

## 中华绒螯蟹不同可食组织砷元素分布特征分析

齐自元, 胡钰梅, 曹欢, 刘海泉, 谢庆超, 赵勇

### Specification characteristics of arsenic in different edible tissues of *Eriocheir sinensis*

QI Ziyuan, HU Yumei, CAO Huan, LIU Haiquan, XIE Qingchao, ZHAO Yong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20210703513>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

##### 闽江水系野生绒螯蟹的营养品质分析

Analysis of nutritional quality of wild adult mitten crab population, *Eriocheir sensu stricto*, from Minjiang River  
上海海洋大学学报. 2019, 28(5): 744 <https://doi.org/10.12024/jsou.20180802386>

##### 东营池塘养殖中华绒螯蟹生长性能、性腺发育及营养品质

Growth performance, gonadal development and nutritional composition of adult *Eriocheir sinensis* from Dongying  
上海海洋大学学报. 2020, 29(1): 17 <https://doi.org/10.12024/jsou.20190502640>

##### 饲料中植物油替代鱼油对中华绒螯蟹脂肪酸组成的影响

Effects of dietary replacement of fish oil by vegetable oil on fatty acid composition of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)  
上海海洋大学学报. 2020, 29(4): 559 <https://doi.org/10.12024/jsou.20190902790>

##### 西双版纳河蟹性腺发育规律和营养品质

Gonadal development and nutritional composition of adult *Eriocheir sinensis* from Xishuangbanna  
上海海洋大学学报. 2019, 28(4): 483 <https://doi.org/10.12024/jsou.20180402302>

##### 中华绒螯蟹二龄早熟和晚熟品系第三代成蟹可食率和生化组成的比较研究

The comparison of edible rate and biochemical composition of the second-year early-maturing and late-maturing strains of the third selective generation during the adult culture of Chinese mitten crab *Eriocheir sinensis*  
上海海洋大学学报. 2018, 27(4): 487 <https://doi.org/10.12024/jsou.20171102177>

文章编号: 1674-5566(2022)04-1005-11

DOI:10.12024/jsou.20210703513

## 中华绒螯蟹不同可食组织砷元素分布特征分析

齐自元<sup>1</sup>, 胡钰梅<sup>1</sup>, 曹欢<sup>1</sup>, 刘海泉<sup>1</sup>, 谢庆超<sup>1,2</sup>, 赵勇<sup>1,2,3</sup>

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 农业农村部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室, 上海 201306; 3. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

**摘要:** 为了解中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)不同可食组织(性腺、肝胰腺、体肉、腿肉、钳肉)总砷含量、水溶性砷形态、脂溶性总砷含量分布特征,分别采用电感耦合等离子体质谱法和高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术分析中华绒螯蟹不同可食组织总砷、水溶性砷形态和脂溶性总砷含量。结果表明:在雌蟹中总砷均值含量呈现性腺>肝胰腺>体肉、腿肉>钳肉的趋势,且有显著差异;在雄蟹中总砷均值含量呈现肝胰腺>体肉、腿肉>钳肉、性腺的趋势,且有显著差异;雌蟹和雄蟹不同可食组织总砷含量随体质量的增大呈逐渐升高的趋势,8个省份中华绒螯蟹成蟹性腺和肝胰腺中总砷含量处于相对稳定的水平。在肌肉组织中6种水溶性砷的百分比为83.3%~99.6%,性腺和肝胰腺组织中6种水溶性砷的百分比为18.8%~51.8%,肌肉组织与性腺、肝胰腺组织中水溶性砷百分比有显著差异。在性腺(雌)和肝胰腺(雌、雄)组织中脂溶性总砷的百分比为14.3%~72.6%,3个组织脂溶性总砷百分比均值无显著差异,3个组织脂肪中总砷含量与相应组织总砷含量呈正相关性,与相应组织脂肪含量无正相关性。可见,中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量存在差异性,水溶性砷是肌肉组织中砷的主要形态,砷甜菜碱(AsB)是水溶性砷的主要成分,在性腺(雌)和肝胰腺组织中存在一定量的脂溶性砷。

**关键词:** 中华绒螯蟹; 总砷; 水溶性砷; 脂溶性砷; 分布特征

**中图分类号:** S 912; Q 657.63 **文献标志码:** A

砷是一种类金属元素,广泛分布在海洋、淡水和土壤环境中,水环境中砷的含量较低,主要以As(V)存在<sup>[1]</sup>。水体中大量的藻类等初级生产者可将无机砷吸收、转化为有机砷,并通过食物链传递,从而对水生生态系统产生显著影响<sup>[2-3]</sup>。砷的毒性取决于其存在的化学形态,砷的化学形态包括无机砷:亚砷酸盐[As(III)]和砷酸盐[As(V)],以及有机结合的种类,基于它们在水或油中的溶解度可分为水溶性砷和脂溶性砷<sup>[4]</sup>。在水溶性砷中,砷甜菜碱(AsB)是大多数鱼类中主要的有机形态,通常占总砷含量的90%以上,砷甜菜碱被认为是无毒的。相反,无机砷则具有高毒性,国际癌症研究机构(IARC)已将砷和无机砷化合物归类为第一类致癌物<sup>[5]</sup>。脂溶

性砷化合物是存在于水生生物脂质或油性部分中的主要砷形态,目前的研究主要集中在海洋生物中,已鉴定出40多种砷脂,但是关于砷脂的分布、丰度、新陈代谢、潜在毒性以及来源等相关知识仍然有限<sup>[6]</sup>。严国等<sup>[7]</sup>测定了青蟹(*Scylla serrata*)和三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)不同可食组织总砷和水溶性砷形态,结果表明海蟹体内均以AsB为主,AsB占其总砷含量的60.9%~99.4%。赵艳芳等<sup>[8]</sup>测定了虾蛄可食组织中砷的形态及分布,发现虾蛄可食组织中总砷含量较高且与雌雄性别无相关性,性腺组织中的总砷含量普遍高于肌肉组织。中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)营养丰富,味道鲜美,是中华传统美食,深受人们的喜爱,LIU等<sup>[9]</sup>测定了中华绒

收稿日期: 2021-07-25 修回日期: 2021-11-01

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1602205);上海市科学技术委员会上海市“科技创新行动计划”农业领域项目(19391901600);上海市科技兴农项目(沪农科推字[2017]第4-4号);上海市教育委员会科研创新计划(2017-01-07-00-10-E00056)

作者简介: 齐自元(1984—),男,博士研究生,研究方向为水产品质量安全与检测。E-mail: zyqi@shou.edu.cn

通信作者: 赵勇, E-mail: yzhao@shou.edu.cn

鳌蟹全食组织中总砷和水溶性砷形态,总砷含量范围为 0.25 ~ 1.66 mg/kg(湿质量),AsB 是水溶性砷的主要成分。目前对中华绒鳌蟹砷元素的研究报道都集中在全食组织,由于其性腺、肝胰腺、肌肉组成成分差异较大,尚未见对其不同可食组织水溶性砷及脂溶性总砷的研究报道,本研究分析中华绒鳌蟹不同可食组织中水溶性砷的赋存形态和含量,同时研究了性腺(雌)和肝胰腺中总砷水平与脂溶性总砷水平之间的可能相关性,为中华绒鳌蟹不同可食组织砷元素的特征分布提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

