

文章编号: 1004-7271(2006)01-0100-05

·研究简报·

巨型抹香鲸齿质层元素分析

郭弘艺, 唐文乔

(上海水产大学生命科学与技术学院, 上海 200090)

摘要 采用质子激发荧光分析方法(PIXE),对采自广西琼州海峡的一头 29 龄雄性抹香鲸(*Physeter macrocephalus*) 遗骸的下颌齿齿质层作了元素测定。结果表明,测得的 10 个元素与 Ca 的平均相对含量中,以 P、Zn、Sr 等 3 个元素最高,与 Ca 的含量相差不到 2 个量级;Fe、Mn、K、S 的含量中等,与 Ca 相差约 3 个量级;Ni、V、Cu 等含量最低,比 Ca 要小约 4 个量级。在上述元素中,抹香鲸齿质对水中 Zn 的富集程度最大,达 3 个量级;P、Mn、Ni、Fe 等次之,为 2 个量级;V、Cu 等仅有不足百倍的富集程度,而 Sr、S、K 等则要比在水中小 1~4 个量级。除了 V,抹香鲸齿质对海产动物(干质量)的其他 9 种元素都没有富集作用。文章还对抹香鲸不同年龄层内元素含量的变化状况与人类牙齿以及渤海江豚骨组织的元素含量作了比较。

关键词 抹香鲸;齿质层;元素;质子激发荧光分析法;分析

中图分类号 S 912 文献标识码: A

Analysis on elements in teeth dentin layers of sperm whale *Physeter macrocephalus*

GUO Hong-yi, TANG Wen-qiao

(College of Aqua-life Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract Elemental concentrations of per five dentinal growth layer groups in a lower jaw tooth collected from a remains of a sperm whale, male, 29-year-old, were detected using Proton Induced X-Ray Emission. Eleven elements were found above the detecting limits in this sample (P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr). The data available indicates that the concentrations of P, Zn, Sr are almost two orders of magnitude less than the concentration of Ca, which is also the highest in dentine. The ratios of Fe:Ca, Mn:Ca, K:Ca and S:Ca are middle, with 2.771×10^{-3} , 1.293×10^{-3} , 1.186 ± 0.312 and 1.730×10^{-3} , respectively. And the concentrations of Ni, V and Cu are the lowest. The results also show that the accumulative coefficient of dentinal GLGs to Zn element in seawaters is 1.07×10^3 , which is the largest accumulative element. P, Mn, Ni and Fe are the second most abundant, followed by V, Cu, with 9.99×10^1 and 4.63×10^1 , respectively. However, Sr, S and K are hardly accumulative. Except element V, the other nine elements in the sea organisms aren't accumulated by dentinal GLGs. Moreover, the paper also drew a comparison between elemental concentrations in dentine of *Physeter macrocephalus* and those in teeth of human. And metal concentrations were compared in dentine of *Physeter macrocephalus* and in bones of

收稿日期 2005-06-13

基金项目:上海市高校科技发展项目(03-121)

作者简介:郭弘艺(1980-),女,上海市人,硕士研究生,专业方向为保护生物学;E-mail:hy-guo@stmail.shfu.edu.cn

通讯作者:唐文乔(1964-),男,浙江慈溪人,教授,博士生导师,主要从事鱼类学和保护生物学方面的研究;E-mail:wqtang@shfu.edu.cn

Neophocaena phocaenoides.

