	肌肉 Muscle	肝脏 Liver	肌肉 Muscle	肝脏 Liver	肌肉 Muscle	肝脏 Liver
	滴滴涕 ^a	1040	842	2110	1510	933
Σ DDTs ^a	(116—114000) ^g	(62.3—114000)	(157—114000)	(109—114000)	(116—4270)	(62.3—3470)
多氯联苯 ^b	374	449	630	760	308	379
Σ PCBs ^b	(43.7—16900)	(31.6—18500)	(161—16900)	(199—18500)	(43.7—1290)	(31.6—948)
多溴联苯醚 ^c	401	256	611	228	289	284
Σ PBDEs ^c	(116—8520)	(87.2—4310)	(156—8520)	(116—4310)	(116—1790)	(87.2—1100)
六溴环十二烷 ^d	6.60	2.34	7.40	4.26	3.97	1.64
Σ HBCDs ^d	(nd—260)	(nd—89.4)	(nd—123)	(nd—67.4)	(nd—260)	(nd—89.4)
德克隆 ^e	1.55	13.6	2.36	13.7	0.900	9.36
Σ DP ^e	(nd—59.7)	(nd—105)	(nd—59.7)	(nd—65.8)	(0.262—7.47)	(0.489—105)
十溴二苯乙烷 DBDPE	6.32 (nd—226)	1.52 (nd—184)	6.91 (nd—38.0)	1.79 (nd—82.1)	6.32 (2.14—226)	1.26 (nd—184)
卤代有机污染物 ^f	2080	1570	3520	3030	1160	1130
Σ OHPs ^f	(489—134000)	(186—135000)	(546—134000)	(470—135000)	(489—6870)	(186—5630)

注:^a表示 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT 浓度之和;^b表示 37 种检出率超过 60% 的 PCB 单体浓度之和;^c表示 16 种 PBDE 单体浓度之和;^d表示 α -、 β -和 γ -HBCD 浓度之和;^e表示 syn -DP 和 $anti$ -DP 浓度之和;^f表示 Σ DDTs、 Σ PCBs、 Σ PBDEs、 Σ HBCDs、 Σ DP 和 DBDPE 含量之和;^g数据表示方式:中值(范围);nd 表示没检出或低于方法检出限.

Note: ^aSum of p,p' -DDE, p,p' -DDD, and p,p' -DDT; ^bSum of 37 PCB congeners which detection frequency was >60%; ^cSum of 16 PBDE congeners; ^dSum of α -, β -and γ -HBCD; ^eSum of syn -DP and $anti$ -DP; ^fSum of Σ DDTs, Σ PCBs, Σ PBDEs, Σ HBCDs, Σ DP and DBDPE; ^gMedian (range); nd, Not detectable or below method detection limits.

对不同年份(2005 年, $n=10$ 和 2006 年, $n=10$)的红隼肌肉和肝脏样品中 OHPs 含量分别进行比较(2007 年样本量少因此不计入比较),发现 6 类 OHPs 含量均没有呈现显著的年际差异($P > 0.05$),表明在监测的时间段里,红隼对 OHPs 的富集累积是个持续的、相对稳定的过程,没有明显的点源性或间歇性输入.

2.2 OHPs 在红隼不同组织间的分配特征及其影响因素

本研究用组织分配系数表征 OHPs 在红隼肌肉和肝脏之间的分配特征.组织分配系数(tissue distribution ratio, TDR)定义为:

$$\text{TDR} = M / (M + L) = \frac{\text{肌肉中 OHPs 浓度}}{\text{肌肉中 OHPs 浓度} + \text{肝脏中 OHPs 浓度}}$$

式中, M 和 L 分别代表肌肉和肝脏中 OHPs 浓度.在计算时,为避免 0 和 1 出现,仅当肌肉和肝脏中均有检出的样本才纳入统计分析.