2017—2020 年 10—11 月采集安徽、湖北、江苏、江西、山东、上海、浙江、湖南等地中华绒鳌蟹主要养殖区域的成蟹样品[雌蟹(202.0 ± 6.2)g,雄蟹(220.0 ± 7.5)g],不同规格中华绒鳌蟹总砷含量比较的样品 2020 年 11 月采购于上海东方国际水产批发市场(产地:固城湖),不同省份中华绒鳌蟹成蟹性腺和肝胰腺总砷含量比较的样品 2020 年 11 月采集于 8 个省份。

AsB 溶液标准物质(GBW08670)、DMA 溶液标准物质(GBW08669)、AsC(GBW08671)、MMA 溶液标准物质(GBW08668)、As(V)溶液标准物质(GBW08667)、As(III)溶液标准物质(GBW08666)购于国家有色金属及电子材料分析测试中心;扇贝粉(GBW10023)和大虾(GBW10050)生物成分分析标准物质购于地球物理地球化学勘查研究所;金枪鱼组织中砷形态标准物质(BCR-627)购于北京世纪奥科生物科技有限公司;(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(色谱纯)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲醇、正己烷、三氯甲烷(均为色谱纯)由德国 Merck 公司生产;硝酸(优级纯)由上海安谱实验科技股份有限公司生产。

### 1.2 仪器与设备

Vanquish 超高效液相色谱仪(美国 Thermo 公司);iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司);湘仪 H-2050R 高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);MS2 旋涡混合器(德国 IK 公司);AL204 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司);超声清洗机(宁波海曙科生超声设备有限公司);CEM-MARS 6 微波

消解仪(美国 CEM 公司);Milli-Q 超纯水净化器(美国 Millipore 公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品制备

中华绒鳌蟹清洗干净去壳后,取出可食用组织,包括性腺、肝胰腺、体肉、腿肉和钳肉,分别匀浆后放入 -40 °C 冰箱待用。

#### 1.3.2 中华绒鳌蟹不同可食组织总砷的测定

按 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》<sup>[10]</sup>规定操作进行,样品消解:称取 0.2 ~ 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解罐中,加入 4 mL 硝酸和 1 mL 双氧水浸泡过夜,盖塞密闭后放入微波消解仪中,在 1 600 W 功率下从室温升至 180 °C(25 min),在 180 °C 下恒温 30 min,然后降温至室温,赶酸冷却后用超纯水定容至 25 mL,待上机测定。每个样品做 3 次平行,同时随样品做试剂空白样,采用扇贝和大虾粉作为质控样进行结果质量控制,质控样品标准值、测定值和相对标准偏差见表 1。结果表明两种质控样品的总砷测定值都在标准值范围内,说明采用的 ICP-MS 测定方法准确度高。

表 1 质控样品总砷含量的测定

Tab. 1 Determination of total arsenic content in quality control samples

标准物质 Standard material	标准值 Standard value/ (mg/kg)	测定值 Measured value/ (mg/kg)	相对标准偏差 Relative standard deviation/%
扇贝 GBW10024	3.60 ± 0.60	3.50 ~ 3.92	4.32
大虾 GBW10050	2.50	2.39 ~ 2.58	3.13

测定条件:用调谐液对 ICP-MS 测定条件进行优化,使 7Li > 50 000、59Co > 100 000、115In > 220 000、238U > 300 000 CPS、140Ce160 /140Ce < 2%,以氦气作为碰撞反应气,去除多原子离子的干扰,待 59Co /35Cl160 > 18、59Co > 30 000 CPS 后将样品消解液用 ICP-MS 测定,并用内标元素 73Ge 进行校正。

#### 1.3.3 中华绒鳌蟹不同可食组织水溶性砷形态测定

参考 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[11]</sup>,采用 HPLC-ICP-MS 联用技术测定水溶性砷形态。样品砷形态前处理参考乔艺飘等<sup>[12]</sup>的方法略做调整:称取

1.00 g 样品(准确至 0.01 g),置于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 的 0.5 mmol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液,涡旋振荡 5 min,置于常温超声水浴锅中,超声 30 min。提取完毕,10 000 r/min 离心 15 min。取 10 mL 上清液置于离心管中,加入 10 mL 正己烷,涡旋振荡 5 min 后,10 000 r/min 离心 15 min,弃去上层正己烷。按此过程重复 1 次。吸取下层清液,经 0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜过滤后上机分析。每个样品做 3 次平行,按同一操作方法作空白试验。

表 2 水溶性砷形态分析仪器参数

Tab. 2 Parameters of water-soluble arsenic speciation analysis instrument

仪器 Instrument	主要参数 Main parameters	设定值 Set value
HPLC 条件 (Vanquish)	色谱柱	Dionex IonPac AS7 (4 × 250 mm)
	进样体积	20 $\mu\text{L}$
	柱温	30 $^{\circ}\text{C}$
	流动相	A 相:5 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; B 相:100 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
	流速	0.8 mL/min
	洗脱梯度	0 ~ 3.5 min 100% A; 3.6 ~ 8.5 min 100% B; 8.6 ~ 9.0 min 100% A
ICP-MS 条件 (iCAP Q)	RF 功率	1 548.6 W
	冷却气	13.90 mL/min
	辅助气	0.79 mL/min
	雾化器	1.17 mL/min
	Q Cell 气体	4.3 mL/min (He)

### 1.3.4 中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺组织脂溶性砷的提取

脂溶性砷的提取参考 SELE 等<sup>[13]</sup>的方法略作调整,分别准确称取中华绒螯蟹性腺(雌)、肝胰腺(雌、雄)2.5 g 至 50 mL 离心管中,依次加入 2.5 mL 氯仿、5 mL 甲醇、2 mL 超纯水,超声提取 30 min。然后将样品通过布氏抽滤系统进行过滤,残渣用 2.5 mL 氯仿和 1.5 mL 超纯水清洗,将滤液转移至 50 mL 离心管中, -40  $^{\circ}\text{C}$  冷冻 24 h,恢复至常温后 4 000 r/min 离心 20 min,弃去上层水相溶液,将下层脂相溶液转移至 100 mL 鸡心瓶中,45  $^{\circ}\text{C}$  真空旋转蒸发至恒重,得淡黄色油脂。每个样品做 3 次平行,同时做对照试验。称量油脂的质量,性腺或肝胰腺中脂肪的百分含量通过油脂的质量与肝胰腺或性腺初始的质量之比进行计算。称取 0.2 ~ 0.5 g 油脂(精确至 0.001 g),微波消解后测定总砷的含量,乘以油脂

的质量得到脂溶性总砷的含量,每个样品做 3 次平行。

### 1.4 数据统计与分析

采用 SPSS Statistics 25.0 软件处理数据,结果以平均值  $\pm$  标准差表示,组间分析采用单因素 ANOVA 检验,  $P < 0.05$  为显著差异,采用 Origin 2019 软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量的测定

