

## 海藻中砷的含量分布特征\*

## CHARACTERISTICS OF ARSENIC LEVELS AND DISTRIBUTIONS IN SEAWEEDS

孙 颺 范 晓

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

海藻中的砷化物是一类很有意义的物质,了解藻体中砷的存在状态及其含量,对人们研究海藻、利用海藻至关重要。海水中的砷浓度比较稳定,总砷的含量为  $1.0 \sim 2.0 \mu\text{g/L}$  [2,3,7,10,19,20,21]①。海洋生物可以直接从海水以及食物链中摄取砷,因此一般海洋生物含有的总砷浓度要高于陆生生物,海藻中的砷含量也高于陆生植物[12,23]。

1919年,Corneec首次对海藻灰分进行了定性的光谱分析,发现海藻中含有多种无机成分,其中就包括砷[6]。此后,关于海藻砷含量的研究一直没有间断。早年从事研究的科学家有 Jones[11]、Williams[22]和 Whetstone[27]等,他们报道说褐藻(Phaeophyceae)的砷含量为  $30 \times 10^{-6} \sim 218 \times 10^{-6}$  (占干重,下同),红藻(Rhodophyceae)和绿藻(Chlorophyceae)则为  $1 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$  [11,27,30,31]。根据 Maher[14]和 Clarke(1984)对澳大利亚南部的两个海区海藻的研究,Stenhouse湾褐藻的砷含量范围为  $42.2 \times 10^{-6} \sim 179 \times 10^{-6}$ ,红藻为  $17.6 \times 10^{-6} \sim 31.3 \times 10^{-6}$ ,绿藻为  $6.3 \times 10^{-6} \sim 16.3 \times 10^{-6}$ ;而 St Vincent 湾的褐藻、红藻和绿藻的砷含量范围分别为  $26.3 \times 10^{-6} \sim 65.3 \times 10^{-6}$ 、 $12.5 \times 10^{-6} \sim 16.2 \times 10^{-6}$ 、 $9.9 \times 10^{-6} \sim 10.8 \times 10^{-6}$  [14]。对日本海藻的研究也表明,褐藻、红藻和绿藻的砷含量分别为  $50 \times 10^{-6} \sim 148 \times 10^{-6}$ 、 $4.6 \times 10^{-6} \sim 22 \times 10^{-6}$ 、 $3.0 \times 10^{-6} \sim 6.8 \times 10^{-6}$  [1]。因此,从总体上说,三大经济海藻的砷含量依次为褐藻 > 红藻 > 绿藻。目前普遍认为,海藻中的砷以有机态和无机态并存,其中有机砷化合物占绝大多数[8,18,27]。

我国在这方面的研究起步较晚,获得的资料也有限。根据我们利用分光光度法、原子吸收法、砷滴定法等经典方法的测定结果,几种主要中国海藻的总砷含量分别为:中国海带(*Laminaria japonica*)  $42 \times 10^{-6} \sim 62 \times 10^{-6}$ 、马尾藻(*Sargassum* sp.)  $36 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 、江蓠(*Gracilaria* sp.)  $3 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ 、石莼

(*Ulva* sp.)  $2 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 。目前掌握的中国海藻砷含量数据只限于总砷,至于有机砷和无机砷的含量以及它们分别占总砷的比例,还有待进一步研究,但一般认为,中国海藻所含的砷也应以有机态为主。

## 1 国外海藻砷含量资料

近年来国外对海藻砷含量的研究得出了大量的数据,本文摘录了某些海藻的砷含量(见表1,2,3)。

## 2 海藻中砷的含量分布特征

海藻生长在海水中,含有数量较高的砷,是海洋环境中的“砷库”。海藻中砷的含量分布特征不仅与海藻种类有关,而且与海域、海水金属浓度、海水温度、生长季节、藻体部位等都有一定的关系。

## 2.1 海藻种类

在同一类海藻中,砷含量随着不同的种属而大不相同。以褐藻为例,海带科的 *Laminaria groenlandica* 砷含量高达  $91.9 \times 10^{-6}$ ,几乎是海水的1000倍。而 *Laminaria setchellii* 砷含量仅为  $41.5 \times 10^{-6}$ 。翅藻科中, *Pterygophora californica* 的砷含量为  $61.5 \times 10^{-6}$ , *Alaria nana* 为  $43.7 \times 10^{-6}$ 。巨藻科的 *Macrocystis integrifolia* 的砷含量为  $67.9 \times 10^{-6}$ , *Nereocystis luetkeana* 为  $92.4 \times 10^{-6}$ 。而有的海藻如长角藻(*Halidrys siliquosa*),砷含量就比较低,只有  $20.0 \times 10^{-6}$  [28]。

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第2813号。

① Steinhagen-Schneider, G., 1981. *Fucus vesiculosus* als Schwermetall-Bioakkumulator; Der Einfluss von Temperatur, Salzgehalt und metallkombination auf die Inkorporationsleistung. Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Christian-Albrecht-Universität, Kiel.

