

我国马尾藻中砷的化学形态及其季节变化*

孙 飏 范 晓 韩丽君 娄清香

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 于1996年3—8月在广东、广西及青岛沿海采集了部分代表性马尾藻,采用银盐分光光度法对新鲜样品中砷的化学形态、季节变化进行了研究。结果表明,广东、广西沿海马尾藻的总砷和无机砷含量较高,其中羊栖菜的无机砷含量占其总砷的56.73%,说明马尾藻富集无机砷的能力较强。青岛沿海鼠尾藻和海黍子的总砷含量在生长初期最低,成熟期增至最高,无机砷占总砷的比例也表现出类似的季节变化,说明藻体砷含量与其生长周期有密切联系。

关键词 马尾藻 砷 化学形态 季节变化

学科分类号 P 745

国外已有的研究表明,海藻中的砷以有机态占绝大多数,主要与糖类和脂类相结合而存在;而以亚砷酸盐和砷酸盐形式存在的无机砷只占较少比例(Whyte *et al*, 1983; Edmonds *et al*, 1993; Phillips *et al*, 1985)。我国马尾藻中的砷迄今为止还未有专门的研究。本文采用银盐分光光度法,首次对我国代表性马尾藻中砷的化学形态及其季节变化作了研究。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用的新鲜样品,于1996年3—8月采集,见表1。选取我国广东、广西及青岛沿海的部分代表性马尾藻,皆属墨角藻目马尾藻科。采集的样品用干净海水洗净,除去杂质及附着生物,控水至鲜样表面无明显滴水后,用组织捣碎机匀浆约2min,装入聚乙烯塑料袋中密封,放入冰箱于-20℃保存。

1.2 原理

将待测样品以不同处理方法,使目标物砷最终转化为游离的三价砷离子,与新生态氢生成砷化氢(AsH_3),经银盐溶液吸收后,以其吸光值对砷含量作出标准曲线。测出待测溶液的吸光值,即可得到其砷含量,按公式:

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1000}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000}$$

式中: X 为样品中砷的含量($\times 10^{-6}$ 鲜藻重); A_1 为测定用样品定容液中砷的含量(μg); A_2

*国家“九五”科技攻关项目,96-916-04-02号。孙飏,男,出生于1968年1月,硕士, E-mail: bsun @ ms. qdio.ac.cn

收稿日期:1997-04-28, 收修改稿日期:1997-11-14

为试剂空白液中砷的含量(μg); m 为样品总质量(g); V_1 为样品定容液的总体积(ml); V_2 为测定用样品定容液的体积(ml)。

1.3 方法

实验采用 Whyte 等(1983)的“银盐分光光度法”,在实验材料上采用新鲜海藻样品替代原法中的烘干样品。

1.3.1 试剂 银盐溶液:称取 0.25g 二乙基二硫代氨基甲酸银 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}]$, 加入 1.8ml 三乙醇胺,再用三氯甲烷稀释至 100 ml,置入棕色瓶中贮存,作为砷的显色剂;砷标准溶液:精密称取 0.132 0g 干燥的三氧化二砷(As_2O_3),加 5ml 20% 氢氧化钠、25ml 10% 硫酸,加水稀释至 1 000 ml,此溶液每毫升相当于 0.1mg 砷;砷标准使用液:吸取 1.0ml 砷标准溶液,加 1ml 10% 硫酸,加水稀释至 100ml,此溶液每毫升相当于 $1\mu\text{g}$ 砷。

1.3.2 标准试验 吸取不同体积的砷标准溶液,分别置于 100ml 锥形瓶中,加水至 40ml,再加 10ml 1:1 硫酸。于瓶中各加 3ml 15% 碘化钾溶液和 0.5ml 酸性氯化亚锡溶液,混匀,静置 15min。各加入 3g 锌粒,立即分别塞上装有乙酸铅棉花的导气管,并使管尖端插入盛有 4ml 银盐溶液的离心管中的液面下,在常温下反应 45min 后,取下离心管,加三氯甲烷补足 4ml。用 1cm 比色杯,于波长 520 nm 处测吸光度,绘制标准曲线(图略)。

1.3.3 方法精密度和回收率测定 取 20 ml 砷标准使用液(相当于 $20\mu\text{g}$ 砷),按标准试验测定 6 次,计算其精密度和标准差。再取不同体积的砷标准使用液,按标准试验测定,计算其回收率及标准差。

