

海藻中砷的化学形态及代谢机制*

STUDIES ON CHEMICAL FORMS AND METABOLIC MECHANISM OF ARSENIC IN SEAWEEDS

范 晓 孙 飏

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

海藻中含有多种有益于人类健康的活性成分,同时也含有一定数量的重金属元素,其中砷的含量尤为显著,海藻中的砷一直是人们研究的热点之一。砷长期以来一直被视为一种对人体有害的毒性元素。但是近年来国内外大量的研究表明,砷的毒性在很大程度上依赖于其化学形态,海藻中的砷大多以无毒的有机态形式存在。基于国内外已有的研究成果,本文就砷在海藻中的存在形态及代谢机制作一综述。

1 砷的生理生化作用

砷在自然界中广泛存在,与人类的生活有密切联系。海洋生物群中的砷形态多种多样,毒性特征也千差万别。无机形态的砷的毒性作用很多,包括对氧化磷酸化过程的解偶联作用、与巯基基团结合从而破坏酶系统;还可以诱使 DNA 发生互换和断裂,造成基因的变异。慢性砷中毒会导致各种循环和神经功能紊乱,以及突变、致癌和畸形等后果^[10]。

2 海藻中砷的化学形态

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。在海水中,砷主要是以砷酸盐 As(V)、亚砷酸盐 As(III)、甲砷酸 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, MMA 和二甲基次砷酸 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, DMA 四种形态存在,其中以砷酸盐占优,因此,海水中的砷具有较高的毒性^[1,2,3,5]。

目前国际上普遍认为,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,毒性较小。

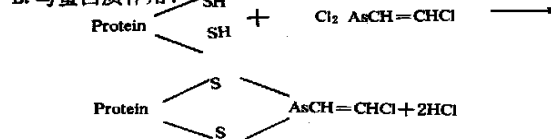
Whyte 和 Englar 分析了褐藻的海带科、翅藻科和巨藻科中的砷,发现无机砷含量为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 2.7 \times 10^{-6}$,而有机砷含量为 $40.3 \times 10^{-6} \sim 89.7 \times 10^{-6}$ 。有机砷占总砷的 95% 以上,无机砷只是少数^[19]。Edmonds 和 Francesconi 也认为大多数海藻中的砷化合物主要是有机砷^[9]。

砷的主要致毒机制就是抑制巯基酶的活性。当生物体内巯基酶活性受到阻碍时,会导致细胞呼吸作用的丧失,引起中毒。一般而言,三价的亚砷酸盐 (H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}) 毒性较高,其毒性强度比五价的砷酸盐 (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) 高出 60 倍以上。其原因是三价砷易与巯基结合成稳定的化合物,经人体吸收后不易排泄,且较具累积性;而五价砷与巯基没有亲和力^[1]。砷化物与蛋白质及酶巯基的作用,如下所示。

A. 与酶作用:



B. 与蛋白质作用:



主要是有机砷^[9]。

但也有例外情况。有的海藻如马尾藻科 (Sargassaceae), 它的无机砷含量及占总砷的比例明显高于其他褐藻。其中 *Sargassum muticum* 的无机砷含量为 20.8×10^{-6} , 约占总砷的 38%; 日本羊栖菜 (*Hizikia fusiforme*) 的无机砷含量高达 71.8×10^{-6} , 约占总砷的 58%^[19], 这表明马尾藻科累积无机砷的能力高于其他海藻。

大量研究表明:海藻中有机砷的存在形态主要有两种:砷糖 (Arseno-sugars) 和砷脂 (Arsenolipids)^[16], 即海藻中的有机砷主要与糖类和脂类相结合而存在。

砷糖含有五价砷,这种五价砷与两个甲基团、一个氧原子和一个核糖碳原子键合(图1),毒性较小。Ed-

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2949 号。
收稿日期:1996 年 5 月 24 日

Edmonds 和 Francesconi 于 1981 年首次从海洋褐藻 (*Ecklonia radiata*) 中分离出砷糖, 到 1983 年共发现 4 种砷糖化合物, 且这些砷糖只在海藻以及含有共生海藻的生物中被发现^[7,8]。利用 NMR 技术已经确定它们的结构。砷糖都含有 β -呋喃核苷, 区别只是核糖的 1-碳位上连接的支链不同。砷糖中的砷是海藻从海水中摄取砷酸盐再将其还原、甲基化而来, 甲基和 β -呋喃核苷均由 S-腺苷甲硫氨酸提供^[8]。

