

我国几种经济褐藻的含碘量测定*

纪明侯 史昇耀 曾呈奎

(中国科学院海洋研究所)

1811年,法国人 Bernard Courtois 在进行从海藻灰提取硝酸钾的工作中发现所用铜锅被腐蚀,当液体中加入硫酸时则有黑色粉末沉淀出来。这些粉末经当时伟大的化学家 Gay-Lussac 研究后确定为新元素,命名为碘^[16]。1824年在法国正式开始用海藻灰制造碘,方法以后为欧洲沿海各国所采用。1862年于爪哇岛自石油井盐水中提取碘和1868年从南美智利硝石提碘成功以后,海藻灰制碘法即受到挫折。但现在还有一些国家如日本、法国、苏格兰等的一些地区仍以海藻灰为制碘的主要来源。

碘对于人类的营养是很重要的,缺少它则将引起甲状腺肿症。海产动植物中或多或少地都含有碘,尤其某些褐藻由于它们的特殊生理作用,在藻体内积蓄了较多量的碘。居住在沿海的人们当摄食海产品时就获得了生理上所必需的碘,但住在远离沿海的内地人们往往因缺乏碘而患甲状腺肿症。

远在 Courtois 发现碘以前,我们的祖先在科学不发达的很久之前,就已经发觉海藻有治病的功用。明李时珍在所撰的“本草纲目”中曾提到“海藻主治瘰疬结气,散颈下硬核病……”,并载有附方:用海藻配制海藻酒,治瘰气初起、项下瘰癧、蛇盘瘰癧……等^[1]。这里的“海藻”系指马尾藻,“瘰癧”显然系指甲状腺肿大症;另外对海带也指出有同样效用。很显然,马尾藻(即“海藻”)和海带对“瘰癧”的功用主要是由于所含碘的原故。

1953年以来,不少单位向我们询问有关我国海藻特别是马尾藻类的含碘量以及它们是否有利用价值等问题;最近几年来,一些医药供应单位大量收购马尾藻类作为中药,也向我们询问其中所含的化学成分。为此,我们于1954—1955年分析了数种我国产量较多的经济褐藻特别是马尾藻类的含碘量,并已提供有关方面参考。

关于海藻含碘量的分析虽然在国外已有不少报导,但在我国,有关这方面的研究很少,1927—1942年内,一共只有8篇报导^[2,3,4,12,13,23],最近,又出现了几篇报导^[4-6]。现将这些分析的结果列表1。在所测定的海藻中,编号54—60等7种,有的只有中名,有的种属名似有问题。此外,髮菜属于淡水藻类。

一、实验材料和方法

1. 实验材料

所用实验材料包括海带类3种(海带、裙带菜及昆布),马尾藻类5种(海蒿子、海黍子、鼠尾藻、羊栖菜及半叶马尾藻)和鹿角菜、鹅肠菜及铁钉菜等11种经济褐藻共21份样

* 中国科学院海洋研究所调查报告第133号。

22	羊栖菜 (<i>Sargassum fusiforme</i>)	320(A)	310(A)			577(N)	{441(NQ) 478(BQ) 436—439(PT) 637—646(MZ) 565—571(QB)}
23	草叶馬尾藻 (<i>S. graminifolium</i>)	790(H)	{1074(H) 1104(A)			1990(PT)	
24	半叶馬尾藻 (<i>S. hemiphyllum</i>)		940(H)			692(N)	208—212(QB)
25	銅藻 (<i>S. horneri</i>)		390(A)		{813(GP) 189(Y) 439(Y) 212(Y) 206(B) ¹⁾ 658(WH) ²⁾		
26	海蒿子 (<i>S. pallidum</i>)			{269(Q) 462(Q) ³⁾			
27	裂叶馬尾藻 (<i>S. siliquastrum</i>)		223(H)				{280—288(NQ) 246—248(E) 264—273(MZ) 250—263(QB) 250—255(BQ) (1258—1311(TC) 2300—2359(BQ) 295—310(NQ)
28	鼠尾藻 (<i>S. thunbergii</i>)	530(A)	384(A)	212(Q)	{453(B) 448(WH)	215(PT)	
29	馬尾藻 (<i>S. sp.</i>)					17(PT)	
30	圓紫菜 (<i>Porphyra suborbiculata</i>)		19(S)				
31	甘紫菜 (<i>P. tenera</i>)	21(S)					
32	紫菜 (<i>P. sp.</i>)						
33	石花菜 (<i>Gelidium amansii</i>)	1600(A)	{1778(A) 470(ST)	232(Q)			114—121(QB)
34	小石花菜 (<i>G. divaricatum</i>)	260(A)	242(A)				{768—774(TC) 1003—1012(BQ)
35	石花菜 (<i>G. sp.</i>)			225(Q)			
36	董刺藻 (<i>Caulacanthus okamurai</i>)		{72(A) 29(H)		181(Y) 43(WH)	527(PT) 45(PT)	543—553(W)
37	海蘿 (<i>Gloiopeltis furcata</i>)	53(A)		34(Q)			

