

# 海产品中的砷及其代谢机制的研究进展

王瑛, 陈苗苗, 谭婷婷, 李祎, 滕久委  
(暨南大学理工学院, 广东广州 510632)

**摘要:** 海产品中的砷通过食物链富集的方式进入人体。海产品中检测出的砷形态有三价的亚砷酸盐 (As(III))、五价的砷酸盐 (As(V))、砷胆碱 (AsC)、砷甜菜碱 (AsB)、砷糖、砷脂等。各种形态的砷通过不同代谢途径产生不同的代谢产物, 从而表现出不同的毒性。砷的形态主要是通过高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱仪的联用 (HPLC-ICP-MS) 来测定的。有机砷中砷胆碱 (AsC) 的代谢产物为砷甜菜碱 (AsB) 和砷脂; 砷甜菜碱 (AsB) 经尿液直接排出; 不同的砷脂代谢产物不一样; 砷糖的代谢产物至少 12 种, 最主要的是五价的二甲基砷酸盐 (DMA(V))。无机砷 (包括砷酸盐和亚砷酸盐) 最后代谢产物为五价的二甲基砷酸盐 (DMA(V)) 和三价的二甲基亚砷酸盐 (DMA(III))。海产品经过不同烹调处理后, 其总砷浓度或多或少都有增加, 砷形态也有变化, 部分加工会导致毒性增加。对于消费者来说, 注意饮食习惯包括海产品摄入量, 摄入间隔, 日常营养元素摄入与烹调方式的选择等是预防过量摄入有毒砷形态的有效手段。

**关键词:** 砷; 海产品; 形态; 毒性; 烹调; 检测; 代谢

文章编号: 1673-9078(2014)11-256-265

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.11.045

## Research Progress on Arsenic Species in Seafood and Their Metabolic Mechanisms

WANG Ying, CHEN Miao-miao, TAN Ting-ting, LI Yi, TENG Jiu-wei

(Department of Food Science and Engineering, College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Arsenic in seafood enters the human body by a process of food chain enrichment. The arsenic species detected in seafood include arsenide (As(III)), arsenate (As(V)), arsenocholine (AsC), arsenobetaine (AsB), arsenosugars, and arsenolipids. Arsenic species are metabolized through various pathways and result in different metabolites and toxicities. High-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was used to analyze arsenic species in seafood. The metabolites of AsC, a type of organic arsenic, were mainly AsB and arsenolipids. AsB could be excreted through urine. Each arsenolipid has different metabolites. More than 12 arsenic species were found as metabolites of arsenosugars, of which dimethylarsinic acid (DMA(V)) was the most common. The pentavalent methylated DMA(V), and trivalent methylated DMA(III) were the final metabolites of inorganic arsenic species. Cooking methods affect the concentration of total arsenic and the form of arsenic. Some methods can result in increased toxicity. Therefore, to prevent excessive intake of toxic forms of arsenic, effective measures including reducing seafood intake, increasing intervals between seafood meals, daily intake of specific nutrients, and choosing optimal cooking methods, should be recommended to consumers.

**Key words:** arsenic; seafood; speciation; toxicity; cooking; detection; metabolism

海产品营养丰富, 味道鲜美, 并且具有低脂肪、高蛋白的特点, 深受人们的喜爱。海产品中含有大量不同形态的砷<sup>[1-3]</sup>。在美国人的饮食中, 90%的砷来源于海产鱼<sup>[4]</sup>。而在加拿大和日本, 也有 70%的砷来源于海产品<sup>[5-6]</sup>。人们在食用含砷的海产品时, 由于砷在人体内易发生富集, 对人体的生命健康会造成一定威

收稿日期: 2014-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31101307)

作者简介: 王瑛 (1976-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品营养与安全, 食品化学

胁。砷在体内的长期聚集可使人体发生急性或者慢性砷中毒。世界卫生组织 (WHO) 和美国环保局 (EPA) 已经将砷定级为一种“已知人类致癌物质”<sup>[7-8]</sup>。不同形态的砷毒性不同, 在人体内的代谢途径及产物也不一样。海产品中的砷主要是以无毒的有机砷存在, 然而随着工业化进程的加快, 沿海水体及水生动植物都不同程度受到了砷的污染, 其中海产品受到的污染最为直接。海产品通过对砷的长期富集, 其无机砷含量越来越高, 对人体生命健康造成的威胁越来越大。因此海产品中无机砷的含量也越来越受到重视<sup>[2, 9-10]</sup>。我国

卫生部在 GB 2762-2012 规定,水产动物(及其制品)和鱼类(及其制品)中无机砷的含量必须分别小于等于 0.5 mg/kg 和 0.1 mg/kg<sup>[11]</sup>。不同的烹调方式也会导致砷形态的变化而引起健康风险。因此,了解海产品中常见的砷及其代谢机制有助于建立精确的砷风险评估模型。

## 1 海产品中砷的形态

环境中的砷污染物经过雨水冲刷地表径流等各种途径进入到海水中,又通过食物链在海产生物体内富集,特别是以水体中浮游生物为食物链的水产生物体内有明显的富集倾向,致使海产品中有较多的砷<sup>[12]</sup>。

海产品中砷的存在有很多种化学形态,包括无机砷和有机砷。其中无机砷包括三价的亚砷酸盐(As(III))和五价的砷酸盐(As(V))。检测到的有机砷形态包括单甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、二甲基砷氧化乙醇(DMAE)、二甲基砷氧化醋酸(DMAA)、二甲基砷氧化丙酯(DMAP)、三甲基砷氧化丙酯(TMAP)、三甲基砷氧(TMAO)、四甲基砷离子(TMA<sup>s+</sup>)、砷胆碱(AsC)、砷甜菜碱(AsB)、砷糖、以及砷脂等。表 1 和表 2 分别列举了海产品中砷存在的形态<sup>[13~16]</sup>和海产品中各种形态砷化物的含量。

