

条斑紫菜在不同生长周期砷形态变化规律及其对砷的富集效应

尚德荣^{1,2}, 赵艳芳^{1,2*}, 宁劲松^{1,2}, 盛晓风^{1,2}, 郭莹莹^{1,2}, 张明^{1,2}

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071;

2. 国家水产品质量监督检验中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 首次研究了江苏省3个主产区条斑紫菜中总砷及各种形态砷的含量从1月至4月不同收割时期的变化规律以及条斑紫菜对砷的富集系数。结果发现,条斑紫菜中不同形态砷含量差异很大,以砷糖含量最高,占总砷含量的90.40%~98.14%;二甲基砷次之,无机砷含量最低,含量在0.054~0.14 mg/kg,三者之间具有显著性差异($P < 0.05$)。2月份收割的紫菜样品总砷和砷糖含量最高,之后呈逐渐下降的趋势。而无机砷含量及其占总砷百分比则从1月至4月逐渐降低。条斑紫菜对砷具有极强的富集能力,富集系数在454.4~623.8。本研究进一步证明,条斑紫菜中无机砷含量远小于我国标准规定的无机砷限量。

关键词: 条斑紫菜; 无机砷; 砷糖; 富集系数

中图分类号: X 171.1; S 917

文献标志码: A

近年来,近岸海域的重金属污染愈来愈严重^[1-2],重金属进入水体后首当其冲的受害者是藻类。由于海藻具有细胞结构,其细胞壁主要由肽聚糖、磷脂和蛋白质组成,具有粘性,带有一定的负电荷,并可提供许多能与离子结合的官能团。因此,海藻对微量元素具有特异性吸附作用。海藻吸附微量元素的特性,也对其食品安全性带来影响,特别是砷元素。海藻能够从周围环境中富集大量砷,是海洋生态系统中的“砷库”。海藻可以将砷合成各种水溶性、脂溶性物质,还可以将摄入的无机砷还原、甲基化成毒性较小的非挥发性甲基砷化物,因此,砷在海藻中以多种形态存在。尚德荣等^[3]用高效液相色谱-氢化物发生原子荧光联用技术(HPLC-HG-AFS)建立了海藻中无机砷的检测方法,该联用方法可以较准确的分析海藻中砷的形态。但是目前有关海藻中不同形态砷的转化规律及其对砷的富集研究很少。紫菜中含有丰富的人体必需的蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素、矿物质等多种营养成分和生理活性物质,深受消费者喜爱的健康食品。本研究以条斑

紫菜(*Porphyra yezoensis*)为研究对象,选择江苏省3个主要产区(连云港某海域、盐城某海域和南通某海域),运用HPLC-HG-AFS联用技术研究从1月至4月不同时期收割的条斑紫菜中砷形态的分布、转化规律,以及对砷的富集效应,以期食品安全政策的制定提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品

对江苏省3个紫菜主产区(南通某海域、盐城某海域、连云港某海域)的条斑紫菜进行研究,分别于2011年1—4月每月采集一次样品,每一海域选择5个取样点,每一取样点每次采集至少3 kg紫菜样品,清洗,烘干,粉碎混匀后于干燥器中保存备用。同时对样品采集区域水质中的砷进行检测,海水采样和保存方法按照《海洋检测规范》^[4]进行。

1.2 测定方法

海水中的砷按照《海洋检测规范》GB 17378-2007测定。先将其样品60℃烘干至恒重,粉碎,

收稿日期:2011-04-28 修回日期:2011-06-16

资助项目:农产品质量安全监管专项经费(2011);中华人民共和国农业行业标准(10167)

通讯作者:赵艳芳, E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn

称取 1.000 g 样品,总砷按照国标《食品卫生检验方法》^[5]测定,砷形态采用高效液相色谱—氢化物发生原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术分析测定^[3]。

