

海藻微量元素的研究*

紀明侯 張燕霞

(中国科学院海洋研究所)

海水中除了 H、O、C、N、Na、Mg、P、S、Cl、K、Ca 等 11 种大量元素外, 还有种类繁多、但含量极微的微量元素。至今在海水中已经测出的微量元素有 41 种^[20]; 由于测定方法所限, 还未能将在陆地上所发现的全部金属元素都测出, 但可以推断, 海洋中含有陆地所有的一切金属元素。生长在这种均匀而特殊的介质中的动植物, 其各种生理功能必然会受到这些金属离子的影响: 有的组成细胞质、细胞壁的成分, 有的则构成酶的成分, 有的则对某种生理作用具有重要的功能。由此可知, 研究海洋生物体内的无机成分特别是微量元素的含量与变异, 对于了解它们的生命活动, 以及对于研究微量元素的地球化学都是非常重要的。在陆地上, 植物对微量元素的吸收、代谢和功能等方面已得到了较多的了解^[25], 虽然几年前出版了有关海洋生物的元素成分的研究专著^[36], 但对于海藻的研究还是比较少的。

19 世纪中叶 Malaguti, Durocher 和 Sarseaud 以及 Forchhammer 最初定性地测定出海藻中 Pb、Ag、Cu、Zn、B、Sr、Ba 等微量元素^[5], 其后陆续发表了不少定性结果。

1919 年 Cornec^[16] 则首次用光谱法对海带类的微量元素进行了定性, 测出 As、Ag、Co、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Bi、Sn、Ga、Mo、Au、Sb、Ge、Be、Ti、W 和 V; Lagrange 和 Tchakirian^[25]、石桥和佐原^[3]、Beharrell^[7] 也都用光谱法对各种海藻灰分进行了定性测定, 结果大致与 Cornec 者相似, 多测出 Hg、Re、Li。

关于海藻中微量元素的定量, Marcellet、Vincent 对各种海藻中 Mn 含量的测定是比较早期的工作^[5]。其后 Cornec^[16] 对各种海藻中的 Be、Ga、Sb 和 Au, Jones^[23]、Read 等^[28] 以及 Williams 等^[38] 对 As, Oy^[27] 对 Fe、Cu、Mn 和 B, Smales 和 Salmon^[32] 对 Rb 和 Cs, Evans, Kip 和 Moberg^[18] 对 Ra, Kondo 等^[24] 对 B, Bowen^[15] 对 Sr 和 Ba, Bertrand 等^[8-12] 对 V、Rb、Mo 和 Li, Webb^[37] 用光谱法对 Sr、Ba、B、Al、Mn、Fe、Cu 和 Pb 等微量元素分别进行了定量分析。苏联学者对其本国沿海产海藻中的微量元素也进行了定量分析, 例如 Виноградов^[5] 对 V 和 Ga, Каминская^[5] 对 Sr, Бруновский^[5] 对 Ra, Глебович^[20] 对 B, Боровик-Романова^[20] 对 Rb、Sr 和 Ba 等的分析。Виноградов^[6] 还测得嗜钙石枝藻 (*Lithothamnium calcareum*) 中含有稀土元素氧化物总量为 $5 \times 10^{-6} \%$ 。

近年来发表了一些较全面的光谱定量工作。Young 和 Langille^[40] 对加拿大产海藻测定了 Si、Zn、Cu、Mn、As、Pb、Ni、Co、Mo 等的含量; Beharrell^[7] 对海带类中的 V、Cr、Zn、Co、Ni、Cu、Zr、Mo、Ga、La、Sn、Ag、Au、Pb、Th、Sc 进行了定量; Wilson 和 Fieldes^[39] 对爱尔兰产巨藻中的 As、Ag、Al、Ba、B、Co、Cr、Cu、Fe、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Rb、Sr、

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 174 号。分析工作是在中国科学院应用化学研究所的协助下进行的, 特此志谢。

Sn、Zn 等 18 種元素作了定量；Black 和 Mitchell^[13] 則測定了英國產數種褐藻的 Co、Ni、Mo、Fe、Pb、Zn、Sn、V、Ti、Cr、Ag、Cu、Mn、Ba、Sr、Rb、Li 等 17 種元素的含量；Mitchell^[14] 最近則從食物營養觀點測定了上述 Black 等所測的前 14 種元素的含量。除了光譜分析外，Fukai 和 Meinke^[19] 近來則用放射性活化分析法測定了石蓴和紫菜中的 V、As、W、Re、Au 和 Mo 的含量。

除了上述定量分析外，為了進一步探索海藻對微量元素的生理要求，近几年還用放射性同位素研究了海藻對微量元素的吸收和濃縮，例如褐藻對 Y^{90} 、 Sr^{89} 和 Sr^{90} ^[33]、 Co^{60} ^[17]、 I^{131} ^[31]，綠藻對 Zn^{65} ^[21]，褐藻和紅藻對 Cs^{134} ^[30]，浮游植物對 Ce^{144} ^[22] 的吸收和濃縮等等。