59	<i>Chaetomophora spiralis</i> ?	法	方	Kendall	Fellenberg	增田	Fellenberg	Fellenberg	Fellenberg	Kendall	Spitzer ^[20]	Goldberg
60	<i>Zonardimula</i> sp. ?										211(PT) 128(PT)	

附注: 1. 数字后面的字母代表样品的产地:

A = 廈門 B = 河北北戴河

HT = 海坛島 M = 市場买

东青島 QB = 浙江青島

S = 广东汕头 ST = 山东沿海

2. Read and How 文章中的“梅白菜”, 我們认为即是石藻; 在所提到的两种海带类, 他們认为“昆布”即 *Laminaria japonica* 一种。

3. 这个数字原来是 11.8, 我們认为小数点以下的数字意义不大, 因此, 以四捨五入計算, 其他也一样。

4. 这里所报告的馬尾藻 (*Sargassum* sp.), 我們认为很可能是梅蒿子 (*S. pallidum*), 是这些地区最普通但变异很大的馬尾藻。

5. 髮藻是表內唯一淡水藻。

C = 福建泉州 E = 浙江嵎山 F = 福建沿岸 GF = 广东与福建沿岸 H = 香港

N = 浙江舟山构阳 NO = 浙江南匯 P = 广东东沙島 PT = 浙江普陀 Q = 山

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

W = 海南文昌, WH = 山东威海卫 Y = 山东烟台

品。此外, 还测定了尚未定名的广东馬尾藻四份样品和从苏联及日本进口的海带样品。全部样品共 27 份。

2. 实验方法的确定

文献中記載过許多不同的碘分析方法。前人分析海藻时多用 Kendall^[15], Fellenberg^[13], Rasmussen^[17], Goldberg^[14] 等方法。这些方法一般都是用样品少, 加药品多, 操作步骤多, 較費時間。

鈴木^[11] 曾比較过使用不同氧化剂的各种方法, 即: 亚硝酸-尿素法、过氧化氢法和高锰酸钾-酒精法。各法中所得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定值没有什么差异, 高锰酸钾-酒精法的灵敏度似較高些。福原等^[9] 更进一步地比較了有机溶剂萃取法、蒸餾法, 尿素法和高锰酸钾法, 所得的结果与鈴木的相似。我們在工作中决定采用尿素法, 因該法的特点是操作简单而且迅速。

在工作中, 为了避免样品中有机态碘化合物在碳化时部分成游离状态挥发, 一般都在样品中加入适量硷混合, 然后进行碳化。关于海藻碳化时所用硷量的問題, 鈴木^[10] 在其报导中没有提到; 福原^[9] 等在碳化时未加硷; 越智与高桥^[11] 在大量分析日本海藻成分时也未加硷碳化; 大島等^[7] 在海藻碳化时对 40 克干海藻仅加 3 克碳酸鈉。我們对于碳酸鈉用量也作过試驗, 結果表明, 在我們所用的碳化条件下加硷与否对結果并没有什么影响(見表 2)。但我們在本項工作中仍然在 20 克干藻加入了 0.2 克碳酸鈉(先溶于 20 毫升水中), 而沒有按照 Fellenberg, Rasmussen 等的建議加入数倍于海藻重量的碳酸鈉、碳酸鉀、硝酸鉀或氫氧化鈉等。