表 1 海产品中砷的存在的形态

Table 1 Arsenic species in seafood

名称	存在	化学分子式
亚砷酸盐(As(III))	海藻,羊栖菜	As(OH) <sub>3</sub>
砷酸盐(As(V))	海藻,羊栖菜	AsO(OH) <sub>3</sub>
砷甜菜碱(AsB)	鱼,节足动物,软体动物	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
砷胆碱(AsC)	虾类	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
三甲基氧化砷(TMAO)	鱼,海螺	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO
四甲基砷离子(TMA <sup>s+</sup> )	贝类,海葵等	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup>
二甲基砷酸(DMA)	绿藻:海松	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)
二甲基砷氧化醋酸(DMAA)	鳕鱼,扇贝,褐藻	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As(O)CH <sub>2</sub> COOH
二甲基砷氧化乙醇(DMAE)	鳕鱼,扇贝,褐藻	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
二甲基砷氧化丙酯(DMAP)	鳕鱼,扇贝,褐藻	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
-----		
砷糖(Arsenosugars)	褐藻:昆布,海带,裙带菜,洋栖菜,石枝藻等。	甘油砷糖: C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> AsO <sub>3</sub> (S)OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
	红藻:紫菜	硫酸砷糖: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> AsO <sub>5</sub> (S)OSO <sub>3</sub> H
		磷酸砷糖: C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> AsO <sub>3</sub> (S)OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OPO <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
		磺酸砷糖: C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> AsO <sub>5</sub> (S)SO <sub>3</sub> H

有机砷是海产品中砷存在的主要形态。在鱼类及其他海产品中,超过 90%的砷是以毒性较小的有机形态存在的,无机砷的含量仅占 0.02%~11%<sup>[23~25]</sup>。海产品中砷的总量,受海产品种类及所在地区影响。中国常用的海产品里水藻中的总砷浓度最大<sup>[2]</sup>;挪威各海产品里鳕鱼中砷的平均值最高<sup>[18]</sup>;地中海不同区域里鳕鱼中砷的含量最高,鲑鱼中砷的含量最低<sup>[26]</sup>。海产品中砷的含量与其所在水环境以及饮食习惯有很大关系。生活在海洋底部的鱼(如比目鱼)所含砷的浓度较高;生活在海洋地表的贝类也有较高浓度的砷<sup>[27]</sup>;长期生活在砷浓度较高的海水中的鱼摄入了高浓度的砷后,未代谢完的砷在体内聚集,而使其所含的砷比长期生活在新鲜的湖水中的鱼所含的砷浓度高。

## 2 海产品中砷的毒性

砷为有毒有害元素,可从人畜的消化道和呼吸道

进入体内,被胃肠道和肺脏所吸收,并散布于身体组织和体液中。所以,水体、食物和大气的砷污染,都会直接危及人畜的健康。在体内,砷可与细胞内巯基酶结合而使其失去活性,从而影响组织的新陈代谢,引起细胞死亡;也可使神经细胞代谢障碍,造成神经系统病变;对于消化道,砷有腐蚀性,接触部位可产生急性炎症、出血与坏死;砷进入肠道,可引起腹泻,并可使心脏及脑组织缺血,引起虚脱,意识消失及痉挛等。砷被吸收后,可麻痹血管运动中枢,直接作用于毛细血管,使脏器的微血管发生麻痹、扩张和充血,以致血压下降;并且被人体吸收的砷,部分贮留于肝脏,会引起肝细胞退行形变和糖原消失<sup>[28]</sup>。

急性砷中毒的病人往往出现全身不适、疲乏、无力、头痛、头昏等前期症状,接着表现出肠胃炎症状:恶心、呕吐、腹泻、咽部及胃有灼烧感,其后发展到血性腹沟。重者因高度脱水,引起休克、少尿、蛋白

尿以至昏睡、痉挛<sup>[29]</sup>。

表 2 海产品中各种形态的砷化物含量 (mg/kg 湿重)

Table 2 Concentrations of arsenic species in seafood (mg/kg wet weight)

总类	国家	砷形态	含量	参考文献
褐藻	挪威	总砷	1220	[16]
		DMAA	0.013	
		DMAP	<LOD	
		DMAE	0.005	
中国	总砷	13.1-33.8	[2]	
	砷糖	11.4-31.8		
	DMA	1.7-5.1		
蚌类	西班牙	总砷	9.15-24.2	[17]
		AsB	3.9-6.7	
		MMA	0.031-0.047	
		DMA	0.121-1.01	
蛤蜊	中国	总砷	2.13	[2]
		砷糖	0.777	
		DMA	<LOD	
		AsB	0.79	
		无机砷	0.014	
挪威	总砷	7.3	[18]	
	无机砷	7.5%		
	总砷	7.54	[2]	
螃蟹	中国	砷糖	<LOD	
		DMA	<LOD	
		AsB	6.6	
		无机砷	0.073	
龙虾	澳大利亚	总砷	50.7	[19]
		无机砷	0.01-0.1	
挪威	总砷	14	[20]	
	无机砷	<0.0006		
	总砷	0.57	[2]	
贻贝	中国	砷糖	0.154	
		DMA	<LOD	
		AsB	0.27	
		无机砷	0.004	
西班牙	总砷	1.94	[21]	
	无机砷	0.038		
牡蛎	中国	总砷	0.09	[2]
		砷糖	0.041	
		DMA	0.004	
		AsB	0.03	
		无机砷	<LOD	
日本	总砷	7.6	[22]	

As (V)	2.1	
As (III)+MMA	<LOD	
DMA	0.6	
AsB	5.4	
AsC	<LOD	
总砷	0.45 [2]	
砷糖	0.02	
中国	DMA	0.029
AsB	0.034	
无机砷	0.002	
小虾	总砷	6.6 [22]
As (V)	0.1	
As (III)+MMA	0.06	
日本	DMA	0.09
AsB	5	
AsC	0.08	
总砷	0.64 [2]	
砷糖	<LOD	
中国	DMA	<LOD
AsB	0.38	
无机砷	0.006	
沙丁鱼	总砷	3.9-23 [17]
西班牙	AsB	1.3-20.2
AsC	0.634-1.757	
总砷	0.32 [2]	
砷糖	<LOD	
中国	DMA	<LOD
AsB	0.26	
比目鱼	无机砷	0.003
澳大利亚	总砷	1.4 [19]
无机砷	0.01	
总砷	2.38 [2]	
砷糖	<LOD	
中国	DMA	<LOD
AsB	1.73	
无机砷	0.014	
金枪鱼	总砷	1.33 [21]
西班牙	无机砷	0.015

