

# 海藻中的碘

## IODINE IN SEAWEED

范 晓 王孝举

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

碘是自然界中的稀有元素,除动植物体内含有一部分有机碘外,基本是以无机盐的形态存在。已有的研究表明,生物体的组成与生存的环境及营养条件有非常密切的关系。众所周知,海洋是“无机盐之宝库”,这直接影响了海洋动植物的化学组成。特别值得研究的是,海洋生物体内碘的分布最为典型地反映了生物体与生活环境的联系。基于国内外已有的研究成果,本文论及了海藻这一特定海洋植物中碘的化学形态及其分布特征。以此为借鉴,研究中国海藻中碘的化学特性,为更有效地利用海藻中的碘提供理论基础。

### 1 海藻中碘的分布特征

由于海藻生长在海水这一特殊介质中,所以它的

化学组成与陆生动植物有天壤之别。除某些特殊组分外,海藻体中碘的存在最为引人注目,其分布特征不但与种类有关,而且与海域、生长季节、海水深度、水温以及藻体的形状和部位等都有一定的关系。

自从1811年法国人Courtois在褐藻中发现碘以来,几乎在所有的海洋生物中都发现碘的存在,尤其在海藻中。海藻以高含碘量为其特征,被称为碘的活矿石,其含量随着不同的种属而有很大的变化。如中国海带(*Laminaria japonica*)含碘量高达0.6%(占干重),几乎是海水的100 000倍(海水中的碘平均为 $0.06 \times 10^{-6}$ )。个别种类的红藻和绿藻含碘量也非常高。如松藻(*Codium intricatum*),含碘量为0.146%,而叶藻(*Phyllophora rubens*)则为0.457%。但有的海藻,如浒苔(*Enteromorpha compressa*),其含碘量就比较低,只有干重

的 0.007%。从总体来说,三大经济海藻中含碘量依次为:褐藻>红藻>绿藻<sup>[24]</sup>。

随着季节的变化,每种生物都有自己特定的变化周期,如蕨藻(*Caulerparacemosa*)在10月含碘量最高,达88.25mg/100g干重,12月降到最低点66.83mg/100g干重。当然季节变化是与生物体的生长周期联系在一起,生长得越旺盛,生命活动越强,含碘量越高;个体成熟,产生孢子,进入繁殖期,含碘量下降到最低点。生活在远海的藻类比近海的含碘量高。同一种生物栖息在不同深度的海水中,含碘量不同,如海带(*Laminaria cichorioides*),当深度为3m时,碘含量只有0.47mg/100g干重;当增加至12m时,含碘量达0.75mg/100g。纬度也是影响含碘量的一个因素,纬度越高含碘量越高。

从海藻本身来看,藻体的形状也影响了碘的含量。如褐藻中,*Levringia boergensenii*含碘量较高,约为188.9~246.89mg/100g干重,其形状则为单列丝状聚集体。马尾藻(*Sargrassum tenerrimum*)含碘量次之,藻体也变得很薄,且已经分化为固着器、茎和叶。含碘量最低的为团扇藻(*Panida tetrastromatica*)约65.7~72.05mg/100g干重,形状则变得更扁平,成叶状。

从海藻的部位来看,从叶部到茎部,碘遍布于藻体的各个部分。但是一般来讲,叶部外缘含碘量最高<sup>[1,26]</sup>,用Cresyl blue可以很容易地监测出来,Cresyl blue在碘化物存在条件下,产生特征性的红色晶体。<sup>131</sup>I的放射自显影也清楚地显示出碘零散地分布在藻体叶部。

在藻体组织内,碘存在于特定细胞的液泡内,这

种细胞被命名为Ioduques。该细胞属上皮细胞,大量存在于叶部外缘,具有明显的细胞核和色素颗粒。用Floriodephyceae标记Ioduques,可以很明显地看到细胞内的这种结构。

上述数据是碘在海藻中分布的宏观情况。由于多种条件的影响,海藻中碘含量的数据确定还没有完全统一<sup>[21,33]</sup>,这固然有影响因素的复杂性和交叉作用等原因,但测定方法所带来的实验误差也是不可忽视的。如乙醇-NaOH法的测定结果比Larsen氧化法和离子分析法的结果相对都高。所以众多的文献报道中往往会出现相互矛盾的数据关系。

