

# 海藻中稀土元素的初步研究\*

严小军 范晓 侯小琳<sup>†</sup>

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

<sup>†</sup>(中国科学院高能物理研究所 北京 100080)

**提要** 于1996年3月,在青岛海区采集了8种常见海藻,采用中子活化法(PCA-II/NAA)测定了其中的La、Sm、Ce、Eu、Lu、Nd、Sc、Yb等8种稀土元素的总含量及其水溶性成分的比例,并与国外报道的相关数据作了比较。结果表明,海藻中含有比陆地植物丰富得多的稀土元素,绿藻中的石莼、刺松藻含量最丰,鲜重计达6.75—7.46mg/kg,最低的网翼藻为0.26mg/kg。其中30%—80%的稀土元素可以被水提取出来,海藻中稀土元素含量随着种类的不同有很大差异。海藻浓缩富集稀土元素的现象对海洋生态环境中稀土元素的分布与循环具有重要影响,在海藻作为肥料及人类食品的开发应用方面也有价值。

**关键词** 海藻 稀土元素 中子活化法 健康

**学科分类号** O614.33

稀土元素包括15个镧系元素和钪、钇等共17个元素,在新材料、人体健康等领域均具有广阔的用途。从生理角度出发,一般认为稀土元素是低毒性的,而中国有丰富的稀土资源,约占世界总储量的三分之二以上,因此研究与开发稀土资源成为最近基础研究的热点之一(徐光宪等1995)。海藻具有富集多种微量元素的能力,但有关海藻富集稀土元素方面的研究报道甚少(Yamamoto *et al.*, 1984)。稀土元素在海藻中的分布是海藻作为健康食品必须慎重考虑的重要因素之一,也是稀土元素在海洋环境中分布与循环的一个重要组成部分。本研究采用了高灵敏度、多元素同时分析的中子活化法,对青岛沿海的几种常见海藻的稀土元素首次作了测定分析。

## 1 材料和方法

### 1.1 采样

所有海藻均于1996年3月在青岛太平角潮间带采集,采集后立即用海水将附着于海藻上的泥沙、杂藻去除、洗净,控水至鲜样表面无明显滴水后,装入聚乙烯塑料袋中,除去袋中空气,用塑料封口机封口后放于冰箱于-20℃保存。海藻经过50℃烘箱恒重处理后,计算得到干重比。

### 1.2 取样分析

分析前将样品在室温下解冻,仔细除去采藻时余留或牢固附着的杂物,称取约25g海

\* 国家“九五”攻关课题资助项目,96-916-04-01号。严小军,男。出生于1968年4月,博士,副研究员,E-mail: xjyan@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:1998-11-03,收修改稿日期:1999-05-15

藻样品,用不锈钢剪剪细,再用植物粉碎机于 10 000r/min 下粉碎取出,分成两份,一份用于稀土元素总量的直接测定,另一份放入锥形瓶中,加入 50ml 去离子水,放于电磁搅拌器上,搅拌浸取 3h,挤干后将海藻倒回锥形瓶中,再浸取一次,过滤后保留残渣用于稀土元素的测定。

### 1.3 稀土元素的中子活化分析

中子活化分析采用的主要仪器设备有:微型中子源反应堆(中国科学院原子能科学研究所制造),气动传输系统, Hp Ge 探测器及 PCA-II-8000 多道分析仪(美国 Telenc / Nucleus 公司生产), PCA II/NAA 分析程序由中国原子能科学研究所提供。将制备好的样品装入聚乙烯跑兔盒中,密封后用多功能气动传输系统送入微型中子源反应堆的辐照孔道照射,按照设定条件照射后,用由 Hp Ge 探头、PCA-II-8000 多道分析器及微型计算机组成的微机多道分析系统测量,谱分析采用 PCA-II/NAA  $\gamma$  谱分析程序。

## 2 结果与讨论

### 2.1 海藻中稀土元素的含量

为了研究不同海藻对稀土元素的富集程度和富集能力,所采集的海藻基本是同一海区、同一地点和同一时间采集的(表 1),所研究的稀土元素是 La、Sm、Ce、Eu、Nd、Lu、Sc、Yb 8 种。从测定结果(表 2)可以看出,其中绿藻富集稀土元素的能力最强,通过与普通食用植物的稀土元素含量比较,海藻中的稀土元素含量明显比陆地植物高(表 3)。因此,稀土元素含量在海藻中的意义是不可忽视的,尤其是当海藻作为健康食品开发时,必须密切关注稀土元素对人体累积的影响。

表 2 结果同样可以看出,虽然稀土元素的化学性质很接近,但各种稀土元素在海藻体内的分布有很大差异,这可能主要取决于稀土元素在海水中的浓度不同。由于稀土元素在海水中浓度很低,尚没有十分准确的数据结果,很难确定各种元素在海藻体中的富集倍数,所以还无法确定稀土元素的海藻体内的富集属于何种性质,即属于物理性吸附,还是海藻藻体阴离子大分子(主要为海藻含硫多糖)的库仑作用,或是细胞膜蛋白与阳离子的相互作用,其富集机制尚有待做进一步研究。

表1 海藻采集的时间地点与干重比例

Tab.1 Seaweed sample collection and dry weight ratio

海藻名称	采集地点	采集时间 (年.月.日)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	海水密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	干/湿比
刺松藻( <i>Codium fragile</i> )	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.12
孔石莼( <i>Ulva pertusa</i> )	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.13
礁膜( <i>Enteromorpha</i> sp.)	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.11
鼠尾藻( <i>Sargassum thunbergii</i> )	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.16
江篱( <i>Gracilaria</i> sp.)	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.16
海黍子( <i>Sargassum kjellmanianum</i> )	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.17
网翼藻( <i>Dicotyota</i> sp.)	青岛太平角	1996.03.26	7.5	1.026 0	0.13
海带( <i>Laminaria japonica</i> )	青岛阴岛	1996.03.14	—	—	0.24

表2 海藻中稀土元素的含量(mg/kg,鲜藻)

Tab.2 Contents (mg/kg, FW) of rare earth elements in seaweed samples

海藻名称	La	Sm	Ce	Eu	Lu	Nd	Sc	Yb	总量
刺松藻	1.752	0.244 0	2.820	0.039 6	0.018 0	1.380	0.448 8	0.052 8	6.755 2
孔石莼	1.872	0.215 8	3.666	0.053 3	0.015 6	1.378	0.214 5	0.046 8	7.462 0
礁膜	0.220	0.031 9	0.311	0.006 6	0.002 2	0.180	0.080 3	0.006 6	0.839 3
鼠尾藻	ND <sup>1)</sup>	ND	1.134	0.011 2	ND	ND	0.168 0	0.020 8	1.334 4
江蒿	0.360	0.041 6	0.412	0.006 4	ND	ND	0.062 4	0.009 6	0.892 8
海黍子	0.399	0.040 8	0.826	0.010 2	ND	ND	0.120 7	0.025 5	1.422 9
网翼藻	0.085	0.015 6	0.123	0.002 6	ND	ND	0.032 5	0.005 2	0.265 2
海带	ND	ND	0.345	0.002 4	ND	ND	0.043 2	ND	0.391 2

1) ND为检测不出

表3 一般食品中的稀土含量(mg/kg)

Tab.3 Contents (mg/kg) of rare earth elements in common food

名称	产地	稀土含量	名称	产地	稀土含量
稻米	湖北	0.05—0.83	黄瓜	黑龙江	0.05—0.17
	湖南	0.14—1.37		天津	0.36—0.45
小麦	山东	1.77—3.15	西瓜	天津	0.05—0.16
	黑龙江	0.34—1.59	油菜籽	江西	12.77
	美国	0.34—1.97	原糖	古巴	1.20—3.27
	澳大利亚	0.47—1.71	奶粉	英国	15.47
玉米	湖北	0.05—0.17			

## 2.2 稀土元素的化学形态分析

表4所示为海藻中稀土元素化学形态初步分析结果。根据表2与表4结果,计算出水溶性稀土元素的比例(表5)。由表5可知,海藻中稀土元素溶于水的比例在30%—80%之间。由于海水中的主要阴离子是氯离子,而稀土元素的磷酸盐溶度积很大,因此稀土元素可能是以可溶性的氯化物与难溶性的磷酸盐形式并存。

表4 水提取后海藻残渣中不可溶性稀土元素的含量(mg/kg,鲜藻)

Tab.4 Contents (mg/kg, FW) of rare earth elements in seaweed samples after water leaching

海藻名称	La	Sm	Ce	Eu	Lu	Nd	Sc	Yb
刺松藻	0.429 0	0.058 8	1.842 0	0.023 4	0.009 6	0.780 0	0.136 8	0.036 0
孔石莼	0.614 6	0.065 8	1.008 0	0.018 2	0.004 2	0.339 5	0.078 4	0.016 1
礁膜	0.056 4	0.008 4	0.151 6	0.002 0	ND	ND	0.033 6	ND
鼠尾藻	ND	ND	0.268 0	0.006 0	ND	ND	0.035 0	ND
江蒿	0.176 0	0.024 2	0.206 8	0.003 3	ND	ND	0.036 3	0.005 5
海黍子	0.105 6	0.019 2	0.209 6	0.004 0	ND	ND	0.035 2	0.006 4
网翼藻	0.025 5	0.004 0	0.053 5	0.001 0	ND	ND	0.015 0	0.001 5
海带	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表5 水溶性海藻稀土元素的比例(%)

Tab.5 Water solubility ratio of rare earth elements in seaweed samples (%)

海藻名称	La	Sm	Ce	Eu	Lu	Nd	Sc	Yb
刺松藻	75.51	75.90	34.68	40.91	46.67	43.48	69.52	31.82
孔石莼	67.17	69.51	72.50	65.85	73.08	75.36	63.15	65.60

肥可以使粮食增产,瓜果增甜,烟草品质提高(徐光宪等,1995)。海藻液体肥是海藻细胞内液的天然浓缩物,由于它以液体形式存在,又称为海藻液体提取物,含有丰富的微量元素和植物生长激素。在使用过程中发现,海藻液体肥具有多种生物效应,如提高农作物产量,延缓果实衰老;增加农作物抗霜能力,增加营养吸收,减少病原体袭击;增加根系生长,提高肥料使用效率等。并且对多种农作物和园艺品种都有明显的益处。目前的研究主要集中在几种微量有机成分方面,例如甜菜碱、细胞激动素等,这些成分对作物生长具有调节作用(Meeting 1990; Zhang *et al.*, 1991; Blunden *et al.*, 1986)。海藻中的微量元素一度曾被认为是海藻液体肥发挥作用的有效因子之一,而稀土元素的研究尚未见报道。从稀土微肥的效果来看,海藻液体肥中稀土元素的有益作用不可忽视。

### 3.3 海藻稀土元素对海洋生态平衡的影响

中国的稀土元素在农业中的应用居世界之首,例如稀土微肥的使用面积达8000多万亩,稀土用量近千吨(徐光宪等,1995)。这些稀土元素最终将进入大海。因此,稀土元素对海洋生态系统的影响日益增加。海藻作为各种元素天然、高效的富集器,对海水中稀土元素的富集作用不可忽视,但有关的研究还没有深入开展。根据资料,海水中稀土元素的浓度范围在0.0005—0.003mg/L之间(Spaargaren *et al.*, 1984)。作者现在的研究结果表明,海藻对稀土元素的富集作用十分明显,其有效富集倍数在对海洋环境的平衡及保护起着重要作用。另外,海藻浓缩富集的稀土元素也是稀土元素循环利用的有效资源。褐藻中存在的褐藻多酚具有强烈的络合金属离子的能力,对海水中金属元素的组成,包括稀土元素的浓度变化都有影响。对于近海海区,尤其是海藻密集区域,海藻吸附、络合、富集稀土元素的能力与机理都有待进一步研究。

### 3.4 海藻稀土元素对开发海藻健康食品的影响

海藻是健康食品开发的良好资源,海藻中含有丰富的维生素、胡萝卜素、微量元素、矿物质,是低热值高营养的理想食物。海藻含有的其它成分也对人体大有裨益,例如,海藻中特有的多糖如褐藻胶具有整理肠胃、排除重金属的生物活性。海藻中还含有降低血压、抗细菌、抗真菌、抗肿瘤的活性成分(Baker, 1984; Beren 1993),但海藻含有的多种稀土元素值得引起人们的重视。由于稀土元素对人体的健康影响,尤其是稀土元素在体内累积后所产生的持续性影响还不清楚(徐光宪等,1995),故稀土元素在海藻体内富集的程度,以及稀土元素在藻体内存在的形态的数据资料是极为重要的。

## 参 考 文 献

- 徐光宪,倪嘉缙,1995. 神奇之土: 稀土科学基础研究. 长沙: 湖南科学技术出版社, 128
- Baker J T, 1984. Seaweeds in pharmaceutical studies and applications. *Hydrobiologia*, 116/117:29—40
- Beren A 1993. Anti-HIV polysaccharide and phlorotannins from marine algae. *J Nat Prod*, 56(4):478—488
- Blunden G, Gordon S M, 1986. Betaines and Their Sulphonic Analogues in Marine Algae. Bristol, Biopress Ltd, 39—80
- Meeting B 1990. Agronomic Uses of Seaweed and Microalgae. In: Introduction to Applied Phycology. Akatsuka I ed. SPB Academic Publishing, Hague, the Netherlands, 589—627
- Spaargaren D H, Ceccaldi H J, 1984. Some relations between the elementary chemical composition of marine organisms and that of sea water. *Oceanol Acta*. 7:63—76

- Yamamoto T, 1984. Character of each element on its distribution in seaweeds. *Hydrobiologia*, 116/117:510—512
- Zhang W, Chapman D J, 1991. Identification of cytokinins from *Fucus vesiculosus*. *J Phycol*, 27:87—91

## DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN SEAWEEDS

YAN Xiao-jun, FAN Xiao, HOU Xiao-lin<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>(*Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

**Abstract** The study of the content and composition of rare earth elements in seaweed is very important for the investigation of the biogeochemistry of the ocean, and the application of seaweed in human health or agricultural fields. Eight species of seaweeds were collected in Qingdao coastal area in 1996, and the content of rare earth elements, including La, Sm, Ce, Eu, Lu, Nd, Sc, Yb, were determined by instrumental neutron activation analysis as follows: the samples were sealed in polyethylene capsules and sent into the irradiation channel of a miniature neutron source reactor. The irradiated samples were measured with a high purity germanium detector coupled with a PC multi-channel analysis system. The element contents were calculated by the relative comparative method. Contents (mg/kg fresh weight) of La, Sm, Ce, Eu, Lu, Nd, Sc, Yb were 1.752, 0.244, 2.82, 0.039, 0.018, 1.38, 0.448, 0.052 in *Codium fragile*; 1.872, 0.215, 3.666, 0.053, 0.015, 1.378, 0.214, 0.046 in *Ulva pertusa*; 0.22, 0.031, 0.311, 0.006, 0.002, 0.18, 0.08, 0.006 in *Enteromorpha* sp.; ND, ND, 1.134, 0.011, ND, ND, 0.168, 0.02 in *Sargassum thunbergii*; 0.36, 0.041, 0.412, 0.006, ND, ND, 0.062, 0.009 in *Gracilaria* sp.; 0.399, 0.04, 0.826, 0.01, ND, ND, 0.12, 0.025 in *Sargassum kjellmanianum*; 0.085, 0.015, 0.123, 0.002, ND, ND, 0.032, 0.005 in *Dictyota* sp.; ND, ND, 0.345, 0.002, ND, ND, 0.043, ND, 0.391 in *Laminaria japonica*. The results showed that marine algae can accumulate rare earth elements by the order as *Ulva* > *Codium* > *Sargassum* > *Gracilaria* > *Laminaria* > *Dictyota* (0.27—7.5 mg / kg fresh algal material). Part of all rare earth elements can be extracted easily by water, the solubility was ranged from 51% to 75% for La, 41% to 75% for Sm, 34% to 74% for Ce, 40% to 69% for Eu, 46% to 73% for Lu, 43% to 75 for Nd, 41% to 79% for Sc, and 31% to 74% for Yb. It implied that rare earth existed in marine algae mainly as soluble chloride salt and insoluble phosphate salt. The significance of the determination of rare earth elements related to seaweed liquid concentrate and ecological equilibrium was discussed.

**Key words** Seaweeds Rare earth elements Neutron activation analysis Health

**Subject classification number** O614.33