1.3.4 海藻砷的测定 总砷:取 10g 匀浆样品置于 250ml 凯氏烧瓶中,经硝酸-高氯酸-硫酸混合液加热消化后,其中的有机砷转化为无机砷,再以碘化钾、氯化亚锡将游离的五价砷还原为三价砷,按标准试验测定;无机砷:取 10g 匀浆样品置于圆底烧瓶中,加 1ml 50% 碘化钾溶液和 25ml 7N 盐酸,浸泡提取 4h,其中的游离五价砷经碘化钾还原为三价砷。移入 250ml 分液漏斗中,加 30ml 乙酸丁酯振荡萃取两次,再将乙酸丁酯中的三价砷反萃取于水中,按标准试验测定;有机砷:可利用国际上通用的差减法计算而得 (Andreae,

表1 实验用马尾藻样品

Tab. 1 Samples of *Sargassum* spp. for the experiment

海藻名称	采集地点	采集时间(年.月.日)
半叶马尾藻 <i>Sargassum hemiphyllum</i>	广东湛江硇洲	1996.04.11
亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i>	广东湛江硇洲	1996.04.11
瓦氏马尾藻 <i>Sargassum vachellianum</i>	广东湛江硇洲	1996.04.12
羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i>	广东湛江硇洲	1996.04.14
郝氏马尾藻 <i>Sargassum herkdotsii</i>	广西北海涠洲	1996.04.18
叶托马尾藻 <i>Sargassum carpophyllum</i>	广西北海涠洲	1996.04.18
弱枝马尾藻 <i>Sargassum kuetzingii</i>	广西北海涠洲	1996.04.19
纤细马尾藻 <i>Sargassum subtilissimum</i>	广西北海涠洲	1996.04.19
软叶马尾藻 <i>Sargassum tenerrimum</i>	广西北海涠洲	1996.04.19
冬青叶马尾藻 <i>Sargassum ilicifolium</i>	广西北海涠洲	1996.04.19
鼠尾藻 <i>Sargassum thunbergii</i>	青岛太平角	1996.03—1996.08
海黍子 <i>Sargassum kjellmanianum</i>	青岛太平角	1996.03—1996.08

1978; Edmonds *et al*, 1987), 由总砷含量减去无机砷含量即为海藻有机砷含量。

2 结果与讨论

2.1 标准试验结果

Whyte 等(1983)首次采用银盐分光光度法测定海藻中的砷含量,该方法与其它测砷法如原子吸收分光光度法(Lunde, 1973a, b)、中子活化法(Maher, 1983)、原子发射分光光度法(Yasui *et al*, 1978; Shinagawa *et al*, 1983)相比,不需要大型仪器,而且样品的前处理过程比较简便,实验易于操作,结果准确。

利用银盐分光光度法测得标准曲线的线性相关系数为 $R^2 = 0.9991$, 结果稳定,重复性强。方法精密度试验的标准差为 0.088; 酸消化程序和浸泡提取程序的回收率平均值 >99%, 标准差分别为 0.012 和 0.030, 表明了试验的准确性和可靠性。

2.2 马尾藻砷的测定结果

2.2.1 形态比例 数据见表 2。

由表 2 可知,广东、广西沿海的马尾藻总砷含量较高,大部分在 10.0×10^{-6} 鲜藻重以

表2 广东、广西沿海马尾藻的砷含量($\times 10^{-6}$, 鲜藻重)及比例

Tab. 2 Arsenic contents ($\times 10^{-6}$, FW) and proportions in *Sargassum* spp. along the coastline of Guangdong and Guangxi Provinces

样品名称	总砷	无机砷	有机砷	无机砷/总砷(%)
半叶马尾藻 <i>Sargassum hemiphyllum</i>	57.618	16.006	41.612	27.78
亨氏马尾藻 <i>Sargassum henslowianum</i>	28.865	9.681	19.184	33.54
瓦氏马尾藻 <i>Sargassum vachellianum</i>	25.685	4.767	20.918	18.56
羊栖菜 <i>Sargassum fusiforme</i>	35.715	20.261	15.454	56.73
郝氏马尾藻 <i>Sargassum herklotzii</i>	9.287	3.457	5.830	37.22
叶托马尾藻 <i>Sargassum carpophyllum</i>	15.895	4.169	11.726	26.23
弱枝马尾藻 <i>Sargassum kuetzingii</i>	27.520	7.951	19.569	28.89
纤细马尾藻 <i>Sargassum subtilissimum</i>	25.195	8.909	16.286	35.36
软叶马尾藻 <i>Sargassum tenerrimum</i>	9.535	2.090	7.445	21.92
冬青叶马尾藻 <i>Sargassum ilicifolium</i>	22.260	6.633	15.627	29.80

