

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20190116002

张伟, 黄良民. 海洋生物体内砷含量及其形态研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(1): 41-53

Zhang W, Huang L M. Advances of arsenic contents and different species in marine organisms [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(1): 41-53 (in Chinese)

海洋生物体内砷含量及其形态研究进展

张伟¹, 黄良民^{2,3,*}

1. 广州大学, 大湾区环境研究院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006

2. 中国科学院南海海洋研究所, 中国科学院热带海洋生物资源与生态重点实验室, 广州 510301

3. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2019-01-16 录用日期: 2019-03-21

摘要: 砷是一种强毒性化学物质, 毒性不但与其在环境中的总量有关, 更与其化学形态密切相关。砷在海洋环境中普遍存在, 而海洋生物体内砷化合物的含量较高, 是海洋环境中的“砷库”。本文结合国内外对海洋生物体内总砷及砷形态的分析, 总结了国内外对各类海洋生物, 包括海藻、海葵、多毛类、贝类、鱼类和其他高营养级海洋动物体内不同形态砷含量、累积和形态转化等研究概况和进展。针对目前研究工作和技术水平差异, 建议我国应在检测技术、样品前处理、标准品制备、砷对生物体的健康效应等方面开展深入研究, 以期揭示海洋生物对砷的累积规律、形态转化机制以及在人类体内代谢过程与危害性, 为保护海洋生态环境、维护海洋食品安全提供科学依据。

关键词: 砷元素; 海洋生物; 砷形态; 进展

文章编号: 1673-5897(2019)1-041-13 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

Advances of Arsenic Contents and Different Species in Marine Organisms

Zhang Wei¹, Huang Liangmin^{2,3,*}

1. Institute of Environmental Research at Greater Bay, Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

2. Key Laboratory of Tropical Marine Bio-resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 16 January 2019 **accepted** 21 March 2019

Abstract: Arsenic is a widely distributed toxic element in the marine environment. Its toxicity not only associates with the total concentration, but also depends on its chemical speciation. Marine organisms contain high concentration of arsenic; therefore they are named as “arsenic bank” of the marine environment. Based on the analysis of total arsenic and arsenic species in marine organisms worldwide, this paper summarizes the concentrations and bioaccumulation of different arsenic species in various marine organisms including seaweed, sea anemone, polychaete, shellfish, fish and other high-nutrient marine animals. In view of the current research work, it is suggested that we

基金项目: 国家自然科学基金项目(21876180); 国家重点基础研究发展计划(2015CB452904); 广州市科技创新人才专项(珠江科技新星)(201710010173); 广州大学百人计划引进人才科研启动项目

作者简介: 张伟(1982-), 女, 博士, 研究方向为环境科学, E-mail: zh_wei@gzhu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: hlm@scsio.ac.cn

should conduct in-depth research on detection, sample pretreatment, standard preparation, and health effects of arsenic on organisms, in order to reveal the accumulation, transformation, and metabolic processes of arsenic in marine organisms, and provide scientific supports for marine ecological environmental conservation and food safety.

Keywords: arsenic; marine organism; arsenic speciation; progress

砷(As)是一种典型的有毒类金属,是危害最严重的环境污染物之一。砷作为常见有毒有害元素,一直备受人们关注,由于砷及其化合物具有较高的生物毒性,1973年砷被联合国粮农组织-世界卫生组织(FAO-WHO)确定为优先研究的食品污染物之一^[1],1981年又被该组织划分为人类致癌物质(WHO,1981)^[2]之一。砷在天然水体中的污染已成为世界性问题,同时对科学家也是一种挑战。美国国家环保局已将砷列为环境的首要污染源之一^[3]。目前世界范围内亚洲国家砷污染最为严重,特别是孟加拉国、印度、中国等发展中国家^[4-7]。在自然环境中砷以无机和有机形态存在,其毒性和生物可利用性不仅取决于总砷含量而且与其存在形态密切相关^[8-11]。无机砷化合物亚砷酸盐和砷酸盐有剧毒,一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)具有中等毒性,而砷甜菜碱(AsB)、三甲基砷(TMAO)、砷胆碱(AsC)和四甲基砷(TEMA)无毒。因此,生物体内砷的形态分析引起了科学家们的广泛关注。分析生物体不同形态砷的浓度对评价砷的毒性水平,具有重要科学意义和应用价值。

海洋环境是砷全球循环的重要场所,因为海水中砷的含量可高达 $24 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,比淡水中的含量($0.15 \sim 0.45 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)高很多^[12-13]。相对于海水来说,海洋生物含有更高浓度的砷($<10 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重),而且无机砷通过海洋食物链被生物体转化为有机砷^[14]。在海洋藻类砷糖是主要的形式^[15],在海洋鱼类和甲壳类中 AsB 是主要的形式^[16],在海洋双壳类体内砷糖和 AsB 都是主要的形式^[17-18]。科研工作者们以往对稻米^[19-20]、竹子^[21-22]、地下水^[23]、污染的土壤^[24]和淡水生物^[25-27]都进行过砷含量的研究。而近年来的大量研究主要集中于海藻、牡蛎、鱼类等海洋生物,主要是因为这些生物是人类食物中砷的重要来源^[28-34]。

砷在海洋生物中的不同存在形态在国内外已有大量报道,开展相关研究对揭示砷对人类的毒理作用意义重大^[35]。在中国,由于工农业生产使用各种含砷物质等因素,使土壤、地下水、饮用水中砷含量不断升高^[36],也使海水中砷的浓度和形态发生了变

化,使得富集能力较强的海洋生物含有较高的砷,进而影响人类健康。目前,国内外已经将海洋生物中不同形态砷的浓度,特别是无机砷的浓度作为食品卫生监督检验中的重要检测内容。由于海洋环境污染,且海洋生物尤其海洋甲壳类和鱼类对砷具有较强的富集能力,因此,海洋生物样品中有毒元素砷的含量能有效地反映人类的生存环境和生态安全,也关系到人类自身的健康。

本文在查阅大量文献的基础上,对国内外海洋生物体内砷及其形态分析研究概况(表1)和进展作一简要综述,为深入研究各类生物砷的存在形态及其转化机制提供参考。

1 海洋生物体内砷及其形态(The arsenic content and species in marine organisms)

1.1 海洋植物——海藻

海藻主要包括海带、紫菜、裙带菜等,是深受消费者喜爱的海洋健康食品,具有独特的风味和营养价值,海藻中含有许多营养成分和生理活性物质,包括海藻多糖、多酚、活性碘、维生素、氨基酸、膳食纤维等,素有“天然微量元素宝库”之称^[37]。但是海藻具有富集海水中砷元素的特性,也是海洋生态系统中的“砷库”^[38],随着海藻摄入量日益增多,海藻中有毒砷可能导致的潜在危害已成为人们广泛关注的焦点。