Matthews 和 Dedrick 早在 1984 年就提出“脂肪车间”的概念,指出生物体各组织器官中有机污染物浓度水平与该组织中脂肪含量相关^[22].假设亲脂性化合物在组织器官间的分配仅仅受控于化合物在生物体内脂肪中的被动扩散(passive diffusion),那么当经过脂重归一化后,各组织间的 OHPs 浓度应该相当(TDR 接近 0.5).但本研究中不同污染物在红隼肌肉和肝脏间的分配机制显然是存在差异的(图 2):PBDEs、DDTs 和 HBCDs 的 TDR 值均显著大于 0.5,DP 则小于 0.5(t 检验, $P < 0.05$),表明 PBDEs、DDTs 和 HBCDs 倾向于在红隼的肌肉中富集而 DP 优先在肝脏中富集;PCBs 和 DBDPE 在肌肉和肝脏之间则没有表现出分配的倾向性(t 检验, $P > 0.05$).一方面表明 OHPs 的组织分配具有化合物特异性,另一方面也说明脂肪含量并非是主导污染物组织分配的唯一因素.

前期本课题组在电子废物拆解地野生水鸟体内也进行了 OHPs 组织分配的研究,在经过脂重归一化后, PBDEs、DDTs、PCBs 和 DP 均倾向于在肝脏中富集^[23],在同区域放养的鸡也在其肝脏中较多地富集 PBDEs 和 DP^[24-25],与本研究发现的组织分配的化合物特异性不相一致。值得注意的是,开展上述研究的区域均为高暴露地区, OHPs 的组织分配可能受到新近暴露(或持续高暴露)主导的影响,而这对于非点源污染区的生物而言,可能并不完全适用。Zeng 等^[26]对两种肉食性鱼类暴露 PBDE 五溴工业品的研究结果表明,肝脏与血液的物质交换较快速,与肌肉相比,肝脏中 PBDEs 的含量更容易与血液取得平衡,因此随着暴露时间的延长,肌肉中更倾向于富集 PBDEs。由此推测本研究红隼肌肉对 PBDEs 的较多富集与此相关,同样来自非点源污染区渤海湾的环颈鸪的研究结果也印证了分配平衡的推断^[27]。而电子废物拆解地水鸟肌肉组织中 PBDEs 较低的浓度水平则可能与 PBDEs 在肌肉中的分配未达到平衡有关。本研究中, PCBs 在红隼体内没有体现出组织间的分配差异,可能是因为 PCBs 在我国历史上的用量较少、使用时间也短,其在生物体内的富集与再分配更容易达到平衡;而 DBDPE 虽表现出在肌肉中富集的倾向,但不具备统计上的显著性,可能受到其低检出率(<60%的红隼肝脏组织检出 DBDPE)及检出浓度的影响。长时间大规模的生产和使用 DDTs,一方面造成环境残留严重,另一方面也增加了生物体以环境剂量暴露 DDTs 的时间,从而使得 DDTs 更多地分配到红隼肌肉中。此外,对于新型污染物 PBDEs 和 HBCDs 而言,在红隼肝脏中具有较低的浓度,还可能与肝脏作为生物体主要的解毒器官,对污染物具有较高的代谢能力及速率有关。Voorspoels 等^[28]的研究发现,当肌肉和肝脏中脂肪含量相近时——如本研究中,红隼肌肉和肝脏的脂肪含量(基于干重)分别为 $12.2\% \pm 3.3\%$ 和 $12.4\% \pm 3.3\%$ ——PBDEs 在肌肉中的富集比例高于其在肝脏中的比例(脂重),并将其与肝脏的代谢相关联,与本研究的结果吻合。红隼肝脏中 DP 的含量高于肌肉中的含量, Sun 等^[29]对珠三角雀形目鸟类肌肉和肝脏中 DP 的研究也得到相似的结果,与本课题组前期对鹌鹑进行 DP 的实验室低剂量暴露喂养结果之间也是吻合的^[30]。

进一步考察 PBDE 各单体的组织分配情况可以发现,大部分单体仍倾向于在肌肉中富集(表 2)。值得注意的是,没有体现出组织分配差异的几种低溴代同系物(BDE-47、-100 和 -99)均为已被证实容易在生物体内发生代谢或者是某些高溴同系物的代谢产物^[31-32],说明生物转化作用对 PBDEs 的组织分配也可能产生影响。而 BDE-209 在肌肉和肝脏间的分配则不存在显著差异,可能与其具有较短的半衰期、易于从生物体内清除有关,迄今为止仅有的两篇关于 BDE-209 在活体鸟类体内的代谢研究结果均支持这一推断^[33-34]。