雖然國外作了不少工作，但也還不夠系統，研究的海藻多局限於褐藻的某幾種；並且在我們關於海藻微量元素的研究工作基本上沒有開始。因此，系統地分析我國沿海產各種海藻的微量元素含量，以了解海藻對某些微量元素的積累狀況和變異特點，這對於海藻的食品營養、生理生化、人工養殖以及海洋中微量元素的地球化學等的研究工作將提供重要的參考資料。

本工作的部分結果已於 1959 年發表過^[2]，現將大部分測定結果報導如下。

一、實驗用材料、儀器與方法

I. 實驗材料¹⁾

分析用材料系自我國南、北方沿岸各地採集的经济海藻，包括 30 份褐藻、13 份紅藻和 7 份綠藻。其中南方產馬尾藻類未定種名者較多。季節變化分析中所用的海藻是在不同時期從同一地點採集的。採到的海藻都沒有接觸到淡水，只是採後立即曬乾，保存於玻璃瓶中。分析前，大部分樣品是用剪刀剪細，小部分樣品（海蒿子季節變化中 1955 年 2 月以後的材料，參看表 5）用磨碎機磨細。取一定量於 105℃ 烘乾 3 小時，冷後稱重量，然後放馬福爐中 800℃ 碳化 8 小時，取出放乾燥器中放冷後稱重，保存於玻璃瓶中。分析時取出一部分以瑪瑙研鉢磨成細粉。

II. 實驗用儀器與方法

1. 儀器：ИСП-22 型水晶攝譜儀、МФ-1 型測微光度計和 ПС-18 型映譜儀。

2. 攝譜條件與方法²⁾：用三透鏡照明系統；電極距 1.5 毫米；以 220 伏、10 安的直流電源作激發光源；狹縫 10 微米；遮光板高 3.2 毫米；下電極（陽極）為外徑 6 毫米、內徑 4 毫米的石墨電極，孔深 4.5 毫米；上電極（陰極）為同樣直徑的平頭錐形石墨電極；干板為 Agfa Blau Extrahart；試樣為全燃燒；曝光時間約 3 分鐘。

根據光譜半定量結果，確定使用由 25% MgO 、10% Al_2O_3 、30% CaO 、10% $NaCl$ 、5% Fe_2O_3 和 20% SiO_2 配成的合成基體，其中加入已知量的標準試劑，以此製成工作曲線。

海藻試樣的組分為海藻灰： MgO ：石墨粉 = 1:1:1， MgO 作為試樣的緩沖劑，兼作內標。

方法的分析範圍為 0.002—1.6%，單次測定均方誤差為 ± 3 — ± 12 %。

所作工作曲線都是先扣除背景後，以 $\log R$ 對 $\log C$ 作圖。由於在不同干板上攝譜時

1) 大部分實驗用海藻為本所海洋植物研究室分類形態組供給並代為鑑定種名，特此致謝。

2) 張 韻、張燕霞，1959。海藻中幾種微量元素的的光譜定量方法。即將在中國科學院應用化學研究所叢刊發表。

工作曲线稍有平移现象,因此在样品分析时采用三标准试样法。

所采用的分析线对为:

Ti	Ti _{3078.64} —Mg _{2790.78}	Cu	Cu _{3273.96} —Mg _{2790.78}
V	V _{3183.58} —Mg _{2790.78}	Ag	Ag _{3382.89} —Mg _{2790.78}
Sr	Sr _{3464.45} —Mg _{2790.78}	Cr	Cr _{3005.05} —Mg _{2790.78}
Mn	Mn _{2605.68} —Mg _{2790.78}	Mo	Mo _{3170.34} —Mg _{2790.78}
Ni	Ni _{3050.81} —Mg _{2790.78}		

二、实验结果

I. 定性结果

对各样品的谱线检查结果表明,海藻中大多都含有 Na、K、Ca、Mg、Si、Fe、Al、V、Ti、B、Mn、Cu、Ba、Sr、Zn、Ag、Co、Li、Be、Ni、Cr 等元素,个别海藻还含有 Sn、Pb 和 Cd。分析样品没有事先作化学方法处理(如萃取、浓缩等),以除去干扰的大量元素,因此估计尚有許多微量元素受到大量元素的干扰而未能测出。

II. 定量结果

在光谱半定量的基础上,对于含量比较多、且为共同含有的微量元素 Sr、V、Ti、Cu、Mn、Ni 和 Ag 进行了定量。

1. 绿藻类:

共测定了 7 份(5 种)绿藻,所得定量结果如表 1 所示。

表 1 我国沿海产绿藻类的微量元素含量

Table 1. The content of trace elements in Chlorophyceae on the China coast

A. 海藻名称	B. 采集地点	C. 采集日期	D. 灰分% (对烘干藻)	E. 烘干海藻中的含量(mg/kg)						
				Sr	Ti	V	Mn	Cu	Ag	Ni
刺松藻 <i>Codium fragile</i> (Sur.) Hariot	青岛太平角	1959— 1—13	45.77	140	160	<41	<46	58	—	<23
刺松藻 <i>Codium fragile</i> (Sur.) Hariot	青岛贵州路	1958—10—28	57.70	200	55	<52	62	41	—	<28
浒苔 <i>Enteromorpha pro-</i> <i>lifera</i> (Fl. Dan.) J. Ag.	福建厦门	1953— 6	25.92	300	360	≤23	<26	510	<12	<13
石莴 <i>Ulva lactuca</i> Linn.	青岛太平角	1958—10—28	40.67	110	39	<36	59	<3	—	<20
瓣羽藻 <i>Bryopsis hypnoides</i> Lamx.	青岛贵州路	1958—10—28	46.23	190	200	≤41	84	6	31	<20
大叶仙掌藻 <i>Halimeda ma-</i> <i>croloba</i> Decaisne	西沙群岛灯擎岛	1958— 5—5	82.51	5,280	79	115	—	850	—	<41
大叶仙掌藻 <i>Halimeda ma-</i> <i>croloba</i> Decaisne	西沙群岛永兴岛	1957— 5	77.03	8,200	—	—	—	5,480	≤37	42