Key words : sperm whale ; teeth dentin layers ; elements ; PIXE ; analysis

鲸类是水生哺乳动物的主要类群,也是被人类倾注最大感情的主要水生珍稀动物之一。因此,人们很早就对鲸类的生物学、生态学、行为学、组织学等开展了研究^[1]。近年由于种群数量的减少和水环境污染的加剧,又侧重于对鲸类保护生物学的研究^[1,2]。水环境的变化,必然会通过食物链等传递影响到生活于水中的鲸类。目前已对小型鲸类(豚类)的重金属水平和在体内的分布特征等作过一些报道^[3-7],但对大型鲸类的重金属水平还缺乏研究。牙齿是代谢相对缓慢的硬组织,可以比较长久地保持其组织成分。因此,分析比较牙齿的元素成分,可以较好地反映水环境元素组成的改变,但目前还缺乏对鲸类牙齿元素含量的分析报道。抹香鲸是齿鲸亚目中体型最大的物种,分布于两半球的大洋,又有每年在两极和赤道附近洄游的习性,可能是指示大洋环境元素变化的良好标志生物。我们在对 2001 年 5 月 17 日搁浅死亡的成年抹香鲸作了年龄鉴定后^[8],又对其下颌齿质层的元素作了测定,旨在为探索抹香鲸与环境的变化关系作些资料积累。

1 材料与方法

1.1 牙齿磨片的制备

在收集到的 11 颗抹香鲸下颌齿中,选取在下颌中部取下的一颗大小中等、齿冠保存完整、表面磨损较小的齿作为分析材料。将齿根腐肉已剔除、洗净并保存于密封聚乙烯塑料袋中约 2 年的齿,用自制的器械将齿沿着纵向锯成厚约 1~5 mm 的薄片。选取通过齿中心部位的 1 个薄片,先用 600 目的金砂纸磨薄至约 200 μm 厚的薄片,后用 2 000 目的金砂纸精磨和抛光至约 150 μm 厚的半透明薄片。将表面漂浮颗粒吹去后,密封保存于聚乙烯塑料袋中备用。牙齿磨片的打磨在洁净的环境中进行,人员戴上口罩和一次性聚乙烯塑料手套。

1.2 样品的测试方法

元素的分析采用质子激发荧光分析方法(Proton Induced X-Ray Emission,简称 PIXE)。实验在复旦大学的 NEC9SDH-2 串列加速器上进行。该加速器的端电压为 0.3~3.0 MV,加速后的粒子经磁分析器可以进入五根不同的管道,我们采用的是南 30 度管道。由加速器产生的质子束在通用 PIXE 靶室轰击靶样品,利用 Si(Li)探测器测得发出的 X 射线的能量和强度来决定元素的性质和含量。该仪器的相对灵敏度为 PPm~PPb 量级,对 X 射线产额的计算精度(即可信度)约为 2%~5%,质子束的轰击范围为直径 1 mm 的圆点。测量了 0 龄(出生前胚胎期)、1 龄(出生时)、10 龄、15 龄、20 龄、25 龄的齿质层元素含量,每一年龄在生长层的透光带(translucent zone)和遮光带(opaque zone)上分别测量一点。

2 结果与讨论

2.1 不同年轮层内元素的相对含量及其变化趋势

2.1.1 抹香鲸齿质层内元素含量

由于没有标准物质,各元素的绝对含量无法测定,这里用各元素对牙的基本组成元素 Ca 的相对含量表示。测量得到的不同年龄层内的 10 个元素与同一年龄层内的 Ca 含量比值列于表 1。可见,P、Zn、Sr 等 3 个元素的相对含量最高,与 Ca 的含量相差不到 2 个量级;Fe、Mn、K、S 的含量中等,与 Ca 含量相差约 3 个量级;而 Ni、V、Cu 等 3 个元素的含量最低,比 Ca 的含量要小约 4 个量级。这与海水的化学成分组成,即 S、Ca、K、Sr 等为常量元素,P 为微量元素,Mn、Ni、V、Fe、Cu、Zn 等为痕量元素的分布格局明显不同^[9]。

表 1 抹香鲸齿质层内元素的平均相对含量

Tab.1 Mean elemental ratios of dentinal GLGs in teeth of sperm whale (10^{-3})

