

无锡鼋头渚夜鹭卵中有机氯农药残留及其环境指示意义

龚钟明¹, 董元华^{1*}, 安琼¹, 王辉¹, 李运东¹, 杨林章¹, 阮禄章², 张迎梅², Mauro Fasola³ (1. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008, E-mail: yhdong@issas.ac.cn; 2. 兰州大学生命科学学院生物系, 兰州 730000; 3. Dipartimento Biologia Animale, Università di Pavia, Pz. Botta 9, I-27100 Pavia, Italy)

摘要:分析了太湖鼋头渚夜鹭卵中的有机氯农药残留情况,发现在禁用近 20 年后, HCH 的异构体、DDT 及其代谢物、异狄氏剂以及环氧七氯在夜鹭卵中都有不同程度的检出,其中 β -HCH 和 p,p' -DDE 的残留水平和检出率均很高, p,p' -DDE 平均达到了 $0.906\mu\text{g/g}$ (干重)。研究发现无锡夜鹭卵中多数有机氯农药残留水平均高于江西共青城地区的样品。无锡夜鹭卵孵化率较低,可能与 DDE 残留量较高有关。夜鹭卵中有机氯农药残留水平具有指示环境污染的意义。

关键词:夜鹭卵;有机氯农药;生物指示

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-04-0110

Organochlorine Residues in Eggs of Night Heron Breeding in Yuan touzhu, Wuxi and Their Functions as Bioindicator

Gong Zhongming¹, Dong Yuanhua^{1*}, An Qiong¹, Wang Hui¹, Li Yundong¹, Yang Linzhang¹, Ruan Luzhang², Zhang Yingmei², Mauro Fasola³ (1. Institute of soil science, Chinses Academy of Sciences, Nanjing 210008, China E-mail: yhdong@issas.ac.cn; 2. Department of Biology, Lanzhou University, Lanzhou 730000; 3. Dipartimento Biologia Animale, Università di Pavia, Pz. Botta 9, I-27100 Pavia, Italy)

Abstract: This study analyzed chlorinated pesticides in eggs of night heron breeding in Yuantouzhu, Tai lake. The HCH isomers, DDT, DDD, DDE, endrine and heptachlor epoxide were detected out in egg samples. The residue level and the percent of detection of β -HCH and p,p' -DDE were significantly high. The mean value of p,p' -DDE was $0.906\mu\text{g/g}$ dry weight. Most of the chlorinated pesticides in samples from Wuxi were higher than those of Gongqing city, Jiangxi province. Oppositely, the hatching rate of night heron egg in Wuxi region was lower than that in Gongqing city. It may be related to the difference of DDE residual levels. Using organochlorine residue in eggs of waterfowls as an indicator for environmental quality assessment is feasible.

Key words: eggs; night heron; organic chlorinated pesticides; bio-indicator

有机氯农药包括六六六(HCH)各异构体、DDT 及其代谢物、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、环氧七氯等,其特征是毒性大,半衰期长,易富集,难降解。有鉴于此,欧美等发达国家已于 70 年代开始逐步禁止其生产与使用,我国也于 80 年代初开始禁用^[1]。然而由于有机氯农药的难以降解,即使到了今天,某些曾经大量使用有机氯农药的地区其环境中仍可以检出。

60 年代至今,国内外科学家不断地探索着环境中有机氯农药残留的生物监测手段,研究发现鸟类及其

卵可作为一种较好的生物指示^[2]。湿地生态系统中的夜鹭(*Nycticorax nycticorax*)和小白鹭(*Egretta*

基金项目:国家重点基础研究专项经费资助项目(GI999011811);欧盟合作项目(EU-INCO-DC Contract ICI8-CT98-0294),并得到无锡鼋头渚公园管理处的大力支持

作者简介:龚钟明(1973~),男,主要从事污染生态学和环境生物学研究,现为北京大学城市环境系博士生。

收稿日期:2000-07-08

* 通讯联系人

garzetta) 常在各种湿地生境中觅食, 主要捕食水生动物^[5]. 这类水鸟处于食物链的顶级, 各种难降解的污染物(如有机氯农药, 重金属等) 通过食物链在其体内富集, 且其营巢地和繁殖地较易接近, 为生态观测与样品采集提供了方便, 所以鹭类可作为湿地污染的指示生物^[3]. 有机氯农药具有脂溶性的特征, 极易在卵中富集. 因此, 鸟卵中污染物水平的变化可反映水鸟摄取的食物中污染物水平变化^[4], 故对其进行监测能揭示当地环境污染物质的潜在危害.