3. 分析步骤

称取 20.00 克未經淡水洗过的海藻样品, 晒干并磨碎或剪細, 放入磁坩堝中, 注入 20 毫升 1% 碳酸鈉溶液, 攪拌使藻体均匀湿润。然后放入馬福电炉中徐徐加热至 500—600°C, 維持 40 分钟, 取出放冷, 将碳化的藻渣移入 250 毫升烧杯中, 加入少量水煮沸两次, 渣滓再以热水洗四次, 每次浸出液与洗滌液都以滤紙过滤, 将滤液蒸发浓缩至体积少于 100 毫升, 待放冷后稀释至 100 毫升。以此試液按照鈴木的亚硝酸-尿素法測定碘含量。为了計算样品的淨重量,

表 2 海藻碳化时加入不同量碳酸钠对碘含量的影响

Table 2 Effect of amount of Na_2CO_3

added during the carbonization of seaweed on the iodine content in ash.

(所用材料系 1954 年 9 月 15 日采自青岛大麦岛的海蒿子)

海藻干品(克) Algal sample	碳酸钠加入量(克) ¹⁾ Amount of Na_2CO_3 added (gm.)	碘 含 量 (%) ²⁾ Iodine contents
20.00	2.00	0.023
20.00	0.20	0.024
20.00	0.00	0.022

1) 先溶于 20 毫升水。 2) 对烘干海藻计算。

另称 10.00 克在 110°C 烘 3 小时称重。

测定时,吸取 25 毫升试液注入 250 毫升磨口三角烧瓶中,加入 5 毫升 10% 硫酸,5 毫升 0.5% 亚硝酸钠溶液,摇匀,盖好,放置 5 分钟。然后加入 10 毫升 10% 尿素溶液,摇动,盖好,放置 30 分钟,以 Griess 试剂试验至无 NO_2^- 反应时,加入 5 毫升新配的 5% 碘化钾溶液,立刻以 0.01N 硫代硫酸钠溶液滴定至微黄色时加入 2 毫升 0.5% 淀粉液,继续滴定至无色。

同一个样品视其量的多寡酌量称取 1 份、2 份或 3 份进行碳化,每一份碳化样品得 3 个滴定值,取最后平均值。分析中所用试剂皆系“化纯”级。空白试验加入淀粉液时无蓝色出现。

二、结果和讨论

分析结果列为表 3。

此外,我们还分析了从市场上买的髮菜、琼枝,从青岛采的孔石蓴、腸浒苔、甘紫菜和从福建采的江蓠,其中除琼枝和江蓠含有 0.001% 碘外,其他的样品用本方法没能分析出碘来。

由于本文的目的不是着重探讨分析方法,对于所用的亚硝酸-尿素法没有与其他各种方法作比较,因而对本法的准确度和优缺点不能作进一步的讨论。但由鈴木、福原等的试验,可估计此法的灵敏度不会很高,因为我们对于蓝、绿藻和红藻的紫菜等的分析都未测出碘含量。这说明,当样品中碘含量太少时用此法则测不出;但对含碘量较多的褐藻是很适用的,因方法操作简单、迅速,便于工厂和一般实验室使用。

从所得到的结果看,海带含碘量最多,达 0.49%,其次为鹅掌菜,0.2%,马尾藻类再次之。海带叶片部分除供应各地作副食品外,生产单位每年尚余下大量假根部,至 1958 年以前并没有合理的利用。从分析结果看,假根部碘含量可达 0.4%,并不亚于叶片部,比其他海藻的含碘量都高。虽然假根中也含有褐藻胶,但由于其组织坚硬,且附着有大量砂砾、贝壳等,不适于提取褐藻胶,故其合理的用途应是设法提取其中所含的碘。我们在 1958 年春曾向生产单位正式提出:以简单的设备,经过烧灰、氧化和蒸馏,从这些废物中制取碘的建议。