表 3 为 2017—2020 年 10—11 月采集的中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量测定结果:在雌蟹中总砷均值含量呈现性腺 > 肝胰腺 > 体肉、腿肉 > 钳肉的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ );在雄蟹中总砷均值含量呈现肝胰腺 > 体肉、腿肉 > 钳肉、性腺的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ );雌蟹性腺总砷均值含量为雄蟹性腺总砷均值含量的 5.5 倍,有显著差异( $P < 0.05$ );雌蟹肝胰腺与雄蟹肝胰腺总砷均值含量无显著差异;雌蟹体肉总砷均值含量小于雄蟹体肉总砷均值含量,有显著差异( $P < 0.05$ );雌蟹腿肉、钳肉总砷均值含量与雄蟹腿肉、钳肉总砷均值含量分别无显著差异。结果表明中华绒螯蟹不同可食组织均有一定的砷污染,雌蟹、雄蟹的不同可食组织中总砷含量存在差异性,雌蟹与雄蟹的性腺组织总砷含量有显著不同。我国国家标准对甲壳类动物总砷的含量无限量标准,对无机砷的限量值为 0.5 mg/kg(湿质量)<sup>[14]</sup>,中华绒螯蟹不同组织总砷均值含量都高于 0.5 mg/kg,因此有必要对中华绒螯蟹砷形态进行分析。

### 2.2 不同规格中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量的测定

表 4 为 2020 年 11 月采集的相同产地不同规格中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量测定结果:在雌蟹、雄蟹 4 个不同规格中,随着体质量的增加 5 个不同可食组织总砷含量都呈现逐渐升高的趋势;在雌蟹 4 个不同规格中,不同可食组织总砷含量  $F_4 > F_3 > F_2, F_1$ ,且有显著差异( $P < 0.05$ );在雄蟹 4 个不同规格中,不同可食组织总砷含量  $M_4 > M_3 > M_2, M_1$ ,且有显著差异( $P < 0.05$ );雌  $F_2$  [(100.3  $\pm$  8.85) g] 与雄  $M_1$  [(100.3  $\pm$  3.77) g],雌  $F_3$  [(135.4  $\pm$  3.21) g] 与雄  $MV2$  [(133.4  $\pm$  3.95) g] 规格一致,体质量无

显著差异,雌蟹各可食组织总砷含量显著高于雄蟹相应组织( $P < 0.05$ )。研究结果表明,同一产地同一季节相同规格条件下雌蟹比雄蟹更容易富集砷元素。在雌蟹 4 个规格中总砷均值含量都呈现性腺 > 肝胰腺 > 体肉、腿肉 > 钳肉的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ );在雄蟹 4 个规格中总砷均值含量都呈现肝胰腺 > 体肉、腿肉 > 钳

肉、性腺的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ ),与表 4 实验结果一致。中华绒螯蟹栖息在底质环境中,以藻类、底栖动物及有机碎屑为食,摄入的砷在体内不断转化为水溶性或脂溶性有机砷,这或许是中华绒螯蟹不同组织总砷含量随体质量的增加呈逐渐升高趋势的原因之一。

表 3 中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量测定(湿质量)

Tab.3 Determination results of total arsenic content in different edible tissues of Chinese mitten crab(wet mass)

性别 Gender	组织 Organization	样本数量 Number of samples	总砷平均含量 Average total arsenic content/(mg/kg)	总砷含量 Total arsenic content/(mg/kg)
雌蟹 Female crab	性腺	80	$3.05 \pm 0.96^A$	1.43 ~ 5.64
	肝胰腺	80	$1.67 \pm 0.66^B$	0.32 ~ 3.58
	体肉	80	$0.85 \pm 0.46^{DE}$	0.15 ~ 2.85
	腿肉	80	$0.84 \pm 0.44^{DE}$	0.16 ~ 1.61
	钳肉	80	$0.56 \pm 0.49^E$	0.25 ~ 2.63
雄蟹 Male crab	性腺	80	$0.55 \pm 0.31^E$	0.35 ~ 1.25
	肝胰腺	80	$1.72 \pm 0.84^B$	0.86 ~ 5.52
	体肉	80	$1.29 \pm 0.75^C$	0.72 ~ 4.78
	腿肉	80	$1.17 \pm 0.83^{CD}$	0.24 ~ 4.14
	钳肉	80	$0.73 \pm 0.36^E$	0.31 ~ 1.84

注:同一列不同大写字母表示组间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一列相同大写字母表示组间差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Different capital letters in the same column indicate significant differences between groups ( $P < 0.05$ ), and the same capital letters in the same column indicate insignificant differences between groups ( $P > 0.05$ ).

表 4 相同产地相同季节不同规格中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量测定(湿质量)

Tab.4 Determination results of total arsenic content in different edible tissues of Chinese mitten crabs with different specifications in the same place of production in the same season (wet mass)

性别 Gender	规格 Specification	体质量 Body mass/g	样本数量 Number of samples	总砷含量 Total arsenic content/(mg/kg)				
				性腺 Gonad	肝胰腺 Hepatopancreas	体肉 Body meat	腿肉 Leg meat	钳肉 Clamp meat
雌蟹 Female crab	雌 F <sub>1</sub>	$75.8 \pm 3.46$	10	$1.29 \pm 0.046^{Ca}$	$0.73 \pm 0.067^{Cb}$	$0.30 \pm 0.030^{Cc}$	$0.32 \pm 0.042^{Cc}$	$0.23 \pm 0.038^{Cd}$
	雌 F <sub>2</sub>	$100.3 \pm 5.85$	10	$1.34 \pm 0.035^{Ca}$	$0.77 \pm 0.052^{Cb}$	$0.34 \pm 0.023^{Cc}$	$0.35 \pm 0.058^{Cc}$	$0.25 \pm 0.035^{Cd}$
	雌 F <sub>3</sub>	$135.4 \pm 3.21$	10	$1.42 \pm 0.012^{Ba}$	$0.94 \pm 0.015^{Bb}$	$0.47 \pm 0.019^{Bc}$	$0.44 \pm 0.019^{Bc}$	$0.31 \pm 0.021^{Bd}$
	雌 F <sub>4</sub>	$167.6 \pm 1.82$	10	$1.51 \pm 0.021^{Aa}$	$1.12 \pm 0.017^{Ab}$	$0.55 \pm 0.020^{Ac}$	$0.53 \pm 0.030^{Ac}$	$0.39 \pm 0.018^{Ad}$
雄蟹 Male crab	雄 M <sub>1</sub>	$100.3 \pm 3.77$	10	$0.10 \pm 0.011^{Fd}$	$0.38 \pm 0.037^{Fa}$	$0.19 \pm 0.026^{Fb}$	$0.21 \pm 0.031^{Fb}$	$0.12 \pm 0.027^{Fc}$
	雄 M <sub>2</sub>	$133.4 \pm 3.95$	10	$0.13 \pm 0.010^{Fd}$	$0.41 \pm 0.027^{Fa}$	$0.23 \pm 0.037^{Fb}$	$0.25 \pm 0.026^{Fc}$	$0.14 \pm 0.026^{Fd}$
	雄 M <sub>3</sub>	$176.2 \pm 2.39$	10	$0.21 \pm 0.012^{Ed}$	$0.54 \pm 0.011^{Ea}$	$0.31 \pm 0.026^{Eb}$	$0.32 \pm 0.026^{Ec}$	$0.23 \pm 0.035^{Ed}$
	雄 M <sub>4</sub>	$199.2 \pm 3.96$	10	$0.31 \pm 0.015^{Dd}$	$0.65 \pm 0.041^{Da}$	$0.39 \pm 0.037^{Db}$	$0.40 \pm 0.036^{Dc}$	$0.32 \pm 0.039^{Dd}$

注:同一列不同大写字母表示组间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一列相同大写字母表示组间差异不显著( $P > 0.05$ ),同一行不同小写字母表示不同组织间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一行相同小写字母表示不同组织间差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Different capital letters in the same column indicate significant differences between groups ( $P < 0.05$ ), the same capital letters in the same column indicate that the differences between groups are not significant ( $P > 0.05$ ), and different lowercase letters in the same row indicate significant differences between different organizations ( $P < 0.05$ ), the same lowercase letter in the same line means that the difference between different organizations is not significant ( $P > 0.05$ ).