慢性砷中毒，可由于急性或亚急性中毒的迁延，也可由于长期持续摄入低剂量的砷化物，经过十几年甚至几十年体内蓄积才发病。慢性砷中毒事件相比较急性砷中毒事件更加普遍<sup>[30]</sup>。长期暴露于含砷的环境或者饮用含砷的水，能够导致皮肤损坏，色素沉着过度，血管闭塞等，增加患各种癌症如皮肤癌，膀胱癌，

肺癌, 肝癌的机率; 还会导致糖尿病, 心脑血管疾病, 增加中风的风险<sup>[8]</sup>; 还会干扰内分泌的作用, 造成男性精子质量下降和不育症等<sup>[11]</sup>。除此之外, 还会引起一些非特异性的症状, 如反应迟钝、记忆力、减退消化系统、如腹痛腹泻消化不良<sup>[18, 32-35]</sup>。早在 2003 年, 我国因饮水型地方性砷中毒而受影响的人口就已多于 230 万, 其中高砷暴露的人口已多于 523 万, 砷中毒的近 8 千人; 因燃煤型砷中毒而受影响的人多于 33 万, 高砷暴露人口近 5 万, 砷中毒多于 2 千人<sup>[36]</sup>。

无机砷的毒性要远远大于有机砷的毒性, 具有致癌、致畸、致突变等性质<sup>[37-38]</sup>。无机砷中 As(III) 的毒性强于 As(V)<sup>[39]</sup>。三价砷化合物 (As(III)) 主要通过与其细胞中大分子的巯基结合而产生毒性效应, 而五价砷 (As(V)) 主要是取代磷酸, 竞争磷酸化偶联而产生毒性<sup>[40]</sup>。砷化物使人中毒的机制主要是通过诱导脂质过氧化、影响蛋白质和酶的结构和活性、与核酸分子相互作用以及诱导细胞凋亡等<sup>[41]</sup>。目前, 血液、尿液、头发、指甲及唾液中的砷已经被用作砷暴露的生物标志物, 即可以体现砷在生物体及人体内的浓度和相应的生理生化指标<sup>[42]</sup>。有机砷中 MMA(V) 及 DMA(V) 毒性不强<sup>[43]</sup>, 而 AsB, AsC 被认为是无毒的<sup>[43, 44]</sup>。以砷化合物的半致死量 LD<sub>50</sub> (mg/kg) 计, 其毒性由大至小依次为: As(III) > As(V) > TMAs<sup>+</sup> > MMA > DMA > TMAO > AsC > AsB<sup>[45]</sup>。

海产品中不同形态的砷毒性大小不一样, 仅对砷的总量进行测定不足以准确地反映出砷的毒性水平, 必须结合砷的形态分析进行总体评价<sup>[14, 46]</sup>。例如, 龙虾中虽然砷浓度高达 10 μg/g, 然而由于其主要以无毒的 AsB 形态存在, 所以不会对人体的健康造成威胁<sup>[1, 47]</sup>。又如, 砷糖经过代谢产生了至少 12 中产物, 其中包括毒性更大的 TMAO。并且食品处理方式也会改变砷形态, 造成毒性的降低或是提高。

无机砷的危害还与人体中其它营养素有关。饮食中如果缺少动物蛋白、钙、纤维素、或者叶酸会加重砷对人体皮肤的损伤<sup>[48]</sup>。叶酸能够促进无机砷的甲基化, 体内缺少叶酸或者缺少甲基供体会导致组织中(特别是肝脏, 肺)聚集的总砷增多, 而尿液中排出的总砷含量减少, 从而加重了潜在的危险<sup>[49]</sup>。注射还原型谷胱甘肽和甲硫氨酸可以提高肝和非肝组织的砷甲基化能力, 从而降低砷的毒性<sup>[50]</sup>。VB<sub>12</sub> 和 VB<sub>6</sub> 可以作为辅助因子参与无机砷的代谢。另外, 硒与砷有拮抗作用, 低硒的摄入, 抑制了无机砷在人体内的生物甲基化, 提高了砷引起的皮肤损伤风险<sup>[51-52]</sup>。

### 3 烹调处理对海产品中砷的影响

海产品作为食品原料通常要经过不同的烹调方式(如蒸、炸、煎、煮以及微波加热等)或水洗、浸泡处理后才能被消费者食用, 而这些烹调处理不仅会影响海产品中砷的浓度, 还会影响海产品中砷的形态。

#### 3.1 烹调处理对海产品中总砷浓度的影响

对于一些植物性的海产品, 如海藻, 有研究表明通过水洗和浸泡处理能够除去其含有的部分总砷和无机砷, 其中裙带菜中的 28.2~58.8% 的总砷可用水洗而除去<sup>[53]</sup>。而且海产品中砷在经过烹调后浓度明显会有提高。如海鲈鱼中总砷的浓度(生鱼肉浓度 0.372 mg/kg, 以单位湿质量计)在油炸(2.66 mg/kg)和微波烹调(1.41 mg/kg)后显著升高<sup>[54]</sup>。2001 年 Devesa 等对 11 种海产品进行了更为广泛的研究, 也发现其中大部分海产品经过不同烹调处理后, 其总砷浓度或多或少都有增加。其中腌制鳕鱼和双壳贝增加量最大, 分别达到了 27% 和 37%。