在马尾藻类中值得注意的是,生长于水温较高的广东省沿岸的几种马尾藻的碘含量

表3 几种褐藻的含碘量 Table 3 Iodine contents of some brown algae

海 藻 名 称 Name of Seaweed	采 集 日 期 Date of collection	采 集 地 点 Locality of collection.	含碘量(%) (对 烘干海藻計) Iodine content (%) (On oven-dried basis)
1. 海帶类			
海 帶 (<i>Laminaria japonica</i>)	1953年7月	青島貴州路前	0.297
” ” ”	1954—6—7	” ”	0.322
” ” ”	1954—7—8	” ”	0.488
” ” ”	1955—6—28	” ”	0.390
” ” (假根部) ”	1955—6—28	” ”	0.433
” ” ”	采期不詳,	日本产(进口品)	0.220
” ” ”	采期不詳,	苏联产(进口品)	0.276
裙 帶 菜 (<i>Undaria pinnatifida</i>)	1952年	青島貴州路前	0.022
昆 布 (<i>Ecklonia kurome</i>)	1953—6—18	福建省平潭	0.198
2. 馬尾藻类			
海 蒿 子 (<i>Sargassum pallidum</i>)	1953—11—24	青島大麥島	0.047
” ” ” ” ”	1954—9—15	” ”	0.024
” ” ” ” ”	1954—11—11	” ”	0.048
” ” ” ” ”	1955—1—11	” ”	0.026
” ” ” ” ”	1955—3—8	” ”	0.049
” ” ” ” ”	1955—5—9	” ”	0.031
” ” ” ” ”	1955—7—8	” ”	0.032
海 黍 子 (<i>Sargassum kjellmanianum</i>)	1953—6—27	青島貴州路前	0.012
鼠 尾 藻 (<i>Sargassum thunbergii</i>)	1954—6—29	青島魯迅公园前	0.037
半叶馬尾藻 (<i>Sargassum hemiphyllum</i>)	1955—2—23	广东上川島	0.042
羊 栖 菜 (<i>Sargassum fusiforme</i>)	1953—5—28	福建平潭	0.048
馬 尾 藻 (<i>Sargassum sp.</i>)	1955—3—7	广东閘坡	0.153
” ” ” ” ”	1955—3—22	广东徐聞县大井灣	0.139
” ” ” ” ”	1955—5—20	广东欽州灣龙門	0.039
” ” ” ” ”	1955—5—11	广东欽州灣三墩	0.045
3. 其他种褐藻			
鹿 角 菜 (<i>Pelvetia siliquosa</i>)	1952年	山东石島	0.048
鵝 腸 菜 (<i>Endarachne binghamiae</i>)	1953—5—28	福建平潭	0.013
鉄 釘 菜 (<i>Ishige okamurae</i>)	采期不詳	青島市場购	0.012

竟达0.1%以上,由此可見,南方采馬尾藻类作中葯已有很久的历史,是有它的道理的。海蒿子为我国北方制造褐藻胶的主要原料,通过1954年9月至1955年7月間的隔月分析,其含碘量为0.024—0.049%,显然,依生长季节而有差异,但看不出明显的規律。在当前看来,在提取褐藻胶之前,将碘作为副产品用水浸出,然后进行提取,从成本和碘产量核計是不大值得的,除非将来能提出更合理而有效的綜合利用方法来。

三、結 語

我們用亚硝酸-尿素法測定了24种我国沿岸产量較多的經濟褐藻样品,特別是馬尾藻类中的含碘量。另外还測定了2份国外产海帶和1份海帶根。

結果表明,海帶含碘量最多,高至0.49%,其次为昆布,0.2%,馬尾藻类含碘量較少,

但南方产馬尾藻中有的达到 0.1% 以上。海带假根部含碘量并不亚于叶片部, 1958 年初曾建議有关生产单位設法提取其中所含的碘。馬尾藻类的含碘量在目前看来, 不适于作褐藻胶制造的副产品; 但如果将来能提出更有效的綜合利用方法, 还是可以考慮提取的。