### 2.3 不同产地中华绒螯性腺和蟹肝胰腺总砷含量的测定

表 5 为 2020 年 11 月采集的 8 个省份 218 只

中华绒螯蟹成蟹性腺和肝胰腺总砷含量测定结果,雌蟹性腺、雄蟹性腺、肝胰腺总砷均值含量分别为( $3.15 \pm 0.66$ ) mg/kg、( $0.56 \pm 0.17$ ) mg/kg、

( $1.67 \pm 0.62$ ) mg/kg。浙江省采集的中华绒螯蟹性腺(雌、雄)、肝胰腺总砷均值含量最高,分别为( $3.91 \pm 0.73$ ) mg/kg、( $0.65 \pm 0.16$ ) mg/kg、( $2.39 \pm 0.48$ ) mg/kg,上海采集的中华绒螯蟹性腺(雌、雄)、肝胰腺总砷均值含量最低,分别为( $2.50 \pm 0.50$ ) mg/kg、( $0.51 \pm 0.12$ ) mg/kg、( $1.36 \pm 0.58$ ) mg/kg。除浙江省和上海市外,其他省份中华绒螯蟹性腺(雌)、肝胰腺总砷均值含量无显著差异。雄蟹性腺总砷均值含量浙江省

与其他省份有显著差异( $P < 0.05$ ),其他省份之间无显著差异。10—12月是人们喜食中华绒螯蟹的黄金时段,雌蟹蟹黄(性腺+肝胰腺)和雄蟹蟹膏(性腺+肝胰腺)处于大生长期的快速发育阶段,一般也是人们食用大闸蟹最喜欢的组织,同时也是砷富集的主要部位。结果表明8个不同省份中华绒螯蟹成蟹性腺和肝胰腺中总砷含量处于相对稳定的水平。

表5 不同产地中华绒螯蟹性腺和肝胰腺总砷含量测定(湿质量)  
Tab.5 Determination results of total arsenic content in gonads and hepatopancreas of *Eriocheir sinensis* from different origins (wet mass)

产地 Origin	雌蟹性腺 样本数量 Number of female gonad samples	雌蟹性腺 总砷平均 含量 Average content of total arsenic in gonads of female crabs/ (mg/kg)	雌蟹性腺 总砷含量 Range of total arsenic content in gonads of female crabs/ (mg/kg)	雄蟹性腺 样本数量 Number of male gonad samples/ (mg/kg)	雄蟹性腺 总砷平均 含量 Average content of total arsenic in the gonads of male crabs/ (mg/kg)	雄蟹性腺 总砷含量 Range of total arsenic content in gonads of male crabs/ (mg/kg)	肝胰腺 样本数量 Number of hepatopancreatic samples/ (mg/kg)	肝胰腺总砷 平均含量 Average total arsenic content of hepatopancreas/ (mg/kg)	肝胰腺 总砷含量 Range of total arsenic content in hepatopancreas/ (mg/kg)
安徽省 Anhui	12	$2.83 \pm 0.71^{BC}$	1.98 ~ 4.51	12	$0.52 \pm 0.13^B$	0.41 ~ 0.83	24	$1.41 \pm 0.61^{BC}$	0.32 ~ 2.57
湖北省 Hubei	13	$3.53 \pm 0.66^B$	2.31 ~ 4.96	13	$0.58 \pm 0.11^B$	0.42 ~ 0.76	26	$1.82 \pm 0.60^B$	0.82 ~ 2.97
江苏省 Jiangsu	27	$3.47 \pm 0.75^B$	2.15 ~ 4.66	28	$0.57 \pm 0.12^B$	0.39 ~ 0.88	55	$1.85 \pm 0.63^B$	0.75 ~ 3.38
江西省 Jiangxi	13	$2.76 \pm 0.62^{BC}$	1.89 ~ 3.95	12	$0.51 \pm 0.15^B$	0.36 ~ 0.77	25	$1.41 \pm 0.43^{BC}$	0.49 ~ 2.18
山东省 Shandong	9	$3.01 \pm 0.54^{BC}$	2.33 ~ 4.97	9	$0.53 \pm 0.11^B$	0.45 ~ 0.81	18	$1.57 \pm 0.49^{BC}$	0.84 ~ 2.62
上海市 Shanghai	16	$2.50 \pm 0.50^C$	1.56 ~ 4.11	16	$0.51 \pm 0.12^B$	0.35 ~ 0.76	32	$1.36 \pm 0.58^C$	0.45 ~ 2.74
浙江省 Zhejiang	10	$3.96 \pm 0.73^A$	2.36 ~ 5.64	10	$0.65 \pm 0.16^A$	0.38 ~ 1.25	20	$2.39 \pm 0.48^A$	1.36 ~ 3.58
湖南省 Hunan	10	$2.93 \pm 0.61^{BC}$	1.88 ~ 4.21	10	$0.52 \pm 0.10^B$	0.39 ~ 0.85	20	$1.46 \pm 0.30^{BC}$	0.56 ~ 1.88

注:同一列不同大写字母表示组间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一列相同大写字母表示组间差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Different capital letters in the same column indicate significant differences between groups ( $P < 0.05$ ), and the same capital letters in the same column indicate no significant differences between groups ( $P > 0.05$ ).

## 2.4 中华绒螯蟹不同可食组织水溶性砷形态测定

表6为中华绒螯蟹不同组织水溶性砷化合物测定结果:所有样品均检出AsB且含量最高,含量为0.21~1.65 mg/kg;在雌蟹中AsB均值含量呈现体肉、腿肉>性腺、肝胰腺、钳肉的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ ),测定值为0.21~1.65 mg/kg;在雄蟹中AsB均值含量呈现体肉、腿肉>肝胰腺、钳肉>性腺的趋势,且有显著差异( $P < 0.05$ ),测定值为0.17~1.58 mg/kg;DMA只在雌蟹和雄蟹性腺、肝胰腺中检出,生物体吸收无机砷后在酶的作用下甲基化生成DMA,DMA在砷糖和砷脂合成中具有核心作用<sup>[15]</sup>;AsC在不同组织均有检出,含量为0~0.82 mg/kg,AsC是海洋动物中砷甜菜碱代谢的前体形式,通过跟踪标

记砷胆碱发现,它能被快速吸收并转化成砷甜菜碱,仅有很少部分被降解成无机砷、MMA或DMA<sup>[16]</sup>;As(III)和As(V)仅在肝胰腺少量样品检出,含量为0~0.21 mg/kg,均未超过国家食品安全标准对水产动物无机砷限量值(0.5 mg/kg)要求;雌蟹体肉、腿肉、钳肉水溶性砷的含量为83.3%~99.6%,雄蟹体肉、腿肉、钳肉水溶性砷的含量86.7%~98.2%,无显著差异;雌蟹性腺、肝胰腺水溶性砷的含量为21.1%~51.8%,雄蟹性腺、肝胰腺水溶性砷的含量为18.5%~49.8%,无显著差异;雌蟹和雄蟹体肉、腿肉、钳肉水溶性砷的含量显著高于性腺、肝胰腺水溶性砷的含量,因为性腺和肝胰腺中含有一定量的脂溶性砷。