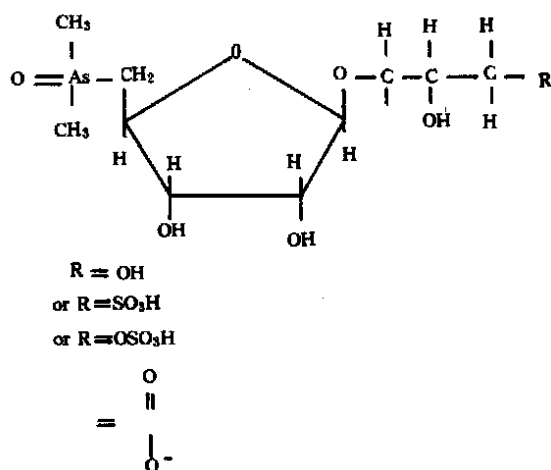


图 1 砷糖的结构示意
(Edmonds and Francesconi, 1981)

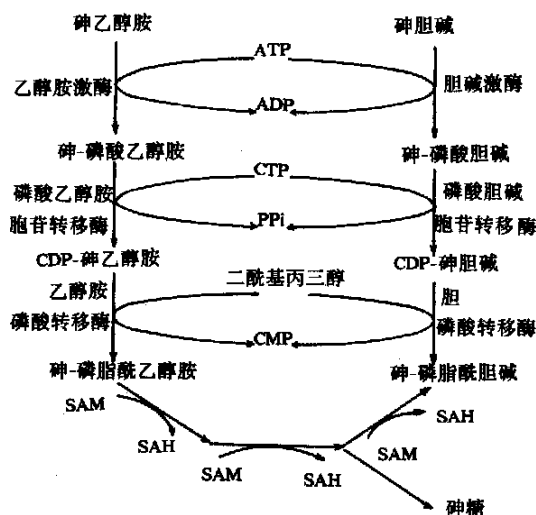


图 2 海藻中砷脂和砷糖的合成代谢示意(Lunde, 1968)

Lunde 于 1968 年首次发现海藻中存在脂溶性的砷, 认为海藻中的有机砷化合物分为水溶性和脂溶性两

大类^[13-15]。以后对含砷脂类的研究越来越深入, Irgolic 等人于 1977 年提出了脂溶性有机砷在海藻中的代谢模式^[11], Cooney 等人于 1978 年用⁷⁴As 标记海藻, 发现海藻组织能合成一种奇异的含砷磷脂 (O- 磷脂酰三甲基乳酸砷)^[4]。

海藻中的其他有机砷种类也较多, 但主要是甲基砷化物 (甲砷酸盐和二甲基次砷酸盐)。Andreae 和 Klumpp 发现海藻能形成 12 种可溶性有机砷化物, 其中一种与砷胆碱相似; 海藻会产生甲砷酸盐和二甲基次砷酸盐并将其释放入周围环境, 由此可以解释这些砷化物为什么会在海水中存在。海水中的甲基砷化物与海藻的光合能力有很大联系, 它们只在强光带的海水中存在, 其浓度与 CO₂ 的同化速率密切相关, 这表明它们是由海藻产生的^[3]。

海藻中的无机砷主要是亚砷酸盐, 而砷酸盐的数量极少。海藻可以为食物链的高级环节和水体提供还原和有机形态的砷^[18]。砷酸盐被摄入海藻后, 很快被还原为亚砷酸盐并甲基化为甲砷酸和二甲基次砷酸^[12, 17]。海藻也产生亚砷酸盐, 在两种卵形藻中尤为显著^[3]。

3 砷在海藻中的代谢机制

海藻能从周围环境中摄取砷, 并合成各种水溶性、脂溶性物质。海藻中的砷代谢与脂类和糖类代谢有紧密联系。Irgolic 等研究了砷在海藻 *Tetraselmis chuii* 和 *Daphnia magna* 中的代谢情况, 认为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, 形成一些含砷的脂类^[11]。

这一看法的理论依据是砷最初取代乙醇胺和胆碱中的氮原子。根据藻体组织中磷脂的正常合成途径: 乙醇胺和胆碱被磷酸化, 再与 CTP 反应产生 CDP-乙醇胺和 CDP-胆碱, 再继续与二酰基丙三醇反应, 生成磷脂酰乙醇胺 (PE) 和磷脂酰胆碱 (PC)。由于砷在最初的反应中取代了乙醇胺和胆碱中的氮原子, 形成砷乙醇胺和砷胆碱, 这两种物质进入藻体组织的磷脂合成途径后, 作为正常底物——乙醇胺和胆碱的类似物发生一系列同样的反应, 最终生成砷-磷脂酰乙醇胺 (As-PE) 和砷-磷脂酰胆碱 (As-PC)^[16]。

该理论解释了海藻中砷胆碱以及其他水溶性和脂溶性砷化合物的发生, 但却不能说明海藻中的砷糖来源。Edmonds 和 Francesconi, Phillips 和 Depledge 均认为砷糖是由 S-腺苷甲硫氨酸转化而来, 后者认为这一转化发生在由 As-PE 合成 As-PC 的甲基化过程中^[8, 16]。正常情况下, PE 被甲基化为 PC 要经过三步反