收稿日期:1995年12月14日

表 1 加拿大西部 (英属哥伦比亚省) 褐藻中的无机砷和有机砷含量<sup>[27]</sup>

海藻	砷含量 ( $\times 10^{-6}$ 干重)		
	无机砷	有机砷	总砷
海带科 (Laminariaceae)			
<i>Agarum fimbriatum</i>	0.6	45.0	45.6
<i>Costaria costata</i>	0.5	40.3	40.8
<i>Cymathere triplicata</i>	0.8	58.5	59.3
<i>Hedophyllum sessile</i>	1.0	56.3	57.3
<i>Laminaria groenlandica</i>	2.1	89.8	91.9
<i>Laminaria groenlandica</i>	2.4	87.0	89.4
<i>Laminaria groenlandica</i>	2.3	86.6	88.9
<i>Laminaria saccharina</i>	0.8	56.7	57.5
<i>Laminaria setchellii</i>	0.6	40.9	41.5
翅藻科 (Alariaceae)			
<i>Alaria nana</i>	0.6	43.1	43.7
<i>Egregia menziesii</i>	0.8	51.8	52.6
<i>Pterygophora californica</i> , 叶体	0.8	60.7	61.5
巨藻科 (Lessoniaceae)			
<i>Nereocystis luetkeana</i> , 叶体	2.7	89.7	92.4
<i>Nereocystis luetkeana</i> , 茎	0.5	48.3	48.8
<i>Macrocystis integrifolia</i>	0.6	67.3	67.9
<i>Lessoniopsis littoralis</i>	0.5	44.8	45.3
马尾藻科 (Sargassaceae)			
<i>Sargassum muticum</i>	20.8	34.0	54.8

表 2 日本海藻的砷含量 (Masashi Kumagai & Yuji Fukushima, 1981)

海藻	砷含量范围	砷含量平均值
	( $\times 10^{-6}$ )	( $\times 10^{-6}$ )
褐藻		
Arame <i>Eisenia bicyclis</i>	28~70	50
Hiziki <i>Hizikia fusiforme</i>	112~180	148
Konbu <i>Laminaria</i>	50~176	87
Wakame <i>Undaria pinnatifida</i>	30~83	54
绿藻		
Aonori <i>Enteromorpha linza</i>	5.9~7.9	6.8
Aosa <i>Ulva</i>	2.4~4.0	3.0
Hitogusa <i>Monostroma</i>	3.6~7.2	5.4
红藻		
Amanori (Hoshinori) <i>Porphyra</i>	7.0~13	9.3
Ogonori <i>Gracilaria</i>	19~25	22
Fukurofunori <i>Gloiopeltis furcata</i>	4.6~7.2	5.5
Tengusa <i>Gelidium</i>	3.5~5.0	4.8
Tosakanori <i>Meristotheca papulosa</i>	3.8~5.2	4.6

## 2.2 生长海区

同一种海藻,生长在不同的海域,由于其所处的海水环境、气候、温度等因素的不同,砷含量也不同。Stoeppler<sup>[28]</sup>等在波罗的海和北海的4个地点采集了同

1996年第5期

一种墨角藻 (*Fucus vesiculosus*) 加以研究,发现砷含量最低为  $21.1 \times 10^{-6}$ , 最高为  $33.45 \times 10^{-6}$ 。

## 2.3 生长季节

季节的变化影响海藻本身特定的生物周期,因此也影响砷含量。在相对无污染的海区中,海藻的砷含量表现出明显的季节性变化。墨角藻 (*Fucus vesiculosus*) 在12~翌年2月份砷含量最高,超过  $40 \times 10^{-6}$ ; 在6~8月份最低,降到  $20 \times 10^{-6}$  以下。说明季节变化与海藻的生长周期有紧密联系,在生长期的最初阶段,正是植物组织形成的时期,砷含量最低<sup>[25]</sup>。