表 6 中华绒螯蟹不同可食组织水溶性砷化合物测定结果(湿质量)  
Tab. 6 Determination results of water-soluble arsenic compounds  
in different tissues of Chinese mitten crab (wet mass)

性别 Gender	样本数量 Number of samples	组织 Organization/ (mg/kg)	AsB	AsB	DMA	DMA	AsC	AsC	MMA	MMA	iAs	iAs	6种砷 形态占 总砷 百分比/ %
			平均含量 Average AsB content/ (mg/kg)	含量 Content AsB range/ (mg/kg)	平均含量 Average DMA content/ (mg/kg)	含量 content DMA range/ (mg/kg)	平均含量 Average AsC content/ (mg/kg)	含量 content AsC range/ (mg/kg)	平均含量 Average MMA content/ (mg/kg)	含量 content MMA range/ (mg/kg)	平均含量 Average of iAs/ content/ (mg/kg)	含量 content iAs range/ (mg/kg)	
雌蟹 Female crab	21	性腺	0.58 ± 0.25 <sup>C</sup>	0.21 ~ 1.04	0.14 ± 0.09	ND ~ 0.32	0.06 ± 0.04	ND ~ 0.11	0.018 ± 0.013	ND ~ 0.043	ND	ND	21.2 ~ 44.8
		肝胰腺	0.56 ± 0.23 <sup>C</sup>	0.22 ~ 1.13	0.12 ± 0.07	ND ~ 0.17	0.08 ± 0.05	ND ~ 0.32	0.012 ± 0.014	ND ~ 0.040	0.09 ± 0.05	ND ~ 0.21	22.6 ~ 51.8
		体肉	0.75 ± 0.33 <sup>B</sup>	0.30 ~ 1.61	ND	ND	0.11 ± 0.03	0.03 ~ 0.16	ND	ND	ND	ND	85.4 ~ 99.2
		腿肉	0.74 ± 0.29 <sup>B</sup>	0.24 ~ 1.65	ND	ND	0.12 ± 0.06	0.03 ~ 0.21	ND	ND	ND	ND	88.2 ~ 99.6
		钳肉	0.54 ± 0.25 <sup>C</sup>	0.29 ~ 0.87	ND	ND	0.04 ± 0.06	ND ~ 0.13	ND	ND	ND	ND	83.3 ~ 94.2
雄蟹 Male crab	21	性腺	0.27 ± 0.16 <sup>F</sup>	0.17 ~ 0.56	0.06 ± 0.03	ND ~ 0.12	0.05 ± 0.03	ND ~ 0.08	ND	ND	ND	ND	25.5 ~ 48.6
		肝胰腺	0.43 ± 0.13 <sup>D</sup>	0.21 ~ 0.81	0.07 ± 0.04	ND ~ 0.11	0.06 ± 0.04	ND ~ 0.15	0.014 ± 0.013	ND ~ 0.038	0.10 ± 0.06	ND ~ 0.25	18.8 ~ 49.8
		体肉	0.82 ± 0.35 <sup>A</sup>	0.59 ~ 1.48	ND	ND	0.08 ± 0.04	0.03 ~ 0.14	ND	ND	ND	ND	86.7 ~ 97.4
		腿肉	0.84 ± 0.30 <sup>A</sup>	0.47 ~ 1.58	ND	ND	0.06 ± 0.03	ND ~ 0.13	ND	ND	ND	ND	87.2 ~ 96.5
		钳肉	0.45 ± 0.21 <sup>D</sup>	0.32 ~ 1.39	ND	ND	0.05 ± 0.04	ND ~ 0.11	ND	ND	ND	ND	87.8 ~ 98.2

注:同一列不同大写字母表示组间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一列相同大写字母表示组间差异不显著( $P > 0.05$ ); ND 表示未检出。

Notes: Different capital letters in the same column indicate significant differences between groups ( $P < 0.05$ ), and the same capital letters in the same column indicate that the differences between groups are not significant ( $P > 0.05$ ); ND means not detected.

## 2.5 中华绒螯蟹性腺(雌)、肝胰腺脂肪含量和脂溶性总砷含量

由表 7 可知:雌蟹和雄蟹肝胰腺组织脂肪含量远高于雌蟹性腺脂肪含量,雌蟹性腺、雌蟹肝胰腺和雄蟹肝胰腺中脂肪的平均含量分别为  $9.76\% \pm 1.57\%$ 、 $38.85\% \pm 4.58\%$ 、 $39.97\% \pm 7.33\%$ 。雌蟹性腺脂肪含量与雌蟹、雄蟹肝胰腺脂肪含量有显著差异( $P < 0.05$ ),雌蟹肝胰腺与雄蟹肝胰腺脂肪含量无显著差异( $P > 0.05$ ),肝胰腺脂肪均值含量约为性腺脂肪均值含量的 4

倍。雌蟹性腺、雌蟹和雄蟹肝胰腺脂肪中总砷的含量占相应性腺和肝胰腺总砷平均含量分别为  $36.35\% \pm 14.25\%$ 、 $39.21\% \pm 10.09\%$ 、 $46.32\% \pm 12.23\%$ ,3 个组织中脂溶性总砷的含量无显著差异( $P > 0.05$ )。结果表明肝胰腺组织(雌、雄)脂肪含量高于性腺组织(雌),雌蟹性腺、雌蟹和雄蟹肝胰腺组织均含有一定量的脂溶性砷,脂溶性砷的含量范围为  $14.34\% \sim 72.59\%$ ,3 个组织中脂溶性总砷的含量无显著差别。

表 7 中华绒螯蟹不同组织脂肪含量和脂溶性总砷含量测定结果  
Tab. 7 Results of determination of fat content and  
fat-soluble arsenic in different tissues of Chinese mitten crab

组织 Organization	样品数量 Number of samples	脂肪含量 Fat content/%	脂肪含量范围 Fat content range/%	脂溶性总砷含量 Content of fat-soluble total arsenic /%	脂溶性总砷 含量范围 Content of fat-soluble total arsenic/%
雌蟹性腺 Female crab gonad	21	$9.76 \pm 1.57^B$	5.09 ~ 11.93	$36.35 \pm 14.25^A$	14.34 ~ 50.91
雌蟹肝胰腺 Female crab hepatopancreas	21	$38.85 \pm 4.58^A$	29.03 ~ 48.09	$39.21 \pm 10.09^A$	21.44 ~ 61.72
雄蟹肝胰腺 Male crab gonad	26	$39.97 \pm 7.33^A$	18.51 ~ 49.65	$46.32 \pm 12.23^A$	15.92 ~ 72.59

注:同一列不同大写字母表示组间有显著差异( $P < 0.05$ ),同一列相同大写字母表示组间差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Different capital letters in the same column indicate significant differences between groups ( $P < 0.05$ ), and the same capital letters in the same column indicate insignificant differences between groups ( $P > 0.05$ ).

