

新鲜海带中碘的含量与分布*

王孝举 娄清香 严小军

(中国科学院海洋研究所)

海带中含有高浓度的碘是其独特的化学组成特点, 历来被海藻学家所重视 (Tang and Chang, 1935, 1936; Black, 1948, 1949; Klemperer, 1957; Fernandez *et al.*, 1964; Dave *et al.*, 1973; Law, 1975; Solimabi and Das, 1977; Yamamoto *et al.*, 1984; Doshi and Joshi., 1989; Mairh *et al.*, 1989), 但是几乎所有的有关研究方法都基于化学滴定, 在材料上局限于海藻干品, 另外海带样品含有大量的褐藻多糖以及多酚类化合物, 能够包溶部分碘离子及碘单质, 因此用常规的化学滴定法误差较大, 从而导致试验结果的非重复性和非可靠性。本文利用碘离子选择电极法, 直接在样品溶液中测定, 不必经过离心、氧化还原等一系列复杂的步骤, 测定了新鲜海带中不同部位碘的含量和分布, 为进一步研究海带中碘的化学存在形态提供了理论数据。

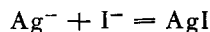
一、材料与方 法

1. 材料 新鲜海带 (*Laminaria japonica*) 于 1995 年 4—7 月采于青岛市团岛。用过滤海水洗二至三遍, 除去海带表面的杂质及附生物, 用吸水纸将海带表面的水分吸干, 然后在海带的不同部位取样品(图 2), 密封, 于冰箱中备用。

2. 原理 根据电化学原理, 公式如下:

$$(V_x + V_s) \times 10^{-\frac{E}{58.2}} = (C_x V_x - C_s V_s) \times \gamma \times 10^{-\frac{E^\circ}{58.2}}$$

式中, V_s , C_s 分别为 AgNO_3 的滴定体积和浓度; V_x , C_x 分别为待测液的体积和浓度; E 为测定的电位值; E° 为常数; γ 为待测离子的活度系数。在滴定过程中 V_x 为 100mL, C_x 固定(待测), 可见公式右边只与 V_s 有关, 所以只要测得 AgNO_3 的滴定体积和相应的电位值 E , 以 $(V_x + V_s) \times 10^{-\frac{E}{58.2}}$ 对 V_s 作图, 直线的横截距值便是样品滴定终点时 AgNO_3 的体积 (V_t), 另根据化学反应:



有 $V_t \times C_s = 100 \times C_x$, 就可以求出海带样品的浓度 C_x 。

3. 方法 (1) 碘电极的标准试验: 取 0.001mol/L 的碘化钾(KI)溶液(用 0.1mol/L 的 K_2SO_4 溶液配制) 50mL 于 100mL 容量瓶中, 加入 25mL 0.4mol/L 的 K_2SO_4 溶液,

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2746 号。

收稿日期: 1995 年 9 月 8 日。

用水稀释至刻度,混匀。将全部溶液转移到 150mL 烧杯中,以 0.005mol/L AgNO_3 溶液滴定,每次 1mL,记下初始电位 E_0 和连续 5—6 个滴定点的电位值。滴定不需进行到终点。试验用电极为江苏电分析仪器厂生产的 303 型碘电极;参比电极为上海电光仪器厂 217 型饱和甘汞电极,外套管盐桥充以 0.1mol/L 的 K_2SO_4 。(2) 共存离子对碘电极的影响: 标准 KI 溶液中分别混有不同浓度的溴离子 (Br^-) 和氯离子 (Cl^-),按标准试验滴定。(3) 海带碘的测定: 各取 1 g 新鲜海带不同部位的样品,剪碎,加 1 g 固体 NaOH 混匀,于烘箱中 90℃ 烘干后在表面覆盖 1 g 固体 NaOH ,马福炉内 480℃ 灼烧灰化 1 h,取出溶解后用 HNO_3 中和,按标准试验测定。

二、结果与讨论

1. 碘电极法的稳定性 根据电化学原理,碘电极的电极电位只与溶液中给定的碘离子活度的负对数成线性关系,因此不受溶液的混浊度和粘稠度的限制,在微量碘的测定中优于其它化学方法。由滴定结果(表 1, 图 1)计算出标准 KI 的浓度为 $1.01 \times 10^{-3}\text{mol/L}$,与理论值 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的误差为 1%,线性相关系数 $R^2 = 0.9961$,结果较稳定。此法简便、快捷,5 min 内即可完成。另外滴定不需进行到终点,因而能允许较大浓度的干扰离子存在,是实验室以及工业化验中值得推广的碘离子测定方法。

表 1 标准 KI 溶液的电位滴定结果 (20℃)

$\text{AgNO}_3(V_s, \text{mL})$	测定电位值 (mV)	$(100 + V_s) \times 10^{(-E/58.2)}$
0	-152	40896
1	-150	38162
2	-146	32899
3	-142	28359
4	-139	25430
5	-134	21066
6	-128	16773