## 2 海藻中碘的化学形态

碘在生物体内的存在状态一直是人们研究的热点之一,是一个很重要的基础理论研究项目。目前普遍认为碘在海藻中以有机态和无机态共存,无机盐化合物在海藻体内占相当大的比例,为干重的40~50%<sup>[44,46]</sup>。而无机态的碘主要以碘单质和碘离子存在,其中碘离子约占总碘量的20~30%<sup>[27]</sup>。在提取液的色谱图上Rf值与对照的标准碘化物相同<sup>[20]</sup>。1981年Whyte等人测定了海囊藻(*Nereocystis luetkeane*)和巨藻(*Macrocystis integrifolia*)中可溶性碘和难溶性碘的比例,在巨藻中有53%的碘溶于水,而海囊藻达到85%。只有15~47%的碘以I-C共价键的形式与海藻中的有机成分结合。

表1 几种海藻中有机碘的种类和含量(mg/100g干重)

化合物	金鱼藻 ( <i>Anatipus japonica</i> )	海带属 ( <i>Laminaria</i> sp.)	马尾藻属 ( <i>Sargassum</i> sp.)	鼠尾藻 ( <i>Sargassum thumbergii</i> )	多管藻属 ( <i>Polysiphonia urceolata</i> )
一碘酪氨酸	1.49	1.55	10.61	4.60	0.77
二碘酪氨酸	2.06	2.33	4.04	4.11	2.31
三碘酪氨酸	2.41	0.91	1.52	0.70	0.79
Tyroxine-I	2.84	1.30	1.90	0.73	0.52
碘结酪蛋白	2.41	0.67	5.56	1.86	0.79
未知 1-I	0.96	0.52	2.02	1.21	0.77
未知 2-I	2.93	1.38	6.70	9.44	0.77

总体上讲,海藻中有机碘含量少,结构较复杂,因此给测定带来了一定的困难。最先是1848年Vogel在海绵中发现碘有机化合物。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,从此以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,其含

碘量达4.8~14%,并成功地分离纯化了3,5-二碘酪氨酸(3,5-diiodotyrosine)<sup>[48]</sup>。

海藻中碘多与氨基酸、蛋白质结合,其含量为200~600mg/100g(干重)。1897年法国人Eschle在海藻中发现了有机态碘化合物。随后在不同的海藻中研究了碘的化学性质,发现有机态碘几乎存在于所有的海藻中,并以

I-C 共价键与氨基酸结合。但是有机碘和无机碘的比例在不同海藻中有很大的差别,例如昆布(*Ecklonia bicyltis*)中 50~80%的碘以有机态存在<sup>[25]</sup>,糖海带(*Laminaria saccharina*)和掌状海带(*L. digitata*)有机碘和无机碘的比例为 2:3。有机态碘在海藻细胞内大部分与游离氨基酸结合,这些氨基酸占总蛋白质的 1.55%左右,很少一部分结合于具有特殊功能的小分子多肽上。用<sup>131</sup>I 研究发现,在海囊藻(*Nereocystis luetkeana*)的某些组织上有放射性的<sup>131</sup>I 存在,这些放射性碘大部分结合在蛋白质的酪氨酸残基上<sup>[39]</sup>。

1953 年 Coulson 在测定海藻中蛋白质时,发现碱水解液中含有含碘的氨基酸,通过对照该氨基酸在色谱图上位置与茚三酮反应的颜色,可以推测出这些含碘氨基酸的结构是一碘酪氨酸(Monoiodotyrosine)、3,5-二碘酪氨酸(3,5-diiodotyrosine)、3,5-二碘甲状腺原氨酸(3,5-diiodothyronine)以及甲状腺素(Thyroxine)。

1954 年 Scott 用<sup>131</sup>I 放射性自显影和层析的方法研究了含碘氨基酸的稳定性以及碘在海藻中的同化作用,也证明了一碘酪氨酸、二碘酪氨酸、二碘甲状腺原氨酸