## 2.6 中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺中总砷含量与相应脂溶性总砷含量线性关系

中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺中总砷含量与相应脂溶性总砷的线性关系见图1,雌蟹性腺( $n=21$ )、雌蟹肝胰腺( $n=21$ )、雄蟹肝胰腺( $n=26$ )样品总砷含量分别为1.43~5.34 mg/kg、0.55~2.99 mg/kg、0.34~6.03 mg/kg,相应脂肪中总砷的含量分别为5.82~15.38 mg/kg、0.49~3.20 mg/kg、0.64~5.52 mg/kg,雌蟹性腺脂肪总砷均值含量高于雌蟹肝胰腺、雄蟹肝胰腺脂肪总砷均值含量,且有显著差异( $P<0.05$ ),雌蟹肝胰腺脂肪总砷含量与雄蟹肝胰腺脂肪总砷

含量无显著差异( $P>0.05$ )。雌蟹性腺、肝胰腺和雄蟹肝胰腺总砷含量与相应脂肪中总砷的含量呈正相关性,线性关系分别为: $y=2.5570x+2.9664$ , $R^2=0.7093$ [图1(a)]; $y=1.0095x+0.0007$ , $R^2=0.8562$ [图1(b)]; $y=0.7218x+0.3705$ , $R^2=0.8961$ [图1(c)]。结果表明,性腺(雌)和肝胰腺组织总砷含量越高,其脂溶性总砷含量也越高。SELE等<sup>[13]</sup>测定了26个鳕鱼鱼肝样品及相应鱼肝油中总砷的含量,鳕鱼鱼肝总砷含量与相应鱼肝油中总砷的含量呈正相关性( $R^2=0.80$ ),与本研究结果相似。

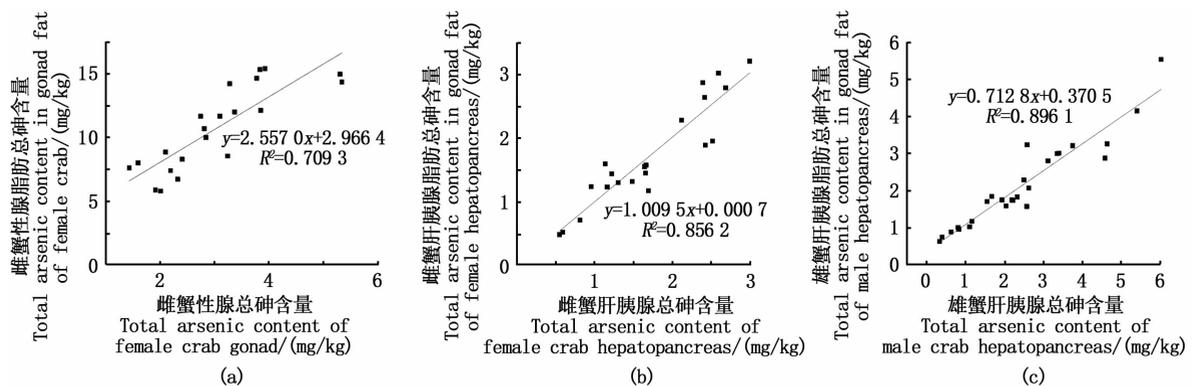


图1 中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺总砷含量与相应脂溶性总砷含量的线性关系

Fig.1 Linear relationship between the total arsenic content in the gonads (female) and hepatopancreas of *Eriocheir sinensis* and the total arsenic content in the corresponding fat

## 2.7 中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺脂肪含量与相应脂溶性总砷含量线性关系

中华绒螯蟹性腺和肝胰腺脂肪含量与相应脂溶性总砷含量的线性关系见图2,雌蟹性腺( $n=21$ )、雌蟹肝胰腺( $n=21$ )、雄蟹肝胰腺( $n=26$ )样品脂肪含量分别为5.09%~11.93%、29.03%~48.09%、18.51%~49.65%,相应脂肪中总砷的含量分别为5.82~15.38 mg/kg、0.49~3.20 mg/kg、0.64~5.52 mg/kg,雌蟹性腺、肝胰腺和雄蟹肝胰腺脂肪含量与相应脂肪中总砷的含量无正相关性,线性关系分别为 $y=-0.4679x+15.313$ , $R^2=0.0458$ [图2(a)]; $y=0.0113x+1.3244$ , $R^2=0.003$ [图2(b)]; $y=0.0287x+1.6245$ , $R^2=0.0177$ [图2(c)]。在脂肪中脂溶性砷一般主要以砷脂肪酸(AsFAs)和砷碳水化合物(AsHCs)的形式存在,结果表明性腺(雌)和肝胰腺脂肪中总砷含量未随脂肪含量升

高而升高。

## 3 讨论

ARKADIUSZ等<sup>[17]</sup>对波兰什切青潟湖中华绒螯蟹不同组织砷等元素进行了调查,发现总砷含量呈现性腺(雌)>甲壳>肝胰腺>鳃组织>肌肉组织,与本研究结果一致。长江流域中华绒螯蟹性腺和肝胰腺组织水分含量一般为43.77%~56.13%,肌肉组织水分含量一般为79.77%~83.47%<sup>[18-19]</sup>,水分含量不同是中华绒螯蟹不同可食组织总砷含量(湿质量)有差异性的原因之一。韩雅荃等<sup>[20]</sup>对三疣梭子蟹体内砷的蓄积特异性进行了研究,结果表明三疣梭子蟹肝胰腺组织对总砷的富集能力比肌肉组织高。YILMAZ等<sup>[21]</sup>研究表明,重金属离子在螃蟹体内器官的累积程度取决于器官的生理作用,肝胰腺作为螃蟹体内的代谢解毒器官被认为是金属蓄积的靶器

官,这也是肝胰腺对总砷的富集能力高于肌肉的主要原因。中华绒螯蟹性腺(雌)和肝胰腺总砷含量普遍高于肌肉组织应该也是相似原因。本研究中中华绒螯蟹不同可食组织总砷均值含量均低于已报道的具有较强砷富集能力的青蟹、三疣梭子蟹和虾蛄相应组织,ZHANG 等<sup>[22]</sup>的研究表明,海水底栖鱼虾中砷的浓度与沉积物中砷的浓度呈显著正相关,同时砷的生物富集尤其是 AsB 与海水的盐度呈正相关,表明盐度可以控制砷的转移。LARSEN 等<sup>[23]</sup>研究了 3 种远洋鱼类总砷含量与海水盐度的关系,发现随海水盐度升高 3 种远洋鱼类总砷含量(主要成分 AsB)呈升高的趋势,AsB 的吸收和代谢与盐度有关。中华

绒螯蟹与海水虾蟹总砷含量的差异可能是因为其生活水域沉积物中砷的浓度和盐度不同造成的。GHAENI 等<sup>[24]</sup>对波斯湾的蓝蟹中砷等污染物进行了调查,发现总砷含量水平与螃蟹大小之间存在显著相关性,呈正相关,与本研究结果相似。刘新香等<sup>[25]</sup>对安徽省 8 个区域养殖的中华绒螯蟹总砷含量进行了分析,总砷均值含量为 0.23~0.76 mg/kg,不同区域养殖的中华绒螯蟹总砷含量有差异性,总砷含量水平与其养殖水域砷污染情况相关。本研究中浙江省地区采集的中华绒螯蟹性腺和肝胰腺中总砷均值含量与其他省份有显著差异,可能是其养殖水域或沉积物中砷的含量高于其他区域的原因。