元素比值	P/Ca	S/Ca	K/Ca	V/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Ni/Ca	Cu/Ca	Zn/Ca	Sr/Ca
测定值	55.035	1.730	1.186	0.500	1.293	2.771	0.876	0.347	26.824	14.566
	± 0.497	± 0.275	± 0.312	± 0.293	± 0.263	± 0.255	± 0.180	± 0.194	± 0.311	± 0.261

2.1.2 不同年轮层内元素的变化趋势

不同年轮层内各元素与 Ca 的比值变化趋势列于图 1~3。由此可见,Zn、Sr、S 等 3 个元素在不同年轮层内的含量变化不大;Fe、Ni、Mn 等在出生后含量最高,以后有逐渐下降的趋势;P 和 K 在不同年轮层内的波动很大,且 K 在 15 龄时没有检测到;V 和 Cu 在各年轮层内的含量变化不大,但有逐渐下降的趋势,且均在 20 龄时没有检测到。非常有限的数据显示,这几个元素大多在 15 龄左右时有一个比较急剧的变化,这是否预示着环境或生理状况的改变如性成熟。

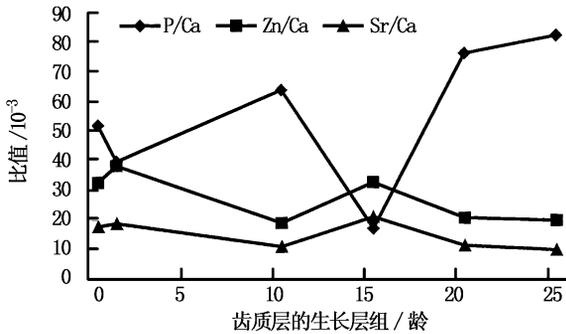


图 1 不同年轮层内 P/Ca、Zn/Ca 和 Sr/Ca 的变化状况
Fig.1 Variability of P/Ca, Zn/Ca and Sr/Ca concentration ratios in dentin layers (age) of *Physeter macrocephalus*

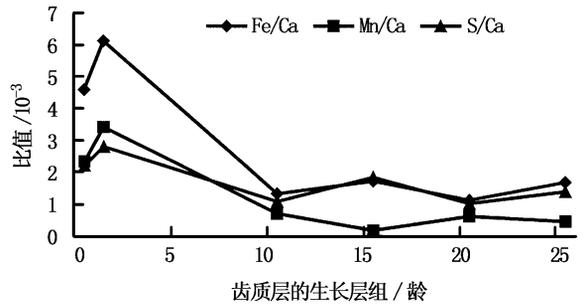


图 2 不同年轮层内 Fe/Ca、Mn/Ca 和 S/Ca 的变化状况
Fig.2 Variability of Fe/Ca, Mn/Ca and S/Ca concentration ratios in dentin layers (age) of *Physeter macrocephalus*

2.2 齿质对海水元素的富集状况

齿质内各元素与 Ca 的平均比值与海水中各元素的相应含量比较见表 2。可见,Zn 在抹香鲸齿质内的富集程度最大,达 3 个数量级;P、Mn、Ni、Fe 等其次,为 2 个数量级;V、Cu 元素较小,仅有不足百倍的富集程度;Sr、S、K 等则要比在水中小 1~4 个数量级,没有富集作用。

2.3 齿质对海洋动物元素的富集状况

齿质内各元素与 Ca 的平均比值与海洋动物中的平均含量比较见表 3。由此可见,抹香鲸齿质与海产动物干质量相比,除了 V 有约 5 倍的富集效应,对其他 9 种元素都没有富集作用。

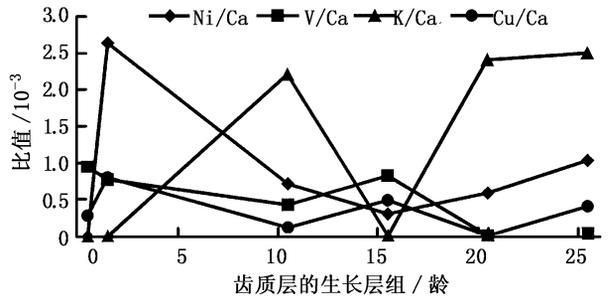


图 3 不同年轮层内 Ni/Ca、V/Ca、K/Ca 和 Cu/Ca 比值的变化状况
Fig.3 Variability of Ni/Ca, V/Ca, Cu/Ca and K/Ca concentration ratios in dentin layers (age) of *Physeter macrocephalus*