参 考 文 献

- [1] 李时珍, 1590: 本草綱目, 卷 19, 水草类, 商务印书館版。
- [2] 許植方, 1934: 海人草(鵲鴝菜)之化学研究。科学, **18**(11): 1418—1437。
- [3] 魏文德, 1942: 国产海藻之成分。黄海化学工业研究社調查研究报告第 26 号。
- [4] 浙江民生制药厂生产技术室, 1959: 浙江沿海海藻含碘量的測定。药學通报 1959(3): 112—114。
- [5] 周志瑞、倪兆艾, 1953: 海藻的化学成分。I. 舟山地区海藻的碘含量。营养学报 **3**(3): 167—170。
- [6] 周志瑞, 1958: 海藻的化学成分 II. 舟山地区 *Sargassum thumbergii* 化学成分的季节性变化。营养学报 **3**(3): 170—172。
- [7] 大島幸吉、佐佐木卫, 1940: 水产化学实验法, 349 頁, 补訂第 3 版, 东京丸善株式会社。
- [8] 高桥武雄, 1951: 海藻工业, 458 頁, 增訂第 3 版, 东京产业图书株式会社。
- [9] 福原忠信、黒田久仁男, 1947: 海藻灰中の沃度定量法に就て, 北水武月报, 通刊 615 号, 13—15。
- [10] 鈴木昇, 1952: 海藻成分の分析方法に关する研究, 沃素、加里マンニツト。北海道大学水产学部研究汇报 **3**(1): 58—67。
- [11] 越智主一郎、高桥武雄, 1933: 褐藻类的化学的成分に关する研究, 东京工业試驗所报告, **28**(4)。
- [12] Adolph, W. H. and Whang, P. C. (王葆藩), 1932: Iodine in nutrition in coastal mid-China. *Chin. J. Physiol.*, (6): 345—352。
- [13] Fellenberg, Th. V., 1924: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. 11. Mitteilung: Bestimmung kleinster Jodmengen. *Biochem. Z.*, **152**, 116—127。
- [14] Goldberg, J. L., 1934: Determination of iodine in organic compounds. *Mikrochemie*, **14**, 161—166. (C. A., **28**, 2645^o)。
- [15] Kendall, E. C., 1914: The determination of iodine in connection with studies in thyroid activity. *J. Biol. Chem.*, **19**, 251—256。
- [16] Loonam, A. C., 1947: Iodine and iodine compounds. In R. E. Kirk and D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **7**, 942—960。
- [17] Rasmussen, B. and Bjerres, G., 1941: The iodine content of seaweed and some data on the other constituents of seaweed. *Chem. Zentr.* **11**, 2849; *Fette u. Seifen*, **48**, 406. (C. A. **38**, 1977^o)。
- [18] Read, B. E. and How G. K. (何建民), 1927: The iodine, arsenic, iron, calcium and sulfur content of chinese medicinal algae. *Chin. J. Physiol.* **1**, 99—108。
- [19] Spitzer, L., 1936: Determination of iodine and bromine in the presnce of each other. *Ind. & Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 465—466, 1936。
- [20] Tang, P. S. (湯佩松) and Chang, C. S. (张长生), 1935: Further observations on the iodine contents of chinese marine algae. *Chin. J. Physiol.*, **9**, 369—374。
- [21] Tang, P. S. (湯佩松) and Whang, P. C. (王葆藩), 1935: Iodine contents of ten species of chinese marine algae. *Ibid.*, **9**, 285—290。
- [22] Tang, T. H. (湯騰汶), Kou, F. C. (勾福长) and Tang, P. S. (湯佩松), 1936: Iodine content of some marine algae of the Shantung coast. *Ibid.*, **10**, 377—378。
- [23] Tseng, C. K. (曾呈奎) and Tang, P. S. (湯佩松), 1936: On the occurence of two laminariaceous plants on China coast with a note on their iodine content. *Lingnan Sci. J.*, **15**, 219—224。

ON THE IODINE CONTENTS OF SOME CHINESE ECONOMIC BROWN ALGAE

MING-HOU JI, SHENG-YAO SHI AND C. K. TSENG

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

The iodine contents of 25 samples of Chinese economic brown algae and 2 samples of imported haidai (*Laminaria japonica*) were determined with the nitrous acid-urea method suggested by Suzuki^[10]. The results obtained show that the iodine content of *Laminaria japonica* cultivated in Tsingtao reaches as high as 0.488%, a value about twice as much as that of the imported *Laminaria japonica*, while that of *Ecklonia kurome* from Fukien is 0.198%. Both of these native species are considered to be worthy of commercial exploitation as raw materials for iodine production.

The iodine contents of the species of *Sargassum* which grow in large quantities along the China coast are remarkably low in value. For instance, in *Sargassum pallidum*, one of the most common seaweeds in the Yellow Sea region and the raw material for our algin industry in the north, the iodine content is only 0.024—0.049%. It is therefore concluded that this species could not serve as raw material for commercial iodine production unless some new complex utilization method could be devised to make iodine extraction sufficiently profitable. It is of some interest to note that in some samples of *Sargassum* collected from the South China Sea coast, their iodine contents reach a relatively high value of 0.153%. Since the *Sargassums* grow in the South in enormous quantities, exploitation of these seaweeds as raw materials for our iodine industry may not be entirely impossible.