

海藻中有机碘的研究 I. 海藻中 有机碘含量测定*

韩丽君 范 晓

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

摘要 采用国际上目前通用的差减法来计算海藻中的有机碘, 即首先测定海藻中的总碘和无机碘, 其差减值为有机碘. 碘的测定采用了碘离子选择电极法和中子活化法作为对照. 在此基础上, 还测定了新鲜海带中碘的含量、分布以及有机碘和无机碘的比例. 研究结果表明, 海带中碘的平均含量占鲜重的 0.133%, 其中 88% 的碘是以碘离子的形式存在, 有机碘只占总碘的 12%, 同时海带不同部位碘的含量不同, 叶部外缘含碘较多, 是叶中部的 2 倍左右, 尤其叶尖部的含量达到鲜重的 0.183%. 而有机碘的含量分布规律则不同, 有机碘的含量在靠近根部的位置较高, 为鲜重的 13.9%. 这种分布特点可能与海带的生命活动规律有关.

关键词 海藻, 有机碘, 中子活化法, 碘离子选择电极

自 1811 年法国人 Courtoll 首次在褐藻中发现碘以来, 几乎在所有的海洋生物中都发现了碘的存在. 1848 年 Vogel 又首先在海绵中发现了碘有机化合物. 1895 年 Baumann 发现碘是甲状腺素的特定组成成分, 在生物体内起着非常重要的作用. 随后对有机碘的研究越来越深入, 先后从海绵和珊瑚中用不同的方法分离出了各种含碘硬蛋白. 虽然各国科学家对碘的研究一直没有间断, 但由于碘有机化合物在海洋生物中的含量比较少, 结构比较复杂, 定量分析和鉴定有一定的困难, 因此这方面的研究很少. 目前对海藻中有机碘的研究仅限于挪威、日本等少数几个国家和地区.

1 材料和方法

1.1 样品的采集和前处理 新鲜海带 (*Laminaria japonica* Aresch) 于 1995 年 4 月采集于青岛市团岛海区. 用干净海水清洗二至三遍, 除去海带表面的杂质及附生物, 用滤纸将新鲜海带表面的水分吸干, 然后割取不同海带部位的样品, 各加 100ml 的蒸馏水用组织捣碎机匀浆约 2min, 密封后, 置于冰箱中备用. 中子活化法的海藻样品置于冰箱中在 -20°C 下保存. 使用前在室温下解冻, 置于植物粉碎机中粉碎 1min 后取出, 分成 2 份, 一份直接放入烘干器中在 45°C 下烘干 36h, 另一份作浸取实验备用.

1.2 海藻碘的测定方法 - 碘离子选择电极法 碘离子选择电极是一类电化学敏感器,

* 国家“九五”攻关资助项目. 中国科学院海洋研究所研究报告第 3790 号
1999-09-07 收到; 1999-09-21 修回

它的电位与溶液中给定的离子活度的负对数成线性关系,可用来指示溶液中的碘离子浓度.该方法用 AgNO_3 电位滴定溶液中的 I^- , 因此不受溶液的浑浊度和粘稠度的限制,在微量碘的测定中优于其它化学法.

1.3 海藻中碘的测定—中子活化法 将烘干后的海藻样品磨碎,称总重后封于聚乙烯薄膜中.测定时将制备的固体样品放于 BN 屏蔽盒中,密封后送入微型反应堆内辐照孔道,于超热中子通量为 $2.6 \times 10^{10} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 下辐照 10min. 将封于聚乙烯小瓶中的液体样品放入大跑兔盒中,送入 Cd 屏蔽的超热中子辐照孔道,于超热中子通量为 $1.0 \times 10^{10} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 下辐照 20min. 样品冷却 5—10min 后用多道分析系统测量 10—20min, 相对法测定元素含量. 详细分析方法见参考文献^[1].

1.4 海带总碘的测定 取 1g 新鲜海带样品,加 1g NaOH 混匀,于 90℃ 烘箱中烘干后,在表层覆盖 1g NaOH,马福炉内 480℃ 灼烧 1h,取出溶解后用 HNO_3 中和,用碘离子选择电极法测定^[2].