在中国,海藻砷形态方面的研究取得了显著进展。吴焯飞等^[39]测定了福建省内60个不同产地紫菜样品中总砷和无机砷含量,结果表明,主要生产区紫菜中总砷含量变化范围为 $24.6 \sim 31.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,无机砷含量很低,仅占总砷含量的 $0\% \sim 1.96\%$ 。吴成业等^[40]对海藻中无机砷超标问题进行了研究,结果表明,无机砷的超标率达 100% ,其中紫菜无机砷含量为 $9.36 \sim 29.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,平均为 $17.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;海带无机砷含量为 $7.22 \sim 20.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,平均为 $11.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。李卫华等^[33]以阴、阳离子交换色谱与电感耦合等离子体质谱联用检测砷的形态,测定了我国不同海域海藻(海带和紫菜)10种样品中的砷含量,样品总砷的浓度为 $1.7 \sim 38.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重);在大多数紫菜样品中砷糖 PO_4 为主要化合物($0.4 \sim 12.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,干重),

续表1

种类 Species	总砷 /(μg·g ⁻¹) Total arsenic /(μg·g ⁻¹)	无机砷/(μg·g ⁻¹) Inorganic arsenic/(μg·g ⁻¹)		有机砷/(μg·g ⁻¹) Organic arsenic/(μg·g ⁻¹)								参考文献 References					
		As(III)	As(V)	MMA	DMA	AsB	AC	TEMA	TMAP	TETRA	sugar-1		sugar-2	sugar-3			
多毛类 Polychaete	<i>Arenicola parateres</i>																
	<i>Arenicola ehlersi</i>																
	<i>Sabella spallanzanii</i>	1 036															[53]
	<i>Arenicola marina</i>		15.6	6.17		0.29	1.25	0.1			0.32						[54]
	<i>Nereis succinea</i>	6.46	0.07	0.06	0.07	5.86											[48]
贝类 Clam	长牡蛎 <i>Crassostrea gigas</i>	9.09 ~ 2.64	0.09	0.06	0.08	0.48											[51]
	Long oysters	2.71 ~ 10.6	0.52 ~ 2.31														[58]
	缢蛏 <i>Sinonvacula constricta</i>																[58,60]
	Razor clam	9.23	1.51														
	蛤蜊 <i>Macra quadrangularis</i> Clam																
	贻贝 <i>Mytilus edulis</i> Mussel	4.28	0.59														[58]
	青蛤 <i>Cyclina sinensis</i> Clam	0.05															[60]
	泥蚶 <i>Concha arcae</i> Mud cockle	0.29															[60]
	文蛤 <i>Concha meretricis</i> Clam	0.55	0.14														[60]
	四角蛤蜊 <i>Macra quadrangularis</i> Clam	0.9	0.2														[60]
虾蟹类 Shrimp and crab	泥螺 <i>Bullacta exarata</i> Mud snail	2.36	0.44														[60]
	竹蛏 <i>Solen grandis</i> Razor shell	2.21	0.25														[60]
	海螺 <i>Rapana venosa</i> Sea snail	3.01	0.44														[60]
	飞蛤 <i>Amusium pleuronectes</i> Fly clam	0.75	0.19														[60]
	贻贝 <i>Mytilus galloprovincialis</i> Mussel	6 ~ 11.3	0.06		0.26	5.7 ~ 5.98						0.87	1.92				[35,64]
	海螂 <i>Mya arenaria</i> Sea lang	81	22 ~ 25	56 ~ 57													[32]
	宽突赤虾	8.52 ~ 27.6	0.01 ~ 0.05	0.03 ~ 0.11	0.03	0.02	8.58										
	<i>Metapenaeopsis palmensis</i>					~ 0.05	~ 29.9										[65]
	Wide red shrimp	13.4 ~ 35.1	0.01 ~ 0.11	0.02 ~ 0.12	0.01	0.03	12.7										
	日本螯 <i>Charybdis japonica</i>				~ 0.10	~ 0.15	~ 37.7										
Japan crab																	
披发毛异蟹	15.1 ~ 21.7	0.27		0.17	14.3												[66]
<i>Heteropilumnus ciliatus</i> Hairy crab				~ 0.18	~ 20.6												

续表1

种类 Species	总砷 /(μg·g ⁻¹) Total arsenic /(μg·g ⁻¹)	无机砷/(μg·g ⁻¹) Inorganic arsenic/(μg·g ⁻¹)		有机砷/(μg·g ⁻¹) Organic arsenic/(μg·g ⁻¹)							参考文献 References			
		As(III)	As(V)	MMA	DMA	AsB	AC	TEMA	TMAP	TETRA		sugar-1	sugar-2	sugar-3
金枪鱼 <i>Thunnus thynnus</i> Tuna	2.13 ~ 6.42		0.06		0.02 ~0.86	1.07 ~5.21								[35]
小鲱鱼 <i>Merluccius merluccius</i> Small cod	4.5					4.1								[34]
沙丁鱼 <i>Sardina pilchardus</i> Sardine	5.6 ~ 13.5				0.41	5.3 ~ 10.6								[34]
鳕 <i>Gadus marhua</i> Cod	8.6		0.8 ~ 1.3			7.3 ~ 21	0.2 ~ 1.7							[34]
欧洲鲈 <i>Lophius budegassa</i>	16.0					12.8	2.7							[34]
欧洲鳎 <i>European anglerfish</i>														
蓝鳕 <i>Micromesistius poutassou</i> Blue cod	8.7					6.9	1.5							[34]
鳉 <i>Brama brama</i> Carp bream	10.3					9.0	1.2							[34]
鳎 <i>Solea vulgaris</i> Sole	4.2					2.8	1.1							[34]
凤尾鱼 <i>Coilia mystus</i> anchovy	25.4					23.1	0.55							[34]
加州鲈 <i>Micropterus salmoides</i>	2.75					1.24								[34]
海洋鱼类 California sea bass														
庸鲽 <i>Hippoglossus hippoglossus</i>						2.8	0.1							[34]
Habibut														
露珠海参 <i>Coris gaimard</i> Dew helmet fish	22.0		0.56		2.36	2.10	8.56							[74]
波纹钩鳞鲀 <i>Balistapus undulatus</i>	24.0		0.43		3.01	2.92	9.23							[74]
Corrugated filefish														
尾纹九棘鲈 <i>Cephalopholis urodelus</i>	25.0		0.21		2.22	1.99	10.0							[74]
Tail perch														
黑斑副绯鲤 <i>Parupeneus pleurostigma</i>	27.4		0.11		3.23	2.59	9.65							[74]
Black spotted goatfish														
拟态革鲀 <i>Aluterus scriptus</i>	30.5		0.01		0.30	1.97	2.46							[74]
Mimicry leather filefish														
黑边角鳞鲀 <i>Melichthys vidua</i>	31.8		0.02		0.41	2.01	2.24							[74]
Black-edged fish														
海龟 <i>Chelonia mydas</i> Turtle	0.15 ~ 165	0.02 ~ 0.18			0.13 ~ 0.41	2.10 ~ 58.4	<0.14			<0.29				[82,89-91]
玳瑁 <i>Eretmochelys imbricate</i>	22 ~ 48	0.07 ~ 2.83			0.17 ~ 0.8	7.71 ~ 139	<1.33			<0.14				[91]
Hawksbill														

注: MMA 表示一甲基砷; DMA 表示二甲砷; AsB 表示砷甜菜碱; AC 表示砷胆碱; TEMA 表示三甲砷丙内酯; TETRA 表示四甲基砷。
Note: MMA stands for monomethylarsonic acid; DMA stands for dimethylarsonic acid; AsB stands for arsenobetaine; AC stands for arsenocholine; TEMA stands for tetramethyl arsenic; TMAP stands for trimethylarsoniopropionate; TETRA stands for tetramethylarsonium.