A = Species of Chlorophyceae; D = Ash (% on the basis of oven-dried seaweed);

B = Locality of collection; E = Content in oven-dried seaweed.

C = Date of collection;

2. 红藻类:

共测定了 13 份(12 种)红藻,所得定量结果如表 2 所示。

3. 红藻石花菜中微量元素的季节变化:

表 2 我國沿海產紅藻類的微量元素含量
Table 2. The content of trace elements in Rhodophyceae on the China coast

A. 海藻名稱	B. 採集地點	C. 採集日期	D. 灰分% (對烘乾藻)	E. 烘乾海藻中的含量(ug/kg)						
				Sr	Ti	V	Mn	Cu	Ag	Ni
石花草 <i>Gelidium amansii</i> Lamx.	青島貴州路	1951—10—29	10.02	130	44	< 9	220	18	—	< 50
小石花草 <i>G. divaricatum</i> Mart.	福建	1953	24.04	960	52	< 21	130	8	< 11	< 12
江蕨 <i>Gracilaria verucosa</i> (Huds.) Papenf.	福建廈門	1954— 2	29.68	—	75	< 26	220	< 2	< 14	< 15
江蕨 <i>Gracilaria verucosa</i> (Huds.) Papenf.	廣東海丰县	1956— 6—20	16.91	86	310	< 15	150	22	—	< 9
扁江蕨 <i>G. textorii</i> (Sur.) J. Ag.	青島中港	1958—11—10	39.27	78	74	35	45	5	≤ 19	< 20
海蘿 <i>Gloiopeltis furcata</i> (P. et R.) J. Ag.	青島貴州路	1954— 4—15	26.26	—	< 25	< 24	< 27	5	—	< 13
麒麟菜 <i>Eucheuma</i> sp.	西沙羣島覓出礁	1958— 5—20	42.09	800	—	< 38	—	210	< 20	< 21
角網藻 <i>Ceratodictyon spongiosum</i> Zanardini	海南島抱虎角	1958— 5—23	38.57	365	110	< 35	< 39	170	—	≤ 19
蜈蚣藻 <i>Grateloupia filicina</i> (Wulf.) C. Ag.	青島貴州路	1958—10—30	33.68	—	—	30	32	41	—	< 16
沙菜 <i>Hypnea japonica</i> Tanaka	廣東上川島	1955—12	19.20	200	9	< 17	46	50	< 9	< 9
三叉仙菜 <i>Ceramium kondoi</i> Yendo	山東萊城	1951— 5	16.51	86	88	22	170	46	—	< 8
鷓鴣菜 <i>Caloglossa leprieurii</i> (Mont.) J. Ag.	福建漳浦	1955—12	63.20	610	1,900	≤ 6	500	2,360	≤ 30	38
珊瑚藻 <i>Corallina officinalis</i> Linn.	青島大麥島	1953—10— 8	82.00	830	390	150	100	≤ 7	< 39	< 41

Explanations are the same as shown in Table 1.

樣品是在不同月份從青島貴州路海產養殖場前一定地點採集的。我們測定了其中所含 8 種微量元素的季節性變化，所得結果如表 3 和圖 1 所示。

表 3 石花草中微量元素含量的季節變化(毫克/公斤)
Table 3. Seasonal variations in the content of trace elements in *Gelidium amansii* Lamx. (mg/kg)

A. 海藻採集日期	B. 採集地點	C. 灰分% (對烘乾藻)	Sr	Ti	V	Mn	Cu	Ag	Ni
1958— 9—22	青島貴州路	22.70	670	340	≤ 20	520	2	< 11	< 11
1958—10—6	青島貴州路	26.88	240	200	< 24	380	41	—	< 76
1958—10—28	青島貴州路	27.48	120	320	< 25	500	6	< 13	< 13
1958—12—1	青島貴州路	20.63	82	90	< 18	60	2	—	< 12
1958—12—26	青島貴州路	19.57	64	85	< 17	120	3	< 9	< 9
1959— 1—12	青島貴州路	19.77	240	190	< 18	190	5	< 9	< 9

A = Date of collection;
B = Locality of collection;
C = Ash (% on the basis of oven-dried seaweed).