上,且无机砷占总砷的比例普遍高于 20%。采集的 10 种马尾藻平均总砷和无机砷含量分别为 25.758 和 8.392 ($\times 10^{-6}$ 鲜藻重),无机砷占总砷的比例为 32.58%。其中半叶马尾藻 (*Sargassum hemiphyllum*) 总砷含量最高,达 57.618×10^{-6} 鲜藻重;羊栖菜 (*Sargassum fusiforme*) 的无机砷含量最高,达 20.261×10^{-6} 鲜藻重,占其总砷含量的 56.73%,说明马尾藻具有较强的富集砷尤其是无机砷的能力。

2.2.2 季节变化 鼠尾藻 (*Sargassum thunbergii*) 和海黍子 (*Sargassum kjellmanianum*) 是青岛沿海的两种习见马尾藻,在青岛太平角海区按一个完整生长周期逐月采集测定,数据见表 3。

由表 3 可知,鼠尾藻和海黍子的总砷含量在 3 月生长初期最低,后逐渐升高,到 6—7 月成熟期达到最高,分别为 16.138 和 16.847 ($\times 10^{-6}$, 鲜藻重),至 8 月生长结束时,仍维持在较高水平。无机砷含量初期较低,至生长旺季最高,分别为 4.014 和 3.225 ($\times 10^{-6}$, 鲜藻重);且无机砷占总砷的比例也在初期较低,至生长旺季和成熟期达到高峰。可见藻体砷

含量表现出明显的季节变化。在生长期的最初阶段,砷含量最低,随着海藻的生长,不断从海水中摄入砷,参与藻体内的有关代谢和循环,藻体内总砷以及游离三价砷和五价砷的含量也随之不断增加,至成熟期达到最高值。随后进入衰老阶段,代谢能力降低,至生长期结束时,砷含量比成熟期有所下降。

表 3 青岛沿海鼠尾藻、海黍子砷含量($\times 10^{-6}$,鲜藻重)的季节变化

Tab. 3 Seasonal variations in arsenic content ($\times 10^{-6}$,FW) in *Sargassum thunbergii* and *Sargassum kjellmanianum* for the Qingdao coast

采集时间 (年.月.日)	鼠尾藻 <i>Sargassum thunbergii</i>			海黍子 <i>Sargassum kjellmanianum</i>		
	总砷	无机砷	无机砷/总砷(%)	总砷	无机砷	无机砷/总砷(%)
1996.03.13	1.970	0.234	11.88	—	—	—
1996.04.04	5.029	0.696	13.84	4.516	0.403	8.92
1996.05.16	11.244	3.182	28.30	7.382	0.812	11.00
1996.06.20	16.138	4.014	24.87	11.455	1.997	17.43
1996.07.21	15.159	3.599	23.74	16.847	3.225	19.14
1996.08.15	12.712	2.326	18.30	13.956	3.013	21.59

3 结语

据国外(Whyte *et al*, 1983; Edmonds *et al*, 1993; Phillips *et al*, 1985)研究,三大经济海藻——褐藻、红藻和绿藻的砷含量范围分别为42.2—179.0, 17.6—31.3, 6.3—16.3($\times 10^{-6}$,干藻重),无机砷一般约占总砷的10%,但褐藻中的马尾藻科例外,其无机砷占总砷的比例明显高于其它海藻。我国大型经济海藻中无机砷占总砷的比例较低,但马尾藻的无机砷占总砷的比例普遍高于20%,其中羊栖菜(*Sargassum fusiforme*)的无机砷占总砷含量的50%以上,表明马尾藻科累积无机砷的能力高于其它海藻。砷元素的毒性极大地取决于其价态和结合形态,总的来说,无机砷毒性高于有机砷,无机砷中又属三价的亚砷酸盐毒性最高(刘镇宗,1995; Edmonds *et al*, 1993; Frost, 1967; Vallee *et al*, 1960)。因此,研究我国马尾藻中的砷元素,对我国马尾藻资源的开发利用和海藻工业的发展可望起重要作用。

广东湛江硇洲岛和广西北海涠洲岛是我国三大马尾藻产区中的两个(另一产区为海南岛),马尾藻资源量非常丰富,本文的实验数据可为这些地区今后利用马尾藻资源提供参考资料。鉴于马尾藻中较高的无机砷比例,在进行资源开发时,应考虑降低无机砷含量。

