

鲜海带漂烫过程中碘的溶出规律

蒋鹏^{1,2}, 苗钧魁^{1,2}, 冷凯良², 于跃芹^{1,*}, 闫绍鹏¹, 孙伟红², 邢丽红²

(1.青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042; 2.中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 通过跟踪测定漂烫水、漂洗水、剩余海带中的碘含量, 研究了鲜海带漂烫-漂洗过程中碘的溶出规律。漂烫水、漂洗水中的碘质量浓度随海带的加入量增加均先增大后趋于稳定, 且结合漂烫-漂洗过程对于碘的累积提取率曲线和拟合方程, 选择在鲜海带加入量为3 kg/L时更换漂烫、漂洗水, 可将海带中碘资源的利用率提升至46%。通过对比漂烫过程与漂烫-漂洗过程对于海带中碘的提取率, 可知在原有漂烫工艺基础上增加漂洗过程, 在有效提取阶段可将海带碘的提取率提升15%以上。

关键词: 鲜海带; 碘; 漂烫; 漂洗

Leaching Patterns of Iodine during Blanching of Fresh Kelp

JIANG Peng^{1,2}, MIAO Jun-kui^{1,2}, LENG Kai-liang², YU Yue-qin^{1,*}, YAN Shao-peng¹, SUN Wei-hong², XING Li-hong²

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Based on the determined levels of iodine in blanching water, rinsing water and blanched kelp, leaching patterns of iodine were investigated during the process of blanching and rinsing. The iodine concentrations in blanching water and rinsing water revealed a gradual increase until reaching a stable level with increasing amount of kelp. From the cumulative extraction curve of iodine in response to blanching and rinsing and the fitted equation, we found that the utilization rate of iodine in kelp blanched at a solid-to-water ratio of 3 kg/L could be increased to 46% after several cycles of blanching and rinsing. When comparing the extraction efficiency of iodine from kelp subjected to blanching alone and followed by rinsing, it can be concluded that the extraction efficiency of iodine can be more than 15% in the effective extraction stage.

Key words: fresh kelp; iodine; blanching; rinsing

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 17-0048-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201417010

碘是人体重要的微量元素, 具有四大生理功能^[1-2]。碘是一种重要的医疗、化工原料, 在医药、化学、农业、军工等^[3-6]方面均有重要用途。2009年我国碘年生产量约180 t, 其中约有135 t以海藻(海带)为原料提取, 我国碘供需不平衡, 每年需从国外大量进口^[7]。我国的碘主要依靠从海洋藻类植物(海带)中提取^[8-9]。海带中碘含量一般在0.3%左右, 最高可达0.7%~0.9%^[10]。但随着海带价格的不断上涨和食用海带需求量的增加^[11-16], 可用于工业提碘的海带量越来越少, 使本就不足的碘资源更为紧张。

我国海带食品加工以盐渍海带加工为主^[17-20]。盐渍海带加工会产生大量的加工废水, 这些海带废水被直接排放到了近海, 对环境造成了污染, 前人已经在废水处理上开展了一系列的研究工作^[21-22], 但主要集中在降低环

境污染的废水处理上, 尚缺乏对漂烫废水中有效资源的利用研究。盐渍海带漂烫废水中含有丰富的碘资源, 将这部分碘资源加以回收利用, 对于缓解我国碘资源缺乏的现状具有非常重要的意义。

中国水产科学研究院黄海水产研究所组织技术人员已开展了盐渍海带漂烫水提碘技术研发工作, 并于山东荣成实现了产业化运行。但现有的鲜海带漂烫加工模式对于海带碘资源的利用率仅为10%, 以日处理7月初采摘的鲜海带80 t的生产线为例, 每天产漂烫水8 t, 通过跟踪测定发现漂烫水内的碘质量浓度在经过漂烫3 h左右即可达到最大值600~650 mg/L, 之后不随鲜海带加入增加。为了探究鲜海带漂烫过程中碘的溶出规律, 提高漂烫加工对于海带碘资源的利用率, 本实验模拟了实际生产中的漂烫过程, 并在原有工艺基础上添加漂洗过程, 测定

收稿日期: 2013-10-18

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAB01B03); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(20603022013031)