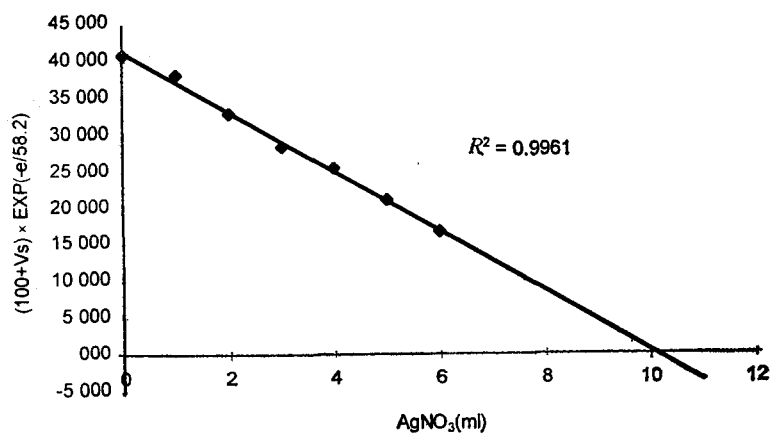


图 1 标准溶液电位滴定曲线 (20℃)

在电极法测定溶液中的碘离子 (I^-) 时, 一般的阴阳离子对电极无显著影响。而海藻样品中可能含有少量的 Cl^- 和 Br^- 。条件实验结果表明, 当 I^- 的浓度 $>10^{-3}mol/L$ 时, 允许存在的 Br^- 浓度为 $10^{-5}mol/L$, 甚至可为 $1 \times 10^{-4}mol/L$; Cl^- 则为 $0.05mol/L$, 此时测定结果与标准溶液的误差仅为 5%, 只有当 Cl^- 的浓度达到 $0.1mol/L$ 时, 误差才达到 12%。但是当 I^- 的浓度为 $10^{-6}mol/L$ 数量级时, 即使较低浓度的 Cl^- 和 Br^- (分别为 $10^{-6}mol/L$), 其测量误差仍为 10%—12%, 极大地影响实验结果的准确性。可见待测液的 I^- 浓度 $>10^{-3}mol/L$ 时, 采用电极法则比较准确。当 I^- 浓度更低时, 共存的离子影响严重, 同时电极的响应时间增长, 因而就失去了电极法快速、简便的优点。

实验过程中采用 $0.1mol/L$ 的 K_2SO_4 作为总离子强度调节剂, 其目的是在溶液中离子浓度较低时仍能保持较高浓度的离子强度, 保证了结果计算公式的统一有效性。另外, 考虑到 pH 以及温度对碘电极的影响较小, 因而要求并不很严格。碘电极可用的 pH 值范围很广, 一般样品 pH 在 4—8 之间都能适合碘电极法, 如果待测液的 pH 异常, 必须适当调节后再测定。温度的影响则更小, $10^\circ C$ 和 $30^\circ C$ 的误差只有 0.1%, 因此室温条件下, 可以忽略温度的影响。

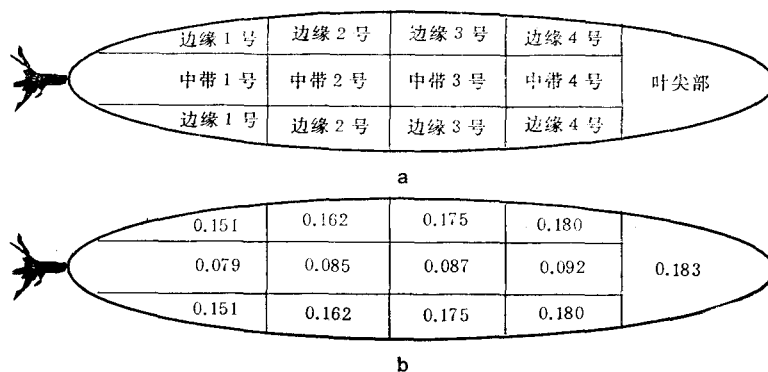


图 2 海带样品的分析位置及不同部位碘的含量

a. 海带样品碘含量的分析部位; b. 不同部位碘含量(鲜重, %)

2. 海带碘的含量及分布 新鲜海带与干品的比例为 7.5:1。研究表明, 海带干品的碘含量变动于 0.7%—1% (干重) 之间。以新鲜海带为实验对象, 测定结果能准确地反映海带生活状态的化学组成。试验结果表明, 新鲜海带碘含量的平均值为 0.133%, 换算成干品的百分比为 $0.133\% \times 7.5 = 1.005\%$, 与文献报道的干品测量数据相差不大。海带的某些部位(如尖部)碘含量非常高, 换算成干品百分比为 $0.183\% \times 7.5 = 1.372\%$, 超出平均值约 40%。因此在测量海藻化学组成的原理和方法上, 必须改变传统的观点, 以新鲜海藻样品为实验材料, 并在不同的部位取样处理, 以便全面准确地了解各部位的化学组成。