表 2 PBDE 单体在红隼肝脏和肌肉中的分配系数

Table 2 Tissue distribution ratios (TDRs) of PBDE congeners in common kestrels

污染物 Contaminants	脂重归一化 Lipid weight normalized ratios	湿重归一化 Wet weight normalized ratios	污染物 Contaminants	脂重归一化 Lipid weight normalized ratios	湿重归一化 Wet weight normalized ratios
Σ PBDEs	$0.59 \pm 0.10^{**}$	$0.59 \pm 0.15^*$	BDE-201	$0.69 \pm 0.11^*$	$0.68 \pm 0.17^*$
BDE-47	0.43 ± 0.26	0.46 ± 0.28	BDE-197	$0.63 \pm 0.09^*$	$0.62 \pm 0.14^*$
BDE-100	0.46 ± 0.13	0.47 ± 0.14	BDE-203	$0.67 \pm 0.08^*$	$0.66 \pm 0.13^*$
BDE-99	0.52 ± 0.13	0.52 ± 0.14	BDE-196	$0.60 \pm 0.16^*$	$0.59 \pm 0.17^*$
BDE-154	$0.59 \pm 0.08^*$	$0.61 \pm 0.15^*$	BDE-208	$0.65 \pm 0.09^*$	$0.65 \pm 0.14^*$
BDE-153	$0.62 \pm 0.08^*$	$0.62 \pm 0.13^*$	BDE-207	$0.69 \pm 0.09^*$	$0.69 \pm 0.14^*$
BDE-183	$0.58 \pm 0.08^*$	$0.58 \pm 0.13^*$	BDE-206	$0.61 \pm 0.11^*$	$0.61 \pm 0.16^*$
BDE-202	$0.64 \pm 0.14^*$	$0.65 \pm 0.19^*$	BDE-209	0.51 ± 0.18	0.52 ± 0.21

注:^a平均值 \pm 标准偏差; * 表示分配系数与 0.50 比较有显著差异($P < 0.05$)。

Note:^aMean \pm Standard Deviation; * TDR value is significantly different from 0.50 ($P < 0.05$).

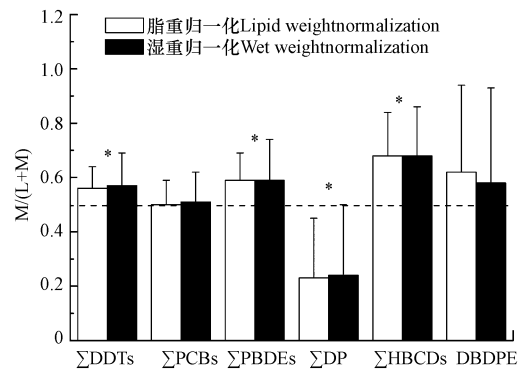


图 2 不同归一化方法下红隼体内 OHPs 的组织分配系数

(* 表示与 0.5 比较存在显著差异)

Fig. 2 TDRs of OHPs in common kestrels via different normalization methods

(* statistically different from 0.5)

已有不少研究发现 OHPs 在生物体内的组织分配受污染物理化性质的影响. 以在红隼体内普遍检出的 PCBs 和 PBDEs 为例, TDR 值与 $\lg K_{ow}$ 具有显著相关性 (图 3, $R^2 = 0.31$, $P < 0.01$), 表明 PCBs 和 PBDEs 在红隼肌肉和肝脏之间的分配受到污染物亲脂性的影响^[10].

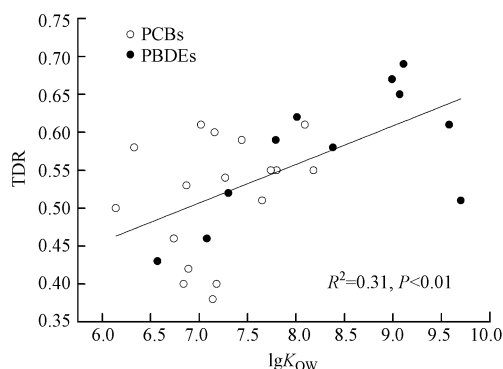


图 3 红隼体内 PCBs 和 PBDEs 组织分配比与 $\lg K_{ow}$ ^[35] 的相关性

Fig.3 Correlation between TDRs and $\lg K_{ow}$ ^[35] values of PCBs and PBDEs in common kestrels