无锡地区工农业发展程度较高, 环境污染较为严重. 每年春季, 成千上万的夜鹭聚集在无锡鼋头渚繁殖产卵, 其觅食地主要为周围的鱼塘或附近的浅水湿地. 因此, 本项目选择夜鹭为研究对象, 通过夜鹭卵中有机氯农药残留现状的监测, 有可能为评价环境污染状况提供新的证据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验样品取自无锡鼋头渚. 1999 年 4 月下旬至 6 月初, 通过生态调查逐巢标记、确认, 随机选择了 13 个产卵 3~5 枚的夜鹭鸟巢, 并从每巢中随机挑选一枚卵作为样品. 另外为确定同一巢内卵与卵之间的变异性, 又随机选择了 2 个夜鹭巢进行整巢采样, 其中 A 巢 5 枚卵, B 巢 4 枚卵. 同时又从污染相对较轻的江西共青城地区采集了 5 枚夜鹭卵样品进行地区差异比较. 所有样品处理前均存放在冰箱冷藏室内.

1.2 样品前处理

首先将每只卵的内容物分别置于洁净的玻璃培养皿中, 用玻璃棒搅匀, 然后将样品放入恒温烘箱中在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘至恒重. 取出后在玛瑙研钵中研磨至粉末状(约 60 目), 存放于 50 ml 的聚乙烯瓶中, 并置于干燥器中待测.

1.3 样品提取及净化

夜鹭卵样品量较少, 故其中污染物的提取以 Wood 的方法为基础^[6], 并对其进行少许的改动^[7]. 称取 1.00g 卵干样, 放入 50 ml 小烧杯中, 滴入 0.5 ml 二甲基甲酰胺(DMF) 并混匀, 然后加入 1.50g Celite545(助滤剂), 再用玻璃棒混匀. 有机氯污染物的提取净化采用 2 根玻璃层析柱 A 和 B. A 柱(8 mm ID \times 160 mm, 底部开口略小且无旋塞) 底部填塞玻璃棉, 其上将烧杯中混匀的待测样填入柱中并压实. B 柱(14 mm ID \times 160 mm, 底部有旋塞) 底部填塞玻璃棉, 关闭旋塞, 先注入正己烷, 然后加入 5g 脱活性的弗罗里土(Florisil), 其上再加盖 20~25 mm 的无水硫酸钠, 打开底部旋塞, 放掉少许正

己烷直至液面与填充物持平. 将 A 柱的底部插入 B 柱的上部开口端, 并固定使 A 柱底端悬于 B 柱填充物上约 20 mm. 在 A 柱入口端滴入 3.25 ml 二甲基甲酰胺, 并加压使其通过 A 柱填充的样品, 淋洗出约 2 ml 二甲基甲酰胺溶液至 B 柱填充物上. 打开 B 柱下的旋塞, 使二甲基甲酰胺溶液进入 Florisil 层, 移去 A 柱, 并向 B 柱中加入 50 ml 正己烷淋洗 Florisil 柱, 淋出速率约 2~3 ml/min. B 柱中淋出的全部溶液经 K-D 浓缩仪浓缩成 1 ml 待色谱测定(浓缩时水浴温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

所有使用的试剂和溶液均符合农残分析纯度要求.

1.4 色谱分析

待测液的分析使用 HP-5890 气相色谱仪, 配电子捕获检测器(ECD). 色谱柱为 HP-5 型石英毛细管色谱柱: 30 m \times 0.32 mm ID, 膜厚 0.25 μm .