## 2.4 海水砷浓度

海水砷浓度对海藻的砷含量也有影响。有关海水中的总砷浓度,各种报道也不尽一致,但普遍认为海水砷含量为  $1.0 \sim 2.0 \mu\text{g/L}$ <sup>[2,3,7,10,19,20,21]</sup>①。一般来说,砷含量较高的海水中,海藻砷含量也相对较高<sup>[25]</sup>,因此,从某种意义上说,海藻中的砷含量可以作为周围海区海水砷含量的特征标志<sup>[5,17]</sup>。但也有人认为,水生植物中的某些营养物质是从沉积物颗粒中而不是从溶液中获得<sup>[9]</sup>,Luoma<sup>[13]</sup>等人对此进行了研究,发现海藻中砷含量也与表面沉积物中的砷含量密切相关,墨角藻组织中的砷和铅含量与海水沉积物中的砷和铅含量有显著联系。因此认为是沉积物中结合的砷和铅影响了海水中的砷和铅浓度进而影响海藻中的砷含量;也可能是海藻从沉积物颗粒中清扫出砷和铅所致<sup>[13]</sup>。

## 2.5 藻体部位

从海藻的部位来看,从叶部到茎部,砷遍布于藻体的各个部分。但一般来说,叶部砷含量高于茎部。Whyte 和 Englar 发现 *Nereocystis luetkeana* 的叶部和茎部砷含量不同,叶部的总砷含量为  $92.4 \times 10^{-6}$ , 茎部为  $48.8 \times 10^{-6}$ ; 叶部的有机砷和无机砷含量分别是茎部的2倍和5倍<sup>[27]</sup>。就海藻叶部的砷含量来说,基部最高,皮质高于髓质。日本的 Masashi Kumagai (熊谷昌士)<sup>[1]</sup>和 Yuji Fukushima (福岛雄二)(1981) 报道过砷在两种海带 (*Laminaria japonica* var. *ochotensis* 和 *Kjellmaniella crassifolia*) 叶体中的分布,指出3点特征:(1) 海带叶体基部的砷含量最高,尖部最低,比例约为2:1;中间部分砷含量高于边缘部分,这一点在叶体基部十分明显。(2) 海带叶体的皮质部分砷含量

① Wasilenchuk, D. G., 1977. The Geochemistry of Arsenic in the Continental Shelf Environment. Ph. D. thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

明显高于髓质部分。在尖部的比例为 1 : 2.2,而在基部为 1 : 2.5。尖部和基部的髓质部分砷含量差别不大。(3)上述结果表明,海带叶体分生组织中的砷分布更加稠密,说明有些砷化合物也许与分生组织中的新陈代谢有关<sup>[1]</sup>。

## 2.6 其他因素

海水中的其他无机离子也可以影响海藻对砷的

累积作用<sup>[4]</sup>。磷酸盐与砷酸盐在吸收过程中相互竞争,磷酸盐抑制海藻对砷酸盐的吸收<sup>[22]</sup>。Stary 等人研究了砷化物在小球藻 (*Chlorella kessleri*) 中的累积,发现在有磷酸盐存在时,砷酸盐累积减少;如有形成砷酸盐(不溶性)的金属存在时累积增加<sup>[24]</sup>。另外,潮汐、海水温差以及海水盐度体系也是影响海藻砷含量的重要因素<sup>[16,16]</sup>。

表 3 澳大利亚南部海岸大型海藻的砷含量( $\times 10^{-6}$ 干重)<sup>[14]</sup>

Yorke Peninsula, Stenhouse 湾		St Vincent 湾, Aldinga 海岸		Port Stanvac, 潮间带	
海藻	砷含量	海藻	砷含量	海藻	砷含量
红藻		红藻		红藻	
<i>Phacelocarpus adopus</i>	26.2	<i>Laurencia</i> sp.	15.3	<i>Porphyra lucasii</i>	12.5
<i>Dictymenia harveyana</i>	17.6	<i>Plocamium</i> sp. 1.	15.9		
<i>Gigartina</i> sp.	20.1	<i>Plocamium</i> sp. 2.	16.2		
<i>Coelarthrum muelleri</i>	31.3	<i>Gracilaria</i>	12.5		
<i>Areschougia congesta</i>	24.5				
褐藻		褐藻		褐藻	
<i>Sargassum bracteolosum</i>	125	<i>Sargassum bracteolosum</i>	62.0	<i>Petalonia fascia</i>	21.3
<i>Ecklonia radiata</i>	84.7	<i>Ecklonia radiata</i>	49.6	<i>Scytosiphon lometaria</i>	36.6
<i>Cystophora platylobium</i>	179	<i>Sargassum linearifolium</i>	58.4	<i>Ectocarpus</i> sp.	29.8
<i>Cystophora moniliformis</i>	123	<i>Cystophora moniliformis</i>	65.3		
<i>Cystophora monilifera</i>	42.2	<i>Cystophora monilifera</i>	35.3		
<i>Cystophora racemosa</i>	83.8	<i>Lobospira bicuspidata</i>	29.4		
<i>Cystophora siliquosa</i>	61.3	<i>Dictyota dichotoma</i>	26.3		
<i>Cystophora subfarcinata</i>	54.9	<i>Cystophora subfarcinata</i>	37.3		
绿藻		绿藻		绿藻	
<i>Ulva</i> sp.	11.6	<i>Ulva</i> sp.	10.8	<i>Ulva australis</i>	8.8
<i>Caulerpa brownii</i>	8.7	<i>Enteromorpha</i> sp.	9.9	<i>Enteromorpha</i> sp. 1.	10.0
<i>Caulerpa cactoides</i>	16.3			<i>Enteromorpha</i> sp. 2.	9.6
<i>Caulerpa flexilis</i>	12.0				
<i>Caulerpa obscura</i>	6.3				
<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	13.4				