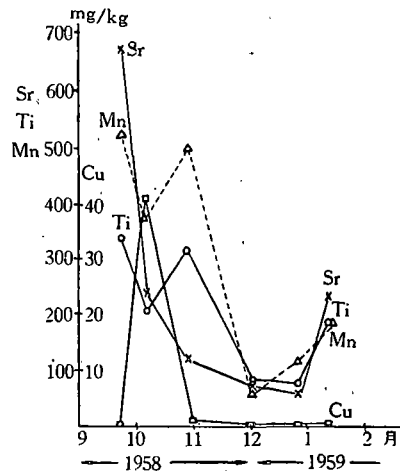


圖 1 石花草中微量元素含量的季節變化
Fig. 1. showing the seasonal variations in the content of trace elements in *Gelidium amansii* Lamx.

表4 我國沿海產褐藻類的微量元素含量
Table 4. The content of trace elements in Phaeophyceae on the China coast

A. 海藻名稱	B. 采集地点	C. 采集日期	D. 灰分% (对烘干藻)	E. 烘干海藻中的含量 (mg/kg)						
				Sr	Ti	V	Mn	Cu	Ag	Ni
海帶 <i>Laminaria japonica</i> Aresch.	青島貴州路	1958—9—13	22.95	240	—	<21	<23	2	—	<11
*海帶 <i>Laminaria japonica</i> Aresch.	青島貴州路	1958—10—28	30.67	340	70	<27	<31	≤2	<14	<15
海帶 <i>Laminaria japonica</i> Aresch.	廣東	1958—3—23	28.19	340	120	<25	42	≤2	<14	<14
海帶 <i>Laminaria japonica</i> Aresch.	浙江	1957—5—25	29.08	800	28	<26	<30	3	—	<14
海帶 <i>Laminaria japonica</i> Aresch. (根部)	青島貴州路	1949—50年	23.32	1,460	75	<21	230	3	—	<12
*裙帶菜 <i>Undaria pinnatifida</i> (Harv.) Sur. (葉部)	浙江	1957—7—6	35.74	1,060	34	<30	42	<3	—	<18
裙帶菜 <i>Undaria pinnatifida</i> (Harv.) Sur. (孢子葉)	浙江	1957—7—6	28.36	600	27	<25	<28	6	—	<14
*繩藻 <i>Chorda filum</i> (L.) Lamx.	青島太平角	1958—8—2	41.93	770	200	<38	78	≤3	27	<20
*鹿角菜 <i>Pelvetia siliquosa</i> Tseng et C. F. Chang	山東石島產	1952年購	33.70	1,600	97	<30	42	170	<16	<16
昆布 <i>Ecklonia kurome</i> Okam.	浙江	1953—6—1	30.15	750	29	<26	<30	3	—	<15
鵝腸菜 <i>Endarachne binghamiae</i> J. Ag.	浙江	1953—9—28	35.70	940	34	<32	<40	3	—	<17
*荳藻 <i>Scytosiphon lomentarius</i> (L.) J. Ag.	青島貴州路	1959—2—5	51.67	900	200	<46	≤500	≤4	<25	<26
*丛状罌葉藻 <i>Cystophyllum caespitosum</i> Yendo	大連小平島	1958—12	29.66	1,800	98	≤26	45	35	<14	<15
裂葉馬尾藻 <i>Sargassum siliquastrum</i> (Turn.) J. Ag.	大連小平島	1958—12	24.28	1,150	110	<22	550	260	<11	<12
*半葉馬尾藻 <i>S. hemiphyllum</i> C. Ag.	廣東上川島圍夾	1955—2—23	31.54	2,600	32	<28	<32	300	<15	<16
多孔馬尾藻 <i>S. polyporum</i> Mont.	廣東瀾洲島	1954—12—25	30.21	2,800	89	<27	220	150	<14	<15
海蒿子 <i>S. pallidum</i> (Turn.) C. Ag.	青島大麥島	1956—1—3	30.65	3,200	81	<27	49	93	<14	<15
海黍子 <i>S. kjellmanianum</i> Yendo	青島太平角	1956—5—12	29.18	1,350	<28	<26	42	5	—	<14
*鼠尾藻 <i>S. thunbergii</i> (Mert.) O. Kuntze	遼寧長海縣獐子島	1957—4—2	22.09	840	58	<20	80	<2	<11	<11
鼠尾藻 <i>S. thunbergii</i> (Mert.) O. Kuntze	青島	1954—6—29	26.82	770	<26	<24	120	6	—	<13
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	浙江普陀	1958—1—21	26.87	1,600	≤26	≤24	<27	<2	—	<13
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	廣東上川島公灣	1955—12—28	38.96	1,800	180	≤35	170	375	<19	<20
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	廣東上川島米筒灣	1955—12—29	30.19	1,300	200	<27	140	590	<14	<15
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	廣東開坡	1955—3—7	32.96	2,500	47	<30	110	190	<16	<16
*馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	廣東欽州灣	1955—5—11	37.75	1,970	160	<34	240	630	20	<19
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	廣東汕尾金嶼	1956—3—5	47.36	2,000	160	<43	140	290	—	<24
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	海南島抱虎角	1958—5—19	32.24	1,160	120	<29	39	230	—	<16
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	海南島抱虎角	1958—5—23	39.34	2,100	140	≤35	180	370	—	<20
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	海南島木柵頭	1958—6—19	31.02	1,480	128	<28	<32	370	<15	<16
馬尾藻 <i>Sargassum</i> sp.	西沙羣島永興島	1958—3	44.78	1,890	43	110	<45	530	—	<22

Explanations are the same as shown in Table 1.