工作条件: 初始柱温 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保留 5 min, 程序升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最终温度 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保留 15 min, 进样口温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样方式为不分流进样, 载气为高纯氮气, 柱前压力为 70 kPa.

标准品: 美国 ChemService 公司的有机氯农药标准品, 包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、Aldrin、dieldrin、Endrin、Heptachlor、Heptachlor epoxide、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT.

样品净化所用弗罗里土(Florisil): 日本和光公司生产, 60~100 目, PR 标准.

分析中对所测农药采用保留时间定性, 外标法峰高定量, 定量结果中扣除了通过全部过程的空白实验所得的本底值.

2 结果与讨论

2.1 夜鹭卵中有机氯的残留状况

13 个夜鹭卵随机样品中有机氯农药残留的测定结果见表 1. 12 种有机氯农药中的 8 种在所有样品中有不同程度的检出. 其中 p,p'-DDE 的残留水平最高, 在 13 个样品中均有检出, 范围在 $0.481\text{ } \sim 1.032\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 平均达 $0.906\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$. p,p'-DDD 和 p,p'-DDT 的检出率也很高, 分别为 100% 和 92.3%. p,p'-DDD 的残留水平在 $0.006\text{ } \sim 0.131\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 平均为 $0.037\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$. p,p'-DDT 的残留水平在 $0.005\text{ } \sim 0.106\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 平均为 $0.031\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$. 2 者相差不大. 根据 Elliott 的报道^[8], DDT 的生物半衰期约为 4 年, DDD 约为 3 年, 而 DDE 也为 4 年左右. 然而 Pearce 的研究表明^[4], 根据环境状况的不同, DDE 的半衰期可达 5~7 年. 由此可以推断, 该地区的 DDT 禁用期可能较晚, 或当初的施用量较

大.本研究中的 β -HCH 残留水平也很高,平均达到 $0.292\mu\text{g/g}$,最高达到了 $1.200\mu\text{g/g}$,单个样品含量值是所有检测物中最高的.这是因为 β -HCH 十分稳定,也可能与其禁用期较晚有关.环氧七氯的检出率有 76.9% ,平均含量为 $0.021\mu\text{g/g}$.环氧七氯是由七氯降解而来,其性质稳定,很难降解,根据 Elliott 的研究^[8],从 1968 年至 1984 年,加拿大境内的环氧七氯残留量的下降趋势很小,虽然该国于 1970 年开始禁用,1976 年全面禁止,但 10 多年的数据表明其总体水平稳定在 $0.037\sim 0.3\mu\text{g/g}$ 之间.据此可以推断,太湖地区七氯的施用水平与加拿大地区相比较低. α -HCH,七氯,以及异狄氏剂都只有很低的检出率,而且其样品中的残留量也不高,分别只有 $0.001\mu\text{g/g}$, $0.003\mu\text{g/g}$, $0.002\mu\text{g/g}$. α -HCH 比其它有机氯农药更易溶,易挥发,且易随空气,水扩散,故分布范围很广,而在环境中的总体残留水平不高^[7].异狄氏剂的毒性较大,根据 Blus 年的研究^[9], $0.5\mu\text{g/g}$ 水平的异狄氏剂就可危及水鸟(棕色鹈鹕)的正常生理功能.所幸本地区的异狄氏剂残留水平不高,远低于引起危害的数量级.而另外 4 种有机氯农药: γ -HCH,艾氏剂,狄氏剂和 o,p' -DDT 则没有在样品中检出. γ -HCH(林丹)是一种易降解,易代谢和排泄的有机氯农药,故残留量较少.