1.3 仪器与试剂

仪器:氢化物发生原子荧光仪(AFS-9130);高效液相色谱—氢化物发生原子荧光光谱仪(HPLC-HG-AFS);离心机(LD5-10);水浴恒温振荡器(SHA-B);电子分析天平(BP221S);全自动新型鼓风干燥箱(ZRD-A7080P);自动样品消解工作站(VULCAN84)。

试剂:砷形态分析所用无机砷和二甲基砷标准溶液购自国家标准物质中心;试验所用硝酸、高氯酸、盐酸均为优级纯,其它试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水;试验所用所有玻璃器皿先用 15% 硝酸浸泡 24 h 以上,用自来水、二次蒸馏水重复冲洗 3 次以上后晾干待用。

1.4 数据统计分析

数据采用 Excel 软件进行统计处理,采用 SPSS 16.0 软件进行方差分析(ANOVA)和 LSD 检验。

2 结果

2.1 采样点区域海水中砷含量

对采样点区域海水采用氢化物发生原子荧光光度法检测其砷含量,检测结果详见表 1。从表 1 可以看出,各采样点区域的海水中砷含量均 < 0.02 mg/L,都在一类水质标准范围内^[6]。

表 1 采样点海域水中砷含量

Tab. 1 As content in the sea water of collection area

采样地点 collection area	采样时间 collection time	As 浓度/(mg/L) As concentration
连云港某海域 Lianyungang coastal area	2011-02-20	0.016
盐城某海域 Yancheng coastal area	2011-02-19	0.013
南通某海域 Nantong coastal area	2011-02-18	0.018

2.2 采样点区域不同时期条斑紫菜中不同形态砷含量分析

采用 HPLC-HG-AFS 联用技术对条斑紫菜中砷形态进行分析,能够较好的分离出各种形态的砷(图 1)。对 3 个养殖区域不同月份收割的条斑紫菜中不同形态砷含量进行统计分析见表 2,从

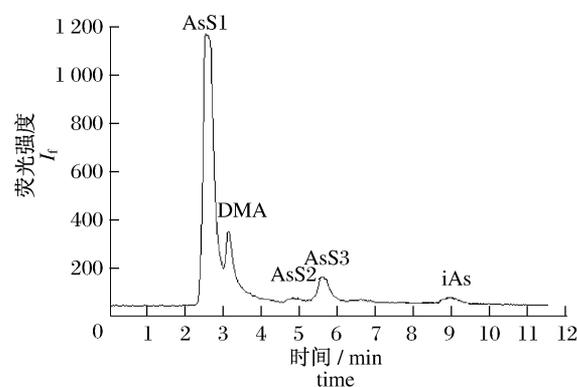


图 1 运用 HPLC-HG-AFS 联用技术分析条斑紫菜各种砷形态图谱

Fig. 1 As species analysis of *P. yezoensis* using HPLC-HG-AFS

表 2 不同养殖海域中条斑紫菜在不同收割月份(1—4 月)的总砷和不同形态砷平均含量

Tab. 2 The average total As and different As species content in *P. yezoensis* collected from three coastal areas in different months

采样地点 collection area	采样时间 collection time	总砷/ (mg/kg) total As	无机砷/ (mg/kg) iAs	二甲基砷/ (mg/kg) DMA	砷糖 1 + 砷糖 2 + 砷糖 3/(mg/kg) AsS1 + AsS2 + AsS3
南通某海域 Nantong coastal area	2011-01-06	7.26 ± 0.22	0.13 ± 0.008 2	0.53 ± 0.063	6.60 ± 0.12
	2011-02-18	8.18 ± 0.48	0.12 ± 0.010	0.40 ± 0.022	7.65 ± 0.36
	2011-03-20	7.98 ± 0.36	0.10 ± 0.008 5	0.32 ± 0.012	7.56 ± 0.28
	2011-04-16	7.04 ± 0.29	0.067 ± 0.002 8	0.35 ± 0.025	6.62 ± 0.21
盐城某海域 Yancheng coastal area	2011-01-07	6.04 ± 0.35	0.12 ± 0.008 5	0.46 ± 0.008 9	5.46 ± 0.27
	2011-02-19	8.11 ± 0.48	0.10 ± 0.008 2	0.34 ± 0.012	7.65 ± 0.37
	2011-03-21	7.60 ± 0.32	0.082 ± 0.007 8	0.35 ± 0.032	7.17 ± 0.23
	2011-04-15	7.24 ± 0.42	0.054 ± 0.003 2	0.32 ± 0.018	6.87 ± 0.32
连云港某海域 Lianyungang coastal area	2011-01-08	7.76 ± 0.54	0.14 ± 0.009 5	0.39 ± 0.024	7.23 ± 0.41
	2011-02-20	8.06 ± 0.36	0.10 ± 0.005 3	0.35 ± 0.030	7.91 ± 0.26
	2011-03-22	6.50 ± 0.28	0.077 ± 0.006 2	0.30 ± 0.009 2	6.05 ± 0.22
	2011-04-15	6.36 ± 0.15	0.056 ± 0.002 6	0.27 ± 0.015	5.96 ± 0.11