应; 形成 As-PE 后, 催化这些反应的酶将 As-PE 也作为底物加以催化。As-PE 通过 S^+CH_2 键紧密地连接在作为甲基供体的 S-腺苷甲硫氨酸化合物的甲硫氨酸与核糖之间, 在正常情况下转移到 PE 上的甲基基团也与硫原子结合。甲基化的前两步反应可以利用 As-PE 作为底物类似物而正常发生, 然而, 砷原子和两个甲基

团造成的空间结构却与甲基化的最后一步反应不相称, 于是 S^+CH_2 键首先受到其他基团攻击, 产生了一种类似砷糖的物质, 其结构与褐藻 *Ecklonia radiata* 中发现的砷糖相类似。含有二酰基丙三醇磷酸酯的碳链再被氧化, 生成 5-脱氧-5-(二甲基砷)-呋喃糖苷化合物, 即砷糖^[16]。

表 1 海藻中常见的砷化合物*

英文名称	中文名称	化学式
Inorganic arsenic	无机砷	
Arsenous acid	亚砷酸	H_3AsO_3
Arsenites, salts of Arsenous acid	亚砷酸盐	$H_2AsO_3^-$, $HAso_3^{2-}$, AsO_3^{3-}
Arsenic acid	砷酸	H_3AsO_4
Arsenates, salts of arsenic acid(ortho)	砷酸盐	$H_2AsO_4^-$, $HAso_4^{2-}$, AsO_4^{3-}
Organic arsenic	有机砷	
Methylarsonic acid	甲肿酸(MAA)	$CH_3AsO(OH)_2$
Dimethylarsinic acid	二甲基次肿酸(DMA)	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Arseno-sugars	砷糖	
Arseno-lipids	砷脂	

* Whyte and Englar, 1983; Edmonds and Francesconi, 1993

砷在海藻中与脂类和糖类相结合存在, 而且还存在一种叫做砷甜菜碱 (Arsenobetaine, $(CH_3)_3As^+CH_2CO_2^-$) 的物质, 它与砷脂和砷糖都有密切联系。Phillips 和 Depledge 就此作了研究, 认为砷可以进入海藻中磷脂生物合成的两个主要途径(PE、PC)中, 产生了各种目前为人们所发现的含砷的中间产物和终产物^[16]。

4 结语

几乎所有的海藻中都含有砷, 其存在形态以有机砷和无机砷共存, 在不同海藻中具有不同比例。有机砷在大多数海藻占绝大比例, 主要与糖类和脂类相结合存在。另外也有少量甲基砷化物形态。无机砷主要以三价砷形态存在, 但所占的比例很小。海藻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, 并将其排出, 释放入周围环境。砷可以进入海藻中磷脂生物合成的主要途径中, 生成各种含砷的中间产物和终产物, 如砷脂、砷糖、砷乙醇胺、砷胆碱、砷甜菜碱等。

主要参考文献

[1] 刘镇宗, 1995. 科学月刊 26(2): 134~140.
[2] Andreae, M. O., 1978. Deep-Sea Res. 25: 391-402.

[3] Andreae, M. O. and D. Klumpp, 1979. Environ. Sci. & Technol. 13: 738-741.
[4] Cooney, R. V. et al., 1978. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 75: 4 262-4 264.
[5] Cullen, W. R. and K. J. Reimer, 1989. Chem. Rev. 89: 713-764.
[6] Edmonds, J. S. et al., 1982. Experientia 38: 643-644.
[7] Edmonds, J. S. and K. A. Francesconi, 1981a. Chemosphere 10: 1 041-1 044.
[8] Edmonds, J. S. and K. A. Francesconi, 1983. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1: 2 375-2 382.
[9] Edmonds, J. S. and K. A. Francesconi, 1993. Mar. Pollut. Bull. 26(12): 665-674.
[10] Ferm, V. H. et al., 1971. Arch. Environ. Health 22: 577-560.
[11] Irgolic, K. J. et al., 1977. Environ. Health Perspect. 19: 61-66.
[12] Johnson, D. L., 1972. Nature 240: 44-45.
[13] Lunde, G., 1968. J. Amer. Oil Chem. Soc. 45: 331-332.
[14] Lunde, G., 1969. Nature 224: 186-187.
[15] Lunde, G., 1975. J. Sci. Food Agric. 26: 1 257-1 262.
[16] Phillips, D. J. H. and M. H. Depledge, 1985. Mar. Environ. Res. 17: 1-12.
[17] Pilson, M. E. Q., 1974. Limnol. Oceanogr. 19:

339-341.

- [18] Sanders, J. G. and H. L. Windom, 1980. *Estuar. Cstl. Mar. Sci.* 10: 555-567.
- [19] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1983. *Bot. Mar.*

26: 159-164.

- [20] Wrench, J. J. and R. F. Addison, 1981. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 518-523.