表 1 夜鹭卵中有机氯农药残留量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重

有机氯农药种类	最大值	最小值	平均值 \pm 标准误差	检出率 / %
α -HCH	0.001	0.001	0.001 ± 0.000	7.7
β -HCH	1.200	0.045	0.292 ± 0.087	92.3
γ -HCH	ND	ND	ND	0
Aldrin	ND	ND	ND	0
Dieldrin	ND	ND	ND	0
Endrin	0.002	0.002	0.002 ± 0.000	15.4
Heptachlor (七氯)	0.003	0.003	0.003 ± 0.000	7.7
Heptachlorepoxide (环氧七氯)	0.077	0.004	0.021 ± 0.007	76.9
p,p' -DDE	1.032	0.481	0.906 ± 0.040	100
p,p' -DDD	0.131	0.006	0.037 ± 0.010	100
o,p' -DDT	ND	ND	ND	0
p,p' -DDT	0.106	0.005	0.031 ± 0.010	92.3

2.2 巢间和巢内样品差异比较

本次实验除分析了各巢间随机样品外,还选择了 2 个整巢样品(A 巢:5 只卵,B 巢:4 只卵)进行分析,以期找出样品选择的差异问题.分析结果见表 2.根据各组样品有机氯的平均残留和变异系数可以发现,在残留农药 p,p' -DDE 的比较中,巢间存在着较大的差异,其残留量的变异系数大于 A、B 2 巢巢内差异,其中 B 巢样品的变异系数为 0,其巢内的 4 个样品在 p,p' -DDE 的比较中几乎没有差异.在 p,p' -DDD 的比较中,由残留量的变异系数可以看出,巢间差异远大于 A、B 2 巢巢内差异.由此可见,各巢样品之间的确存在差异,而巢内差异却不明显.上述结果表明关于此类样品的选择,每巢中随机取一枚卵样品就可以反映该巢内数枚卵的总体平均水平.这一点同 Blus 关于 DDE 的巢间和巢内差异研究结果相一致^[9],Fasola 的研究中也有相同的结论^[7].

2.3 无锡地区与江西共青城地区的样品比较

比较结果如图 1 所示,共青城地区夜鹭卵中 β -HCH($0.057 \pm 0.020\mu\text{g/g}$)、七氯($0.001 \pm 0.000\mu\text{g/g}$)、环氧七氯($0.007 \pm 0.002\mu\text{g/g}$)、 p,p' -DDE($0.666 \pm 0.096\mu\text{g/g}$)和 p,p' -DDD($0.015 \pm 0.003\mu\text{g/g}$)的残留量均低于无锡地区的同类样品,这可能是由于苏南地区一直是我国重要的农业生产区,农业现代化水平相对较高,80 年代禁用有机氯农药之前曾大量施用六六六和 DDT,以及其它多种有机氯农药.而江西共青城则处于污染相对较轻的鄱阳湖地区,农药施用量较少. p,p' -DDE 是 DDT 的主要代谢产物,经过多年的降解,DDT 系列农药大多数已转变为毒性较大且较为稳定的 p,p' -DDE 了,两地间 p,p' -DDE 残留量的差异显著($t = 2.748, p = 0.014 < 0.05$).江西共青城样品中 p,p' -DDT 的残留量($0.064 \pm 0.028\mu\text{g/g}$)高于无锡地区($0.031 \pm 0.010\mu\text{g/g}$),但差异并不显著,根据 Pearce 关于 DDE 的生物半衰期可以推断,共青城地区 DDT 的施用量可能低于无锡地区,但对 DDT 的实际禁用时间可能晚于无锡.与 p,p' -DDE 相似, β -HCH 也是一种很难降解的农药,故两地的 p,p' -DDE 与 β -HCH 都有比

表 2 污染物残留水平的巢间差异与巢内差异/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重

项目	巢间差异	巢内差异	
		巢 A	巢 B
p,p' -DDE 平均残留	0.906 ± 0.146	0.463 ± 0.051	0.881 ± 0.000
CV/ %	16	11	0
p,p' -DDD 平均残留	0.037 ± 0.035	0.012 ± 0.001	0.071 ± 0.011
CV/ %	94	11	15

较高的残留量.除了 p,p' -DDE 外,其他几种农药的地区性差异并不显著.