3 结论 (Conclusion)

(1) 本研究在红隼成、雏(幼)鸟体内未发现卤代有机污染物的浓度水平存在差异,可能与红隼实际暴露时长及其性成熟特点有关。

(2) 红隼肌肉与肝脏中 6 类卤代有机污染物的整体组成无显著差异,均表现为 DDTs > PCBs \approx PBDEs > HBCDs, DP 和 DBDPE, 与我国其他非点源区的污染模式一致。

(3) 卤代有机污染物在红隼不同组织间的分配具有明显的化合物特异性: PBDEs、DDTs 和 HBCDs 倾向于在肌肉中富集而 DP 优先在肝脏中富集; PCBs 和 DBDPE 则没有表现出显著的分配倾向. 本研究关于组织分配的结果与多项非点源区域的研究结果更为接近, 而与典型点源污染区(如电子废物拆解地)的研究结果有所出入, 推测可能与污染物是否在生物体内达到平衡分配有关。

(4) 从 PBDE 单体的组织分配情况可看出其可能受到生物转化作用的影响; 从 PBDEs 和 PCBs 组织分配结果与相应化合物的理化性质($\lg K_{ow}$)间的相关关系可知, 组织分配还受到污染物亲脂性的影响。

(5) 由于影响卤代有机污染物组织分配的因素繁杂, 多因素共同作用的结果可能使得同一污染物的组织分配在不同研究中表现出不同的倾向, 尤其对于非点源污染区域来说, 这种不确定性更加突出. 因此在进行有关组织分配研究结果比较时, 有必要对研究区域的类型加以考虑。

参考文献 (References)

- [1] JEPSON P D, LAW R J. Persistent pollutants, persistent threats-polychlorinated biphenyls remain a major threat to marine apex predators [J]. *Science*, 2016, 352(6292): 1388-1389.
- [2] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A E, et al. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 532-556.
- [3] UNEP. The 16 New POPs [R/OL]. [2017-8-23]. POPs Review Committee. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>.
- [4] 张炎, 吴江平, 余乐洵, 等. 非多溴联苯醚(PBDE)类卤系阻燃剂的生物富集特征[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 34-43.
ZHANG Y, WU J P, YU L H, et al. A review on bioaccumulation behavior of non-PBDE halogenated flame retardants [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 34-43 (in Chinese).
- [5] 金美青, 陈紫涵, 陈雯, 等. 十溴二苯乙烷在环境中的分布及毒理学研究进展[J]. *环境化学*, 2016, 35(12): 2482-2490.
JIN M Q, CHEN Z H, CHEN W, et al. Environmental behavior and toxicology of decabromodiphenyl ethane-A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(12): 2482-2490 (in Chinese).
- [6] KELLY B C. Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants [J]. *Science*, 2007, 317(5835): 236-239.
- [7] GÓMEZ-RAMÍREZ P, SHORE R F, VAN DEN BRINK N W, et al. An overview of existing raptor contaminant monitoring activities in Europe [J]. *Environment International*, 2014, 67: 12-21.
- [8] 袁林喜, 祁士华. 鸟类对持久性有机污染物的定向传输作用研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, 30(12): 1983-1992.