表 2 抹香鲸齿质对海水元素的富集效应

Tab.2 Accumulation of several elements in seawater by dentinal GLGs in teeth of *Physeter macrocephalus*

元素比值	P/Ca	S/Ca	K/Ca	V/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Ni/Ca	Cu/Ca	Zn/Ca	Sr/Ca
海水中元素的相对含量 (10^{-3})*	0.18	221.25	950.0	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	20.00
抹香鲸齿质对元素的富集系数	3.14E+02	7.82E-04	1.25E-03	9.99E+01	2.59E+02	1.11E+02	1.75E+02	4.63E+01	1.07E+03	7.28E-01

* 依据文献 9 列出的海水元素含量的中值之比

表 3 抹香鲸齿质对海产动物元素的富集效应

Tab.3 Accumulation of several elements in the sea organisms by dentinal GLGs in teeth of *Physeter macrocephalus*

元素比值	P/Ca	S/Ca	K/Ca	V/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Ni/Ca	Cu/Ca	Zn/Ca	Sr/Ca
海产动物(干重)的元素含量*	1.02E+00	1.12E+00	6.89E-01	9.95E-05	2.84E-03	3.72E-02	1.18E-03	2.51E-03	7.01E-02	2.42E-02
齿质对海产动物的富集系数	5.38E-02	1.55E-03	1.72E-03	5.02E+00	4.56E-01	7.45E-02	7.42E-01	1.38E-01	3.83E-01	6.02E-01

* 依据文献 9 列出的海洋动物元素含量的中值之比

2.4 与人齿元素含量的比较

将抹香鲸齿质层内的元素与我国合肥地区青年人(20~30岁)牙齿内的元素含量比较(表4),除了 Zn 和 Sr 的含量较大, Ni 的含量几乎一致外,其他元素的含量均比人类牙齿内的含量要小,特别是 Fe 和 P 含量要小几十倍。

表 4 抹香鲸齿与人类齿元素含量的比较

Tab.4 Comparison of elemental concentrations in dentine of *Physeter macrocephalus* and in teeth of human

元素比值	P/Ca	V/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Ni/Ca	Cu/Ca	Zn/Ca	Sr/Ca
人齿的元素含量(10^{-3}) [*]	1118.66	0.77	2.98	215.62	0.87	0.49	7.92	3.09
抹香鲸与人齿元素含量的比值	0.05	0.65	0.43	0.01	1.01	0.71	3.39	4.27

* 依据文献 10 的数据整理

2.5 与江豚骨组织内元素含量的比较

将抹香鲸齿质层内的元素与渤海江豚骨组织内元素的相应含量比较(表5),齿质层内的元素含量均比江豚骨组织内元素的含量大。其中, V、Mn、Ni 的含量要大几十倍,而 Cu、Zn、Sr 的含量要大几倍,仅 Fe 的含量差异不大。

表 5 抹香鲸齿与渤海江豚骨组织内元素含量的比较

Tab.5 Comparison of metal concentration in dentine of *Physeter macrocephalus* and in bones of *Neophocaena phocaenoides*

元素比值	V/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Ni/Ca	Cu/Ca	Zn/Ca	Sr/Ca
江豚骨组织元素含量*	1.40E-05	2.76E-05	2.67E-03	3.02E-05	5.01E-05	3.98E-03	1.88E-03
抹香鲸齿与江豚骨组织元素含量的比值	35.73	46.86	1.04	29.05	6.93	6.74	7.75