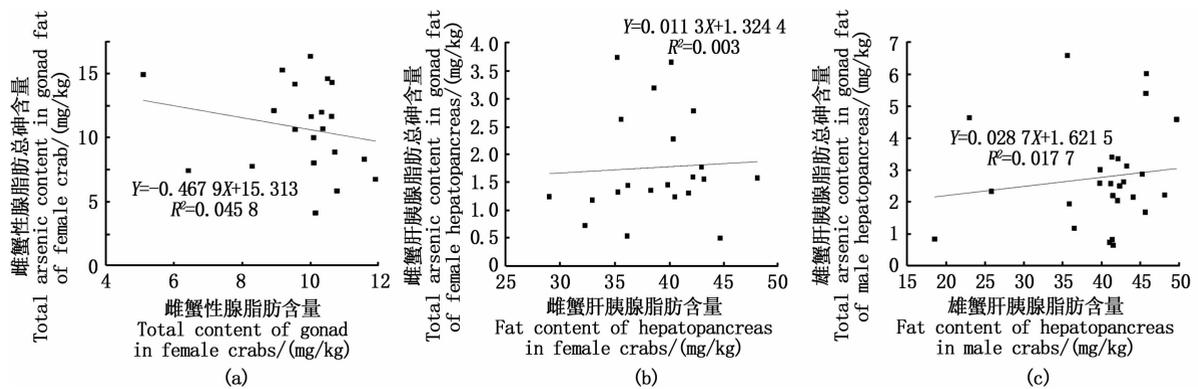


图2 中华绒螯蟹性腺和肝胰腺脂肪含量与相应脂溶性总砷含量的线性关系

Fig.2 The linear relationship between the gonad and hepatopancreas fat content of *Eriocheir sinensis* and the corresponding fat-soluble total arsenic content

在水产品肌肉组织中砷主要以水溶性的形态存在,AsB 是水溶性砷的主要成分,研究表明 AsB 化学性质稳定、无毒,在人体和其他哺乳动物中未发生转化便被排泄出体外,常被视为无毒的有机砷形态。ZHANG 等<sup>[26-27]</sup>研究表明食物中的无机砷较难被篮子鱼和鲈鱼吸收,并且它们在鱼体组织中被生物转化成有机砷而不是直接累积,食物中的有机砷 AsB 可以直接通过鱼体消化器官的上皮细胞,容易被鱼体吸收,而且是砷在鱼体组织中最终的存储形式。RUMPLER 等<sup>[28]</sup>首次在罐装鳕鱼肝中鉴定出含砷脂肪酸(AsFAs),已有研究提出脂溶性砷复合物主要是通过连续甲基化和还原无机砷而形成的生物转化产物。在海洋生物中已鉴定出 4 类砷脂:砷糖磷脂(As-sugPLs)、含砷碳氢化合物(AsHCs)、含砷脂肪酸(AsFAs)和阳离子三甲基砷脂肪醇

(TMFAsOHs)。目前脂溶性砷的准确分子结构和标准物质非常少,限制了脂溶性砷的研究。ARROYO-ABAD 等<sup>[29]</sup>和 LISCHKA 等<sup>[30]</sup>采用 HPLC-ICP-MS/MS 和 Q-TOF-MS/MS 联用的技术对鳕鱼组织中脂溶性砷的种类进行研究,发现了 20 种砷脂测定了其分子量并推断其可能结构。脂溶性砷的生物可给性和新陈代谢研究较少,有限的证据表明砷脂能迅速通过肠道吸收,但与 AsB 相反,排出体外之前主要代谢降解为 DMA(V)。脂溶性砷对人类和实验动物的毒性迄今尚未明确。MEYER 等<sup>[31-33]</sup>的研究表明含砷碳氢化合物对人类尿道上皮细胞几乎等同于细胞毒素,化合物 AsHCs 332、AsHCs 360 和 AsHCs 444 在果蝇的后期发育阶段会干扰果蝇蛹的孵化,与砷水化合物和砷酸盐相比,砷脂肪酸细胞毒性潜力较低,但仍具有明显的细胞毒性作用。

本研究发现:中华绒螯蟹不同可食组织均含有一定量的砷,总砷含量为 0.15 ~ 5.64 mg/kg,总砷均值含量最高的组织为雌蟹性腺,总砷均值含量最低的组织为雄蟹性腺,性腺(雌)和肝胰腺总砷含量普遍高于肌肉组织,是富集砷的主要部位;相同产地相同季节雌蟹和雄蟹不同可食组织总砷含量随体质量的增大呈逐渐升高的趋势,8 个省份中华绒螯蟹成蟹性腺和肝胰腺中总砷含量处于相对稳定的水平;在肌肉组织中水溶性砷占总砷含量的 80% 以上,AsB 是水溶性砷的主要成分,As(Ⅲ)和 As(V)仅在肝胰腺少量样品检出,含量为 0 ~ 0.21 mg/kg,未超出国家标准限量值;在性腺(雌)和肝胰腺(雌雄)中脂溶性砷的百分比均值为 36.35% ~ 46.32%,3 个组织脂肪总砷含量与相应组织总砷含量呈正相关性,与相应组织脂肪含量无正相关性。目前尚未见中华绒螯蟹脂溶性砷的报道,因此识别和分析中华绒螯蟹脂溶性砷的赋存形态、新陈代谢、潜在毒性以及来源对其风险评价具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] CAUMETTE G, KOCH I, REIMER K J. Arsenobetaine formation in plankton: A review of studies at the base of the aquatic food chain[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(11): 2841-2853.
- [2] REIMER K J, KOCH I, CULLEN W R. Organoarsenicals, distribution and transformation in the environment[J]. *Metal Ions in Life Sciences*, 2010, 7: 165-229.
- [3] 张金羽, 葛滢, 张春华. 水生生物中砷的提取和形态分析的研究进展[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(7): 836-844  
ZHANG J Y, GE Y, ZHANG C H. Research progress on extraction and species analysis of arsenic in aquatic organisms [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2020, 56(7): 836-844.
- [4] SELE V, SLOTH J J, LUNDEBYE A K, et al. Arsenolipids in marine oils and fats: a review of occurrence, chemistry and future research needs[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(3): 618-630.
- [5] IARC (International Agency for Research and Cancer). IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans[EB/OL]. (2021-11-17). <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>.
- [6] TAYLOR V, GOODALE B, RAAB A, et al. Human exposure to organic arsenic species from seafood[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 266-282.
- [7] 严国, 梅光明, 常家琪, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析海蟹中的砷元素分布特征[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 332-339.
- [8] 赵艳芳, 康绪明, 宁劲松, 等. 虾蛄可食组织中镉和砷的形态及分布特征[J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 282-287.  
ZHAO Y F, KANG X M, NING J S, et al. Speciation and distribution characteristics of cadmium and arsenic in the edible tissues of *Oratosquilla oratoria* [J]. *Food Science*, 2020, 41(8): 282-287.
- [9] LIU X L, WANG Q, HE J, et al. Occurrence, speciation analysis and health risk assessment of arsenic in Chinese mitten crabs (*Eriocheir sinensis*) collected from China[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 94: 103647.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.268—2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. GB 5009.268 - 2016 Determination of multiple elements in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.11—2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.11 - 2014 Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [12] 乔艺飘, 张龙飞, 刘欢, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定青蟹中 6 种砷形态的方法研究[J]. *农产品质量与安全*, 2020(2): 31-36.  
QIAO Y P, ZHANG L F, LIU H, et al. Determination of six arsenic species in *Scylla paramamosian* using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2020(2): 31-36.
- [13] SELE V, SLOTH J J, JULSHAMN K, et al. A study of lipid- and water-soluble arsenic species in liver of northeast Arctic cod (*Gadus morhua*) containing high levels of total arsenic [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015, 30: 171-179.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. GB 2762 - 2017 Limits of contaminants in food[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.