- YUAN X, QI S H. Transportation of persistent organic pollutants (POPs) by birds[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(12): 1983-1992 (in Chinese).
- [9] YU L H, LUO X J, ZHENG X B, et al. Occurrence and biomagnification of organohalogen pollutants in two terrestrial predatory food chains [J]. Chemosphere, 2013, 93(3): 506-511.
- [10] ZHENG X, QIAO L, SUN R, et al. Alteration of diastereoisomeric and enantiomeric profiles of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in adult chicken tissues, eggs, and hatchling chickens[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(10): 5492-5499.
- [11] FERNIE K J, LETCHER R J. Historical contaminants, flame retardants, and halogenated phenolic compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) nestlings in the Canadian Great Lakes Basin[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3520-3526.
- [12] YU L H, LUO X J, LIU H Y, et al. Organohalogen contamination in passerine birds from three metropolises in China: Geographical variation and its implication for anthropogenic effects on urban environments[J]. Environmental Pollution, 2014, 188: 118-123.
- [13] BARÓN E, MÁÑEZ M, ANDREU A C, et al. Bioaccumulation and biomagnification of emerging and classical flame retardants in bird eggs of 14 species from Donana Natural Space and surrounding areas (South-western Spain) [J]. Environ Int, 2014, 68: 118-126.
- [14] JIN X, LEE S, JEONG Y, et al. Species-specific accumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other emerging flame retardants in several species of birds from Korea[J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 191-200.
- [15] 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.
- [16] VORKAMP K, FALK K, MOLLER S, et al. Regulated and unregulated halogenated flame retardants in peregrine falcon eggs from Greenland[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2): 474-483.
- [17] GUERRA P, ALAEE M, JIMÉNEZ B, et al. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain[J]. Environment International, 2012, 40: 179-186.
- [18] LINDBERG P, SELLSTRÖM U, HÄGGBERG L, et al. Higher brominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcons (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 93-96.
- [19] VETTER W, GALLISTL C, SCHLIENZ A, et al. Brominated flame retardants (BFRs) in eggs from birds of prey from Southern Germany, 2014[J]. Environmental Pollution, 2017, 231(Pt 1): 569-577.
- [20] GUERRA P, FERNIE K, JIMÉNEZ B, et al. Dechlorane plus and related compounds in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1284-1290.
- [21] ANAGE. Falco tinnunculus life history data [DB/OL]. [2017-12-6]. <http://genomics.senescence.info/species/>.
- [22] MATTHEWS H B, DEDRICK R L. Pharmacokinetics of PCBs[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 1984, 24: 85-103.
- [23] 张秀蓝. 电子垃圾处置区鸟类体内卤代有机污染物富集特征的初步研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2010.
- ZHANG X L. Preliminary study of the bioaccumulation of halogenated organic pollutants in birds from an e-waste recycling site, South China[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2010 (in Chinese).
- [24] ZHENG X B, LUO X J, ZENG Y H, et al. Halogenated flame retardants during egg formation and chicken embryo development: Maternal transfer, possible biotransformation, and tissue distribution[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33(8): 1712-1719.
- [25] ZHENG X B, LUO X J, ZENG Y H, et al. Sources, gastrointestinal absorption and stereo-selective and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus (DP) in chicken[J]. Chemosphere, 2014, 114: 241-246.
- [26] ZENG Y H, YU L H, LUO X J, et al. Tissue accumulation and species-specific metabolism of technical pentabrominated diphenyl ether (DE-71) in two predator fish[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(4): 757-763.
- [27] ZHENG S, WANG P, SUN H, et al. Tissue distribution and maternal transfer of persistent organic pollutants in Kentish Plovers (*Charadrius alexandrinus*) from Cangzhou Wetland, Bohai Bay, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 612(Supplement C): 1105-1113.
- [28] VOORSPOELS S, COVACI A, LEPOM P, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in various tissues of birds of prey[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(1): 218-227.
- [29] 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.
- [30] LI Y, YU L H, ZHU Z C, et al. Accumulation and effects of 90-day oral exposure to dechlorane plus in quail (*Coturnix coturnix*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(7): 1649-1654.
- [31] STAPLETON H M, ALAEE M, LETCHER R J, et al. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 112-119.
- [32] ZENG Y H, LUO X J, CHEN H S, et al. Gastrointestinal absorption, metabolic debromination, and hydroxylation of three commercial polybrominated diphenyl ether mixtures by common carp[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(4): 731-738.
- [33] VAN DEN STEEN E, COVACI A, JASPERS V L B, et al. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*) [J]. Environmental Pollution, 2007, 148(2): 648-653.
- [34] LETCHER R J, MARTEINSON S C, FERNIE K J. Dietary exposure of American kestrels (*Falco sparverius*) to decabromodiphenyl ether (BDE-209) flame retardant: Uptake, distribution, debromination and cytochrome P450 enzyme induction [J]. Environ Int, 2014, 63: 182-190.
- [35] DEBRUYN A M H, MELOCHE L M, LOWE C J. Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3700-3704.