其次为砷糖 OH($1.0 \sim 7.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重); 海带样品除含以上 2 种砷糖外, 还含有砷糖 SO_3 ($8.9 \sim 17.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重), 及 DMA($1.7 \sim 3.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 干重), 无机砷在所有样品中未检出。朱亚尔等^[41]对我国不同产地的几种海藻砷形态和含量进行了分析, 结果表明, 4 种褐藻的总砷和无机砷含量分别在 $16.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 其中羊栖菜的总砷和无机砷含量最高。

在国外, 对海藻砷形态进行了大量研究。Ma 等^[42]综述了海藻(92 种红藻、154 种褐藻和 36 种绿藻)中总砷和无机砷的含量。在这些海藻中总砷和无机砷的浓度与种类密切相关, 褐藻中砷浓度最高, 而绿藻门种类砷浓度最低。在排名前 10 种褐藻中总砷浓度均超过 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)。Taylor 和 Jackson^[43]研究了新英格兰使用商业收割机收割的 10 种海藻中总砷和不同形态砷的含量, 总砷含量变化范围为 $4 \sim 106 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中大部分为砷糖; 掌状海带(*Laminaria digitata*)含有高水平的无机砷($2.8 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。Koch 等^[30]研究了加拿大新斯科舍海港的海藻——墨角藻(*Fucus* sp.)砷形态及其生物有效的浓度, 海藻总砷浓度范围为 $27 \sim 43 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重), 无机砷占主要部分, 生物可利用部分占 $63\% \sim 81\%$ 。Almela 等^[44]分析了西班牙巴伦西亚商店中产自西班牙、智利、中国、韩国和日本的 112 个海藻样本体内的总砷和无机砷, 结果表明, 总砷含量变化范围为 $0.03 \sim 149 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重), 无机砷含量 $<0.01 \sim 117 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)。Fattorini 等^[45]对从古巴辛菲歌斯湾采集的海洋藻类进行不同形态砷的分析, 结果表明, 网地藻(*Dictyota* sp.)总砷含量为(8.57 ± 0.75) $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 乳头凹顶藻(*Laurencia papillosa*)总砷含量为(10.1 ± 0.68) $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 小沙菜(*Hypnea spinella*)总砷含量为(4.98 ± 0.51) $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而其他形态砷均未检测出。综合中国和国外海藻中总砷和不同形态砷分析发现, 不同种属的藻类富集砷能力不同, 其中, 褐藻对砷的累积能力强于其他门类的藻类。同时发现国外采集的海藻体内砷含量普遍高于国内的海藻, 海藻体内砷形态主要包含无机砷和砷糖。

1.2 海洋动物

(1) 海葵

对不可食用的海洋动物体内砷及其化合物累积的研究, 有利于深入了解海洋生态系统中砷循环。从材料选择来说, 海葵是模式动物, 因为它处于较低的分类地位, 而且它主要的砷形态可能是不常见形态。

目前, 国内外关于不可食用海洋动物的砷形态分析很有限, 只有少量文献报道了一些不可食用海洋动物(海葵)体内不常见的砷化合物结构形式。有学者在海葵 *Entacmaea actinostoloides* 体内发现 TE-MA 为主要的砷存在形态, 而在红海葵 *Actinia equina* 中发现 AsB 和尚未确定的砷形态^[46]。Ninh 等^[47]对日本 9 种海葵(*Anthopleura asiatica*、*Actinia equina*、*Actinodendron arboreum*、*Phymanthus loligo*、*E. actinostoloides*、*Stichodactyla gigantea*、*S. haddoni*、*S. mertensii* 和 *Metridium senile*)体内的砷形态进行了分析检测, 结果表明, 砷含量的变化范围为 $1.6 \sim 7.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重), 不考虑砷的形态, 水溶性砷化合物占总砷含量的 80% 以上。由于海洋腔肠动物体内含有尚未确定的砷形态, 海洋腔肠动物体内砷的形态研究有待于进一步深入开展。

(2) 多毛类

人们发现一个非同寻常的现象, 在多毛类环节动物特殊的组织中积累了高含量的有毒砷形态。因此, 它成了一种潜在的生物指示种。多毛类环节动物具有忍受极高化学压力的能力, 有非同寻常的高砷含量和生物累积能力, 然而对多毛类环节动物砷化合物含量研究却很少。多毛类环节动物在新陈代谢方面与其他海洋生物差异很大。在多毛类环节动物 *Arenicola marina* 中, 无机砷占总砷含量的 70%^[48]。另一种多毛类环节动物 *Sabella spallanzanii* 的主要砷化合物是 DMA, 占总砷含量的 85%^[49]。*Nereis diversicolor* 和 *Nereis virens* 显示了很强的甲基化能力^[50]。

在中国对多毛类体内砷形态的研究较少, Zhang 和 Wang^[51]研究了多毛类 *N. succinea* 对砷的生物动力学和生物可利用性, 结果发现沉积物是多毛类砷生物累积的主要来源, 当喂食多毛类含有砷的沉积物后, 无机砷(75.6%)首先是主要的砷形态, 在净化过程中 AsB(>90%)成为主要的砷形态, 表明无机砷发生了生物转化。Zhang 等^[11]对多毛类 *N. succinea* 进行 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(III)暴露后, 发现无机砷(56.9%)是主要的砷形态, 其次是 AsB(36.4%)。

在国外, 对多毛类的砷形态研究已有较多报道。Carlo 等^[52]对东太平洋热液口生态系统采集的多毛类进行砷形态的分析研究, 结果发现, 3 种多毛类体内主要砷存在形态为 DMA, MMA 和 TMAO 含量较少。Foster 等^[53]对澳大利亚新威尔士南部东南海岸的多毛类环节动物(*A. parateres* 和 *A. ehlersi*)进行

砷含量分析,结果表明,*A. parateres*和*A. ehlersi*总砷含量分别为 $(60 \pm 5) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(11 \pm 5) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Fattorini等^[54]研究了亚得里亚海和伊特鲁利亚海的多毛类环节动物*S. spallanzanii*不同组织中砷的含量,结果表明,鳃状冠中砷的含量最高,达到 $(1\ 036 \pm 136) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)。Geislinger等^[50]应用HPLC-ICP-MS对丹麦欧登塞海湾的海洋多毛类环节动物*A. marina*体内的砷化合物进行了研究,结果表明,*A. marina*包含的大部分水溶性砷为无机形式,其中As(III)和As(V)各占58%和16%,而AsB仅占6%,DMA、2种砷糖和TEMA分别占4%、1~3%和1.5%,砷胆碱<1%。综合现有的国内外研究,发现多毛类具有高砷生物累积能力,且对无机砷具有高的耐受力。

