

中国东海抹香鲸体内多氯联苯的组成特征及毒性当量*

黄健生¹ 张琳玲¹ 陈海刚² 卢伟华^{1**}

(1. 东莞市海洋与渔业环境监测站, 东莞, 523888;

2. 广东省渔业生态环境重点实验室, 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广州, 510300)

摘要 用气相色谱-质谱联用仪测定了一只中国东海海域抹香鲸(*Physeter macrocephalus*) 皮脂 24 种多氯联苯(PCBs) 同系物的含量, 并分析了其组成特征以及国际毒性当量。结果表明, 东海海域抹香鲸皮脂 PCBs 的湿重含量为 $1.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; PCBs 同族体中以含 6 和 5 个氯原子的化合物为主, 高氯代 PCBs 占总量的 92.10%; PCBs 同系物中以 PCB153、PCB138、PCB101 和 PCB149 居多, 分别占到 PCBs 总量的 21.28%、15.97%、10.29% 和 10.23%; 抹香鲸皮脂的 TEQs 含量为 $1663.07 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其毒性主要来自 PCB126, 其次是 PCB123 和 PCB118; 初步推断中国东海海域的抹香鲸受 PCBs 污染程度较轻。

关键词 抹香鲸, 多氯联苯, 组成特征, 毒性当量。

抹香鲸(*Physeter macrocephalus*) 为国家二级保护动物, 隶属齿鲸亚目抹香鲸科, 是齿鲸亚目中体型最大的一种, 分布于全世界各大海洋中, 有每年在两极和赤道附近洄游的习性^[1], 在中国见于黄海、东海、南海和台湾海域, 以大型乌贼、章鱼、鱼类等为主食, 体长可达 23 m, 寿命可超 70 余年, 处在海洋食物链顶端, 可作为指示全球性或洲际海域环境化学污染物变化的良好指示生物。

多氯联苯(polychlorobiphenyls, PCBs) 曾在工业生产中广泛使用, 为 20 世纪十大环境公害事件“元凶”之一, 具有极高的亲脂性、高富集性、远距离迁移性、难降解性, 对生物有较强的毒害作用, 能通过食物链富集在不同生物体中, 容易对寿命长、脂肪含量高、处在海洋食物链顶端的鲸豚动物产生生殖系统、神经系统及免疫系统等方面的危害^[2]。目前, 国内有关抹香鲸 PCBs 污染的报道很少, 国际上亦不多见, 主要有 John 和 Alex 等学者的研究^[3-4]。

本文以 2008 年在中国东海海域死亡的抹香鲸为样本, 对其体内的 PCBs 进行了研究。该研究可为保护鲸类哺乳动物、维护海洋生物多样性以及进一步揭示 PCBs 的生物地球化学作用过程提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

Thermo Trace DSQ II 气相色谱-质谱联用仪, TR-5 MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 美国 J2 Scientific 全自动样品净化浓缩仪, 配有 Biobeads S-X3, 200—400 目填料, 70 g; 瑞士 BUCHI 多样品浓缩仪; IQ-300VED 超声波; 乙酸乙酯和环己烷为色谱纯, 无水硫酸钠为分析纯, 所检测的 24 种 PCBs 标准品购自 Dr. Ehrenstorfer 公司。

1.2 样品来源

2008 年 1 月, 在东海海域(福建长乐海域) 发现 1 头可能因搁浅死亡的抹香鲸, 采集了其体内的皮脂样品保存于 -20 °C 冰箱直至分析。该抹香鲸为雄性, 长约 16 m、腰围约 9 m, 重约 20 t。

1.3 样品处理

准确称取抹香鲸皮脂湿样 0.5 g 于 10 mL 试管中, 加入 1.0 g 无水硫酸钠、5 mL 乙酸乙酯/环己烷(1:1, V/V), 涡旋 5 min, 超声萃取 20 min, 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 上层提取液经 0.45 μm 滤膜抽滤后移至另一试管中, 再加入 5 mL 乙酸乙酯/环己烷至原试管, 重复 1 次, 用乙酸乙酯/环己烷定容至 10 mL,

2011 年 12 月 7 日收稿。

* 广东省渔业生态环境重点实验室开放课题基金(LFE-2011-02)资助。

** 通讯联系人, 0769-23116111; E-mail: Lu@dg.cn

摇匀,吸取其中 5.0 mL 进入全自动样品净化浓缩仪处理,保持流速为 $4.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,收集第 12—14 min 淋洗液,浓缩,并用乙酸乙酯/环己烷定容至 1.5 mL 待测^[5].