* 表4和表5中的這些結果已于1959年^[21]發表過,但是數字是鹽類 Sr(NO₃)₂, TiO₂, V₂O₅, MnO₂, CuO, NiO 和 AgCl 的含量,不是原子含量,現將其換算成原子含量表示之。
These data in Tables 4 and 5 had been published in "Kexue tongbao" (Scientia) in 1959^[21] in terms of salts, i.e. Sr(NO₃)₂, TiO₂, V₂O₅, MnO₂, CuO, NiO and AgCl, not in atoms; in these tables they are expressed in atoms.

4. 褐藻類：

共測定了 30 份褐藻，其中 20 份已知為 14 種，其他 10 份只知屬名，所得結果如表 4 所示。

表 5 海蒿子中微量元素含量的季節變化(毫克/公斤)

Table 5. Seasonal variations in the content of trace elements in *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag. (mg/kg)

A. 海藻採集期	B. 採集地點	C. 灰分% (對烘干藻)	Sr	Ti	V	Mn	Cu	Ag	Ni
1954-5-17	青島大麥島	35.25	2,200	160	<20	60	240	—	<17
*1954-6-16	青島大麥島	28.02	2,400	110	<25	64	270	<14	<14
1954-7-8	青島大麥島	22.61	2,200	43	<20	≤23	37	<11	<11
1954-9-15	青島大麥島	24.15	2,900	42	<23	<25	370	<11	<12
1954-11-11	青島大麥島	31.23	4,100	100	<28	<32	300	≤15	<16
1955-2-28	青島大麥島	26.71	2,500	54	<24	28	250	—	≤13
*1955-3-8	青島大麥島	27.92	2,600	62	≤25	≤28	400	<14	≤14
1955-5-9	青島大麥島	30.61	1,700	59	<27	<31	300	<14	<15
1955-6-8	青島大麥島	29.43	1,200	110	<26	47	110	—	<14
1955-7-27	青島大麥島	25.64	2,200	43	<23	<26	150	<12	<13
1955-8-11	青島大麥島	28.19	2,500	66	≤25	<28	65	<14	<14
1955-9-5	青島大麥島	31.66	3,100	53	≤29	<32	430	<15	<16
1955-10-4	青島大麥島	34.21	2,000	58	<31	<35	330	<17	<17
*1955-12-2	青島大麥島	37.27	4,000	120	34	43	83	<17	<18
1956-1-3	青島大麥島	30.65	3,200	81	<27	49	93	<14	<15

Explanations are the same as shown in Table 3.

* See Table 4.

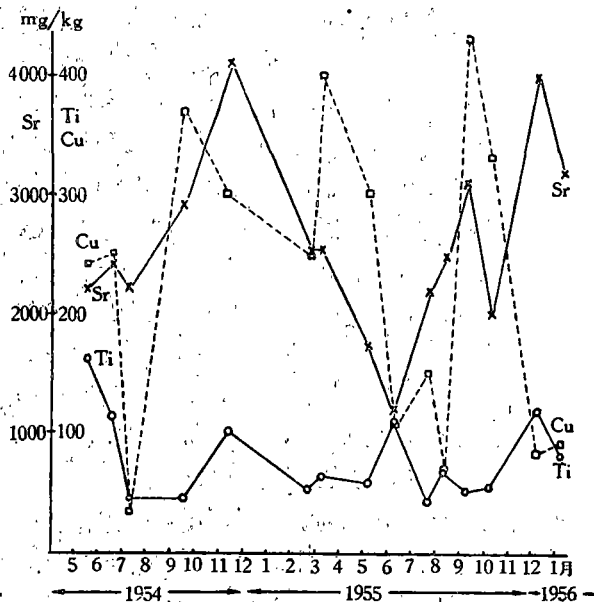


圖 2 海蒿子中微量元素含量的季節變化

Fig. 2. showing the seasonal variations in the content of trace elements in *Sargassum pallidum* (Turn.) C. Ag.

5. 褐藻海蒿子中微量元素的季节变化:

样品是在不同月份,从青岛大麦岛湾一定地点采集的。我們测定了其中7种微量元素含量的季节性变化,所得结果如表5和图2所示。

三、討 論

綠藻中(表1)一般Sr、Ti、Cu較多, Mn次之, V、Ag和Ni最少。育枝浒苔中Sr較其他种类为多;我国南海島屿,如西沙羣島产热带种綠藻大叶仙掌藻为含鈣质特別多的海藻,含Sr量最多,达8,200毫克/公斤。海水中Sr/Ca比为0.033^[34],海藻中也存在着某种程度的Sr—Ca关系,平均 $(\text{Sr}/\text{Ca}) \times 1,000$ 为2.9—3.4^[35],因此可推知,含鈣质多的海藻中含Sr量一般也是高的。大叶仙掌藻中Cu含量也很多,达850甚至5,500毫克/公斤,是值得注意的。綠藻中的Mn含量大致与Marcelet^[36]对石蓴和松藻的25—80毫克/公斤以及Vincent^[36]对浒苔的28毫克/公斤分析值相近,但Mitchell^[41]对岩生刚毛藻(*Cladophora rupestris*)的分析值为1,260毫克/公斤。