(3) 贝类

有许多双壳类软体动物种类是环境污染的重要指示生物,因为它们累积各种类型的痕量金属。贝类中污染物含量比其他海洋生物高,因而海洋贝类中的某些污染物常用作海洋污染监测的指标,通过检测它的组织污染程度能反映水体环境的化学污染状况。贝类在中国是很受欢迎的海鲜品,而且在沿海有大量的贝类养殖基地,所以贝类体内的砷及其形态含量受到人们广泛关注。贝类中砷的形态多种多样,包括无机砷和有机砷,有机砷包括MMA、DMA、AsB和AsC等,通常是低毒或者无毒的。据报道,海洋贝类对海水中砷的累积系数高达 $1.2 \times 10^3 \sim 1.9 \times 10^3$ ^[55],因而海洋贝类砷污染的问题引起了国内外有关学者的重视。

国内学者在海洋贝类砷研究方面开展了大量的工作,何依娜等^[56]对舟山地区60批次贝类样品开展调查,覆盖舟山主要养殖品种和外地在舟山市场销售的品种,包括贻贝、缢蛏、扇贝、泥蚶、毛蚶、杂色蛤和文蛤,结果发现,无机砷含量变化范围为 $0.1 \sim 0.47 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。黄强等^[57]分析了产于莱州附近海域6种常见贝类中无机砷的残留水平,结果显示,无机砷含量的变化范围为 $0.11 \sim 0.35 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。唐健和李士敏^[58]等对浙江省沿海地区贻贝、蛏子、牡蛎和蛤蜊中砷的形态及含量分布进行了分析,结果表明,总砷含量变化范围为 $7.49 \sim 9.13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,无机砷含量变化范围为 $0.88 \sim 1.38 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu等^[28]研究了台湾西南沿海4个镇区采集到的245个长牡蛎(*Crassostrea gigas*)样本体内无机砷对人体健康的危害,结果显示,在4个镇区牡蛎体内As(III)和As(V)的平均浓

度变化范围分别为 $0.07 \sim 0.15 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.03 \sim 0.06 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。崔昆燕和谢美琪^[59]采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定贻贝中的砷,贻贝样品中总砷含量为 $5.71 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。王咸钢等^[60]对南通沿海滩涂23个贝类样品中的总砷和无机砷进行了调查分析,发现总砷含量平均为 $1.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,无机砷含量平均为 $0.28 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,无机砷含量全部符合我国《农产品安全质量无公害水产品质量要求》。

国外学者在海洋贝类研究方面也同样开展了大量的工作,Bonsignore等^[61]从意大利托斯卡纳几个地区收集的软体动物进行砷含量的检测,结果发现总砷含量变化范围为 $0.39 \sim 78.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Krishnakumar等^[62]从阿拉伯海湾西部9个近海区域采集的双壳类,分析其总砷和不同形态砷,结果发现总砷浓度变化范围为 $16 \sim 118 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,无机砷占比低于0.8%,AsB约占58%。Kucuksezgin等^[63]从爱琴海东部地区采集海洋生物,分析发现无机砷的含量很低,仅占0.11%~11.8%。Mato-Fernández等^[34]对西班牙采集到的贻贝,检测其体内的砷形态含量,结果显示,总砷的含量为 $(6.0 \pm 0.3) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,AsB是贻贝内砷的主要存在形态,含量为 $(5.7 \pm 0.2) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,AsC、DMA和As(V)未检测到。Koch等^[30]研究了加拿大新斯科舍海港的一种底栖贝类砂海螂(*Mya arenaria*)体内砷形态以及其生物有效的浓度,软蛤中总砷含量变化范围为 $218 \sim 228 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重),生物可利用部分占34%~46%,砷的主要形态为无机砷。Schaeffer等^[64]研究了从爱琴海采集的紫贻贝(*Mytilus galloprovincialis*)体内的砷化合物的含量,在贻贝体内AsB是主要的砷化合物,同时也发现了少量的As(III)、DMA和AsC,砷糖浓度变化范围为 $0.9 \sim 3.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)。综合现有的国内外调查结果,发现海洋贝类具有高砷富集能力,且其体内主要砷存在形态为AsB。

(4) 虾蟹类

随着人们生活水平的提高,海洋虾蟹类具有味道鲜美、低脂肪、高蛋白等优点,深受消费者喜爱,但同时作为一种营养剂较高的甲壳类海产生物,其富集砷元素能力较强。已有的文献中,有关不同品种海洋虾蟹类砷的分布特征的研究报道较少。

在国内,Zhang等^[65]从大亚湾12个站位采集19种野生海洋生物,分析其体内总砷和不同形态砷含量,螃蟹($13.4 \sim 35.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)体内砷浓度最高,紧接着是虾($8.52 \sim 27.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),底栖鱼类($3.45 \sim 28.6 \mu\text{g}$

·g⁻¹)和浮游鱼类(1.22~5.23 μg·g⁻¹)。在所有的海洋生物体内 AsB(87.3%~99.8%)是最主要的砷形态。Zhang 等^[66]从南海湛江河口潮间带 12 个站位采集甲壳类动物,分析其总砷和不同形态砷含量,总砷含量变化范围为 3.88~49.2 μg·g⁻¹,AsB 占总砷含量的 80.6%~98.8%,DMA 占总砷含量的 0.47%~3.44%。

在国外,Simon 等^[67]对法国超市中小虾应用高效液相色谱-紫外-氢化物发生-原子荧光联用(LC-UV-HG-AFS)检测其体内 12 种砷化合物,在所有样品中 AsB 是主要的砷形态,浓度变化范围为 0.06~1.95 μg·g⁻¹(湿重)。Brisbin 等^[68]应用一种梯度阴离子交换色谱法分析了美国餐厅中新鲜龙虾肌肉内的不同形态砷的含量,结果表明,AsB 是主要的砷形态,同时 AsC、DMA、MMA 和 As(V)也被检测出。目前相对于其他海洋生物来说,国内外关于虾蟹类体内砷含量研究尚少,应增强在这方面的研究工作。