1.5 海带游离碘的测定 由于新鲜海带含有大量的褐藻胶、多酚等高分子化合物,能够包容少部分的碘离子,用盐溶液可以把这部分碘离子完全分离出来. 10mL 溶液用 1% 醋酸的 1% 硫酸铝钾溶液在沸水浴中加热提取 30min,不需过滤,直接测定碘的含量. 海带有机碘的含量 = 海带总碘 - 海带无机碘

2 结果和讨论

2.1 碘离子选择电极法

碘离子选择电极法是一种较准确的测定溶液中碘离子的方法,由于该方法不受溶液浑浊度和粘稠度的限制,因此测定结果的线性关系系数 $R^2 = 0.9961$,重复性好,灵敏度高(为 10^{-6} mol/L),结果非常稳定.由滴定结果计算出标准 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%,结果见图 1.

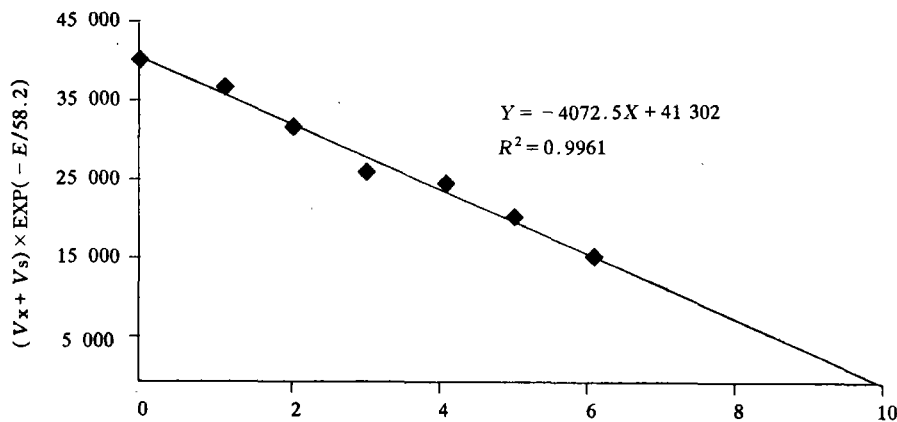


图 1 标准碘化钾溶液电位滴定曲线(20℃)

Fig. 1 Electric titration curve of standard KI solution

2.2 中子活化法测定碘的含量

中子活化法是一种高灵敏度的碘测定方法,但高含量的 Cl、Na、K 等严重影响它的探测极限,由于碘的共振积分截面远高于干扰元素,故本实验采用超热中子活化法对其进行

测定. 测定结果见表 1.

表 1 浸取液中碘的存在形态和含量

Tab.1 The chemical state and contents of iodine in extraction solution

海藻种类	浸取液中不同形态碘的百分含量 %			
	I ⁻	IO ₃ ⁻	有机碘	有机碘/总碘 %
松藻	61.0	1.6	37.4	59.7
石莼	75.2	3.8	21.0	26.6
礁膜	78.5	1.4	19.9	24.5
江蓠	71.1	4.2	24.6	32.6
海黍子	65.9	4.5	29.6	42.0
网膜藻	92.7	1.8	5.5	5.8
海带	88.3	1.4	10.3	11.48

2.3 海带中碘的含量

海带全长 214cm, 宽 15cm, 在不同部位切割取样如图 2 所示, 新鲜海带不同部位碘的含量见表 2.

表 2 新鲜海带不同部位碘的含量(占鲜重)

Tab.2 Iodine contents of different parts of *Laminaria japonica* (fresh weight)

海带部位	重量(g)	总碘(g/100g)	无机碘(g/100g)	有机碘(g/100g)	有机碘/总碘(%)	
叶部	1#	41.0	0.151	0.133	0.018	11.9
	2#	39.0	0.162	0.141	0.021	12.9
	3#	40.5	0.175	0.157	0.018	10.3
	4#	39.5	0.180	0.160	0.020	11.1
茎部	1#	45.4	0.079	0.068	0.011	13.9
	2#	42.0	0.085	0.073	0.012	14.1
	3#	47.5	0.087	0.074	0.013	14.9
	4#	37.0	0.092	0.082	0.010	10.9
尖部	54.5	0.183	0.165	0.018		9.8
平均值	—	0.133	0.117	0.016		12.1

实验结果表明;新鲜海带中碘含量的平均值为 0.133%, 换成干品的百分比: $0.133\% \times 7.5 = 1.005\%$, 与经典测定的数据非常接近. 实验中发现海藻中碘的分部有一个明显的特征, 叶部外缘含碘量比较高, 是叶片中部的 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, 越靠近尖部含碘量越高, 叶尖的碘含量最高为鲜重的 0.183%. Black 和 Saenko 都发现了这种分布规律, 但没有作合理的解释. 碘的这种分布特征可能与海带的生长发育有关, 叶部外缘, 尤其是尖部生命活动力强, 代谢较旺盛, 能较快地吸收富集周围海水中的碘离子. 叶中部组织趋于稳定, 其生命活动仅仅维持基础代谢, 与外界的交换能力减弱, 碘含量相对较低, 特别是靠近根部的部分.