1.4 样品分析

气相色谱条件:载气为高纯氦气;柱温程序,初始温度 $65 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 1.0 min,以 $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $170 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $210 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $225 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 10 min. 质谱条件:离子源温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,传输线温度为 $270 \text{ }^\circ\text{C}$;离子化方式 EI;电子能量 70 eV;选择离子监测用于定性和定量测定^[5].

1.5 质量控制

在与样品分析流程相同的条件下做了空白分析,未出现其它被鉴定的化学物质的峰值,表明分析过程没受到人为有机物污染,并选择 PCB18、PCB52、PCB118 和 PCB194 标样进行样品加标(加 45 ng 和 180 ng 两个浓度标准)测试,按照“1.3 节”和“1.4 节”方法处理测得方法回收率为 83.90%—95.70%,变异系数为 2.64%—9.81%,可满足分析要求.

1.6 PCBs 毒性当量计算

PCBs 总毒性当量(toxic equivalency, TEQ)按 2005 年世界卫生组织(WHO)修订的标准计算^[6]:

$$\text{TEQs} = \sum_i^n C_i \times \text{TEF}_i$$

式中,TEQs 为总毒性当量; C_i 为类二噁英化合物 i 浓度; TEF_i 为类二噁英化合物 i 的 WHO-TEF.

2 结果与讨论

2.1 PCBs 含量

通过分析得出中国东海海域抹香鲸皮脂中的 PCBs 含量为 $1.12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其中含量较高的有 PCB153、PCB138、PCB101 和 PCB149,其含量分别为 $0.24 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.18 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.11 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.11 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 抹香鲸体中 PCBs 含量高低与其年龄、性别、生活习性及其活动海域受 PCBs 污染程度等因素有关.一般而言,随着年龄增大,抹香鲸体内通过食物链富集的 PCBs 也增多,并且成年雌性抹香鲸可通过繁育将其体内部分 PCBs 转移至下一代^[3].此外,也有学者认为成年雄性抹香鲸喜爱潜水及迁移,其活动范围可跨 50 个纬度,常捕食于深海冷暖水域之中,食物除了鱿鱼外还有其它各种生物,而雌性及年少雄性抹香鲸则更喜爱生活于亚热带、热带和温带水域,常于暖和浅的海域中捕食,食物以头足类动物为主.食物来源和生活海域不同可导致抹香鲸体中富集的 PCBs 含量有所差异.

本文研究的抹香鲸正是成年雄性,根据其形态特征估计为 30—40 岁^[3,7],应常捕食于外海深海中,受人类活动干扰少,被 PCBs 污染程度较轻.从总量上分析,此抹香鲸体中的 PCBs 含量与加勒比海域、马萨诸塞州海域、西班牙西北部海域、比时利海域的抹香鲸含量在同一个数量级,比南极洲和南非海域的抹香鲸高一个数量级,比法国海域的抹香鲸低一个数量级^[3-4,8].从各大洲的海域上分析,此抹香鲸 PCBs 含量比工业发达的欧洲海域、美洲海域的抹香鲸含量略低,比工业欠发达或无工业的非洲和南极洲海域的抹香鲸含量要高^[3-4,8];从时间上分析,此抹香鲸的 PCBs 含量比上世纪 60—70 年代南非海域和南极海域未检出 PCBs 的抹香鲸高,比 80—90 年代西班牙西北部海域和比利时海域的抹香鲸低^[3-4,8],见表 1.因此,可认为本文研究的抹香鲸体中的 PCBs 含量不高.

2.2 PCBs 组成特征

本文分析了 7 种 PCBs 同族体,研究发现抹香鲸皮脂的 PCBs 同族体以含 6 和 5 个氯原子的化合物为主,分别占总量的 50.07% 和 32.67%,其次是含 7 和 4 个氯原子的化合物,分别占 8.21% 和 7.11%,其余含量均低于 1.45%,含 5 个氯原子以上的 PCBs 占总量的 92.10%,见图 1.在抹香鲸皮脂中检测的 24 种 PCBs 同系物中,含量较高的有 PCB153、PCB138、PCB101 和 PCB149,分别占 PCBs 总量的 21.28%、15.97%、10.29% 和 10.23%,其次分别是 PCB123、PCB118、PCB170、PCB52、PCB105、PCB180,在 2.35%—9.36% 之间,其余 14 种 PCBs 含量较低,见图 2.抹香鲸 PCBs 组成特征与福建海域的中华白海豚、珠江口海域的糙齿海豚以及香港海域的翡翠贻贝等海洋生物体中 PCBs 的残留特征相符,均以含