紅藻中(表2)一般說来Sr、Ti較多, Mn、Cu数值大致相接近, V、Ag、Ni最少。小石花菜、麒麟菜、鷓鴣菜和珊瑚藻中Sr含量較多,达610—960毫克/公斤,有兴趣的是:它們多是亚热带和热带温水种类。Marcelet测得珊瑚藻中的Mn含量为22毫克/公斤,而我們的結果是100毫克/公斤;鷓鴣菜的Mn含量达500毫克/公斤。麒麟菜中Cu含量为210毫克/公斤,比其他种紅藻的含量为高。最惹人注意的是:鷓鴣菜中Ti含量高达1,900毫克/公斤, Cu含量高达2,360毫克/公斤。

紅藻石花菜中微量元素含量的季节变化,如表3和图1所示,其趋势是:秋季9、10月时各种微量元素都比較多: Sr为670, Ti 340, Mn 520, Cu为41毫克/公斤;而冬季即12月时則普遍降低: Sr为64, Ti 85, Mn 60, Cu为2毫克/公斤。石花菜为优良的琼胶制造原料,这些微量元素的变异与藻体内的琼胶合成是否有关,則有待进一步研究。

国外对褐藻微量元素的分析作的比較多,但分析样品多为我国没有的海带属欧洲种类和墨角藻属褐藻,对其他属分析的很少。我們的分析結果表明,褐藻中馬尾藻类的Sr和Cu含量普遍高, Ti和Mn次之;海带叶片中Sr較少,而根部則高。表5和图2为海蒿子中微量元素含量的季节变化結果,虽然其变化趋势并不規律,但大致还是可以看出: Sr含量在冬季11、12、1月时較高,达4,100毫克/公斤,而夏季5、6、7月时較低; Cu含量也似乎是在9—10、3—4月时較高,而6—8月时較低。海蒿子为我国北方制造褐藻胶的主要原料,已确定9—12月时为褐藻胶平均含量較高的季节,而5—7月为含量較低的时期^[1]。微量元素Sr、Cu含量的消长大致与此相吻合, Black等^[13]曾推测微量元素在褐藻中可能被吸附在褐藻酸和褐藻糖胶上,或者与这些多醣成結合状态存在。关于微量元素的存在状态以及与多醣之間的关系等是有待进一步研究的問題。

人們早就知道,海藻中的某些元素含量远比海水中含量为高,例如含碘量平均1公斤海水只含 5×10^{-2} 毫克^[34],但褐藻中却有比周围海水浓度高达1万倍多的高含量的碘。海水中的Br含量虽比碘量高約200倍,但褐藻中Br含量却只有正常海带含碘量的1/4—1/5^[41],这表明海藻具有选择性吸收能力。Evans等^[18]对褐藻中Ra含量分析結果表明比海水中的浓度高約100倍。Black等^[13]对褐藻的分析結果也指出Ti、V、Sr、Ni、Zn、

Cr 和 Mo 在海藻中的濃縮倍數，例如：掌狀海帶 (*Laminaria digitata*) 葉片中 Sr 含量比海水中濃度高 90 倍；螺旋墨角藻 (*Fucus spiralis*) 中 V 含量達 300 倍，Ti 含量竟達 10,000 倍。

我們將表 5 所列海蒿子中的 Sr、Ti、V、Mn 和 Cu 的含量換算成對新鮮海藻重量（以 6 斤鮮藻曬干、烘干後為 1 斤計）的含量，則這些元素在海蒿子中的含量對海水中含量的比例（濃縮倍數）如表 6 所示。

表 6 海蒿子對幾種微量元素的濃縮倍數

Table 6. The ratios of some trace elements in *Sargassum pallidum* to those in sea water

A. 微量元素	B. 海蒿子中的含量		E. 海水中的含量 (毫克/公斤)	F. 濃縮倍數
	C. 毫克/公斤烘干藻	D. 毫克/公斤鮮藻		
Sr	1,200—4,000	200—700	10 ^[22]	20—70
Ti	43—160	7—27	0.008 ^[22]	900—3,000
V	34	6	0.003 ^[22]	2,000
Mn	40	7	0.01 ^[24]	700
Cu	65—430	11—70	0.025 ^[24]	400—3,000

A = Trace elements;

D = mg per kg of fresh seaweed;

B = Contents in *Sargassum pallidum*;

E = Contents in sea water (mg/kg);

C = mg per kg of oven-dried seaweed;

F = Ratios.

即海蒿子對這些元素能夠濃縮 20—3,000 倍。Sr 雖然濃縮倍數只有 20—70，但其絕對量是比較最多的元素。我們在此實驗結果基礎上曾經考慮海蒿子是否有制取鋇鹽的價值的問題，初步對海蒿子灰分以熱水萃取法和 NaCl 萃取法進行分離鋇鹽試驗，但所得鋇鹽收率太低¹⁾，因此，用海藻制取鋇鹽目前看來是沒有實際意義的。

應當指出的是：某些海藻（特別是海蒿子）在某個生長時期，藻體上附着有不少軟體動物卵或苔蘚蟲，是否會給分析數值帶來偏高影響（例如苔蘚蟲對 Sr 量分析值的影響），還不清楚；另外，少部分樣品用鐵制磨碎機磨細，樣品中的鐵含量可能增高^[13]，對於某些金屬元素的測定可能會帶來干擾，但沒有進一步證明。

四、結 語

用 ИСП-22 型水晶攝譜儀以光譜法對中國南、北方沿岸產 7 份（5 種）綠藻、13 份（12 種）紅藻和 30 份褐藻（其中 20 份已知為 13 種，另外 10 份只知屬名）中所含微量元素進行了全定性，並對 Sr、V、Ti、Cu、Mn、Ni 和 Ag 作了定量分析。

測定了紅藻石花菜和褐藻海蒿子中微量元素含量的季節變化。

最後估算了新鮮海蒿子中所含微量元素對海水中微量元素含量的比值，得知該藻可以濃縮 Sr 20—70 倍，Ti 900—3,000 倍，V 2,000 倍，Mn 700 倍，Cu 400—3,000 倍。

1) 根據紀明侯、張燕霞 1961 年未發表資料。

参 考 文 献

- [1] 紀明侯、史昇權、曾呈奎, 1962。馬尾藻褐藻膠的研究 II。海蒿子褐藻膠的質和量的季節變化。海洋科學集刊 1: 152—157。
- [2] 紀明侯、張燕霞, 1959。幾種經濟褐藻的微量元素測定。科學通報 1959(15): 497。
- [3] 石橋雅義、佐原良太郎, 1940。海洋に關する化學的研究(第五報)水產植物中の無機成分に就て。日本化學會志 61(3): 277—279。
- [4] 越智圭一郎、高橋武雄, 1933。褐藻類ノ化學的成分ニ關スル研究。東京工業試驗所報告 28(4): 1—51。
- [5] Виноградов, А. П., 1935. Химический элементарный состав организмов моря: Часть I. Труды Биогеохимической Лаборатории АН СССР. 3: 67—278.
- [6] Виноградов, А. П., 1944. Химический элементарный состав организмов моря. Часть III. Труды Биогеохимической Лаборатории АН СССР. 6: 1—273.
- [7] Beharrell, J., 1942. Seaweed as a food for livestock. *Nature* 149(3776):306—307.
- [8] Bertrand, D., 1940. Contribution à l'étude de la diffusion du molybdène chez les animaux. *Bull. Soc. Chim. Biol., Paris*. 22:60—66.
- [9] ———, 1943. Le molybdène et le cuivre dans la série animale. *Bull. Soc. Chim. Biol. Paris* 25:197—200.
- [10] ———, 1950. Survey of contemporary knowledge of biogeochemistry. No. 2. The biogeochemistry of vanadium. *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.* 94(7):409—455.
- [11] ———, 1954. Lithium in cryptogams. *Bull. Soc. Chim. Biol., Paris*. 36:907—909. (CA. 49:2570d).
- [12] Bertrand, G. and D. Bertrand, 1951. Rubidium in cryptogams. *Ann. Inst. Pasteur* 73:797—803. (CA. 45:1651c).
- [13] Black, W. A. P. and R. L. Mitchell., 1952. Trace elements in the common brown algae and in sea water. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 30:575—584.
- [14] Black, W. A. P. and F. N. Woodward, 1957. The value of seaweeds in animal feedingstuffs as a source of minerals, trace elements, and vitamins. *Empire Journ. Exper. Agric.* 25(97):51—59.
- [15] Bowen, H. J. M., 1956. Strontium and barium in sea water and marine organisms. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 35:451—460.
- [16] Cornec, E., 1919. Étude spectrographique des cendres de plantes marines. *C. R. Acad. Sci., Paris* 168:513—514.
- [17] Ericson, L. E., 1952. Uptake of radioactive cobalt and vitamin B₁₂ by some marine algae. *Chem. & Ind.* 1952:829—830.
- [18] Evans, R. D., A. F. Kip and E. G. Morberg, 1938. The radium and radon content of Pacific Ocean water, life and sediments. *Amer. J. Sci.* 36:241—259.
- [19] Fukai, R. and W. W. Meinke, 1959. Some activation analyses of six trace elements in marine biological ashes. *Nature*. 184(4689):815—816.
- [20] ———, 1959. Trace analysis of marine organisms: a comparison of activation analysis and conventional methods. *Lim. Oceanogr.* 4(4):398—408.
- [21] Gutknecht, J., 1961. Mechanism of radioactive zinc uptake by *Ulva lactuca*. *Lim. Oceanogr.* 6(4):426—431.
- [22] Harvey, H. W., 1957. The chemistry and fertility of sea waters. 2nd ed., Cambridge Univ. Press 234 pp.
- [23] Jones, A. J., 1922. The arsenic content of some of the marine algae. *Pharm. Journ.* 109:86—87.
- [24] Kondo, K., S. Mori and F. Kawai, 1952. Biocatalyses XIII. Boron in seaweeds. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 22:97. (CA. 46:4587b)
- [25] Lagrange, R. and A. Tchakirian, 1939. Sur la détermination spectrographique de quelques éléments existant en traces dans certaines algues calcaires (*Lithothamnium calcareum*). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 209:58—59.
- [26] Lamb, C. A., O. G. Bentley, and J. M. Beattie, 1958. Trace elements. Academic Press Inc. New York 410 pp.
- [27] Øy, E., 1941. Om forekomsten av sporelementene jern kobber, mangan og bor i tang og tare. *Tidsskr. Kemi. Bergv.* 20:114—117. [CA. 35:492(2)].
- [28] Read, B. E. and How, G. K., 1927. The iodine, arsenic, iron, calcium and sulfur content of chinese medicinal algae. *Chinese J. Physiol.* 1(2):99—108.

- [29] Rice, T. R. and V. M. Willis, 1959. Uptake, accumulation and loss of radioactive cerium-144 by marine planktonic algae. *Lim. Oceanogr.* 4(3):277—290.
- [30] Scott, R., 1954. Cesium accumulation by marine algae. *Proc. 2nd Radioisotope Conf., Oxford, I, Med. and Physiol. Applications.* 373—380. (CA. 49:7067h).
- [31] Shaw, T. I., 1959. The mechanism of iodide accumulation by the brown seaweed *Laminaria digitata*. The uptake of I-131. *Proc. Roy. Soc.* B150(940):356—371.
- [32] Smales, A. A. and L. Salmon, 1955. Determination by radioactivation of small amount of rubidium and cesium in sea water and related materials of geochemical interest. *Analyst* 80:37—50.
- [33] Spooner, G. M., 1949. Observation on the absorption of radioactive strontium and yttrium by marine algae. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 28:567—625.
- [34] Sverdrup, H. U., M. W. Johnson, and R. H. Fleming, 1954. The oceans, their physics, chemistry and general biology. 5th printing. Prentice-Hall, Inc., New York. 1087 pp.
- [35] Thompson, T. G. and T. J. Chow, 1955. Strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms. *Univ. Washington Publ. Oceanog.* 184:20—39. (CA. 52: 591d).
- [36] Vinogradov, A. P., 1953. The elementary chemical composition of marine organisms. New Heaven: Sears Foundation Marine Research. 647 pp.
- [37] Webb, D. A., 1937. Studies on the ultimate composition of biological material. Part II. Spectrographic analyses of marine invertebrates, with special reference to the chemical composition of their environment. *Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc.*, 21:505—539.
- [38] Williams, K. T. and Whestone, R. R., 1940. Arsenic distribution in soils and its presence in certain plants. *Tech. Bull. U. S. Dept. Agric.*, 732:1—20.
- [39] Wilson, S. H. and M. Fieldes, 1942. Studies in spectrographic analysis. II. Minor elements in seaweed (*Macrocystis pyrifera*). *New Zealand J. Sci. Tech.*, 23B:47—48.
- [40] Young, E. G. and W. M. Langille, 1958. The occurrence of inorganic elements in marine algae of the Atlantic provinces of Canada. *Can. J. Botany*, 36:301—310.

STUDIES ON THE TRACE ELEMENTS IN SEAWEEDS

M. H. JI AND Y. X. ZHANG

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

(ABSTRACT)

7 samples (5 species) of Chlorophyceae, 13 samples (12 species) of Rhodophyceae and 30 samples of Phaeophyceae (14 sp. and 10 samples determined to the genus only), collected on the China coast, were spectrographically analyzed by using ИСП-22 type Quartz Spectrograph. The results show that Na, Mg, Ca, Fe, Si, K, Al, Ba, B, Be, Ti, V, Sr, Ag, Ni, Zn, Co, Cr, Li, Mn and Cu were found in practically all the samples analyzed and in few samples Sn, Pb, and Cd were also found. In all the samples, the trace elements Sr, Ti, V, Cu, Mn, Ni and Ag were quantitatively analyzed.

It has been found that in Chlorophyceae Sr, Ti and Cu are generally more abundant, then Mn, and finally V; Ag and Ni occur in small amounts. It has attracted our attention that *Halimeda macroloba*, a common tropical seaweed in the South Sea region, contains a considerably high amount of Sr and Cu, reaching 8,200 and 5,500 mg/kg respectively. (Table 1).

In Rhodophyceae, *Gelidium divaricatum*, *Eucheuma* sp., *Caloglossa lepriurii* and a common calcareous species, *Corallina officinalis* accumulated comparatively more Sr than the others, being 610—960 mg/kg. It is surprising to find in *Caloglossa lepriurii* large amounts of Ti and Cu, reaching 1,900 and 2,360 mg/kg respectively (Table 2). Seasonal variation studies of the trace elements in *Gelidium amansii* showed that all elements determined give high values in autumn i.e. in Sept. and Oct., and low values in winter i.e. in Dec. (Table 3 and Fig. 1).

In Phaeophyceae, the *Sargassums* are generally rich in Sr and Cu (Table 4). Although the seasonal variation of trace elements in *Sargassum pallidum* was in general rather irregular, in the case of the Sr content, however, there was some tendency to be somewhat higher in winter, i.e. from Nov. to Jan., and lower in summer (Table 5 and Fig. 2). The ratios of the trace elements concentration in *Sargassum pallidum* (fresh weight) to those in sea water were also investigated, and it was found that Sr in the *Sargassum* was 20—70 times, Ti 900 times, V 2,000 times, Mn 700 times and Cu 400—3,000 times more than those in sea water (Table 6).