目前对海产品中砷浓度变化的机理基本可归纳为: (1) 海产品中水分和其他可挥发性物质因为烹调而挥发, 导致砷在食品中浓度升高; (2) 在烹调中含砷的可溶解性物质溶解到汤汁中导致固体食物中砷的总量减少<sup>[54-56]</sup>; (3) 当使用被砷污染的水烹调食物时, 砷与食物中的蛋白质等成分结合, 导致砷浓度提高; (4) 食品的浸泡水洗等过程能够使砷溶解到水中, 从而降低了食品中砷的浓度<sup>[53, 57]</sup>, 这几种机理综合作用的结果导致各种食品在不同烹调处理方式下砷浓度呈现升高或降低。

#### 3.2 烹调处理对海产品中砷形态的影响

不同形态的砷标准水溶液在加热到 160 °C 时, AsB 部分分解为 TMAO (11%) 和 TMAs<sup>+</sup> (68%), DMA 部分分解为 MMA (5%), MMA 部分分解为无机 As(III) (9%) 和 As(V) (39%)<sup>[58]</sup>。另外, Devesa 等对比目鱼、海鲂、鳕鱼和沙丁鱼分别进行炸、烤、煎等热加工后发现, 其中一些海产品中的 AsB、DMA、TMAs<sup>+</sup> 和 MMA 浓度较加工前均有较大幅度的升高<sup>[53]</sup>。可见, 经过烹调的高温处理, 海产品中的砷形态发生了转变。追其根源, 是由于海产品在烹调加热过程中其局部温度较高(接近 250 °C), 使得 AsB 脱羧基转化为 TMAs<sup>+</sup> 和 TMAO<sup>[53]</sup>。而 AsB 是无毒的, 但是 TMAs<sup>+</sup> 和 TMAO 毒性较强。

### 4 海产品中砷的检测方法

海产品中总砷并不高, 不少情况下采用现代的分离技术也十分困难。而在试样中这些砷元素又以不同

的形态存在,使得每个形态的含量相对于总量来说更加微少。海产品中砷形态的检测可以分为三步,包括提取、分离、检测。常用的提取方法包括萃取提取、振摇提取、超声提取、离心提取和微波消解辅助提取等;常用的提取液包括水、甲醇-水、氯仿-甲醇-水和 Tris-HCl 提取;常用的砷化物提纯方法有过醋酸纤维膜提纯、超滤提纯、有机溶剂分离提纯 C18 萃取柱提纯这 4 种。研究表明微波消解是目前最理想并且是成熟的样品消解方法<sup>[59]</sup>,并且断续低功率微波辅助提取、经典索氏萃取和纯乙醇低温冷冻离心提纯这 3 种砷化物前处理技术较其他方法更具优势<sup>[60]</sup>。目前文献

报道的常见砷形态分析方法有气相色谱法<sup>[61]</sup>、毛细管电泳法<sup>[62]</sup>和高效液相色谱法<sup>[63-65]</sup>等分离技术与原子色谱或电感耦合等离子体质谱联用的方法,其中应用最广泛的是高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱的联用(HPLC-ICP-MS)。HPLC-ICP-MS 具有抗干扰能力强、灵敏度高和线性范围宽的特点,检出限可达 ng/L 的水平,检测结果更加准确,并且进样系统可与高效液相色谱直接连接。根据不同海产品中砷赋存的形态及含量,人们采取了不同的前处理方法及分析方法(如表 4)。

表 3 海产品检测中不同样品的前处理方法及检测方法

Table 3 Different sample pretreatments for arsenic estimation in seafood

样品	前处理方法	分离测定方法	砷形态	参考文献
海带、虾皮、鱿鱼、鲜虾、扒皮鱼、鳗鱼、小银鱼、墨鱼仔	微波消解	AFS	总砷	[66]
北海干鱼柳、北海干章鱼、北海干墨鱼、北海干带鱼	微波消解	ICP-MS	总砷、无机砷	[67]
鳕鱼、比目鱼、角鲨、鲭鱼	甲醇-氯仿提取,超声离心,氯仿-水反萃取,振荡,水-甲醇液旋转蒸发,残留物水溶后过膜	HPLC-ICP-MS	As(III)、As(V)、DMA、AsB、AsC	[68]
牡蛎、扇贝、鱼、小虾	甲醇-水(55+45)提取,微波 40 W 2min	HPLC-ICP-MS	As(III)、As(V)、MMA、DMA、TMAO、TMAs <sup>+</sup>	[22]
水藻,蟹,蚌,鱼	甲醇-水(1+1)提取	HPLC-ICP-MS	DMAA、DMAP、TMAP	[16]
鳕鱼、比目鱼、角鲨、鲈、鲭鱼	胰蛋白酶加碳酸铵提取,37℃水浴振荡,超速离心后过膜	HPLC-ICP-MS	As(III)、As(V)、DMA、AsB、AsC	[68]
海鱼罐头	胰蛋白酶加碳酸氢铵提取,37℃水浴振荡,碳酸氢铵稀释,过膜	HPLC-微波消解-HG-AAS	As(III)+As(V)、MMA、DMA、AsB	[69]
角鲨	甲醇-水(4+1)提取,微波 65W 2min,重复 2 次,离心过膜	HPLC-ICP-MS	As(III)、As(V)、MMA、DMA、AsB	[70]

## 5 砷的代谢

### 5.1 无机砷的代谢

当哺乳动物摄入海产品中的无机砷酸盐和亚砷酸盐时,经过肠道吸收,无机砷化物有一个连续的代谢过程,如图 1 所示。其简要代谢过程为:As(V)→As(III)→MMA(V)→MMA(III)→DMA(V)→DMA(III)。

### 5.2 有机砷的代谢

海产品中检测到的有机砷包括,AsB、AsC、砷糖、砷脂、MMA、DMA、TMAO、TMAs<sup>+</sup>、DMAA、DMAE、DMAP 和 TMAP。

AsB 是大多数海产品中砷存在的主要形态,几乎存在于所有的海产鱼中,是动物性海洋生物中绝大多数砷的存在形式<sup>[72-73]</sup>。AsB 的结构类似于甜菜碱<sup>[74]</sup>,实验证明 AsB 在动物体内形态未发生变化,直接通过尿液排出<sup>[75]</sup>。AsB 的半致死量 LD<sub>50</sub> 值大于 10000 mg/kg<sup>[43]</sup>,所以通常认为 AsB 是无毒的。