参 考 文 献

- 刘镇宗, 1995. 砷与生态环境的关系. 科学月刊, 26: 134—140
- Andreae M O, 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. Deep-Sea Res, 25: 391—402
- Edmonds J S, Francesconi K A, 1993. Arsenic in seafoods: human health aspects and regulations. Mar Pollut Bull, 26: 665—674
- Edmonds J S, Morita M, Shibata Y, 1987. Isolation and identification of arsenic-containing ribofuranosides and inorganic arsenic from Japanese edible seaweed *Sargassum fusiforme*. J Chem Soc Perkin Trans, 1: 577—580
- Frost D V, 1967. Arsenicals in biology—retrospect and prospect. Fed Proc, 26: 194—208
- Henry F T, Thorpe T M, 1980. Determination of arsenic (III), arsenic (V), monomethylarsonate, and dimethylarsinate by differential pulse polarography after separation by ion exchange chromatography. Anal Chem, 52: 80—83
- Lunde G, 1973a. Separation and analysis of organic-bound and inorganic arsenic in marine organisms. J Sci Fd Agric, 24: 1 021—1 027
- Lunde G, 1973b. The synthesis of fat and water soluble arseno-organic compounds in marine and limnetic algae. Acta Chem Scand, 27: 1 586—1 594
- Maher W A, 1983. Inorganic arsenic in marine organisms. Mar Pollut Bull, 14: 308—310
- Phillips D J H, Depledge M H, 1985. Metabolic pathways involving arsenic in marine organisms: a unifying hypothesis. Mar Environ Res, 17: 1—12
- Sanders J G, 1979. The concentration and speciation of arsenic in marine macro-algae. Estuar Cstl Mar Sci, 9: 95—99
- Shinagawa A, Shiomi K, Yamanaka H *et al*, 1983. Selective determination of inorganic arsenic (III), (V) and organic arsenic in marine organisms. Bull Jap Soc Sci Fish, 49: 75—78
- Vallee B L, 1960. Arsenic toxicology and biochemistry. Arch Ind Health, 21: 132—151
- Whyte J N C, Englar J R, 1983. Analysis of Inorganic and organic-bound arsenic in marine brown algae. Bot Mar, 26: 159—164
- Yasui A, Tsutsumi C, Toda S, 1978. Selective determination of inorganic arsenic (III), (V) and organic arsenic in biological materials by solvent extraction-atomic absorption spectrophotometry. Agric Biol Chem, 42: 2139—2145

CHEMICAL SPECIES AND SEASONAL VARIATIONS OF ARSENIC IN CHINESE *SARGASSUM* SAMPLES

SUN Biao, FAN Xiao, HAN Li-jun, LOU Qing-xiang

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Abstract Samples of Chinese *Sargassum* spp. were collected from the coast areas of Guangdong, Guangxi and Qingdao from Mar. to Aug. 1996. The samples were analysed using silver salt spectroscopy, a simple, accurate method in arsenic analysis. The results show that *Sargassum* spp. from the Guangdong and Guangxi coast areas have high total and inorganic arsenic levels. Commonly, they contain more than 10.0×10^{-6} in fresh weight of total arsenic and above 20% of the percentage of inorganic arsenic in the total. Total arsenic contents of *Sargassum hemiphyllum* are the highest, reaching 57.6×10^{-6} in fresh weight. For *Sargassum fusiforme*, the percentage of inorganic arsenic in total arsenic reaches 56.73%. These observations suggest that the members of the Sargassaceae family can enrich the inorganic species of arsenic. Arsenic contents of *Sargassum* spp. from the Qingdao coast areas show clearly seasonal variations, with the lowest values at the young stage and the highest at maturity. The percentages of inorganic in total arsenic show similar curves of variations. Hence, arsenic contents in *Sargassum* spp. are closely related to their growth cycle.

In this paper, the contents, distribution patterns, seasonal variations and chemical species of arsenic, which is a representative toxic element, in Chinese *Sargassum* spp. are studied. According to researches undertaken elsewhere, most of arsenic in seaweeds exists in the form of organic arsenic species, except for *Sargassum* spp.. This species contains more inorganic arsenic than the other seaweeds. The results of this paper show that the contents of arsenic in Chinese *Sargassum* spp. are similar to the results of the previous investigations. This research on seaweed toxic elements chemistry is undertaken for the first time in China; it will play an important role in using the resources of Chinese *Sargassum* and developing the seaweed industry.

Key words *Sargassum* spp. Arsenic Chemical species Seasonal variation

Subject classification number P745