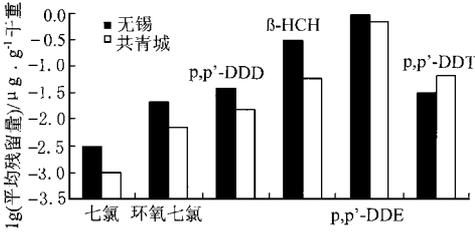


图 1 无锡地区和江西共青城地区夜鹭卵样中有机氯农药的残留量比较

2.4 卵中残留量与孵化成功率的关系

为讨论环境污染对夜鹭繁殖状况的影响,本次研究还同时对夜鹭种群的孵化成功率进行了详细的调查.结果显示,无锡地区的夜鹭种群孵化成功率为 $75 \pm 22\%$,江西共青城地区夜鹭孵化成功率为 $95 \pm 9\%$,比无锡地区高 20% ,两地差异极显著 ($t = -5.13$, $p = 0.00003 < 0.001$).Elliott 经过研究发现,鸟卵壳的厚度与卵中 DDE 的残留量呈显著的负相关^[8],卵壳厚度越薄,其孵化的成功率就越小.比较两地样品中的 p,p' -DDE 残留量与孵化成功率可以看出,二者似乎有一定的负相关,但需进一步研究.因此,检测水鸟卵中的有机氯残留水平,可能对湿地的污染状况有一定的生物学指示意义.

3 结语

无锡地区工农业较为发达,过去有机氯农药施用量大,尽管自 80 年代初已逐步禁用,但其残留依然可以检出.该地区夜鹭卵中的 p,p' -DDE 含量相对较高,似乎可以证明该地区 DDT 的实际禁用期可能较晚,或当初施用量较大,降解尚不完全. β -HCH 是六六六异构体中较为稳定的 1 种,而 α -HCH 和 γ -HCH 则较易降解.挥发.环氧七氯是非常稳定的有机氯农药,该地区

夜鹭卵中的检出率很高.异狄氏剂的毒性大,检出率和残留水平都不高,不危及生物体的正常生理功能.无锡地区样品中有机氯农药总体残留量高于江西共青城的样品,与两地农业的发展水平相一致.此外,DDE 的残留还可能影响了夜鹭的孵化成功率.由此可见,虽然无锡地区的有机氯残留并未产生明显的毒害作用,但其潜在的危害却不容忽视.

参考文献:

- 1 晨星.我国农药生产开始进入高效安全新时期.农药, 1990,29(2):1.
- 2 Moore N W & Tatton J O' G. Organochlorine insecticide residue in the eggs of sea birds. Nature, 1965, 207(4992): 42 ~ 43.
- 3 Kushlan J A. Colonial Waterbirds as bioindicators of environmental change. Colonial Waterbirds, 1993, 16(2):223 ~ 251.
- 4 Pearce P A et al. Organochlorine contaminants in eggs of seabirds in the Northwest Atlantic, 1968 ~ 1984. Environ. Pollut., 1989, 56(3):217 ~ 235.
- 5 Fasola M et al. The diets of squacco herons, little egrets, night, purple and grey herons in their Italian breeding ranges. Rev. Ecol. (Terre Vie), 1993, 48:35 ~ 47.
- 6 Wood N F. Extraction and clear up of organochlorine pesticide residues by column chromatography. Analyst, 1969, 94:399 ~ 405.
- 7 Fasola M et al. Heavy metal, organochlorine pesticide, and PCB residues in eggs and feathers of herons breeding in Northern Italy. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1998, 34(1):87 ~ 93.
- 8 Elliott J E et al. Organochlorines and eggshell thinning in Northern Gannets (Sula bassanus) from Eastern Canada, 1968 ~ 1984. Environ. Pollut., 1988, 52(2):81 ~ 102.
- 9 Blus L J Further interpretation of the relation of organochlorine residues in brown pelican eggs to reproductive success. Environ. Pollut., 1982, 28(1):15 ~ 33.