AsC 是胆碱的类似物,在海洋食物链中是砷甜菜碱的前体物质<sup>[76]</sup>。AsC 比 AsB 较易在体内保留,其半致死量 LD<sub>50</sub> 值为 6500 mg/kg<sup>[77]</sup>。动物实验证明 AsC 在体内的代谢主要有两条途径:摄入的 AsC 中 70~80%能转化成 AsB,然后通过尿液直接排出;其余的 AsC 与磷脂结合形成砷磷脂,这在富含脂的组织中尤为明显<sup>[78]</sup>。

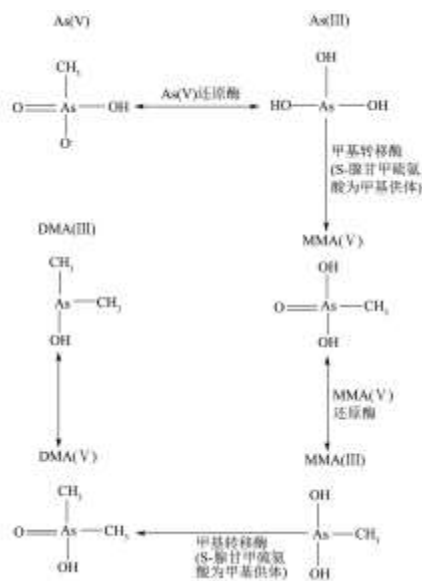


图 1 无机砷的代谢过程<sup>[71]</sup>

Fig.1 Inorganic arsenic metabolic pathway<sup>[71]</sup>

砷糖是植物性海洋生物如海藻、紫菜等中砷存在的主要形式，并且在动物性生物如贻贝，牡蛎，蚌中也有砷糖<sup>[47,79-80]</sup>。砷糖可能有多种结构，目前在海藻中检测出的砷糖至少有 15 种，它们的结构式中均含一个五价的砷和两个甲基<sup>[81]</sup>。砷糖的代谢能转化成至少 12 种代谢物，其代谢物包括 67% 的 DMA(V)，20% 的结构尚未确定的砷化物，5% 的 DAME，0.5% 的 TMAO，以及少量结构未转变的砷糖<sup>[82]</sup>。砷糖的吸收及排泄较慢，在摄入后 13 h 才开始代谢转化排泄，22~31 h 时排出率达到最高。

与其他砷化物不同，砷脂是脂溶性的，它的结构与中性脂类如单甘油酯、磷脂等脂类相似。砷脂主要是由含砷化合物和脂类组成，因砷化物总类及脂类的不同，砷脂有很多种。目前人们从海产品中提取出的砷脂包括：含 DMA 的磷脂、含 AsC 的磷脂、磷脂酰砷糖、磷脂酰砷胆碱、DMA 磷脂酰、DMA 鞘磷脂等。不同砷脂的代谢产物不一样。含 DMA 长链脂肪酸酯的代谢产物为 DMA 和含 DMA 的脂肪酸<sup>[83]</sup>；磷脂酰砷胆碱经肠道吸收，经过 144h 后，90% 的磷脂酰砷胆碱代谢成产物 AsB，然后经尿液排出<sup>[84]</sup>。

单甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐在一般的海产品中的量很少，仅在脂肪含量高的鱼中检测到少量的 DMA 和 MMA。如鲭鱼和鲱鱼中就有少量 DMA 和 MMA，但是金枪鱼中就没有检测到 DMA 和 MMA<sup>[85-86]</sup>。这些检测到的 DMA 和 MMA 的量非常小，毒性可以忽略<sup>[87]</sup>。

TMAO 的半致死量 LD<sub>50</sub> 为 10600 mg/kg，无毒<sup>[88]</sup>，在新鲜海产品中的含量较少，仅占总砷 10% 以下，一

经冷冻，TMAO 浓度会大量增加，能达到总砷的 40%，这可能与砷糖的代谢有关<sup>[1,89]</sup>。目前关于 TMAO 的代谢尚未清楚。

TMA<sup>+</sup> 的结构与贝类毒素中的四甲胺相似，半致死量 LD<sub>50</sub> 为 890 mg/kg，目前海产品中检出 TMA<sup>+</sup> 的最大量也只在 10~20 mg/kg，因此认为由 TMA<sup>+</sup> 引发食物中毒的可能性很小<sup>[13]</sup>。

目前关于海产品中新发现的砷化物 DMAA，DMAE，DMAP 和 TMAP 的毒性研究较少，还没有关于这四种物质代谢的研究。

## 6 结论与展望

随着工业化的发展，海产品中的砷含量越来越大，之前占比较小无机砷含量也会越来越多。不同加工方式对砷形态的影响也不同，影响了海产品的整体毒性。不同形态的砷经人体代谢，对人体产生的损害的暴露评估目前还没有完整的体系可以参考。海产品的摄入量，摄入间隔，日常营养元素的摄入和烹调方式均可以影响食品中的各种砷形态尤其是有毒形态的摄入。由此可见，当前亟需进行的研究包括：(1) 分析不同加工，处理，贮藏方式对砷形态的影响；(2) 确定有毒砷形态的去除方法；(3) 寻求简便经济的检测方法；(4) 建立砷形态的国家或行业标准分析方法；(5) 在此基础上，建立风险监测和风险评估系统。

## 参考文献

- [1] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. Chemical Reviews, 1989, 89(4): 713-764
- [2] Li W, Wei C, Zhang C, et al. A survey of arsenic species in Chinese seafood [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(8): 1103-1110
- [3] Schoof R, Yost L, Eickhoff J, et al. A market basket survey of inorganic arsenic in food [J]. Food and Chemical Toxicology, 1999, 37(8): 839-846
- [4] Adams M, Bolger P, Gunderson E. Dietary intake and hazards of arsenic [J]. Arsenic Exposure and Health. Special Issue of Environmental Geochemistry and Health. Science and Technology Letters, 1994, 16: 41-50
- [5] Dabeka R, McKenzie A, Lacroix G, et al. Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by Canadian adults and children [J]. Journal of AOAC International, 1993, 76(1): 14
- [6] Tsuda T, Inoue T, Kojima M, et al. Market basket and duplicate portion estimation of dietary intakes of cadmium mercury, arsenic, copper, manganese and zinc by Japanese adults [J].