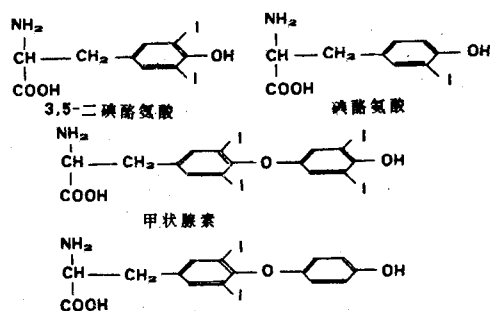


图 1 3,5-二碘甲状腺原氨酸以及甲状腺素在海藻中的存在(图 1)。

Tong 和 Chaikoff<sup>[39]</sup>用<sup>131</sup>I 的碘化物作材料,研究了在海藻中无机态碘转变为有机态碘的过程,发现 4h 内大部分的放射性碘转变为有机态化合物;在另一组分离细胞系统中,<sup>131</sup>I 与 Tyr 结合,先生成一碘酪氨酸,进而生成 3,5-二碘酪氨酸。

越来越多的研究证明碘氨酸是褐藻和红藻的特殊组分,其含量随不同的海藻而有很大的差别,在海带(*Laminaria*)中尤其明显。大部分的碘酪氨酸为二碘酪氨酸,虽然有少部分的碘酪氨酸和三碘甲状腺原氨酸。在绿藻,如石莼(*Ulva lactuca*)中也发现有微量的含碘氨基酸的存在。

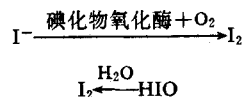
### 3 碘在海藻中的吸收与释放机制

海水中碘的浓度一般为 60 $\mu$ g/L,碘离子以亚稳态的形式存在,这在热力学上是不稳定的,因此量很少,只有总碘量的 20~30%<sup>[27]</sup>。大量存在的是稳定的磷酸根离子( $\text{IO}_3^-$ ),然而碘离子的浓度在海藻富集碘的过程中起决定性的作用<sup>[15]</sup>,因为对海藻来说,碘离子的吸收是一个主动过程<sup>[17]</sup>,其吸收能力是磷酸盐的 8~10 倍。

海藻是“碘之宝库”,但海洋中的碘是如何被富集和吸收的呢?也就是说海水中的碘离子是怎样通过海藻细胞膜进入海藻细胞的呢? 1926 年 Gertz 发现在海藻中有一种类似酶的物质,能把碘化物氧化为碘,并把该酶命名为碘化物氧化酶。此酶是不溶性的,镶嵌于细胞膜的外侧。乙醇和硫酸铵使该酶变性沉淀。其活性需要氧气,并与脱氢作用和血红素的电子传递联系在一起,氨基甲酸乙酯(尿烷)抑制特定的脱氢反应,从而抑制该酶的活性。短时间的干燥处理,不会丧失酶活力。氟化物和焦磷酸是碘化物氧化酶的抑制剂。

1959 年 Shaw 用<sup>131</sup>I 的放射自显影研究了掌状海带(*Laminaria digitata*)吸收碘的过程,发现碘化物氧化酶在吸碘过程中起很重要的作用。在缺氧或抑制剂(硫代硫酸、丙酮酸、硫氰酸)存在的条件下,氧化酶失去活性,阻止了 $\text{I}^-$ 的吸收,但对 $\text{I}_2$ 的吸收无影响。如图 2 所示。

在各种物理化学因子作用下,碘在水溶液中常常以 HIO 和其他多种形式的碘存在。HIO 的浓度决定着碘的吸收。



在 $\text{O}_2$ 存在下, $\text{I}^-$ 经氧化酶作用氧化为 $\text{I}_2$ ,经水解作用变为 HIO, HIO 与细胞膜上特定位点结合,消耗能量透过细胞膜进入细胞。

碘进入海藻体以后,部分碘在过氧化氢的存在下,将 $\text{I}^-$ 氧化为自由态的碘,经代谢合成,把 D-或 L-酪氨酸碘化为一碘酪氨酸、二碘酪氨酸。当温度变化或在碘络合剂存在的情况下,这种碘化作用即会丧失;过氧化氢酶也能阻止碘酪氨酸的形成。

碘吸收的初速度与溶液中碘化物的初浓度在 1~20 $\mu$ mol/L 范围内成很规则的正比关系,其 $K$ 值(最大吸收速度一半时的碘化物浓度)保持相对恒定,为 4.3 $\mu$ mol/L<sup>[17]</sup>。如在富营养的海水中(KI 的浓度为 166.0 $\mu$ g/L),海藻富集碘的能力增加 17.26%<sup>[48]</sup>。这是因为在海藻组织的细胞膜上存在一特定的结合载体,与碘离子可逆地结合,以主动运输的方式进入细胞<sup>[17]</sup>。这种特异性