## 3 结语

以上数据是砷在海藻中含量分布的宏观情况。由于多种因素的影响,海藻中砷含量的数据确定还没有完全统一<sup>[1,14,27]</sup>。这固然有影响因素的复杂性和交叉作用等原因,但测定方法所带来的实验误差也是不可忽视的。有人提出 3 个产生误差的因素:(1)所用的海藻种类和实验条件不同。(2)忽视了一些影响砷和其他元素累积的因素变化。(3)用以测定累积因子“F”(待测元素在海藻中的浓度与在介质中的浓度之比)的分析程序不充分<sup>[24]</sup>。因此,海藻中砷的含量分布特征具有进一步研究的前景。

## 主要参考文献

- [1] 熊谷昌士、福岛雄二,1981。日本水产学会志 47(2): 251~254。
- [2] Andreae, M. O., 1978. *Deep-Sea Res.* 25: 391-402.
- [3] Braman, R. S. and C. C. Foreback, 1973. *Science* 182: 1247-1249.
- [4] Bryan, G. W., 1969. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 49: 225-243.
- [5] Bryan, G. W. and L. G. Hummerstone, 1973. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 53: 520-705.
- [6] Cornec, E., 1919. *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. T.* 168: 513-514.
- [7] Crecelius, E. A., 1975. *Limnol. Oceanogr.* 20: 441-

- 451.
- [ 8 ] Edmonds, J. S. and K. A. Francesconi, 1993. *Mar. Pollut. Bull.* 26(12) : 665-674.
- [ 9 ] Harvey, H. W. , 1937. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 22 : 205-219.
- [ 10 ] Johnson, D. L. , 1972. *Nature* 240 : 44-45.
- [ 11 ] Jones, A. J. , 1922. *Pharm. J.* 109 : 86-87.
- [ 12 ] Lunde, G. , 1977. *Environ. Health Perspect.* 19 : 47-52.
- [ 13 ] Luoma, S. N. *et al.* , 1982. *Mar. Pollut. Bull.* 13 : 394-396.
- [ 14 ] Maher, W. A. and S. M. Clarke , 1984. *Mar. Pollut. Bull.* 15(3) : 111-112.
- [ 15 ] Munda, I. , 1978. *Bot. Mar.* 21 : 261-263.
- [ 16 ] Munda, I. , 1979. *Bot. Mar.* 22 : 149-152.
- [ 17 ] Phillips, D. J. H. , 1977. *Environ. Pollut.* 13 : 281-317.
- [ 18 ] Phillips, D. J. H. and M. H. Depledge, 1985. *Mar. Environ. Res.* 17 : 1-12.
- [ 19 ] Romanov, A. S. *et al.* , 1977. *Oceanology* 17 : 160-162.
- [ 20 ] Sanders, J. G. , 1978. Interactions between Arsenic Species and Marine Algae. Ph. D. thesis , University of North Carolina.
- [ 21 ] Sanders, J. G. , 1980. *Mar. Environ. Res.* 3 : 257-266.
- [ 22 ] Sanders, J. G. and H. L. Windom, 1980. *Estuarine and Coastal Mar. Sci.* 10 : 555-567.
- [ 23 ] Schroeder, H. A. and J. J. Balassa, 1966. *J. Chron. Dis.* 19 : 85-106.
- [ 24 ] Stary, J. and K. Kratzer, 1982. *J. Environ. Anal. Chem.* 12 : 65-71.
- [ 25 ] Stoeppler, M. *et al.* , 1986. *Mar. Chem.* 18 : 321-334.
- [ 26 ] Tagawa, S. and Y. Kojima, 1976. *J. Shimonoseki Univ. Fish.* 25 (1) : 67-74.
- [ 27 ] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1983. *Bot. Mar.* 26 : 159-164.
- [ 28 ] Williams, K. T. and R. R. Whetstone, 1940. *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* 732 : 20 p.
- [ 29 ] Young, E. G. and W. M. Langille, 1958. *Can. J. Bot.* 36 : 301-310.