- Journal of AOAC International, 1995, 78(6): 1363-1368
- [7] Chen C, Chuang Y, You S, et al. A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in blackfoot disease endemic area in Taiwan [J]. *British Journal of Cancer*, 1986, 53(3): 399-405
- [8] Roberts L C, Hug S J, Ruettimann T, et al. Arsenic removal with iron (II) and iron (III) in waters with high silicate and phosphate concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1): 307-315
- [9] 刘守廷,蒋天成,李健梅,等.HPLC-AFS 联用测定海产品中砷的形态[J].*化学分析计量*,2013,(1):11-14
- LIU Shou-ting, JIANG Tian-cheng, LI Jian-mei, et al. Determination of Arsenic Speciation in Seafood by HPLC-AFS [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(1): 11-14
- [10] 钱卓真,罗方方,朱世超,等.水产品中砷的检测方法研究进展[J].*广州化工*,2012,40(2):14-16
- QIAN Zuo-zhen, LUO Fang-fang, ZHU Shi-chao, et al. Progress on the Determination of Arsenic in Aquatic Products [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(2): 14-16
- [11] GB 2762-2012, 食品中污染物限量[S]
- GB 2762-2012, Maximum levels of contaminants in foods[S]
- [12] 戴文津,孙恢礼,陈华.海产品无机砷检测及含量控制技术研究进展[C].广东省:广东省食品学会,2009
- DAI Wen-jin, SUN Hui-li, CHEN Hua. Advances in analysis and content control of arsenic in seafood [C]. *Guang Dong province: Guangdong Institute of Food Science and Technology*, 2009
- [13] 张文德.海产品中砷的形态分析现状[J].*中国食品卫生杂志*,2007,19(4):345-350
- ZHANG Wen-de. Arsenic Speciation and Food Safety in Seafoods [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2007, 19(4): 345-350
- [14] Le X C, Lu X, Li X-F. Peer reviewed: arsenic speciation [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(1): 26 A-33 A
- [15] Francesconi K A. Arsenic species in seafood: origin and human health implications [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 2010, 82(2): 373-381
- [16] Sloth J J, Larsen E H, Julshamn K. An investigation using high-performance liquid chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Rapid communications in mass spectrometry*, 2005, 19(2): 227-235
- [17] Súnier M A, Devesa V, Clemente M J, et al. Organoarsenical species contents in fresh and processed seafood products [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2002, 50(4): 924-932
- [18] Oeygard J K, Lundebye A K, Julshamn K. Determination of inorganic arsenic in marine food samples by hydrochloric acid distillation and flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of AOAC International*, 1999, 82: 1217-1223
- [19] Fabris G, Turoczy N J, Stagnitti F. Trace metal concentrations in edible tissue of snapper, flathead, lobster, and abalone from coastal waters of Victoria, Australia [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 63(2): 286-292
- [20] Sloth J J, Larsen E H, Julshamn K. Survey of inorganic arsenic in marine animals and marine certified reference materials by anion exchange high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(15): 6011-6018
- [21] Muñoz O, Devesa V, Suñer M A, et al. Total and inorganic arsenic in fresh and processed fish products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4369-4376
- [22] Hirata S, Toshimitsu H, Aihara M. Determination of arsenic species in marine samples by HPLC-ICP-MS [J]. *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2006, 22(1): 39-43
- [23] Buchet J, Lauwerys R. Interpretation of inorganic arsenic metabolism in humans in the light of observations made in vitro and in vivo in the rat [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1994, 8(3): 191-196
- [24] Khan M, Sakauchi F, Sonoda T, et al. Magnitude of arsenic toxicity in tube-well drinking water in Bangladesh and its adverse effects on human health including cancer: evidence from a review of the literature [J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2003, 4(1): 7-14
- [25] Munoz O, Devesa V, Suner M A, et al. Total and inorganic arsenic in fresh and processed fish products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4369-4376
- [26] Jureša D, Blanuša M. Mercury, arsenic, lead and cadmium in fish and shellfish from the Adriatic Sea [J]. *Food Additives & Contaminants*, 2003, 20(3): 241-246
- [27] Uneyama C, Toda M, Yamamoto M, et al. Arsenic in various foods: cumulative data [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2007, 24(5): 447-534
- [28] 田为勇.砷污染应急处置技术[M].北京:中国环境科学出版社,2010
- TIAN Wei-yong. Arsenic pollution and emergency disposal