(5)鱼类

海洋中鱼类种类多经济价值高,鱼肉是极受人类喜爱的高蛋白、低脂肪食品。鱼肉的化学组成,蛋白质的氨基酸组成等与人体肌肉组成极为相近,故易被人体吸收,其吸收率高达 96%。鱼类通常从水环境中累积污染物,已经被广泛用于食品安全性方面研究。在海洋生态系统中,污染物潜在累积于海洋生物体内和沉积物中,而且通过食物链逐渐转移到人体内^[69]。由此我们可以认为,水生生物的化学性质尤其是鱼类中重金属的含量对人类健康的影响起着至关重要的作用^[70]。许多研究表明,鱼类体内的砷主要从食物中累积^[71],鱼体内砷累积量比水体高^[72-73],有些鱼类砷含量高达 100 μg·g⁻¹;可见鱼类砷含量对人类食物中砷来源具有重要的贡献。砷在海洋食物链中的生物累积过程中,鱼类比其他大部分海洋生物累积能力要高;同时,由于环境污染加重,鱼类又易将对人类毒害作用极大的砷等物质传对人体。因此,对海洋鱼类体内砷累积状况的研究至关重要。

在国内,Li 等^[74]从中国的南沙群岛采集 38 种热带海洋鱼类,检测其体内的总砷和不同形态砷,结果表明总砷的平均含量为 20.9 μg·g⁻¹,AsB 的含量变化范围为 8.56~31.0 μg·g⁻¹,占总砷的 31.5%~47.2%。Zhang 和 Wang^[75]调查了中国沿海 29 种海洋野生鱼类砷的富集状况,不同海洋鱼类体内砷的浓度变化范围为 2.09~134 μg·g⁻¹,发现砷浓度存在较大空间差异,湛江海洋底栖鱼类孔虾虎鱼(*Try-*

pauchen vagina)体内砷含量达到 134 μg·g⁻¹,超过了中国制定安全标准 30 倍,如果长期摄食,会对人类健康造成潜在危害。

在国外,Bentley 和 Soebandrio^[76]对印尼布雅湾受尾矿污染的 216 条鱼类体内砷含量进行分析,发现其总砷含量的变化范围为 1.71~2.12 μg·g⁻¹。Choi 等^[77]从韩国 3 个沿海城市采集 36 种海洋鱼类,检测其体内总砷和 6 种砷的形态,结果发现,总砷浓度变化范围为 0.02~9.65 μg·g⁻¹,AsB(90.6%)是 6 种砷形态中主要的存在形态,表明无机砷的生物甲基化以及 AsB 的累积。Shah 等^[31]应用(ETA-AS)方法检测了巴基斯坦的野鲮和印度鲮等 10 种鱼类体内总砷和无机砷含量变化,在所有鱼类样品肌肉组织中 As(III)和 As(V)浓度变化范围分别为 1.19~2.05 μg·g⁻¹和 0.17~0.46 μg·g⁻¹。Nam 等^[35]分别应用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪(IC-ICP-MS)测定了金枪鱼、黄鳍金枪鱼、大眼金枪鱼和旗鱼体内总砷和不同形态砷的含量,总砷、AsB 和 DMA 含量变化范围分别为 0.74~6.87 μg·g⁻¹、1.48~5.70 μg·g⁻¹和 0.09~0.21 μg·g⁻¹。Mato-Fernández 等^[34]应用高效液相色谱-紫外-氢化物发生-原子荧光联用仪(HPLC-UV-HG-AFS)检测了小鳕鱼、沙丁鱼和鳕体内的有机砷和无机砷的含量,总砷和 AsB 含量变化范围分别为 4.1~8.6 μg·g⁻¹和 4.1~7.3 μg·g⁻¹。Schaeffer 等^[64]研究了从爱琴海采集的凤尾鱼、海鲷、黑鲈、沙丁鱼体内的砷化合物的含量,在所有样品中 AsB 是主要的砷化合物,浓度变化范围为 2.7~23.1 μg·g⁻¹(干重),同时也发现少量的 As(III)、DMA 和 AsC。结合现有的国内外调查结果,发现海洋鱼类具有高砷富集能力,其体内砷主要存在形态为无毒的 AsB,其次为甲基砷,无机砷含量最低,人们可以放心的吃海洋鱼类。

(6)其他海洋动物

其他海洋动物主要指海洋哺乳动物、海鸟和海龟等处于海洋食物链的高营养级动物。在这些海洋动物中,AsB 是主要的存在形态,而且在高营养级海洋动物中能达到很高的生物累积量^[14]。以往的研究表明,AsB 在海洋哺乳动物^[78-83]、海鸟^[79,81-82,84-85]和海龟^[79,81-82,84]肝脏中是主要的砷化合物。

对高营养级海洋动物体内砷含量的研究,国内鲜有报道,而国外则进行了较多的砷形态研究。Perrault 等^[86]分析了从佛罗里达采集的蠍龟(*Caretta*

caretta)体内的砷含量,结果发现不同个体的蠍龟体内砷含量的变化范围为 $0.2 \sim 11.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。Nicolau 等^[87]从葡萄牙采集 38 只海龟——蠍龟 (*C. caretta*),检测不同组织中总砷的含量,结果发现,肌肉组织中砷浓度比肝脏或肾脏中的高,在肌肉组织中砷浓度达到 $14.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。Fujihara 等^[84]分析了海洋哺乳动物鳍足类、海鸟和海龟肝脏内砷的累积情况,结果表明,在所有研究的高营养级的海洋动物肝脏中 AsB 是最主要的砷形态,信天翁在肝脏中砷含量最高,达到 $(5.8 \pm 3.7) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。Agusa 等^[88]对日本冲绳石狩湾海龟体内肝脏、肾脏、肌肉和胃中的总砷及其砷化合物的含量变化进行分析,结果表明,肌肉组织中总砷含量比肾脏和肝脏中的高,在所有组织中 AsB 是主要的砷化合物而且其含量与总砷含量密切相关,与前人研究相符^[89]。Agusa 等^[90]还对日本冲绳 Ishigaki 岛的 11 只玳瑁 (*Eretmochelys imbricate*)和 20 只海龟 (*Chelonia mydas*)体内各脏器器官的总砷、有机砷和无机砷的含量变化进行了分析,发现总砷含量在肌肉组织中最,AsB 在 2 种海龟中大多数组织中是最主要的砷化合物,在玳瑁体内检测出 TMAO 含量很高。Kubota 等^[91]研究了日本热带海洋动物鲸、鳍足类、海牛类、海龟肝脏内的总砷以及各种形态砷的含量,结果表明在所有的砷形态中,AsB 是其分析的所有动物肝脏内主要的砷存在形态。Kubota 等^[92]研究了 16 种不同的海洋哺乳动物、226 个个体随着年龄、性别和栖息地的不同其肝脏组织中砷含量变化,发现不同种类和个体间砷含量变化很大,变化范围为 $<0.10 \sim 7.68 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重),喂食头足类和甲壳类动物的海洋哺乳类比喂食鱼类的海洋哺乳类含砷量更高。对大多数种类来说,砷含量没有随着性别、年龄和体长的变化而变化。因此,高营养级海洋动物与海洋鱼类一样,其体内砷存在形态主要为 AsB,与海洋鱼类不同之处在于,海洋鱼类体内 AsB 主要存在于肌肉组织中,而高营养级海洋动物体内 AsB 主要存在于肝脏组织中。

2 结语和展望 (Conclusions and prospects)