6 和 5 个氯原子的化合物为主^[5,9-10],也与上世纪 90 年代的比利时海域的抹香鲸体中 PCBs 同族体组成基本一致,均以 PCB153、PCB138、PCB118 为含量较高的同系物^[8],见图 3。以上研究结果反映了抹香鲸体中的 PCBs 组成的基本特征。

表 1 世界不同海域抹香鲸体中的 PCBs 含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 1 Concentrations of PCBs in sperm whale from different sea areas($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

地点	采集年份	采集头数	平均湿重	文献
南极洲海域	1962	—	未检出	[3]
加勒比海域	1971—1975	2	2.35	[3]
马萨诸塞州海域	1971—1975	1	2.10	[3]
南非海域	1974	12	未检出	[4]
法国海域	1976	2	≥ 20	[3]
西班牙西北部海域	1980	14	8.32	[3]
比利时海域	1994—1995	7	3.0	[8]
中国东海海域	2008	1	1.12	本研究

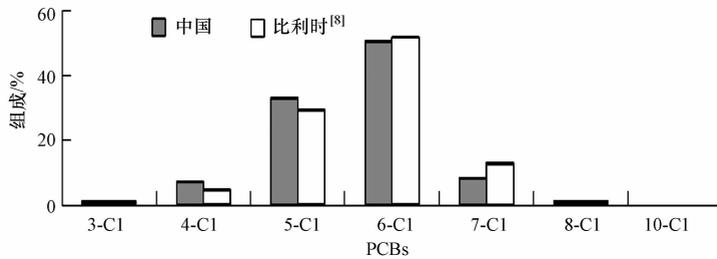


图 1 中国东海与比利时海域抹香鲸皮脂中多氯联苯同族物的组成百分比

Fig. 1 The percentages of PCB homologs in the blubber of sperm whale from East China Sea and Belgium Sea

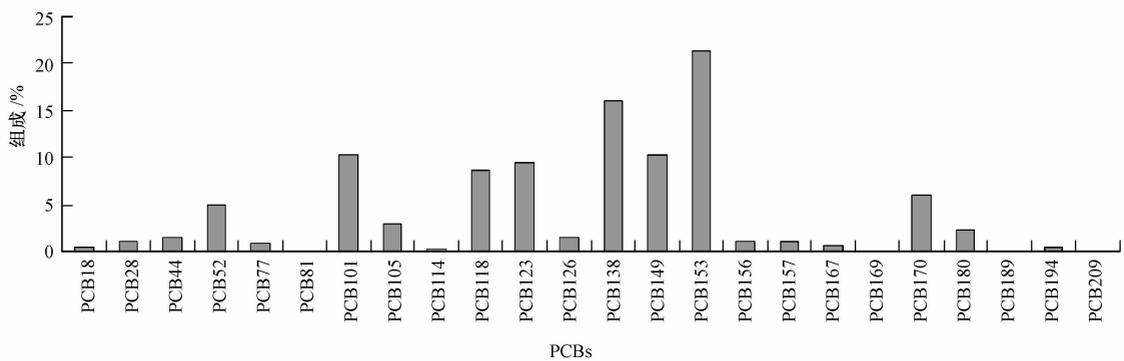


图 2 中国东海海域抹香鲸皮脂的 PCBs 同系物组成百分比

Fig. 2 The percentages of PCB congeners in the blubber of sperm whale from East China Sea

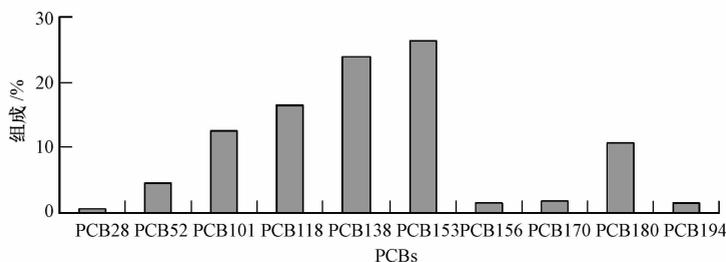


图 3 比利时海域抹香鲸皮脂中的 PCBs 同系物组成百分比^[8]

Fig. 3 The percentages of PCB congeners in the blubber of sperm whale from Belgium Sea^[8]