- technology [M]. Bei Jing: China Environment Science Press, 2010
- [29] 李生志. 砷污染与农业[J]. 农业环境科学学报, 1984, 4: 28-30  
LI Sheng-zhi. Arsenic pollution and agriculture [J]. Journal of Agro-Environment Science, 1984, 4: 28-30
- [30] 潘浩. 中国大米无机砷暴露评估研究[D]. 武汉工业学院, 2012  
PAN Hao. Exposure assessment studies for inorganic arsenic in chinese rice [D]. Wu Han Polytechnic University, 2012
- [31] 徐伟攀, 申河清. 砷暴露与雄(男)性生殖功能[J]. 科学通报, 2014, 59(3): 238-244  
XU Wei-pan, SHEN He-qing. Arsenic exposure induced male reproductive effects: A brief review [J]. Science China Press, 2014, 59(3): 238-244
- [32] Chiou H Y, Huang W I, Su C L, et al. Dose-response relationship between prevalence of cerebrovascular disease and ingested inorganic arsenic [J]. Stroke, 1997, 28(9): 1717-1723
- [33] Hsueh Y M, Chiou H Y, Huang Y L, et al. Serum beta-carotene level, arsenic methylation capability, and incidence of skin cancer [J]. Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention, 1997, 6(8): 589-596
- [34] Wasserman G A, Liu X, Parvez F, et al. Water arsenic exposure and children's intellectual function in Arai hazar, Bangladesh [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(13): 1329
- [35] Mao G, Guo X, Kang R, et al. Prevalence of disability in an arsenic exposure area in Inner Mongolia, China [J]. Chemosphere, 2010, 80(9): 978-981
- [36] 金银龙, 梁超轲, 何公理, 等. 中国地方性砷中毒分布调查(总报告)[J]. 卫生研究, 2003, 32: 519-540  
JIN Yin-long, LIANG Chao-ke, He Gong-li, et al. Study on distribution of endemic arsenism in China [J]. Journal of Hygiene Research, 2003, 32: 519-540
- [37] Abernathy C O, Liu Y-P, Longfellow D, et al., Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, 107(7): 593
- [38] Petrusovski B, Sharma S, Schippers J C, et al. Arsenic in drinking water [J]. Delft: IRC International Water and Sanitation Centre, 2007, 2-57
- [39] Ferguson J F, Gavis J. A review of the arsenic cycle in natural waters [J]. Water Research, 1972, 6(11): 1259-1274
- [40] Vasken Aposhian H, Zakharyan R A, Avram M D, et al. A review of the enzymology of arsenic metabolism and a new potential role of hydrogen peroxide in the detoxication of the trivalent arsenic species [J]. Toxicology and applied Pharmacology, 2004, 198(3): 327-335
- [41] 李友. 砷中毒机制研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2001, 28(5): 261-262  
LI You. Progress in the mechanism of arsenic poisoning [J]. Foreign Medical Sciences (Section of Hygiene), 2001, 28: 261-262
- [42] 陈保卫, 那仁满都拉, 吕美玲, 等. 砷的代谢机制, 毒性和生物监测[J]. 化学进展, 2009, 21: 474-482  
CHEN Bao-wei, NA-ren Man-du-la, LV Mei-ling, et al. Metabolism, toxicity, and biomonitoring of arsenic species [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21: 474-482
- [43] Kaise T, Watanabe S, Itoh K. The acute toxicity of arsenobetaine [J]. Chemosphere, 1985, 14(9): 1327-1332
- [44] Kaise T, Horiguchi Y, Fukui S, et al. Acute toxicity and metabolism of arsenocholine in mice [J]. Applied Rganometallic chemistry, 1992, 6(4): 369-373
- [45] Gong Z, Lu X, Ma M, et al. Arsenic speciation analysis [J]. Talanta, 2002, 58(1): 77-96
- [46] Jain C, Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques [J]. Water Research, 2000, 34(17): 4304-4312
- [47] Francesconi K A, Kuehnelt D. Environmental chemistry of arsenic [M]. New York: Frankenberger W T, 2002
- [48] Mitra S R, Mazumder D G, Basu A, et al. Nutritional factors and susceptibility to arsenic-caused skin lesions in West Bengal, India [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(10): 1104
- [49] Gamble M V, Liu X, Ahsan H, et al. Folate, homocysteine, and arsenic metabolism in arsenic-exposed individuals in Bangladesh [J]. Environmental Health Perspectives, 2005, 113(12): 1683
- [50] Jin Y, Zhao F, Zhong Y, et al. Effects of exogenous GSH and methionine on methylation of inorganic arsenic in mice exposed to arsenite through drinking water [J]. Environmental Toxicology, 2010, 25(4): 361-366
- [51] Huang Z, Pei Q, Sun G, et al. Low selenium status affects arsenic metabolites in an arsenic exposed population with skin lesions [J]. Clinica Chimica Acta, 2008, 387(1): 139-144
- [52] Xue W, Wang Z, Chen Q, et al. High selenium status in individuals exposed to arsenic through coal-burning in Shaanxi (PR of China) modulates antioxidant enzymes, heme oxygenase-1 and DNA damage [J]. Clinica Chimica Acta, 2010, 411(17): 1312-1318
- [53] Devesa V, Martínez A, Súner M, et al. Effect of cooking temperatures on chemical changes in species of organic arsenic in seafood [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,