- [15] THOMAS D J, BRADHAM K. Role of complex organic arsenicals in food in aggregate exposure to arsenic [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49: 86-96.
- [16] 尚德荣, 赵艳芳, 郭莹莹, 等. 食品中砷及砷化合物的食用安全性评价[J]. *中国渔业质量与标准*, 2012, 2(4): 21-32.  
SHANG D R, ZHAO Y F, GUO Y Y, et al. Safety evaluation of arsenic and arsenic compounds in food [J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2012, 2(4): 21-32.
- [17] ARKADIUSZ N, PRZEMYSLAW C, AGNIESZKA T. Macro- and trace elements in Chinese mitten crabs (*Eriocheir sinensis*) from Szczecin Lagoon, Poland - Implications for human health[J]. *Aquaculture*, 2019, 506: 229-237.
- [18] 王潇, 韩刚, 张小军, 等. 不同水域中华绒螯蟹雌体中营养品质比较分析[J]. *淡水渔业*, 2019, 49(5): 98-106, 112.  
WANG X, HAN G, ZHANG X J, et al. Comparative analysis of female *Eriocheir sinensis* nutritional composition from different waters [J]. *Freshwater Fisheries*, 2019, 49(5): 98-106, 112.
- [19] 王潇, 韩刚, 张小军, 等. 不同水域中华绒螯蟹雄体营养成分及风味成分差异性研究[J]. *大连海洋大学学报*, 2019, 34(5): 688-696.  
WANG X, HAN G, ZHANG X J, et al. Nutritional composition and flavor components of male Chinese mitten handed crab *Eriocheir sinensis* from different waters [J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2019, 34(5): 688-696.
- [20] 韩雅荃, 陈碧鹃, 张艳, 等. 三疣梭子蟹体内 As 的蓄积特异性研究[J]. *渔业科学进展*, 2020, 41(6): 92-99.  
HAN Y Q, CHEN B J, ZHANG Y, et al. Study on the accumulation specificity of arsenic in *Portunus trituberculatus* [J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2020, 41(6): 92-99.
- [21] YILMAZ A B, YILMAZ L. Influences of sex and seasons on levels of heavy metals in tissues of green tiger shrimp (*Penaeus semisulcatus* de Hann, 1844) [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(4): 1664-1669.
- [22] 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.
- [23] LARSEN E H, FRANCESCONI K A. Arsenic concentrations correlate with salinity for fish taken from the North Sea and Baltic waters [J]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 2003, 83(2): 283-284.
- [24] GHAENI M, POUR N A, HOSSEINI M. Bioaccumulation of polychlorinated biphenyl (PCB), polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), mercury, methyl mercury, and arsenic in blue crab *Portunus segnis* from Persian Gulf [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(5): 253.
- [25] 刘香丽, 汪倩, 宋超, 等. 安徽养殖中华绒螯蟹体内砷形态的分布特征及膳食风险评估[J]. *南方水产科学*, 2020, 16(6): 105-114.  
LIU X L, WANG Q, SONG C, et al. Distribution characteristics and dietary risk assessment of arsenic speciations in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) in Anhui Province [J]. *South China Fisheries Science*, 2020, 16(6): 105-114.
- [26] ZHANG W, CHEN L Z, ZHOU Y Y, et al. Biotransformation of inorganic arsenic in a marine herbivorous fish *Siganus fuscus* after dietborne exposure [J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 297-304.
- [27] 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.
- [28] RUMPLER A, EDMONDS J S, KATSU M, et al. Arsenic-containing long-chain fatty acids in cod-liver oil; a result of biosynthetic infidelity? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(14): 2665-2667.
- [29] ARROYO-ABAD U, LISCHKA S, PIECHOTTA C, et al. Determination and identification of hydrophilic and hydrophobic arsenic species in methanol extract of fresh cod liver by RP-HPLC with simultaneous ICP-MS and ESI-Q-TOF-MS detection [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 3093-3102.
- [30] LISCHKA S, ARROYO-ABAD U, MATTUSCH J, et al. The high diversity of arsenolipids in herring fillet (*Clupea harengus*) [J]. *Talanta*, 2013, 110: 144-152.
- [31] MEYER S, MATISSEK M, MÜLLER S M, et al. *In vitro* toxicological characterisation of three arsenic-containing hydrocarbons [J]. *Metallomics*, 2014, 6(5): 1023-1033.
- [32] MEYER S, SCHULZ J, JEIBMANN A, et al. Arsenic-containing hydrocarbons are toxic in the *in vivo* model *Drosophila melanogaster* [J]. *Metallomics*, 2014, 6(11): 2010-2014.
- [33] MEYER S, RABER G, EBERT F, et al. Arsenic-containing hydrocarbons and arsenic-containing fatty acids: transfer across and presystemic metabolism in the Caco-2 intestinal barrier model [J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2015, 59(10): 2044-2056.

## Specification characteristics of arsenic in different edible tissues of *Eriocheir sinensis*

QI Ziyuan<sup>1</sup>, HU Yumei<sup>1</sup>, CAO Huan<sup>1</sup>, LIU Haiquan<sup>1</sup>, XIE Qingchao<sup>1,2</sup>, ZHAO Yong<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Differences and Risk Assessment of Heavy Metals in Seafood and Freshwater Products, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** In order to understand the distribution characteristics of total arsenic content, water-soluble arsenic species, and fat-soluble total arsenic content in different edible tissues (gonads, hepatopancreas, body meat, leg meat, clamp meat) of *Eriocheir sinensis*, inductively coupled plasma mass spectrometry and high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry were used to analyze the content of total arsenic, water-soluble arsenic species and fat-soluble total arsenic in different edible tissues of *Eriocheir sinensis*. The results showed: that the average content of total arsenic in female crabs showed a trend of gonadal > hepatopancreas > body and leg meat > clamp meat, and there was a significant difference; the average content of total arsenic in male crabs showed a trend of hepatopancreas > body, leg meat > clamp meat and gonads, and there were significant differences; the total arsenic content of different edible tissues of female and male crabs gradually increases with the increase of body weight, and the total arsenic content in the adult gonads and hepatopancreas of *Eriocheir sinensis* in 8 provinces is at a relatively stable level. the percentage of the 6 water-soluble arsenic in muscle tissue is 83.3% - 99.6%, and the percentage of the 6 water-soluble arsenic in gonad and hepatopancreas tissue is 18.8% - 51.8%, there was a significant difference in the percentage of water-soluble arsenic in muscle tissue and gonad, hepatopancreas tissue. The percentage of total fat-soluble arsenic in the gonadal (female) and hepatopancreas (female, male) tissues ranged from 14.3% to 72.6%, and there was no significant difference in the average percentage of total fat-soluble arsenic in the three tissues. The total arsenic content in the fat of the three tissues was positively correlated with the total arsenic content of the corresponding tissues, but there was no positive correlation with the percentage of the corresponding tissue fat. It can be seen that there are differences in total arsenic content in different edible tissues of *Eriocheir sinensis*, water-soluble arsenic is the main form of arsenic in muscle tissue, and arsenic betaine (AsB) is the main component of water-soluble arsenic, there is a certain amount of fat-soluble arsenic in the gonadal (female) and hepatopancreas tissues, there are no reports on the types, metabolism, potential toxicity and sources of fat-soluble arsenic in *Eriocheir sinensis*.

**Key words:** *Eriocheir sinensis*; total arsenic; water-soluble arsenic; fat-soluble arsenic; distribution characteristic