作者简介: 蒋鹏(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为海藻加工利用。E-mail: jiangpeng0914@126.com

*通信作者: 于跃芹(1966—), 女, 教授, 博士, 研究方向为海藻加工利用。E-mail: qustyu@163.com

了碘在各部分的分布情况, 以期为提高海带中的碘资源利用率提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鲜海带, 于2013年7月5日取自山东荣成。

浓硫酸 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 甲酸钠 国药集团化学试剂有限公司; 甲基橙 山东省济宁市化工研究所; 碘化钾 天津博迪化工股份有限公司; 溴 江苏永华精细化学品有限公司; 可溶性淀粉 北京奥博星生物技术有限责任公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

HH-4型数显恒温水浴锅 常州普天仪器制造有限公司; 电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱 上海三发科学仪器有限公司; SXL-1008程控箱式电炉 上海精宏实验设备有限公司; FSH-2可调高速匀浆机 常州国华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 原料采集及处理

本实验海带于2013年7月初采自山东荣成海域, 从当地工厂当天采集的海带中随机抽取9棵具有代表性的海带作为样品, 装袋后于4 h内带回实验室进行处理。海带自袋内取出后清理干净海带表面沾有的海藻碎块、泥沙、贝类等杂物, 处理完成后称质量待测。

1.3.2 海带漂烫-漂洗处理

于恒温水浴锅中加入3 L自来水, 加热至85 ℃, 取两个水槽编号后各加入1.5 L自来水(室温)。将鲜海带称质量后取样, 放入水浴锅中进行漂烫处理, 漂烫时间2 min, 取漂烫水样100 mL置于具塞锥形瓶内待测, 并向水浴锅中补充100 mL自来水。将漂烫后海带取出稍凉后放入一号水槽内, 将海带在一号水槽内翻动漂洗30 s, 取一号水槽内水样100 mL置于具塞锥形瓶内待测, 并向水槽中补充100 mL自来水。将海带放入二号水槽内重复一号水槽内操作。剩余海带称质量后取样。处理完一棵海带后待水浴锅内温度重新升至85 ℃, 取第2棵海带重复上述处理过程。工艺流程如下:



1.3.3 海带取样及处理

取样时要将海带平铺, 按照等距法分为四部分, 每部分各取左右两侧宽2 cm, 长度包含海带边缘到中心的海带条, 每棵海带共计取样8小块。取得的海带样品称质量后放入样品袋内, 于-20 ℃条件下冷冻保存。实验前将样品在室温下解冻, 样品解冻后按照下面流程处

理: 样品→匀浆→3倍质量水浸泡3次→合并浸泡水测定碘含量。

1.3.4 碘含量测定

取5 mL样品液置于250 mL碘量瓶中, 加入2~3滴0.1%甲基橙及几粒玻璃球, 滴加几滴稀硫酸使溶液变为红色, 于通风橱内加入5 mL饱和溴水, 加热煮沸至无色。稍冷后加入5 mL 20%甲酸钠溶液, 加热煮沸2 min, 冷水浴冷却。加入5 mL 3 mol/L硫酸溶液及5 mL 15%碘化钾溶液, 塞上瓶塞, 放置10 min, 用0.01 mol/L的硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液滴定至浅黄色, 加入1 mL 0.5%淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失。同时做空白实验^[23]。

2 结果与分析

2.1 漂烫-漂洗过程中碘质量浓度随海带加入量的变化

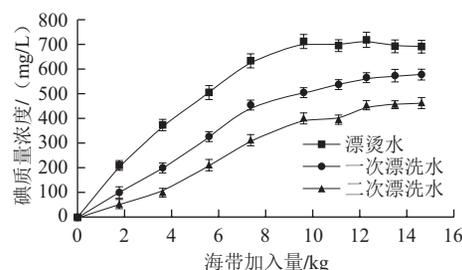


图1 漂烫水、漂洗水中碘质量浓度随海带加入量的变化
Fig.1 Effect of kelp-to-water ratio on iodine concentrations in blanching water and rinsing water