- 2001, 49(5): 2272-2276
- [54] Ersoy B, Yanar Y, Küçükgülmez A, et al. Effects of four cooking methods on the heavy metal concentrations of sea bass fillets (*Dicentrarchus labrax* Linne, 1785) [J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(4): 748-751
- [55] Perello G, Marti C R, Llobet J M, et al. Effects of various cooking processes on the concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(23): 11262-11269
- [56] Devesa V, Macho M L, Jalón M, et al. Arsenic in cooked seafood products: study on the effect of cooking on total and inorganic arsenic contents [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(8): 4132-4140
- [57] 高继庆. 海藻中形态砷的分析及受加工工艺影响的研究[D]. 中国海洋大学, 2008
- GAO Ji-qing. The study of arsenic species in seaweeds and the effect of processing [D]. Ocean University of China, 2008
- [58] Elteren J T, Šlejkovec Z. Ion-exchange separation of eight arsenic compounds by high-performance liquid chromatography-UV decomposition-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and stability tests for food treatment procedures [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 789(1): 339-348
- [59] 杨雪娇, 黄伟, 林涛, 等. 不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J]. 现代食品科技, 2008, 24(10): 1051-1054
- YANG Xue-jiao, Huang Wei, Lin Tao, et al. Determination of heavy metal contents in foodstuffs by three pretreatment methods [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2008, 24(10): 1051-1054
- [60] 方宇, 王国平. 砷形态分析中的样品前处理方法[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3: 46-52
- FANG Yu, WANG Guo-ping. Sample pretreatment techniques for arsenic speciation [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3: 46-52
- [61] 陈静, 周黎明, 曲刚莲. 3,4-二巯基甲苯衍生砷形态的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学, 2001, 29(11): 1276-1279
- CHEN Jing, ZHOU Li-ming, QU Gang-lian, et al. Derivatization by toluol-3,4-dithiol for arsenic speciation and gas chromatographic analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(11): 1276-1279
- [62] Yang G, Xu J, Zheng J, et al. Speciation analysis of arsenic in *Mya arenaria* Linnaeus and Shrimp with capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 471-476
- [63] B'hymer C, Caruso J. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1045(1): 1-13
- [64] 林立, 陈光, 陈玉红. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的16种稀土元素[J]. 环境化学, 2007, 26: 555-558
- LIN Li, CHEN Guang, CHEN Yu-hong. Determination of 16 rare earth elements in tea leaves by ICP-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26: 555-558
- [65] 白晶, 卢秀芬, 乐晓春, 等. 高效液相色谱-等离子质谱联用分析食品中的主要有机砷和无机砷[J]. 色谱, 2003, 21: 545-548
- BAI Jing, LU Xiu-fen, LE Xiao-chun, et al. Speciation analysis of arsenic in food samples with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2003, 21: 545-548
- [66] 王凯, 高群玉. 微波消解-原子荧光光谱法测海产品中的微量砷[J]. 现代食品科技, 2009, 25(07): 848-851
- WANG Kai, GAO Qun-yu. Determination of trace arsenic in seafood with microwave digestion-atomic and fluorescence spectrometry [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 25(07): 848-851
- [67] 刘守廷, 蒋天成, 罗平, 等. 北部湾海产品中重金属元素的测定及评价[J]. 现代食品科技, 2013, 29(04): 853-857
- LIU Shou-ting, JIANG Tian-cheng, LUO Ping, et al. Determination and evaluation of heavy metal elements in seafood of chinese northern bay [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(04): 853-857
- [68] Simon B, Les E, Peter O. Determination of arsenic species in fish by directly coupled high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, 9(1): 33-37
- [69] Kathy J L, Steve J H. Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 334(3): 261-270
- [70] Kathryn L A, Clayton B, Karen L S, et al. Sutton and Joseph A. Caruso. Speciation of arsenic in fish tissue using microwave-assisted extraction followed by HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(5): 845-850
- [71] Gamble M V, Liu X, Ahsan H, et al. Folate, homocysteine, and arsenic metabolism in arsenic-exposed individuals in Bangladesh [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005:

- 1683-1688
- [72] Hanaoka K I, Yamamoto H, Kawashima K, et al. Ubiquity of arsenobetaine in marine animals and degradation of arsenobetaine by sedimentary micro-organisms [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1988, 2(4): 371-376
- [73] Francesconi K A, Edmonds J S. Arsenic species in marine samples [J]. Croatica Chemica Acta, 1998, 71(2): 343-359
- [74] Edmonds J S. Isolation, crystal structure and synthesis of arsenobetaine, the arsenical constituent of the western rock lobster *Panulirus longipes cygnus* George [J]. Tetrahedron Lett., 1977, 18(18): 1543-1546
- [75] Vahter M, Marafante E, Dencker L. Metabolism of arsenobetaine in mice, rats and rabbits [J]. Science of the Total Environment, 1983, 30: 197-211
- [76] Edmonds J, Francesconi K, Hansen J. Dimethylarsylethanol from anaerobic decomposition of brown kelp (*Ecklonia radiata*): a likely precursor of arsenobetaine in marine fauna [J]. Cellular and Molecular Life Sciences, 1982, 38(6): 643-644
- [77] Sloth J, Julshamn K, Lundebye A K. Total arsenic and inorganic arsenic content in Norwegian fish feed products [J]. Aquaculture Nutrition, 2005, 11(1): 61-66
- [78] Marafante E, Vahter M, Dencker L. Metabolism of arsenocholine in mice, rats and rabbits [J]. Science of the Total Environment, 1984, 34(3): 223-240
- [79] Le X C. Arsenic speciation in the environment and humans [J]. Environmental Chemistry of Arsenic, 2002: 95-116
- [80] Ma M, Le X C. Effect of arsenosugar ingestion on urinary arsenic speciation [J]. Clinical Chemistry, 1998, 44(3): 539-550
- [81] Edmonds J S, Francesconi K A. Arsenic in seafoods: human health aspects and regulations [J]. Marine Pollution Bulletin, 1993, 27(12): 665-674
- [82] Francesconi K A, Tanggaar R, McKenzie C J, et al. Arsenic metabolites in human urine after ingestion of an arsenosugar [J]. Clinical Chemistry, 2002, 48(1): 92-101
- [83] Schmeisser E, Goessler W, Francesconi K A. Human metabolism of arsenolipids present in cod liver [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(2): 367-376
- [84] Fukuda S, Terasawa M, Shiomi K. Phosphatidylarsenocholine, one of the major arsenolipids in marine organisms: Synthesis and metabolism in mice [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(7): 1598-1603
- [85] Arbouine M, Wilson H. The effect of seafood consumption on the assessment of occupational exposure to arsenic by urinary arsenic speciation measurements [J]. Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease, 1992, 6(3): 153-160
- [86] Heinrich R R, Mindt P S, Szadkowski D. Arsenic species excretion after controlled seafood consumption [J]. Journal of Chromatography B, 2002, 778(1): 263-273
- [87] Branch S, Ebdon L, O'Neill P. Determination of arsenic species in fish by directly coupled high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J. Anal. At. Spectrom., 1994, 9(1): 33-37
- [88] Shiomi K. Arsenic in marine organisms: chemical forms and toxicological aspects [J]. Advances in Environmental Science and Technology-New York, 1994, 27: 261-261
- [89] Norin H, Christakopoulos A, Sandström M, et al. Mass fragmentographic estimation of trimethylarsine oxide in aquatic organisms [J]. Chemosphere, 1985, 14(3): 313-323