综上所述,国内外对砷元素在海洋生物包括海藻、腔肠动物、环节动物、甲壳动物和鱼类等体内的累积和形态变化开展了系列分析研究,并取得了一定进展,为深入揭示海洋环境和生物体内砷的分布特征和转化规律积累了基础资料。但就目前发表的文献来看,一方面,由于地域性和生活习惯的差异,

许多常见的海洋生物尤其大宗资源生物和经济种类还未被分析,缺乏资料的系统性,不能满足对海洋生物砷形态和含量变化作出全面的定性和定量评估;另一方面,样品处理和检测技术方法还需要进一步优化和提高精度,以便获取更加有效和充足的数据资料,为海洋生物和食品安全标准制订提供基础。

针对目前研究工作的不足和发展的需要,提出以下几点建议:

(1)加强检测技术的研究,以使砷不同形态的检测结果更加准确可靠。

(2)对海洋生物的样品前处理技术进行更加深入的研究,以期提高不同形态砷的检测精度和回收率。

(3)加强砷标准品的研制和制备,为更多不同形态砷的定性检测提供标准。

(4)对可食用海洋生物和不可食用海洋生物体内砷含量及砷形态均需进一步开展深入研究,以使整个海洋生物体系砷形态分析更加全面系统;深入研究砷从海洋环境到生物体内、在海洋食物链或生态系统中不同营养级之间的传递过程、累积和形态变化特征,以期揭示砷的迁移转化规律和机制。

(5)针对人类暴露砷影响健康的问题,从模拟口服暴露的人类细胞组合出发,系统研究砷进入人类细胞组合的吸收通路、产生的毒性效应和致毒机理以及解毒策略,深入挖掘砷暴露诱导产生毒性效应的分子证据,为深入了解砷沿食物链传递以及在人体内的代谢过程,减低海洋生物食品砷污染以及造成的人类健康危害问题提供理论支持和控制方案。

通讯作者简介:黄良民(1953—),男,海洋生物学专业,研究员,中国科学院大学岗位教授,主要研究方向为海洋生态与生物资源。先后主持或承担各类研究课题 60 多项,发表论文 200 多篇,专著 8 部。

参考文献 (References):

- [1] 刘凤萍,陈新焕,傅明,等. 原子荧光光谱法测定动物肝中微量砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3): 491-493
- [2] Liu F P, Chen X H, Fu M, et al. Determination of arsenic in animal liver by atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(3): 491-493 (in Chinese)
- [3] WHO. Task Group on Environmental Health Criteria for Arsenic. Arsenic. Environmental Health Criteria 18 [R]. Geneva: World Health Organization, 1981

- [3] U.S. EPA. National primary drinking water regulations; arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring from the Environmental Protection Agency; final rule [R]. Washington DC: U.S. EPA, 2001, 66: 6976-7066
- [4] Das H K, Mitra A K, Sengupta P K, et al. Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: A preliminary study [J]. *Environment International*, 2004, 30 (3): 383-387
- [5] Rmali S W A, Haris P I, Harrington C F, et al. A survey of arsenic in foodstuffs on sale in the United Kingdom and imported from Bangladesh [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 337(1-3): 23-30
- [6] Hall M, Chen Y, Ahsan H, et al. Blood arsenic as a biomarker of arsenic exposure: Results from a prospective study [J]. *Toxicology*, 2006, 225(2-3): 225-233
- [7] Lin M C, Liao C M. Assessing the risk on human health associated with inorganic arsenic from ground water-cultured milkfish in Southern Taiwan [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, 46(2): 701-709
- [8] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic—A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(1): 9-18
- [9] Caruso J A, Klaue B, Michalke B, et al. Group assessment: Elemental speciation [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 56(1): 32-44
- [10] Le X C, Lu X F, Ma M S, et al. Speciation of key arsenic metabolic intermediates in human urine [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(21): 5172-5177
- [11] Zhang W, Wang W-X, Zhang L. Comparison of bioavailability and biotransformation of inorganic and organic arsenic to two marine fish [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2413-2423
- [12] Kirby J, Maher W. Measurement of water-soluble arsenic species in freeze-dried marine animal tissues by microwave-assisted extraction and HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(8): 838-843
- [13] Jankong P, Chalhouh C, Kienzl N, et al. Arsenic accumulation and speciation in freshwater fish living in arsenic-contaminated waters [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 4(1): 11-17
- [14] Francesconi K A, Edmonds J S. Arsenic and marine organisms [J]. *Advances in Inorganic Chemistry*, 1997, 44: 147-189
- [15] McSheehy S, Pohl P, Vélez D, et al. Multidimensional liquid chromatography with parallel ICP-MS and electrospray MS/MS detection as a tool for the characterization of arsenic species in algae [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372(3): 457-466
- [16] Peshut P J, Morrison R J, Brooks B A. Arsenic speciation in marine fish and shellfish from American Samoa [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(3): 484-492
- [17] Shibata Y, Morita M. Characterization of organic arsenic compounds in bivalves [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1992, 6(4): 343-349
- [18] Yamaoka Y, Carmona M L, Oclarit J M, et al. Arsenic compounds in marine sponge (*Haliclona permolis*, *Halichondria japonica*, *Halichondria okadai* and *Haliclona* sp. white) from Seto Inland Sea, Japan [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15(4): 261-265
- [19] Schoof R A, Yost L J, Crecelius E, et al. Dietary arsenic intake in Taiwanese districts with elevated arsenic in drinking water [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 1998, 4(1): 117-135
- [20] Heitkemper D T, Vela N P, Stewart K R, et al. Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16(4): 299-306
- [21] Meharg A A, Rahman M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 229-234
- [22] Zhao R, Zhao M X, Wang H, et al. Arsenic speciation in moso bamboo shoot—A terrestrial plant that contains organoarsenic species [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371(1-3): 293-303
- [23] Ryu J H, Gao S D, Dahlgren R A, et al. Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(17): 2981-2994
- [24] Ullah S M. Arsenic contamination of ground water and irrigated soils of Bangladesh. First international conference on arsenic pollution of ground water in Bangladesh: Causes, effects and remedies, Dhaka Community Hospital, Dhaka, Bangladesh [D]. Brampton, Ontario: University of Windsor, 1998: 133
- [25] Shiomi K, Sugiyama Y, Shimakura K, et al. Arsenobetaine as the major arsenic compound in the muscle of two species of freshwater fish [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1995, 9(2): 105-109
- [26] Slejkovec Z, Bajc Z, Doganoc D Z. Arsenic speciation patterns in freshwater fish [J]. *Talanta*, 2004, 62(5): 931-936
- [27] Miyashita S, Shimoya M, Kamidate Y, et al. Rapid determination of arsenic species in freshwater organisms from