有机碘的分布特征与总碘相反, 生命力旺盛的叶外缘及尖部, 有机碘的含量较低, 而

代谢缓慢的根部有机碘的含量却相对较高,大部分的碘转化成为机体本身的构成成分,以有机碘的形式存在.用离子选择电极法测定的有机碘/总碘的百分比为 12.1%,而用中子活化法测定的百分比为 11.48%,两种方法测定的结果非常接近.因此可以断定,海藻中的碘是以有机态和无机态两种形式并存.无机碘大部分是以碘离子的形式存在,占总碘的 88%以上,有机碘只占总碘的 10% - 12%.但是不同部位有机碘和无机碘的含量存在差别,如叶尖部有机碘和无机碘的比例为 0.11,而根部则为 0.16.如图 2 所示.

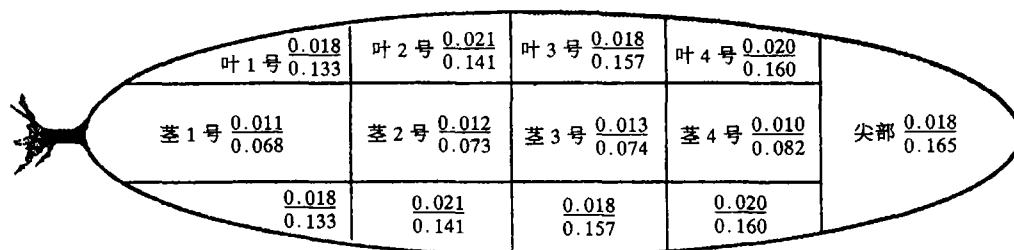


图 2 海带不同部位有机碘和无机碘的比例

Fig. 2 The Rates of organic and inorganic iodine in different parts of *Laminaria japonica*

海藻是碘的天然浓缩器,海藻生存需要碘,碘也是海藻生长发育的必须元素.海藻中的碘不但与海藻的种类有关,而且与海藻的生长海域、生长季节、海水深度、海水温度以及藻体的形状和部位有很大的关系,例如海水的深度为 3m 时,海藻中碘的含量仅占干重的 0.47%,而当海带生长在 12m 以下时,碘的含量可达到干重的 0.75%.由此可见海藻富集碘的机理是一个相对复杂的研究课题.本文介绍的方法虽然可以简单快捷的测定出海藻中的有机碘含量,但有机碘的存在形态在我国仍然无人涉足,这将是作者的下一个研究课题.

参 考 文 献

- [1] 侯晓琳.超热中子活化法测定碘和溴.岩矿测试, 1995, 14(1): 31
- [2] 范晓, 王孝举.海藻中的碘.海洋科学, 1994, 4: 16 - 20
- [3] Hou Xiaolin, Chai Zhifang, Qian Qingfang et al. Determination of bromine and iodine in biological and environmental materials using epithermal neutron activation analysis. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1997

STUDIES ON ORGANIC IODINE FROM SEAWEED I. THE DETERMINATION OF THE CONTENTS OF ORGANIC IODINE IN SEAWEED

Han Lijun and Fan Xiao

(Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Abstract The iodine ion-selective electrode method and neutron activation analysis combined with chemical separation were used to determine total iodine and inorganic iodine from seaweed *Laminaria japonica*. The subtraction method was used to calculate the organic iodine. The average contents of iodine in *Laminaria japonica* could constitute 0.133% of fresh weight. The iodine contents vary greatly within the same sample. The front of *Laminaria japonica* was rich in iodine than the stipe, especially in the top of front, which the contents can reach 0.183%. The root parts had the richer organic iodine (13.9% in total iodine) than front parts. The total contents of inorganic iodine was 88%, the organic iodine was about 12%.

Key words Seaweed, Organic iodine, Neutron activation analysis, Iodine ion-selective electrode.