表 2 中可以看出,条斑紫菜中不同形态砷含量差异很大,以砷糖含量最高,二甲基砷次之,无机砷含量最低。对每个样品 3 种形态砷含量进行差异性分析和 LSD 检验,得出三者之间具有显著性差异($P < 0.05$)。另外,2 月份收割的紫菜样品总砷和砷糖含量最高,之后逐渐下降,无机砷含量从 1 月至 4 月逐渐降低。对 3 个主要养殖海域 1—4 月份收割的条斑紫菜中不同形态砷占总砷含量百分比进行分析见表 3,可以看出无机砷(iAs)占总砷(As)百分比呈现从 1 月至 4 月呈逐渐下降的趋势,而二甲基砷(DMA)和 3 种未知砷糖(AsS)所占百分比无明显变化规律。

2.3 条斑紫菜对砷的富集系数

富集系数又称生物浓缩系数、生物浓缩率、生物积累率、生物积累倍数、生物吸收系数等,是生物体内某种元素或化合物的浓度与其所生存的环境中该物质浓度的比值。可表示生物富集、浓缩、积累、放大和吸收能力与程度的数量关系。

条斑紫菜的砷富集系数(BCF)按照如下公式计算:

$$\text{砷(As)富集系数} = \frac{\text{条斑紫菜砷含量 (mg/kg)}}{\text{养殖海水中砷含量 (mg/L)}}$$

当富集系数 > 1 时,说明该元素在该生物体内富集^[7]。从表 4 中可以看出,条斑紫菜对砷的富集系数很高。

表 3 不同海域条斑紫菜在不同收割月份(1—4 月)各形态砷含量占总砷含量的百分比

Tab. 3 Percentage of different As species in *P. yezoensis* collected from three coastal areas in different months %

采样地点 collection area	采样时间 collection time	无机 砷/% iAs	二甲 基砷/% DMA	砷糖 1 + 砷 糖 2 + 砷糖 3/% AsS1 + AsS2 + AsS3
南通某海域 Nantong coastal area	2011-01-06	1.8	7.3	90.9
	2011-02-18	1.5	4.9	93.6
	2011-03-20	1.3	4.0	94.7
	2011-04-16	1.0	5.0	94.0
盐城某海域 Yancheng coastal area	2011-01-07	2.0	7.6	90.4
	2011-02-19	1.2	4.2	94.3
	2011-03-21	1.1	4.6	94.3
	2011-04-15	0.7	4.4	94.9
连云港某海域 Lianyungang coastal area	2011-01-08	1.8	5.0	93.2
	2011-02-20	1.2	4.3	98.1
	2011-03-22	1.2	4.6	93.1
	2011-04-15	0.9	4.2	93.7

表 4 3 个主要养殖海域 2 月份收割条斑紫菜对砷的富集系数

Tab. 4 BCF of As in *P. yezoensis* collected from three coastal areas in February