- the arsenic-rich Hayakawa River in Japan using HPLC-ICP-MS [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1065-1073
- [28] Liu C W, Liang C P, Huang F M, et al. Assessing the human health risks from exposure of inorganic arsenic through oyster (*Crassostrea gigas*) consumption in Taiwan [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 361(1-3): 57-66
- [29] Karadjova I B, Petrov P K, Serafimovski I, et al. Arsenic in marine tissues—The challenging problems to electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(3): 258-268
- [30] Koch I, McPherson K, Smith P, et al. Arsenic bioaccessibility and speciation in clams and seaweed from a contaminated marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(5): 586-594
- [31] Shah A Q, Kazi T G, Baig J A, et al. Determination of inorganic arsenic species (As^{3+} and As^{5+}) in muscle tissues of fish species by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) [J]. *Food Chemistry*, 2010, 119(2): 840-844
- [32] Arain M B, Kazi T G, Baig J A, et al. Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: Estimation of daily dietary intake [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47: 242-248
- [33] 李卫华, 王雅珍, 刘玉海. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱检测海藻中的砷[J]. *陕西师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 34(4): 65-68
- Li W H, Wang Y Z, Liu Y H. Detection of arsenic in algae with HPLC-ICPMS [J]. *Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition*, 2006, 34(4): 65-68 (in Chinese)
- [34] Mato-Fernández M J, Otero-Rey J R, Moreda-Piñneiro J, et al. Arsenic extraction in marine biological materials using pressurised liquid extraction [J]. *Talanta*, 2007, 71(2): 515-520
- [35] Nam S H, Oh H J, Min H S, et al. A study on the extraction and quantitation of total arsenic and arsenic species in seafood by HPLC-ICP-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2009, 95(1): 1-5
- [36] Wong S C, Li X D, Zhang G, et al. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 119(1): 33-44
- [37] 鸿巢章二, 桥本周久. 水产利用化学[M]. 郭晓风, 邹胜祥, 译. 北京: 中国农业出版社, 2001: 293-410
- [38] Shiomi K. Chemical form, toxicity and metabolism of arsenic contained in marine organisms [J]. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 1992, 33(1): 1-10
- [39] 吴烨飞, 潘友浩, 李荣茂. 高效液相色谱-氢化物-原子荧光联用技术测定海藻中无机砷[J]. *福建水产*, 2014, 36(2): 125-131
- Wu Y F, Pan Y H, Li R M. Determination of inorganic arsenic in seaweeds with HPLC-HG-AFS [J]. *Journal of Fujian Fisheries*, 2014, 36(2): 125-131 (in Chinese)
- [40] 吴成业, 王奇欣, 刘智禹, 等. 海藻中无机砷超标问题研究[J]. *水产科学*, 2008, 32(4): 644-650
- Wu C Y, Wang Q X, Liu Z Y, et al. The survey on overmeasure of inorganic arsenic in seaweed [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2008, 32(4): 644-650 (in Chinese)
- [41] 朱亚尔, 李俊, 李士敏. 不同产地的几种海藻中砷的形态和含量分析[J]. *环境科学*, 2005, 24(5): 478-480
- Zhu Y E, Li J, Li S M. The speciation and contents of arsenic in some algae from different regions [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 478-480 (in Chinese)
- [42] Ma Z L, Lin L D, Wu M J, et al. Total and inorganic arsenic contents in seaweeds: Absorption, accumulation, transformation and toxicity [J]. *Aquaculture*, 2018, 497: 49-55
- [43] Taylor V F, Jackson B P. Concentrations and speciation of arsenic in New England seaweed species harvested for food and agriculture [J]. *Chemosphere*, 2016, 163: 6-13
- [44] Almela C S, Clemente M J, Velez D, et al. Total arsenic, inorganic arsenic, lead and cadmium contents in edible seaweed sold in Spain [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(11): 1901-1908
- [45] Fattorini D, Carlos M A-H, Misael D-A, et al. Chemical speciation of arsenic in different marine organisms: Importance in monitoring studies [J]. *Marine Environmental Research*, 2004, 58(2-5): 845-850
- [46] Shiomi K, Aoyama M, Yamanaka H, et al. Chemical forms of arsenic in sponges, sea anemones and sea hare [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*, 1988, 90(2): 361-365
- [47] Ninh T D, Nagashima Y, Shiomi K. Unusual arsenic speciation in sea anemones [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(7): 1168-1174
- [48] Geiszing A E, Goessler W, Francesconi K A. The marine polychaete *Arenicola marina*: Its unusual arsenic compound pattern and its uptake of arsenate from seawater [J]. *Marine Environmental Research*, 2002, 53(1): 37-50
- [49] Fattorini D, Regoli F. Arsenic speciation in tissues of the Mediterranean polychaete *Sabella spallanzanii* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(8): 1881-1887
- [50] Geiszing A E, Goessler W, Francesconi K A. Biotrans-