* 依据文献 6 的数据整理

3 结论

(1) 采用质子激发荧光分析方法(PIXE)测得的 10 个元素与 Ca 的平均相对含量中,以 P、Zn、Sr 等 3 个元素最高,与 Ca 的含量相差不到 2 个量级;Fe、Mn、K、S 的含量中等,与 Ca 相差约 3 个量级;Ni、V、Cu 等含量最低,比 Ca 要小约 4 个量级。

(2) Zn、Sr、S 等 3 个元素在不同年轮层内的含量变化不大;Fe、Ni、Mn 等在出生后含量最高,以后有逐渐下降的趋势;P 和 K 在不同年轮层内的波动很大,且 K 在 15 龄时没有检测到;V 和 Cu 在各年轮层内的含量变化不大,但有逐渐下降的趋势,且均在 20 龄时没有检测到。这几个元素大多在 15 龄左右时有一个比较急剧的变化,可能预示着环境或生理状况的改变如性成熟等所致。

(3) 抹香鲸齿质对水中 Zn 的富集程度最大,达 3 个量级;P、Mn、Ni、Fe 等其次,为 2 个量级;V、Cu 等仅有不足百倍的富集程度,而 Sr、S、K 等则比水中要小 1~4 个量级。除了 V,抹香鲸齿质对海产动物(干质量)的 9 种元素都没有富集作用。

(4) 由于缺乏大型鲸类牙齿的元素分析材料,难于确定该抹香鲸齿元素含量的确切特点。与我国合

肥地区青年人齿的元素含量比较,除了 Zn 和 Sr 的含量较大, Ni 的含量相近外,该抹香鲸齿质层其他元素的含量均较小。而与渤海江豚骨组织元素的含量比较,该抹香鲸齿质层内相应元素的相对含量均要大一些。

参考文献:

- [1] 周开亚,解斐生,黎德伟,等.中国的海兽(粮农组织物种鉴定手册[M]).罗马:联合国粮食及农业组织,2001.65-67.
- [2] Jaquet N, Gendron D. Distribution and relative abundance of sperm whales in relation to key environmental features, squid landings and the distribution of other cetacean species in the Gulf of California[J]. Marine Biology, 2002, 141(3): 591-601.
- [3] 黄宗国,刘文华,廖文卓.厦门中华白海豚的重金属含量[J].海洋环境科学,1999,18(1):9-12.
- [4] 廖琳,胡晓荣,李晖.海豚肝脏中元素含量的测定及铜和镉形态的初步分析[J].光谱实验室,2002,19(5):691-693.
- [5] 邓超冰,廉雪琼.北海海域中华白海豚体内重金属含量[J].海洋环境科学,2003,22(2):53-55.
- [6] 张淮城,周荣,周开亚,等.渤海江豚体内重金属的分布特征[J].中国环境科学,1996,16(2):107-112.
- [7] 周荣,周开亚.渤海江豚组织中钠、钙、锶、镁、磷、钾的研究[J].海洋环境科学,1996,15(1):28-34.
- [8] 唐文乔,郭弘艺.北海抹香鲸的年龄鉴定[J].动物学杂志,2005,40(3):41-45.
- [9] 张正斌,陈镇东,刘莲生,等.海洋化学原理和应用[M].北京:海洋出版社,1999.144-155,497-501.
- [10] 杨晓峰,吴玉珍,杨晓勇,等.合肥地区不同年龄段现代人类牙齿稀土及微量元素组成特征研究[J].稀土,2000,21(5):23-24.

上海水产大学学报 文献计量指标统计(2003-2004年度)

指 标	中国学术期刊综合引证报告 (清华大学光盘中心)	
	2003 年	2004 年
总被引频次	209	331
影响因子	0.3185	0.49
即年指标	0.039	0.013
他引总引比	0.8565	0.9275
被引半衰期	4.5	4.8
来源文献量	77	76
Web 即年下载率	7.5614	11.2