这种特征与 PCBs 在生物体内被降解的速率随其氯原子数的增加而降低有关,即含氯原子数目多的 PCBs 更容易通过食物链富集并残留在海洋顶层捕食者体内. 抹香鲸处于海洋食物链顶层,体型庞大,一次可吞食数吨食物,大洋海水中微量的 PCBs 污染物通过“大鱼吃小鱼,小鱼吃虾米,虾米吃泥土(浮游生物)”的捕食关系进入其体内. 在 PCBs 的生物代谢过程中,高氯代 PCBs 同系物在海洋食物链传递中有更强的脂溶性和抗生物转化能力,尤其在苯环上 2,3,4 位或 2,4,5 位被氯原子取代的多氯联苯同系物(如 PCB153)在多级传递后,最终进入处于食物链顶端的鲸类动物体内,并不断积累,因而含量相对较高^[11-12]. 相反,有相当一部分低氯代的 PCBs 同系物在食物链转移过程中逐渐被生物转化,最终抹香鲸体内的低氯代 PCBs 同系物残留量越来越低. 此外,亦有研究报道认为鲸豚类动物对 PCB138、PCB153、PCB170、PCB180 等几乎不代谢^[11-12].

2.3 PCBs 毒性分析

根据世界卫生组织修订的标准对抹香鲸皮脂样品 12 种共平面 PCBs 的毒性当量(toxic equivalency, TEQ)进行分析,结果见表 2. 由表 2 的数据可知,抹香鲸皮脂的 TEQs 含量为 1663.07 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,其中非邻位取代的 TEQ 为 1605.10 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,单邻位取代的 TEQ 为 57.97 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$. 从 TEQ 的组成分析,其主要毒性来自非邻位取代 PCBs,占总量的 96.51%,其中 PCB126 的 TEQ 值占 96.45%,其次是 PCB118 和 PCB123,分别占 1.72% 和 0.63%. 这与 Minh^[13]等人的研究结论一致,即 PCB126 是低纬度海域的鲸豚体中 TEQs 的主要组成部分,本次研究的抹香鲸来自中国东部沿海,属低纬度海域. 该抹香鲸的 TEQ 高于澳大利亚塔斯马尼亚海域 2002 年 11 月搁浅死亡的抹香鲸^[14]的 TEQ(非邻位取代的 TEQ 为 23.6 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,单邻位取代的 TEQ 为 4.86 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)一至两个数量级. 但根据一些学者的研究,海洋哺乳动物体中的 TEQs 在 100 和 5000 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间可认为是健康的^[15],以及参考 Wagemann 和 Muir^[16]有关体内 PCBs 浓度超过 50—200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时可能会对海豚动物产生危害的研究结果,推断中国东海海域的抹香鲸受 PCBs 污染程度较轻,可认为东海海域抹香鲸健康未受到 PCBs 危害.

表 2 中国东海海域抹香鲸皮脂 PCBs 的国际毒性当量(湿重)

Table 2 TEQs of PCBs in the blubber of sperm whale from East China Sea ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ wet weight)

PCBs	TEF	浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	TEQs/ $(\text{pg}\cdot\text{g}^{-1})$	
非邻位取代	PCB77	0.0001	9.54	
	PCB81	0.0003	0.47	
	PCB126	0.1	16.04	
单邻位取代	PCB169	0.03	—	
	PCB105	0.0003	31.96	
	PCB114	0.0003	2.33	
	PCB118	0.0003	95.16	
	PCB123	0.0001	104.50	
	PCB156	0.0003	11.42	
	PCB157	0.0003	11.40	
	PCB167	0.0003	6.13	
	PCB189	0.0003	—	
	总量			1663.07

3 结论

中国东海海域抹香鲸皮脂 PCBs 的湿重含量较低,为 1.12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 抹香鲸皮脂的 PCBs 同族体以含 6 和 5 个氯原子的化合物为主,高氯代的 PCBs 占总量的 92.10%. PCBs 同系物中以 PCB 153、PCB138、PCB101 和 PCB149 居多,占 PCB 总量的 10.23%—21.28%. 抹香鲸皮脂的 TEQs 含量为 1663.07 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,其主要毒性来自 PCB126,其次是 PCB118 和 PCB123,三者占总量的 98.79%. 从 PCBs 毒性看,可认为抹香鲸受 PCBs 污染程度较轻,其健康未受到 PCBs 的危害. 由于此次研究分析的抹香鲸样品数量仅有 1 头,

为证实以上判断,还需采集更多的样品,进一步开展相关研究.