- formation of arsenate to the tetramethylarsonium ion in the marine polychaetes *Nereis diversicolor* and *Nereis virens* [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36 (13): 2905-2910
- [51] Zhang W, Wang W-X. Arsenic biokinetics and bioavailability in deposit-feeding clams and polychaetes [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616-617: 594-601
- [52] Carlo M D, Giovannelli D, Fattorini D, et al. Trace elements and arsenic speciation in tissues of tube dwelling polychaetes from hydrothermal vent ecosystems (East Pacific Rise): An ecological role as antipredatory strategy? [J]. Marine Environmental Research, 2017, 132: 1-13
- [53] Foster S, Maher W, Krikowa F, et al. A microwave-assisted sequential extraction of water and dilute acid soluble arsenic species from marine plant and animal tissues [J]. Talanta, 2007, 71(2): 537-549
- [54] Fattorini D, Bocchetti R, Bompadre S, et al. Total content and chemical speciation of arsenic in the polychaete *Sabellia spallanzanii* [J]. Marine Environmental Research, 2004, 58(2-5): 839-843
- [55] 陈正新, 王保军, 黄海燕, 等. 胶州湾底质痕量元素污染研究 [J]. 海洋与湖沼, 2006, 37(3): 280-287
Chen Z X, Wang B J, Huang H Y, et al. Trace elements pollution in sediment of the Jiaozhou Bay [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2006, 37(3): 280-287 (in Chinese)
- [56] 何依娜, 金雷, 梅光明, 等. 舟山市海水养殖贝类质量安全现状评价 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44(27): 122-123, 203
He Y N, Jin L, Mei G M, et al. Status evaluation of the quality and safety of mariculture shellfish in Zhoushan City [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2016, 44 (27): 122-123, 203 (in Chinese)
- [57] 黄强, 赵静, 孙小童. 莱州常见海洋贝类中重金属污染情况调查评估 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(4): 300-303
Huang Q, Zhao J, Sun X-T. Investigation and assessment of heavy metal contamination in marine shellfishes from Laizhou [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2015, 43(4): 300-303 (in Chinese)
- [58] 唐健, 李士敏. 浙江省沿海地区四种贝类中砷的形态及含量分布 [J]. 环境化学, 2006, 25(2): 236-237
Tang J, Li S M. Arsenic species and concentrations in shellfish from Zhejiang [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(2): 236-237 (in Chinese)
- [59] 崔昆燕, 谢美琪. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定贻贝中的砷 [J]. 光谱实验室, 2004, 21(3): 538-540
Cui K-Y, Xie M-Q. Determination of arsenic in mussel by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2004, 21(3): 538-540 (in Chinese)
- [60] 王咸钢, 张卫兵, 周颖, 等. 南通沿岸经济贝类体内重金属含量分析 [J]. 海洋水产研究, 2003, 24(3): 45-49
Wang X-G, Zhang W-B, Zhou Y, et al. Study on heavy metals in the economic shellfish along the coast of Nantong [J]. Marine Fisheries Research, 2003, 24(3): 45-49 (in Chinese)
- [61] Bonsignore M, Manta D S, Mirto S, et al. Bioaccumulation of heavy metals in fish, crustaceans, molluscs and echinoderms from the Tuscany coast [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 162: 554-562
- [62] Krishnakumar P K, Qurban M A, Stiboller M, et al. Arsenic and arsenic species in shellfish and finfish from the western Arabian Gulf and consumer health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2016, 566-567: 1235-1244
- [63] Kucuksezgin F, Gonul L T, Tasel D. Total and inorganic arsenic levels in some marine organisms from Izmir Bay (Eastern Aegean Sea): A risk assessment [J]. Chemosphere, 2014, 112: 311-316
- [64] Schaeffer R, Soeroes C, Ipolyi I, et al. Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography-(photo-oxidation)-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 109-118
- [65] Zhang W, Guo Z Q, Song D D, et al. Arsenic speciation in wild marine organisms and a health risk assessment in a subtropical bay of China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 626: 621-629
- [66] Zhang W, Wang W-X, Zhang L. Arsenic speciation and spatial and interspecies differences of metal concentrations in mollusks and crustaceans from a South China estuary [J]. Ecotoxicology, 2013, 22: 671-682
- [67] Simon S, Tran H, Pannier F, et al. Simultaneous determination of twelve inorganic and organic arsenic compounds by liquid chromatography-ultraviolet irradiation-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1024(1-2): 105-113
- [68] Brisbin J A, Hymer C B, Caruso J A. A gradient anion exchange chromatographic method for the speciation of arsenic in lobster tissue extracts [J]. Talanta, 2002, 58(1): 133-145
- [69] Tuzen M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Chemistry, 2003, 80(1): 119-123
- [70] Dural M, Göksu M Z L, Ozak A A. Investigation of heav-

- y metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon [J]. Food Chemistry, 2007, 102(1): 415-421
- [71] Zhang W, Huang L M, Wang W-X. Arsenic bioaccumulation in a marine juvenile fish *Terapon jarbua* [J]. Aquatic Toxicology, 2011, 105(3-4): 582-588
- [72] Liao C M, Ling M P. Assessment of human health risks for arsenic bioaccumulation in Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and large-scale Mullet (*Liza macrolepis*) from Blackfoot disease area in Taiwan [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2003, 45(2): 264-272
- [73] Arain M B, Kazi T G, Jamali M K, et al. Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake [J]. Chemosphere, 2008, 70: 1845-1856
- [74] Li J X, Sun C J, Zheng L, et al. Determination of trace metals and analysis of arsenic species in tropical marine fishes from Spratly Islands [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 122(1-2): 464-469
- [75] Zhang W, Wang W-X. Large-scale spatial and interspecies differences in trace elements and stable isotopes in marine wild fish from Chinese waters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215-216: 65-74.
- [76] Bentley K, Soebandrio A. Arsenic and mercury concentrations in marine fish sourced from local fishermen and fish markets in mine-impacted communities in *Ratatotok sub-district*, North Sulawesi, Indonesia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 120(1-2): 75-81
- [77] Choi S D, Son H S, Choi M, et al. Accumulation features of arsenic species in various fishes collected from coastal cities in Korea [J]. Ocean Science Journal, 2015, 50(4): 741-750
- [78] Ebisuda K I, Kunito T, Kubota R, et al. Arsenic concentrations and speciation in the tissues of ringed seals (*Phoca hispida*) from Pangnirtung, Canada [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2002, 16(8): 451-457
- [79] Fujihara J, Kunito T, Kubota R, et al. Arsenic accumulation in livers of pinnipeds, seabirds and sea turtles: Sub-cellular distribution and interaction between arsenobetaine and glycine betaine [J]. Comparative Biochemistry and Physiology-C Toxicology and Pharmacology, 2003, 136(4): 287-296
- [80] Kubota R, Kunito T, Tanabe S. Chemical speciation of arsenic in the livers of higher trophic marine animals [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1-12): 218-223
- [81] Kubota R, Kunito T, Tanabe S. Is arsenobetaine the major arsenic compound in the liver of birds, marine mammals, and sea turtles? [J]. Journal de Physique IV, 2003, 107: 707-710
- [82] Kubota R, Kunito T, Tanabe S. Occurrence of several arsenic compounds in the liver of birds, cetaceans, pinnipeds, and sea turtles [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(6): 1200-1207
- [83] Kubota R, Kunito T, Fujihara J, et al. Placental transfer of arsenic to fetus of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 51(8-12): 845-849
- [84] Fujihara J, Kunito T, Kubota R, et al. Arsenic accumulation and distribution in tissues of black-footed albatrosses [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(11-12): 1153-1160
- [85] Kubota R, Kunito T, Tanabe S, et al. Maternal transfer of arsenic to eggs of black-tailed gull (*Larus crassirostris*) from Rishiri Island, Japan [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2002, 16: 463-468
- [86] Perrault J R, Stacy N I, Lehner A F, et al. Toxic elements and associations with hematology, plasma biochemistry, and protein electrophoresis in nesting loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) from Casey Key, Florida [J]. Environmental Pollution, 2017, 231(Pt2): 1398-1411
- [87] Nicolau L, Monteiro S S, Pereira A T, et al. Trace elements in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) stranded in mainland Portugal: Bioaccumulation and tissue distribution [J]. Chemosphere, 2017, 179: 120-126
- [88] Agusa T, Takagi K, Iwata H, et al. Arsenic species and their accumulation features in green turtles (*Chelonia mydas*) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57(6-12): 782-789
- [89] Saeki K, Sakakibara H, Sakai H, et al. Arsenic accumulation in three species of sea turtles [J]. BioMetals, 2000, 13(3): 241-250
- [90] Agusa T, Takagi K, Kubota R, et al. Specific accumulation of arsenic compounds in green turtles (*Chelonia mydas*) and hawksbill turtles (*Eretmochelys imbricata*) from Ishigaki Island, Japan [J]. Environmental Pollution, 2008, 153: 127-136
- [91] Kubota R, Kunito T, Tanabe S. Chemical speciation of arsenic in the livers of higher trophic marine animals [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1-12): 218-223
- [92] Kubota R, Kunito T, Tanabe S. Arsenic accumulation in the liver tissue of marine mammals [J]. Environmental Pollution, 2001, 115(2): 303-312