结合能被其他离子竞争性抑制。

碘的吸收是一个需氧耗能过程,与海藻的呼吸作用联系在一起。一方面呼吸作用提供碘吸收所需要的能量,大约1%的能量用于碘的吸收。另一方面呼吸作用也提供了吸收过程中所需用的氧气。每吸收一个碘离子需3~6个氧分子。黑暗中加通 $N_2$ 几乎100%地抑制碘的吸收,光合作用抑制剂、蛋白质合成抑制剂和解联剂都影响碘的吸收。

不可忽视的是,当活体海藻受到损伤或在干燥的环境下,碘便会不同程度地析出和挥发。这一现象表明,藻体在死亡状态时,海藻细胞内碘能够通过细胞膜释放出来。在释放过程中需要氧气的参加。经研究发现碘化物氧化酶参与这一释放过程。在加热条件下,酶失去活性,这一氧化能力便迅速减弱。另外,据Kylin等人的研究,当海藻提取液的 $pH \leq 4$ 时,其中的亚硝酸盐能使碘化物氧化为碘<sup>[20]</sup>,使其挥发。所以当进行海藻的收割、干燥处理时,由于碘化物氧化酶及各种物理化学因子的影响,海藻中的碘不可避免地通过挥发、溶解而丢掉。有人用抑制氧化酶活性的方法,来预防碘的释放。1989年Mairh用福尔马林和NaOH溶液短时间处理海门冬(*Asparagopsis taxiformis*)2s,破坏了碘化物氧化酶的活性,从而有效防止了碘的丢失,但是长时间(如1h)的处理会破坏细胞膜的通透性,而导致碘的释放。

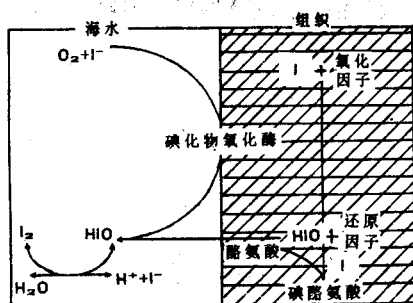


图2 碘的吸收机制

总之,碘几乎存在于所有的海藻中,其含量随不同的种类而不同。其存在形态以有机态碘和无机态碘共存,在不同的生物中比例有很大的差别。有机态碘主要是碘酪氨酸,而无机态碘则以碘离子和碘分子为主要形式,有机态和无机态在一定条件下相互转化。海藻中存在碘化物氧化酶,在碘的吸收和碘的释放中起重要作用。

人体能够直接利用的是有机态的碘(活性碘)<sup>[85]</sup>,无机态的碘必须转变为某种形式的有机态的碘才能被

生命体利用。人体内一般含碘20~25mg左右,正常人每天从饮食中摄取0.07mg就能维持其体内碘的平衡。传统的方法是食盐中加碘化钾,但无机碘易挥发,90%的碘都无效地浪费掉了。因此最大程度地保留海藻中的碘,充分利用活性碘是当今海藻加工食品所首要考虑的问题和检验的重要标准。