参 考 文 献

- [1] 郭弘艺,唐文乔. 巨型抹香鲸齿质层元素分析[J]. 上海水产大学学报,2006,15(1):100-104
- [2] Chou C C, Chen Y N, Li C S. Congener-specific polychlorinated biphenyls in cetaceans from Taiwan Waters[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2004,47(4):551-560
- [3] Aguilar A. Organochlorine pollution in sperm whales, *Physeter macrocephalus*, from the temperate waters of the Eastern North Atlantic[J]. Marine Pollution Bulletin, 1983, 14: 349-352
- [4] Henry J, Best P B. Organochlorine residues in whales landed at Durban, South Africa[J]. Mar Pollut Bull, 1983, 14:223-227
- [5] 黄健生,贾晓平,王耀,等. 福建海域中华白海豚皮脂的多氯联苯研究[J]. 海洋环境科学, 2010,29(5):675-678
- [6] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds[J]. Toxicological Sciences, 2006,93(2): 223-241
- [7] Martin A R. An examination of sperm whale age and length data from the 1949-78 Icelandic catch[J]. Rep Int Whal Commn, 1980, 30: 227-231
- [8] Ludo Hol Sbeek, Claude R Joiris, Virginie Debacker, et al. Heavy metals, organochlorines and polycyclic aromatic hydrocarbons in sperm whales stranded in the southern North Sea during the 1994/1995 winter[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999,38(4):304-313
- [9] 黄健生,贾晓平,甘居利. 广东大鹏湾海域糙齿海豚体内多氯联苯的分布特征与毒性评价[J]. 中国水产科学, 2007, 14(16): 974-980
- [10] 孙成,许士奋,姚书春,等. 香港海域翡翠贻贝 (*Perna viridis* L.) 中多氯联苯的研究[J]. 环境化学, 2003,22(2):182-188
- [11] Tanabe S, Watanabe S, Kan H, et al. Capacity and mode of PCB metabolism in small cetaceans[J]. Mar Mamm Sci, 1988,4:103-124
- [12] Weisbrod A V, Shea D, Moore M J, et al. Species, tissue and gender-related organochlorine bioaccumulation in white-sided dolphins, pilot whales and their common prey in the Northwest Atlantic[J]. Marine Environmental Research, 2001,51(1):29-50
- [13] Minh Tb, Nakata H, Watanabe M, et al. Isomer-specific accumulation and toxic assessment of polychlorinated biphenyls, including coplanar congeners, in cetaceans from the North Pacific and Asian coastal waters [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000,39: 398-410
- [14] Symons R K, Burniston D, Jaber R, et al. A study of the POPs PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs in stranded animals from the Tasmanian coast[J]. Organohalogen Compounds, 2003, 62: 257-260
- [15] Corsolini S, Foadi S, Kannan K, et al. Congener profile and toxicity assessment of polychlorinated biphenyls in dolphins, sharks and tuna collected from Italian coastal waters[J]. Mar Environ Res, 1995,40(1): 33-53
- [16] Wagemann R, Muir D C G. Concentration of heavy metals and organochlorines in marine mammals from northern waters: overview and evaluation[J]. Can Tech Rep Fish Aquat Sci, 1984,1279:1-97

Composition and toxic equivalency of polychlorinated biphenyls in sperm whale (*Physeter macrocephalus*) from East China Sea

HUANG Jiansheng¹ ZHANG Linling¹ CHEN Haigang² LU Weihua¹

(1. Dongguan Marine and Fishery Environment Monitoring Station, Dongguan, 523888, China;

2. Key Lab of Fishery Ecology Environment, Guangdong Province, China. South China Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Guangzhou, 510300, China)

ABSTRACT

Residues of 24 polychlorinated biphenyls (PCBs) in the blubber of a sperm whale (*Physeter macrocephalus*) from East China Sea were analyzed by GC/MS. The composition characteristics and toxic equivalency of PCBs in the blubber of sperm whale were analyzed. The results showed that the total PCBs content in the blubber was $1.12 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ wet weight. Hexachlorobiphenyls and pentachlorobiphenyls were the main PCBs congeners. More than 92.10% of the PCBs congeners contained five chlorine atoms or more. The concentrations of PCB153, PCB138, PCB101 and PCB149 were 21.28%, 15.97%, 10.29% and 10.23%. The TEQ of PCBs in blubber was $1663.07 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$. Preliminary inference was that the sperm whale from East China Sea was mildly contaminated by PCBs.

Keywords: sperm whale, polychlorinated biphenyls, formation characteristics, toxic equivalency.