碘在海带中一般以 I^- 的状态存在, 在用水漂烫、漂洗海带的过程中, I^- 会进入到漂烫、漂洗水中^[24-25]。图1是鲜海带漂烫-漂洗处理过程中, 漂烫水(3 L)、一次漂洗水(1.5 L)、二次漂洗水(1.5 L)随着海带的加入碘质量浓度的变化(海带添加是以棵为单位的, 但考虑到海带大小不一, 将其换算成以质量表示)。由图1可知, 3种水样的碘质量浓度在海带加入量在0~9.6 kg之间均不断增加, 其中漂烫水中的碘质量浓度由刚开始的0 mg/L增加到719.5 mg/L, 一次漂洗水中的碘质量浓度由0 mg/L增加至503.9 mg/L, 二次漂洗水中的碘质量浓度由0 mg/L上升至401.4 mg/L, 增加幅度均较为明显。在海带加入量达到9.6 kg之后, 漂烫水中的碘质量浓度基本维持在700 mg/L左右, 虽然略有起伏但变化甚微; 一次漂洗水中的碘质量浓度由约500 mg/L增加至550 mg/L左右, 虽然碘质量浓度略有增加, 但是增加幅度与9.6 kg之前相比较小, 增加趋势并不明显; 二次漂洗水中的碘质量浓度则基本维持在400 mg/L左右, 虽略有增加但幅度更为微弱。观察3个水样中碘质量浓度的变化趋势, 在海带加入量为9.6 kg之后水中碘含量基本达到稳定, 不再随海带的加入而增大, 可以认为在9.6 kg这个点之后水-海带中的

碘含量达到一种近似的平衡状态。此时碘从海带上溶解到水中的速率与海带对水中碘的吸附速率基本相等,所以在该点之后再向水中加入海带已经达不到对于海带中碘提取的目的,在实际生产中为了较好的利用海带,不浪费原料,及时更换漂烫水和漂洗水是一种较为合理的方式。

2.2 海带漂烫-漂洗过程碘的累积提取率

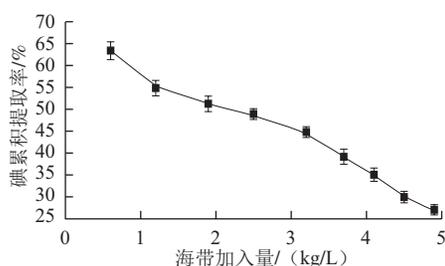


图2 漂烫-漂洗过程碘的累积提取率

Fig.2 Effect of kelp-to-water ratio on the cumulative extraction efficiency of iodine

在每一次海带加入的时间点,用该点处的漂烫-漂洗提取的累积碘量比上所加海带总碘含量,得到此时碘的累积提取率。由图2可知,碘的累积提取率总体呈现下降的趋势,大体可分为三部分:海带加入量为0.6 kg/L时,此时碘的累积提取率较高,并且在加入海带增加至1.2 kg/L时降低较为明显;海带加入量自1.2 kg/L增加至3.2 kg/L期间,碘的累积提取率呈现出一种较为稳定、平缓的降低状态;海带加入量超过3.2 kg/L后,碘的累积提取率降低速度再次增加。由图1可知,海带加入量0.6 kg/L时,即为第1棵海带加入,漂烫水、漂洗水原本碘含量为0,所以对于第1棵海带的碘的提取率会较高,但生产中考虑的水、热源、人工等因素,并不适宜在此时更换漂烫水、漂洗水;而海带加入量超过3.2 kg/L后,即进入水中碘含量不再随海带加入量增加的状态,此时再向水中加入海带对于碘的提取变得没有意义。因此海带加入量在1.2~3.2 kg/L时,可认为是漂烫-漂洗过程提取碘的有效阶段,这样可以保证对于海带碘累积提取率高于45%,要远高于实际生产中的10%,对此时的碘累积提取率曲线做线性拟合可得方程: $Y=60.7-4.9X$, 式中: Y 为碘的累积提取率%; X 为海带的加入量/(kg/L)。

综合考虑各项因素选择海带加入量为3.0 kg/L较为合适,将其带入方程可得此时的海带内碘的累积提取率是46%,也就是说此时海带内碘的利用率可以达到46%。

2.3 漂烫-漂洗处理海带中碘含量的变化

图3是一次实验中依次连续处理的9棵海带的原始碘含量、漂烫后碘含量和漂烫-漂洗后剩余碘含量的比较(由于每棵海带含水量不尽相同,并且在漂烫-漂洗过程中水分含量变化较大,所以对于海带中碘含量分析均采

用去除水分后每kg干海带所含碘的质量表示)。由图3可知,9棵海带的原始碘含量大部分集中在5~7 g/kg之间,不过也有个别海带的碘含量明显高于(如第4棵高达7.376 g/kg)或低于(如第6棵仅有4.219 g/kg)平均碘含量,这体现了海带碘含量总的趋势和个体之间的差异。首先将图3中原始海带碘含量、剩余碘含量两部分作对比,可以看出前1~4棵海带原始-剩余差值较为明显,剩余碘含量约占原始碘含量的40%~60%,其中第1棵海带的剩余碘含量仅为总含量的36.64%;第5棵的时候这种差异会明显的变小,剩余碘含量占总碘含量的73.33%;从第6棵海带开始,海带中剩余碘含量和海带原始碘含量差别已经变得不再明显。海带漂烫后碘含量与原始碘含量的差值,呈现出与上述过程类似的变化趋势,前1~4棵海带差值均可维持在20%以上,其中第1棵海带差值尤为明显可达到46.33%;第5棵海带时差值会减小到13.14%;同样的从第6棵海带开始,差值会变得十分微小。两个比较过程无论从趋势,还是原理上都是十分相似,因此可做统一解释。前1~4棵海带中的碘会较为明显的减少,此时碘是以由海带向水中溶解的过程为主的,这时漂烫-漂洗对于碘的提取效果较好;然而随着水中碘质量浓度的不断增加,到第5棵的时候这种差异会明显的变小,海带和水中的碘含量越来越趋于一个平衡,即碘由海带向水中的溶出速率慢慢趋近等于海带对水中碘的吸附速率,提取效果开始变差;从第6棵海带开始,海带中剩余碘含量和海带原是碘含量差别已经变得不再明显,其中第6棵与第8棵海带的剩余碘含量反而高于原始碘含量,这种剩余碘含量高于原始碘含量的现象主要是由于水中的碘含量超过了海带中的碘含量,碘不再从海带向水中溶出,反而会出现海带对于水中碘的吸附现象(也就是返吸),此时漂烫-漂洗过程对于海带中的碘,已经几乎没有了提取效果。

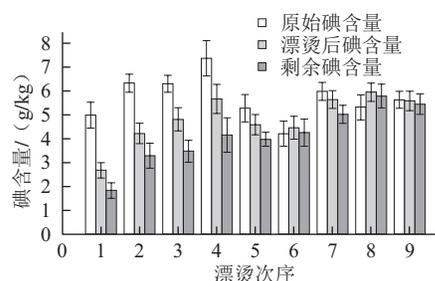


图3 漂烫-漂洗处理前后海带中碘含量的对比

Fig.3 Effect of repeated blanching-rinsing cycles on the retention of iodine content in blanched kelp

2.4 漂烫和漂烫-漂洗过程碘提取率的比较

按照海带的漂烫次序,依次用每棵海带漂烫或漂烫-漂洗得到的碘含量除以海带内的总碘含量,可得当棵海带碘的提取率。将鲜海带经过漂烫对碘的提取率与经过

漂烫-漂洗全过程处理对碘的提取率进行比较得到图4。观察漂烫-漂洗过程曲线,海带中碘的提取率最大值出现在第1棵海带处,可达到63.36%,然后第2、3、4棵海带的提取率基本维持在45%~50%之间,到第5棵海带的时候提取率会骤然下降至26.67%,而第6棵海带的提取率已经降至0点以下,从第6棵开始的4棵海带提取率在0点上下浮动。漂烫曲线有着与漂烫-漂洗过程曲线类似的变化趋势,从开始第1棵海带近46.33%的碘提取率,经过中间第2、3、4棵海带20%~35%的碘提取率,在第5棵海带是将至13.14%,从第6棵以后的提取率也是围绕0点上下浮动。由于漂烫处理作为整个漂烫-漂洗处理的主过程,可以认为漂烫过程碘含量的变化决定了整个漂烫-漂洗处理的碘含量变化趋势。

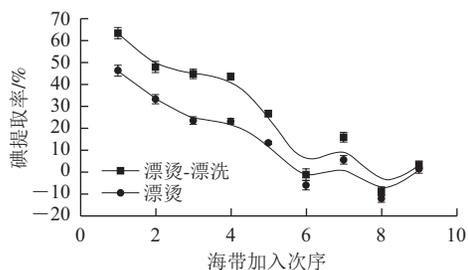


图4 漂烫和漂烫-漂洗过程碘提取率

Fig.4 Effect of one-by-one blanching of kelp on the extraction efficiency of iodine

对比漂烫曲线与漂烫-漂洗过程曲线,可观察到增加了两次常温水漂洗后对于海带中碘的提取率有较为明显的提升。对于前1~4棵海带漂烫-漂洗过程的碘提取率均在高于漂洗过程15%以上,最大点甚至可达到21.30% (出现在第3棵海带处),即使到了接近平衡的第5棵海带这种提升还可保持在13.53%,在第6棵海带之后,这种差别变的很微小,并且两条曲线均是在0点上下浮动。漂烫工艺是现在工业生产中正在应用的一种技术,通过加入了两次漂洗过程可以看到对于碘的提取率是有较大幅度的提升,尤其是海带加入未达到饱和的初始阶段。此外漂洗过程仅需要常温水进行短时间的漂洗即可,对于人力以及资源的需求量并不大。所以在生产中引入漂洗过程对于鲜海带漂烫提取碘的工艺是一种较好的优化。

2.5 单棵海带取样模拟

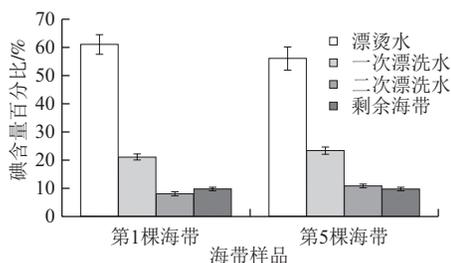


图5 样品模拟实验碘的分布情况

Fig.5 Distribution of iodine in model samples

用第1棵和第5棵海带所取的样品模拟漂烫-漂洗实验,具体操作如下:海带样品在85℃条件下用约2倍于海带质量的水漂烫2min;然后用约2倍于海带质量的水浸泡30min,再用约2倍于海带质量的水浸泡30min;浸泡后的样品用匀浆机匀浆,匀浆后用约3倍于海带质量的水浸泡3次,每次浸泡30min,将3次浸泡水合并。

将模拟实验中各部分的碘含量所占海带样品总碘含量的百分比做柱状图,如图5所示,第1棵海带与第5棵海带碘的分布情况基本一样,均是漂烫水中最多,一次漂洗水其次,二次漂洗水和剩余海带最少。除具有类似的分布情况,两棵海带各部分碘含量所占总碘含量的比例也是基本一样的,漂烫水中浸出的碘约占海带总碘含量的60%、一次漂洗水中浸出的碘约占海带总碘含量的20%、二次漂洗水和剩余海带约占10%。其中细微的差别主要是由于海带本身碘含量、含水量、海带个体大小等因素不同所致。该实验结果证明对于不同海带,在相同的实验条件下进行漂烫-漂洗处理,其对于碘的提取效果是基本一样的;漂烫-漂洗过程中碘提取率随海带加入的变化,主要影响因素是水中碘含量的升高,而不是由于海带的不同所致。

3 结论

通过研究漂烫水、一次漂洗水、二次漂洗水中碘含量随海带加入量增大的变化趋势,可知在0~9.6kg时快速增加,到9.6kg时增加趋势变缓并逐渐达到稳定不再增加。结合漂烫-漂洗过程对于海带中碘的累积提取率,可知在海带加入量为3.0kg/L左右时更换漂烫水和漂洗水较为合适,此时对于海带中碘的累积提取率为46%,要远高于生产中的10%。

将鲜海带经过一次漂烫过程对碘的提取率与经过漂烫-漂洗全过程碘的提取率进行比较,可以发现经过漂烫-漂洗全过程的碘的提取率在水中碘含量未达到稳定之前是要明显高于仅经过一次漂烫的,漂洗过程基本可维持在提升15%的提取率以上,所以在现有漂烫工艺的基础上,增加漂洗过程是对现有鲜海带加工提取碘技术的一项有意义的优化。

通过单棵海带模拟实验证明了在相同条件下,不同海带的漂烫-漂洗处理结果基本一致,漂烫、漂洗水中碘含量随海带加入量的变化主要取决于海带和水的碘含量比例。

参考文献:

[1] 杨慧萍,曹玉华,王素雅,等.加碘盐与人体健康[J].食品科学,2006,27(11):536-539.
 [2] MARIETA V, CAMEN H. Iodine deficiency in drinking water and its effects on human health[J]. Present Environment and Sustainable Development, 2007, 1(1): 46-59.

- [3] 毛麒麟. 碘及其应用[J]. 化工之友, 2001(3): 24-25.
- [4] TOGO H, IIDA S. Synthetic use of molecular iodine for organic synthesis[J]. Synlett, 2006, 37(47): 2159-2175.
- [5] VEISI H. Molecular iodine: recent application in heterocyclic synthesis[J]. Current Organic Chemistry, 2011, 15(14): 2438-2468.
- [6] HAYMART M R, BANERJEE M, STEWART A K, et al. Use of radioactive iodine for thyroid cancer[J]. The Journal of the American Medical Association, 2011, 306(7): 721-728.
- [7] 张红映, 雷学联. 中国碘资源和碘化工生产与消费[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(2): 76-78.
- [8] 王景刚, 冯丽娟, 相湛昌, 等. 碘提取方法的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 11-14.
- [9] 卢伟. 谈谈我国碘资源的开发和研究[J]. 无机盐工业, 1981, 13(5): 1-4.
- [10] 崔克宇, 刘少春, 王悦, 等. 从海带中提取碘的实验研究[J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2007(4): 38-40.
- [11] 肖玫, 郭韶伟, 刘玮, 等. 海带葛根红枣馒头的生产工艺[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 612-615.
- [12] 王文亮, 王守经, 宋康, 等. 海带的功能及其开发利用研究[J]. 中国食物与营养, 2008, 14(8): 26-27.
- [13] 刘树立, 王春艳, 王华. 我国海带的加工利用和开发[J]. 食品与药品, 2007, 9(5): 34-36.
- [14] ZEMKE-WHITE W L, OHNO M. World seaweed utilisation: an end-of-century summary[J]. Journal of Applied Phycology, 1999, 11(4): 369-376.
- [15] TSENG C K. Algal biotechnology industries and research activities in China[J]. Journal of Applied Phycology, 2001, 13(4): 375-380.
- [16] 赵贵红, 周天华, 王尚荣. 马齿苋海带营养面条的研制[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 945-947.
- [17] 程艳, 陈丽娇, 肖欣欣, 等. 国内外海带加工现状与福建省的发展对策[J]. 福建水产, 2011, 33(2): 89-92.
- [18] 李炳森, 李景文. 对盐渍海带加工的几点看法[J]. 中国水产, 1992(11): 40.
- [19] 韩孟春. 盐渍鲜海带的加工工艺[J]. 中国水产, 1991(7): 34.
- [20] 李晓川. 我国鲜海带加工的综合利用[J]. 中国水产, 2012(10): 22-23.
- [21] 陈辅利, 刘晶茹, 高光智, 等. 海带废水及其处理工艺的初步研究[J]. 大连水产学院学报, 2012, 17(3): 256-261.
- [22] 许翔, 许玉东. 海带工业生产废水处理技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1): 77-79.
- [23] 中华人民共和国农业部. SC/T 3010—2001 海带碘含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [24] 刘晓琳, 许加超, 高昕, 等. 海带中主要活性成分的浸提条件[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 85-91.
- [25] 吴祖芳, 翁佩芳, 杨兆林. 海带浸提工艺的优选研究[J]. 广州食品工业科技, 1996, 12(4): 24-16.