### 主要参考文献

- [1] Black, W. A. P., 1948. *J. Soc. Chem. Ind.* (London) 67: 165-176.
- [2] Black, W. A. P., 1949. *J. Soc. Chem. Ind.* (London) 68: 183-189.
- [3] Booth, E., 1978. *Chem. Ind.* 838-940.
- [4] Booth, E., 1979. *Chem. Ind.* 52-55.
- [5] Chapman, V. J., 1950. *Seaweeds and Their Uses*. London Press.
- [6] Coulsom, C. B., 1953. *Chem. Ind.* 38:997-998.
- [7] Dave, H. M. et al., 1973. *J. Indian Chem. Soc.* 50: 221-222.
- [8] Doshi, G. R. and S. N. Joshi, 1989. *J. Mar. Sci.* 18:87-90.
- [9] Druehl, L. D., 1972. *J. Inform. Bull.* 4(5):182-191.
- [10] Druehl, L. D. et al., 1988. *Mar. Biol.* 98:125-129.
- [11] Fernandez, B. E. et al., 1964. *Scientia.* 31:59-64.
- [12] Fritch, F. E., 1952. *The Structure and Reproduction of the Algae*. Vol. II. Cambridge, at the university press.
- [13] Gantt, E., 1980. *Handbook of Phycological Methods. Developmental and Cytological Methods*. Cambridge University Press. London.
- [14] Hellebust, J. A. and J. S. Craigie., 1978. *Handbook of Phycological Methods. Physiological and Biochemical Methods*. Cambridge University Press. London.
- [15] Hirano, S. et al., 1983. *Radioisotopes.* 32:319-322.
- [16] Jackson, A., 1969. *School Sci. Rev.* 51:113-116.
- [17] Klemperer, H. G., 1957. *Biochem. J.* 67:381-390.
- [18] Law, J. J., 1975. *Texas J. Sci.* 26:93-98.
- [19] Lewin, R. A., 1962. *Physiology and Biochemistry of Algae*. Academic Press. New York and London.
- [20] Lunde, G. and K. Closs, 1929. *Nature, Lond.* 124:578.
- [21] Mairh, O. P. et al., 1989. *Phytochemistry.* 28, 3 307-310.
- [22] Moxon, R. E. D. and E. J. Dixon, 1980. *Analyst.* 105:344-352.
- [23] Munda, I. M., 1987. *Hydrobiologia.* 151/152:257-260.
- [24] Narasimham, M. and S. N. Pal., 1939. *J. Indian Chem. Soc.* 16:161.

- [25] Okuda, Y. and T. Eto, 1930. *J. Coll. Agric. Tokyo*. 5; 341.
- [26] Remington, R. E. *et al.*, 1930. *J. Amer. Chem. Soc.* 52: 980-985.
- [27] Riley, J. P. and W. Chester, 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, London, New York.
- [28] Saenko, G. N., 1978. *Mar. Bio.* 47: 243-250.
- [29] Scott, R., 1954. *Nature. Lond.* 173(4414): 1 098-1 099.
- [30] Shaw, T. I., 1959. *Proc. Roy. Soc.* B150: 356-371.
- [31] Shaw, T. I., 1960. *Proc. Roy. Soc.* B152: 109-117.
- [32] Smith, G. M., 1951. *Manual of Phycology*. Waltham, Mass, U. S. A.
- [33] Solimabi and B. Das, 1977. *Indian J. Mar. Sci.* 5; 180-181.
- [34] Sugimoto, K. *et al.*, 1928. *J. Biol. Chem.* 76: 723-728.
- [35] Swingle, W. W., 1922. *Science* 56(1460): 720-721.
- [36] Tang, P. S. and C. S. Chang, 1935. *Chin. J. Physiol.* 9 (4): 369-374.
- [37] Tang, P. S. and C. S. Chang, 1935. *Chin. J. Physiol.* 9 (3): 285-290.
- [38] Tang, P. S. and C. S. Chang, 1936. *Chin. J. Physiol.* 10(3): 377-378.
- [39] Tong, W. and Chaikoff, I. L., 1955. *J. Biol. Chem.* 215: 473-484.
- [40] Tseng, C. K., 1983. *Proceeding of the Joint Chinese-U. S. Phycology Symposium*. Science Press, Beijing, China.
- [41] Vinogradov, A. D., 1953. *The Elementary Chemical Composition of Marine Organisms*. Sears Foundation for Marine Research, Yale University, New Haven.
- [42] Wells, A. W., 1925. *Rep. U. S. Comm. Fish(App. 6)*. 979: 441-444.
- [43] Wheeler, H. L. and L. B. Mendal, 1909-1910. *J. Biol. Chem.* 7: 1-9.
- [44] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1976. *Analyst.* 101: 815-819.
- [45] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1980. *Bot. Mar.* 23: 13-17.
- [46] Whyte, J. N. C. and J. R. Englar, 1980. *Bot. Mar.* 23: 19-24.
- [47] Whyte, J. N. C. *et al.*, 1981. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 194-198.
- [48] Wifladt, A. M. and W. Lund, 1989. *Talanta* 36(3): 395-399.
- [49] Yong, E. G. and W. M. Langille, 1958. *Can. J. Bot.* 36: 301-310.