采样地点 collection area	采样时间 collection time	条斑紫菜中砷浓度/ (mg/kg) As content in <i>P. yezoensis</i>	海水中砷浓度/ (mg/L) As concentration in sea water	砷富集系数 BCF of As
南通某海域 Nantong coastal area	2011-02	8.18	0.018	454.4
盐城某海域 Yancheng coastal area	2011-02	8.11	0.013	623.8
连云港某海域 Lianyungang coastal area	2011-02	8.06	0.016	503.7

3 讨论

海藻中砷的化学形态,在代谢上与海水中的砷形态有着紧密联系。海藻能从海水中摄取各种水溶性、脂溶性物质。海水中砷主要是以砷酸盐 As(V)、亚砷酸盐 As(III)、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)4 种形态存在,其中以砷酸盐占优,因此,海水中的砷具有较高的毒性。当海水中的砷酸盐被海藻摄取进入细胞后,砷可以取代磷脂酰乙醇胺(PE)和磷脂酰胆碱(PC)中的磷原子或氮原子,从而进入磷脂的生物合成过程,经过连续的烷基化和腺苷化,形成一些含砷的脂类、糖类^[8-9]。因此,海藻中的砷主要以结构复杂的砷

糖形式存在,无机砷、DMA 和 MMA 的含量很少^[10]。本研究结果进一步证明了上述结论,通过运用 HPLC - HG - AFS 联用技术可以很好的对条斑紫菜中各种形态的砷进行分离并定量,分析发现 4 个月份收割的条斑紫菜中砷糖(AsS)含量占总砷含量的 90.40% ~ 98.14%;二甲基砷(DMA)含量占总砷含量的 4.01% ~ 7.62%;无机砷(iAs)含量占总砷含量的 0.75% ~ 1.99%。

藻类中砷的化学形态和含量分布特征不仅与种类有关,而且与海水砷浓度、生长季节、藻体部位等都有一定的关系^[11]。本研究通过对不同月份收割的条斑紫菜中总砷和各形态砷含量进行分析发现,在 3 个海区中,均是 2 月份收割的条斑紫

菜中总砷和砷糖含量最高,随之逐渐下降,而无机砷含量则从1月至4月呈逐渐下降的趋势。实验同时对2月份3个养殖海域海水中的砷进行了分析,发现条斑紫菜对砷的富集系数大于450,说明条斑紫菜对砷的富集能力极强。另外,通过比较不同形态砷在不同月份收割的条斑紫菜中的变化规律,发现无机砷占总砷百分比也呈现从1月份至4月份逐渐降低的趋势,说明条斑紫菜中无机砷逐渐经过烷基化或腺苷化转化成甲基砷和有机砷糖。

不同形态砷的毒性相差甚远,无机砷(iAs)包括AS(Ⅲ)和AS(Ⅴ),具有强烈毒性,甲基砷,如一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA),其毒性较弱,砷糖(AsS)和砷脂(AsL)等,则被认为无毒^[12-13]。本研究进一步证明,条斑紫菜中的砷90%以上以有机砷糖形式存在,由于海藻中有机砷C-As键结合牢固,在人体内不能分解又不易积累,可以被原封不动地从粪便中排泄出体外^[14]。海藻中硒元素含量丰富,人们食用海藻时,硒也随着海藻摄入。张华宁等^[15]研究发现,硒对砷的毒性有拮抗作用,硒能与砷和谷胱甘肽结合,并以硒/砷/谷胱甘肽复合物的形式通过胆汁排泄。在日本和韩国,紫菜被誉为排毒养颜的健康长寿食品,人均日摄入量分别达到0.82 g和1.44 g,我国仅为0.13 g,只相当于日本的1/6和韩国的1/11^[16]。本研究充分证明,条斑紫菜中无机砷的含量远远小于我国NY/T 5056-2005《无公害食品 海藻》(≤ 1.0 mg/kg)^[17]和NY/T 1709-2009《绿色食品藻类及其制品》^[18]规定的无机砷限量(≤ 1.5 mg/kg)。因此,消费者可以放心食用条斑紫菜。

参考文献:

- [1] 魏泰莉,杨婉玲,赖子尼,等. 珠江口水域鱼虾类重金属残留的调查[J]. 中国水产科学,2002,9(2): 172-176.
- [2] 刘春颖,张正斌,张安慧,等. 中国近岸部分海域海水中金属络合配位体浓度的研究[J]. 海洋学报,2005,27(2):54-62.
- [3] 尚德荣,宁劲松,赵艳芳,等. 高效液相色谱-氢化物发生原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术检测海藻食品中无机砷[J]. 水产学报,2010,34(1): 132-138.
- [4] GB 17378-2007海洋监测规范[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 中华人民共和国国家标准 GB 5009.11-2003. 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [6] 中华人民共和国国家标准 GB 3097-1997. 海水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [7] 彼列尔曼 A N. 后生地球化学[M]. 北京:科学出版社,1975:7.
- [8] JAMES D, MC K. Metabolism and disposition of inorganic arsenic in laboratory animals and humans [J]. Environmental Geochemistry and Health,1992, 14(2):43-48.
- [9] MICHAEL F H. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action[J]. Toxicology Letters,2002, 133(1):1-16.
- [10] ZDENKA S, EMESE K, ILDI I, et al. Arsenosugars and other arsenic compounds in littoral zone algae from the Adriatic Sea [J]. Chemosphere, 2006, 63(7):1098-1105.
- [11] 范晓,孙颺. 海藻中砷的化学形态及代谢机制[J]. 海洋科学,1997,26(3):30-33.
- [12] RUI MIN X, WILLIE J, STEVE S, et al. Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta,2006,578(2):186-194.
- [13] CSANAKY L, GREGUS Z. Species variations in the biliary and urinary excretion of arsenate, arsenite and their metabolites [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2002,131(3):355-365.
- [14] 孙建璋,孙庆海. 海带 (*Laminaria japonica* Aresch) 含砷问题的探讨 [J]. 现代渔业信息,2004, 19(12):25-27.
- [15] 张华宁,高雪芹. 膳食硒摄入缺乏是砷致病性和癌症的潜在因素 [J]. 国外医学医学地理分册,2006, 27(2):53-55.
- [16] HANG S L, YANG H C, SEON O P, et al. Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium, lead and mercury [J]. Journal of Food Composition and Analysis,2006,19(1):531-537.
- [17] NY/T 5056-2005《无公害食品 海藻》[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [18] NY/T 1709-2009《绿色食品藻类及其制品》[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

Arsenic species variation in the different growth cycles and enrichment effect of arsenic in *Porphyra yezoensis*

SHANG De-rong^{1,2}, ZHAO Yan-fang^{1,2*}, NING Jin-song^{1,2},
SHENG Xiao-feng^{1,2}, GUO Ying-ying^{1,2}, ZHANG Ming^{1,2}

(1. Yellow Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products, Qingdao 266071, China)

Abstract: The changes of total arsenic and different arsenic species in *Porphyra yezoensis* collected from January to April in 2011 from three coastal areas in Jiangsu Province were determined and the characteristics of As accumulation were for the first time analyzed. Results showed that in all samples collected from different areas and times, the organic arsenosugar (AsS) accounted for 90.40%–98.14% of the total As, the second high content was dimethyl arsenic (DMA) and the lowest was inorganic arsenic (iAs), which ranged from 0.054 mg/kg to 0.14 mg/kg. And there are significant differences in three arsenic species ($P < 0.05$). In addition, the total arsenic and arsenosugar in *P. yezoensis* peaked in February and then decreased gradually, while the content of iAs and the percentage of iAs to total arsenic kept decreasing from January to April in all the samples collected from three coastal areas. *P. yezoensis* had high As accumulation capability as the bioconcentration factor (BCF) was from 454.4 to 623.8. Present study further proved that the iAs content in *P. yezoensis* is far below the maximum limit according to the legislation in our country.

Key words: *Porphyra yezoensis*; inorganic arsenic; arsenosugar; bioconcentration factor

Corresponding author: ZHAO Yan-fang. E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn