

小白菜和空心菜体内¹²⁵I 赋存形态探讨及含量分析

李 锋¹, 严爱兰¹, 翁焕新²

(1. 浙江省杭州市农业科学研究院 实验中心, 浙江 杭州 310024;
2. 浙江大学环境与生物地球化学研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要: 利用放射性¹²⁵I 初步分析了外源无机碘被小白菜和空心菜吸收后在植物体内的形态分布及相对含量, 探讨通过培育含碘蔬菜, 实现人体自然补充碘的可行性。通过对¹²⁵I 的碘化物的检测, 结果显示, 碘在小白菜和空心菜中以无机碘、有机碘以及残态碘共存。在小白菜植株体内, 无机碘含量最高, 占总碘量的 42.48%, 有机碘占 7.91%, 其余为残态碘; 在空心菜植株体内, 残态碘、无机碘和有机碘量占总碘量依次为 64.97%、28.36% 和 6.66%。小白菜和空心菜中, 无机碘主要以 I⁻、IO₃⁻ 和 I₂ 形式存在, 以 I⁻ 为主; 有机结合碘主要以蛋白质结合碘为主, 小白菜体内蛋白质结合碘占总碘的 22.43%, 而空心菜体内蛋白质结合碘占总碘的 8.68%; 核酸结合碘含量其次, 多糖结合碘量最少, 分别为 0.78% 和 0.40%。以上结果表明, 小白菜和空心菜可以富集环境中的碘, 可以作为含碘蔬菜进行培育。

关键词: ¹²⁵I; 赋存形态; 小白菜; 空心菜

中图分类号: S124; O615.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2010)02-0093-05

Chemical Species and Content Analysis of ¹²⁵I in Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk

LI Feng¹, YAN Ai-lan¹, WENG Huan-xin²

(1. Hangzhou Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310024, China;
2. Institute of Environment & Biogeochemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Iodine has been long known as an indispensable element in the synthesis of thyroid hormones. Severe iodine deficiency in diet leads to iodine deficiency disorders in humans. An isotope tracer experiment was carried out to study the chemical species and content analysis of ¹²⁵I absorbed by the Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk. The results showed that inorganic ¹²⁵I, organic ¹²⁵I and residual ¹²⁵I have been detected in Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk. In Bok-choy, the inorganic ¹²⁵I content is the most which up to 42.48%, and except for residual ¹²⁵I the organic ¹²⁵I content is taken up to 7.91%. But in Ipomoea Aquatica Forsk, the content of ¹²⁵I ranks as residual ¹²⁵I > the inorganic ¹²⁵I > organic ¹²⁵I followed by 64.97%, 28.36% and 6.66%. The consists of inorganic ¹²⁵I is I⁻,

收稿日期: 2009-10-20; 修回日期: 2010-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(40373043)资助

作者简介: 李锋(1978-), 男, 浙江人, 农艺师, 现主要从事农产品质量检测

通信作者: 严爱兰(1977-), 女, 博士, 现主要从事环境与生物地球化学研究, E-mail: yal200@126.com

IO_3^- and I_2 in both Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk, and I^- is the main chemical species. The protein- ^{125}I was the main form of organic iodine which respectively amounts to 22.43% and 8.68% of total iodine, the content of amylose- ^{125}I was the least which was 0.78% and 0.40% in both Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk, and the content of the nucleic acid- ^{125}I is between them. The results showed that Bok-choy and Ipomoea Aquatica Forsk can enriched Iodine in environment. so, they could be cultivated as iodine vegetable.

Key words: ^{125}I ; chemical species; Bok-choy; Ipomoea Aquatica Forsk

碘有“智力元素”之称,它是合成甲状腺激素不可缺少的元素,在人和动物的新陈代谢过程中起着极为重要的作用^[1]。国内外的大量调查显示,目前除冰岛之外全世界所有国家都有“碘缺乏病”(IDD, Iodine Deficiency Disease)^[2]流行地区,并已成为全球范围一大公共卫生问题。据统计,全球约有 16 亿人受到碘缺乏的威胁^[3],我国所有省、市均存在 IDD,病区人口达到 4.25 亿,严重影响了人民生活和健康以及社会的发展^[4]。食用海带是一种安全、高效的人体补碘方式^[5-6],海带中含有一种特殊形式的有机活性碘,但由于饮食习惯的差异,利用海带中的活性碘解决碘缺乏问题没有得到全面的普及。为了更有效地防治碘缺乏病,近年来兴起了农业补碘法,已有不少研究者^[7-11]对蔬菜富集和吸收碘展开了研究,并取得了较大的成果。其中有关作物富碘机制的研究也逐渐成为人们关注的研究课题之一,而碘在作物体内的化学赋存形态还不十分清楚,因此探讨作物体内碘的化学赋存形态十分必要。

^{125}I 是一种放射性同位素,因其射线能量低,半衰期适中($T_{1/2}=60\text{ d}$),因此 ^{125}I 作为示踪元素标记各种各样的化合物得到了广泛的应用。

本工作拟利用放射性 ^{125}I 初步探讨受试作物内包括有机碘在内的各种形态碘的相对含量。通过测定蔬菜内的总碘(^{125}I)和分步提取出的各种形态的 ^{125}I (包括水溶性碘、结合在核酸、糖类和蛋白质上的有机碘等)的放射性活度,初步探讨叶菜体内各种形态碘的相对含量,从而为探索培育含碘蔬菜,实现人体自然补碘的有效新途径提供理论和技术上支持。

1 主要实验材料

Na^{125}I 溶液:放射性浓度为 2.96 TBq/L,纯化纯度>99.9%,实验时稀释到合适的浓度,原子高科股份有限公司提供;小白菜、空心菜种子;

购买于杭州种子公司。

2 实验方法

2.1 样品的育苗

首先将小白菜、空心菜种子放入约 55 °C 温水中浸种 15 min,然后用 1%高锰酸钾溶液浸泡 15 min,浸泡后的种子用自来水反复冲洗干净后,均匀平铺在干净纱布上,置于 30 °C 恒温箱中催芽。待 80%以上的种子发芽以后,转入石英砂中继续生长,3~4 d 以后定期供应适量的 1/2 Hogland 均衡营养液,营养液的组成列于表 1。待小白菜、空心菜苗长出 2 片真叶时,选取长势一致的幼苗,小心地将其移出苗床,用海绵固定,根系自然悬垂在溶液中,保持 24 h 连续通气。先用自来水培养 3 d,再分别用 1/2 和完全 Hogland 营养液各培养 3 d,用于碘同位素(^{125}I)实验。

表 1 Hogland 均衡营养液的组分和浓度

| 宏量组分 | | 微量组分 | |
|---|--|---|--|
| 组分 | 浓度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) | 组分 | 浓度/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) |
| KNO_3 | 6.00 | H_3BO_3 | 10.00 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 3.50 | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0.50 |
| KH_2PO_4 | 1.33 | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.50 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.50 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.20 |
| NaCl | 0.48 | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ | 0.01 |
| | | Fe-EDTA | 200 |

碘吸收的同位素示踪实验在 80 cm × 50 cm × 20 cm 的塑料盆中进行。在供试盆中加入 8 000 mL Hogland 营养液,加入放射性浓度为 2.96 TBq/L Na^{125}I 原液 125 μL ,经测定 Na^{125}I 放射性浓度为 2 968 Bq/mL,轻轻晃动塑料盆,使 ^{125}I 均匀分布;然后分别将长势一致的

30 株小白菜和空心菜移栽于此盆中,并用塑料泡膜固定。移栽后培养 3 d,采集样品。用自来水反复冲洗,再用去离子水冲洗,直至洗出的水中不含放射性为止。用吸水纸吸干表面水分,剪碎、混匀,冷冻干燥备用。实验期间室内温度为 25 ± 3 °C。

2.2 样品的制备

2.2.1 水溶性碘的提取

水溶性碘的提取:准确称取 10 g 经 Na^{125}I 培养过的冷冻干燥粉碎后的小白菜和空心菜样品于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 去离子水,放于电磁搅拌器上,在搅拌下浸取 3 h,过 4 层纱布,挤干后将残留物倒回锥形瓶中,再加入 25 mL 去离子水。如上述步骤再浸取 2 次,每次 30 min。将合并后的浸取液放于两个 80 mL 离心管中,于 4 000 r/min 下离心 30 min,上清液再过 0.45 μm 的微孔滤膜,滤液定容于 100 mL 容量瓶中,即得水溶性碘溶液。将沉淀和浸后的样品残渣合并后放入烘箱中 50 °C 下烘干,即得含难溶性碘的残渣。

水溶性碘不同形态的提取:取上述水溶性碘溶液 5 mL 于 100 mL 烧杯中,加入 15 mL 去离子水和 5.0 mL 的 1.0 mol/L HNO_3 混匀后,再依次加入 2.0 mL 含 40 g/L Bi^{3+} 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.5 mL 含 8 g/L S^{2-} 的硫代乙酰胺溶液,混匀后于 50 °C 烘箱中沉淀 5 h,取出后于室温 (20 °C) 下放置 30 min,过滤,并用 0.2 mol/mL HNO_3 溶液洗烧杯 3 次,沉淀连同滤纸于室温下晾干,分离得无机碘 I^- 。滤液倒回原烧杯,再加入 200 mg $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 于烧杯中,溶解后再依次加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和硫代乙酰胺溶液,同样于 50 °C 烘箱中沉淀 5 h,取出后于室温 (20 °C) 下放置 30 min,过滤,并用含 0.2 mol/L $\text{N}_2\text{H}_4^{5+}$ 的 0.2 mol/mL HNO_3 溶液洗烧杯 3 次,沉淀连同滤纸于室温下晾干,分离测定即为 IO_3^- 含量 (IO_3^- 已被 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 还原为 I^-)。将滤液定容于 50 mL 容量瓶中,即得水溶性有机碘。

2.2.2 植物体内有机结合碘的提取

核酸碘的提取:取上述冷冻干燥后的样品 10 g,加入 2 mol/L 的 NaCl 溶液 50 mL,沸水浴中提取 30 min 后过滤,重复 2 次,合并滤液,用氯仿-异戊醇 (24:1) 法除去蛋白质,用乙酸调 pH 至 2.5,冰箱中静置过夜,得核酸沉淀,用 95% 乙醇冲洗两次,消化,测碘。

多糖碘的提取:在核酸碘样品提取过滤后的残渣中加 3% 草酸溶液 50 mL,沸水浴中提取 30 min 后过滤,重复 2 次,合并滤液及核酸碘提取操作中乙醇淋洗过的废液,用氯仿-异戊醇 (24:1) 法除去蛋白质后,加入 4 倍量的 95% 乙醇,冰箱中静置过夜,得多糖沉淀,用 85% 的乙醇洗涤 3 次,消化,测碘。

蛋白质碘与非蛋白质碘的提取:取冷冻干燥后的样品 10 g,加 0.25 mol/L NaOH 溶液,50 °C 水浴中提取 4 h,得浸提液 100 mL。在上述浸提液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 至 95% 饱和度 (0 °C),冰箱中静置过夜,得蛋白质沉淀,用乙醇-乙醚 (2:1) 混合液淋洗 3 次后测定碘含量。上清液及乙醇-乙醚洗涤液中的碘为非蛋白质碘。

2.3 ¹²⁵I 放射性活度的测量

用 BH1224 型微机-多道一体化能谱仪测量 ¹²⁵I 放射性活度,测样器皿采用自备的 φ 75 mm × 10 mm 的一次性塑料测样杯,将其置于倒置的闪烁探头上,并用自制的定位装置固定测量位置,以保证所有样品测量几何位置的一致性。测量结果经探测效率、死时间、衰变、背景值等校正后换算成样品的放射性比活度,测量误差控制在 5% 以内。所有样品在采样当天完成测量,以减少样品由于水分挥发而造成的误差。

3 结果与讨论

3.1 水溶性碘的形态及含量分布

小白菜地上部分水溶性碘 (¹²⁵I) 的形态分布情况列于表 2。从表 2 中可以看出,对小白菜而言,水溶性碘和难溶性碘所占比例相当,分别占总碘的 50.39% 和 49.61%,无机碘占总碘量的 42.48%。在水溶性碘中, I^- 、 IO_3^- 、 I_2 和有机碘并存,主要以无机碘为主 (I^- 、 IO_3^- 和 I_2 共占总水溶性碘的 84.30%),而 I^- 含量占总水溶性碘 2/3,占总碘量的 1/3。

空心菜地上部分水溶性碘 (¹²⁵I) 的形态分布情况列于表 3。由表 3 可以看出,在空心菜植株体内,难溶性碘所占比例较高,达到总碘的 64.97%,水溶性碘约占 1/3。在水溶性碘中,有机碘占 19.03%,绝大部分还是以无机碘为主。与小白菜相比,空心菜中无机碘量所占的比例较少,只占总碘量的 28.37%,其中 I^- 占总碘量的 20.00%。

表 2 小白菜植株体内水溶性碘(^{125}I)的形态及含量分布

| 碘的形态 | 放射性活度/Bq | 百分比/% |
|--------------------------------|----------|--------|
| 总碘 | 2 439 | 100.00 |
| 水溶性碘 | | 50.39 |
| I^- | 820 | 33.62 |
| IO_3^- 、 I_2 | 216 | 8.86 |
| 有机碘 | 193 | 7.91 |
| 难溶性碘 | 1 210 | 49.61 |

表 3 空心菜植株体内水溶性碘(^{125}I)的形态及含量分布

| 碘的形态 | 放射性活度/Bq | 百分比/% |
|--------------------------------|----------|--------|
| 总碘 | 3 751 | 100.00 |
| 水溶性碘 | | 35.03 |
| I^- | 750 | 20.00 |
| IO_3^- 、 I_2 | 314 | 8.37 |
| 有机碘 | 250 | 6.66 |
| 难溶性碘 | 2 437 | 64.97 |

从表 2 和表 3 中可以看出,在相同的外源碘环境下,空心菜相对小白菜能够富集更多的碘。作为非必需元素的碘主要贮存在液泡、胞间隙这些部位,对于空心菜来说,茎中输导组织相对自由空间较多,因而单位质量碘分布也较多。

3.2 蛋白质结合碘、核酸和多糖结合态碘的形态及含量分布

小白菜和空心菜地上部分有机结合碘(^{125}I)的形态分布情况列于表 4,小白菜和空心菜提取蛋白质中碘的含量分布列于表 5。由表 4 和表 5 可看出,在小白菜体内,有机结合碘中以蛋白质结合碘所占比例最大,占总碘的 22.43%,其次为核酸结合碘,占总碘的 1.48%,多糖结合碘所占比例最少,仅为总碘的 0.78%;在空心菜体内,尽管各种有机结合碘所占总碘的比例均低于小白菜,但有机结合碘的分布趋势与小白菜相似,同样是以蛋白质结合碘所占比例最大,占总碘的 8.68%,其次为核酸结合碘,占总碘的 0.80%,多糖结合碘所占比例最少,为总碘的 0.40%。此结果表明,生物大分子物质核酸、多糖、蛋白质均能结合一定量的碘,结合能力大小依序为蛋白质>核酸>多糖。

综合分析表 2、表 3 和表 4,可以看出小白菜和空心菜体内,除了无机碘、有机碘外,还有一定量的残态碘。对小白菜来说,无机碘量占总碘量的 42.48%,有机碘量占 7.91%,其余为残态碘;对空心菜来说,残态碘含量比较高,占总碘量的 64.97%,而无机碘和有机碘均比小白菜少,分别为 28.36%和 6.66%。

表 4 小白菜和空心菜中有机结合碘(^{125}I)的形态及含量分布

| 碘结合态 | 小白菜 | | 空心菜 | |
|--------|----------|---------|----------|---------|
| | 放射性活度/Bq | 所占百分数/% | 放射性活度/Bq | 所占百分数/% |
| 总碘 | 2 439 | 100.00 | 3 751 | 100.00 |
| 蛋白质结合碘 | 547 | 22.43 | 326 | 8.68 |
| 核酸结合碘 | 36 | 1.48 | 30 | 0.80 |
| 多糖结合碘 | 19 | 0.78 | 15 | 0.40 |
| 其他 | 1 837 | 75.31 | 3 380 | 90.12 |

表 5 小白菜和空心菜提取蛋白质中碘的含量分布

| 碘结合态 | 小白菜 | | 空心菜 | |
|------------|----------|---------|----------|---------|
| | 放射性活度/Bq | 所占百分数/% | 放射性活度/Bq | 所占百分数/% |
| 总碘 | 2 439 | 100.00 | 3 751 | 100.00 |
| 蛋白质结合碘 | 547 | 22.43 | 326 | 8.68 |
| 非蛋白质碘 | 1 527 | 62.61 | 3 088 | 82.32 |
| 蛋白质提取后残渣中碘 | 365 | 14.97 | 337 | 9.00 |

注:放射性活度均为 10 g 样品的测定值

1955年Tong用¹³¹I研究发现,海带中的有机碘和无机碘在一定条件下可以相互转化,人体能够直接利用的是有机态的碘,Swingle称之为活性碘。人体内有效碘的主要来源是动物性或者植物性食品,目前已有一些加碘食品,如加碘茶^[12]、加碘鸡蛋^[13]用于防治不习惯食用加碘盐IDD病区人群的病症,取得了较好的效果。本研究表明,小白菜和空心菜吸收外源碘,通过生物地球化学迁移和转换之后,能将外源无机碘转化成一定含量的有机态碘,加上小白菜和空心菜的生长周期短,不仅营养丰富,而且美味可口,是人们十分喜爱的日常蔬菜,因此可以将小白菜和空心菜作为一种富碘的经济作物来培育,是实现对人体自然补碘较为理想的载体。

4 结 论

本研究结果显示,小白菜和空心菜能够吸收外源碘,碘吸收后在植物体内以有机碘和无机碘形式共存,而有机碘所占的比例较大。小白菜和空心菜是人们日常喜欢的常用蔬菜,因此小白菜和空心菜可以作为含碘蔬菜进行培育,以补充和丰富单一食盐补碘的不足。

参考文献:

[1] Hans Gerber, Hans-Jakob Peter, Erich Bürgi, et al. Colloidal aggregates of insoluble inclusions in human goiters[J]. *Biochimie*, 1999, 81: 441-445.

[2] 迟锡增,主编.微量元素与身体健康[M].北京:化学工业出版社,1993:205-206.

[3] Shohei Harada, Naoshi Ichihara, Junri Arai, et al. Influence of iodine excess due to iodine-containing antiseptics on neonatal screening for congeni-

tal hypothyroidism in Hokkaido prefecture, Japan [J]. *Journal of the International Society of Neonatal Screening*, 1994, 3: 115-123.

[4] 郑宝山,王滨滨,朱广伟,等.大气与植物中碘的环境地球化学:综述与新的假说[J].*地学前缘*, 2001,8(2):359-365.

[5] 迟玉森,唐琳,腾如君,等.生物活性碘的制备及其功能观察[J].*中国食品学报*,2001,1(1):24-29.

[6] 范晓,王孝举.海藻中的碘[J].*海洋科学*,1994,4: 16-20.

[7] Jiang X, Cao X, Jiang J, et al. Dynamics of environmental supplementation of iodine: four years' experience of iodination of irrigation water in Hotien, Xinjiang, China[J]. *Archives of Environmental Health*, 1997, 52(6): 399-408.

[8] 章衡,李志宏.喷施锌、碘对大白菜锌、碘累积量、产量及品质的影响[J].*农业工程学报*,1997,13(1):140-143.

[9] 崔晓阳,桑英,宋金凤.外源碘在森林土壤中的残留及对山野菜植物的使用效果[A].*应用生态学报*,2003,10(14):1 612-1 616.

[10] 刘晓红,刘琼英,邝炎华,等.碘-125在华南亚热带地区土壤中淋溶和迁移的研究[J].*核农学报*, 1998,12(3):171-174.

[11] Zhu YG, Huang YZ, Hu Y, et al. Iodine uptake by spinach (*Spinacia oleracea* L) plants grown in solution culture: effects of iodine species and solution concentrations[J]. *Environment International*, 2002, 984: 1-5.

[12] 张玲,王连方.碘茶防治碘缺乏病后学生尿碘变化分析[J].*地方病通报*,1996,11:108-109.

[13] 张峰山,程进.复方碘添加剂喂饲雏鸡、肉鸡和蛋鸡的效果试验[J].*浙江农业科学*,1989,6: 288-290.