海带中碘的分布有一个明显的特征, 即叶部外缘含碘量比较高, 是叶中部的 2 倍左右。另外, 无论是叶部外缘还是叶中部, 越靠近根部含碘量越低, 越靠近尖部碘含量越高, 叶尖的碘含量最高为(鲜重) 0.183%。Black (1948) 和 Saenko (1978) 都相继发现了这种分布规律, 但是没有合理的解释。作者认为, 碘的这种分布特征与海带的生长发育过程

有关,叶部外缘,尤其尖部生命活动很强,代谢较旺盛,能较快地吸收富集周围海水中的碘离子。而叶中部组织结构趋于稳定,其生命活动仅能维持基础代谢,与外界的交换能力减弱,碘含量相应地较低,尤其靠近根的部分。

海藻是碘的天然浓缩器,是任何生物都无法比拟的。在海藻富集碘的机制方面,尽管 Shaw (1959) 提出了次碘酸 (HIO) 模型,但是随着研究的不断深入, HIO 模型已经不能解释实验中的许多现象,同时环境生态学、仿生学和医药保健的发展迫切需要彻底解决海藻富集碘的机制问题。这一问题的解决不仅可建立一个全新的生物学概念,同时还可以利用现代生物工程技术。模拟海藻细胞膜的结构和特点,实现制碘工艺的仿生化,消除由此而造成的环境污染,这是制碘工业的一次新的革命,具有重大的理论意义和经济意义。这还有待于进一步地深入研究。

参 考 文 献

- Black, W. A. P., 1948, The seasonal variation in chemical constitution of some of the sub-littoral seaweeds common to Scotland 1. *Laminaria cloustoni*, 2. *Laminaria digitata*, 3. *Laminaria saccharina* and *Saccorhiza bulbosa*, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **67**:165—176.
- Black, W. A. P., 1949, The seasonal variation in chemical constitution of some of the littoral seaweeds common to Scotland 2. *Fucus serratus*, *Fucus vesiculosus*, *Fucus spiralis* and *Pelvetia canaliculata*, *J. Soc. Chem. Ind.* (London), **68**:183—189.
- Dave, H. M. *et al.*, 1973, Determination of iodine in marine algae, *J. Indian Chem. Soc.*, **50**: 221—222.
- Doshi, G. R. and S. N. Joshi, 1989, Estimation of ^{129}I in marine alga samples from Tarapur (Bombay), west coast of India, *Indian J. Mar. Sci.*, **18**:87—90.
- Fernandez, B. E. *et al.*, 1964, Two quantitative analytical procedures for the determination of iodine in seaweeds, *Scientia*, **31**:59—64.
- Klemperer, H. G., 1957, The accumulation of iodide by *Fucus ceranoides*, *Biochem. J.*, **67**:381—390.
- Law, J. J., 1975, Instrumental neutron activation analysis for iodine in seaweeds, *Texas J. Sci.*, **26**: 93—98.
- Mairh, O. P. *et al.*, 1989, Seasonal variation, bioaccumulation and prevention of loss iodine in seaweeds, *Phytochemistry*, **28**:3307—3310.
- Saenko, G. N., 1978, Concentration of iodine and bromine by plants in the seas of Japan and Okhotsk, *Mar. Bio.*, **47**:243—250.
- Shaw, T. I., 1959, The mechanism of iodide accumulation by the brown seaweed *Laminaria digitata*, I. The uptake of I^{131} , *Proc. Roy. Soc.*, **B150**:356—371.
- Shaw, T. I., 1960, The mechanism of iodide accumulation by the brown seaweed *Laminaria digitata*, II. Respiration and iodide uptake, *Proc. Roy. Soc.*, **152**:109—117.
- Solimabi and B. Das, 1977, Distribution of iodine in marine algae of Goa Region, *Indian J. Mar. Sci.*, **6**:180—181.
- Tang, P. S. and C. S. Chang, 1935, Further observation of the iodine contents of Chinese marine algae, *Chin. J. Physiol.*, **9**(4):369—374.
- Tang, P. S. and C. S. Chang, 1935, Iodine contents of ten species of Chinese marine algae, *Chin. J. Physiol.*, **9**(3):285—290.
- Tang, P. S. and C. S. Chang, 1936, Iodine content of some marine algae of the Shantung Coast, *Chin. J. Physiol.*, **10**(3):377—378.
- Yamamoto, T. *et al.*, 1984, Character of each element on its distribution in seaweeds, *Hydrobiologia*, **116/117**:510—512.

CONTENTS AND DISTRIBUTION OF IODINE IN FRESH *LAMINARIA JAPONICA**

Wang Xiaojun, Lou Qingxiang and Yan Xiaojun
(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

Laminaria japonica was collected from the coast of Qingdao from April to July, 1995. Determination of the iodine contents of different parts in the same sample by an iodine ion-selective electrode showed that iodine was distributed throughout *Laminaria japonica* and could constitute 0.133% of fresh weight. The iodine contents varied greatly within the same sample. The frond was richer in iodine than the stipe, especially in the top of frond, whose contents could reach 0.183% of fresh weight. This distribution characteristics relates to the plant metabolism. The more active metabolism some parts of *Laminaria japonica* have, the more iodine they accumulate.

* Contribution No. 2746 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.