

水溶性大豆多糖体外吸附 Pb^{2+} 的研究

田月月, 胡沁蕊, 孔祥珍, 张彩猛, 华欲飞*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以水溶性大豆多糖(SSPS)为吸附剂, 改变 pH、吸附时间、初始 Pb^{2+} 浓度、加入人体必需金属元素(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+})探究其体外吸附 Pb^{2+} 的规律性质。结果表明: 适宜吸附的 pH 范围为 4~6; 等温吸附曲线符合 Langmuir 单层吸附模型; 动力学实验表明初始 Pb^{2+} 质量浓度为 25 mg/L 和 50 mg/L 时符合准一级动力学方程, 初始 Pb^{2+} 质量浓度为 100 mg/L 时符合准二级动力学方程。大豆多糖对 Pb^{2+} 的选择性优于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} , 其清除 Pb^{2+} 的同时可避免有益微量元素 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的过度损失, 是一种安全的 Pb^{2+} 吸附剂。

关键词: 大豆多糖; Pb^{2+} ; 等温吸附; 动力学; 金属选择性

中图分类号: TS 210.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2018)04-0380-05

In Vitro Binding of Lead by Soybean Soluble Polysaccharides

TIAN Yueyue, HU Qinrui, KONG Xiangzhen, ZHANG Caimeng, HUA Yufei*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Soybean soluble polysaccharides (SSPS), was evaluated for possible use as a kind of heavy metals adsorbent. In vitro binding of lead as affected by pH, contact time, metal concentration, and essential metals was carried out in a batch mode. The results indicated that the suitable range of pH was 4~6, lead binding isotherm was well described by Langmuir model at pH 5.5. Kinetics at low concentrations (25, 50 mg/L) and high metal concentrations (100 mg/L) obeyed pseudo-first-order model and pseudo-second-order model, respectively. SSPS showed a higher selectivity toward Pb^{2+} than Zn^{2+} and Mg^{2+} . Thus SSPS can be used as a safe detoxifying agent for Pb^{2+} which preventing the loss of essential metals (Zn^{2+} and Mg^{2+}) successfully.

Keywords: SSPS, Pb^{2+} , binding isotherms, kinetics, metal selectivity

近年来,膳食纤维、多糖及其衍生物因吸附效果良好,天然可再生,可生物降解等优点广泛用作重金属吸附剂。可溶性大豆多糖(SSPS)是一种从豆渣中提取出来的膳食纤维,是一种带负电荷的酸性多糖。SSPS 主链由聚鼠李糖半乳糖醛酸(RG)长链

和聚半乳糖醛酸(GN)短链组成,与果胶结构类似^[3-4]。众多体内体外实验研究结果表明果胶是一种非常好的重金属吸附剂^[1-6]。因此,作者以大豆多糖为吸附剂,研究其体外吸附 Pb^{2+} 的规律性质并进一步探究吸附机理。

收稿日期: 2016-01-23

* 通信作者: 华欲飞(1962—),男,江苏无锡人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事粮食、油脂及植物蛋白研究。

E-mail: wfhua@jiangnan.edu.cn

引用本文: 田月月, 胡沁蕊, 孔祥珍, 等 水溶性大豆多糖体外吸附 Pb^{2+} 的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(04): 380-384.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

可溶性大豆多糖(SSPS):日本不二制油株式会社产品;超滤离心管:美国 PALL 公司产品;实验用水:Millipore 超纯水。

AA-240FS 原子吸收分光光度计:美国 Agilent 公司产品;pH 计:梅特勒-托利多仪器有限公司产品;TGL-16B 高速台式离心机:上海安亭科学仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 批量吸附实验步骤 准确配制 1 000 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准储备液,实验时用超纯水将标准储备液稀释至所需浓度。在 250 mL 的锥形瓶中加入 100 mL 一定浓度的标准 Pb^{2+} 溶液和干物质含量为 0.05 g 的大豆多糖,混匀后用 0.01 mol/L 的 NaOH 和 0.01 mol/L 的 HNO_3 调节 pH 至 5.5。将样液置于恒温水浴振荡器(37 °C, 130 r/min)中震荡。平衡 2 h 后取样 5 mL,置于超滤离心管中 4 000 r/min 离心 30 min。上清液游离的 Pb^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计测量^[7]。样品空白以等量不添加 SSPS 的 Pb^{2+} 水溶液设置,其他操作同上,以扣除锥形瓶、超滤管所带来的 Pb^{2+} 浓度损失。试剂空白以等量不添加 Pb^{2+} 的 SSPS 水溶液设置,以扣除 SSPS 水溶液本身对原子吸收吸光值造成的影响。

1.2.2 pH 对大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的影响 吸附实验 Pb^{2+} 初始添加质量浓度为 50 mg/L,大豆多糖初始质量浓度为 0.5 g/L,调整 pH 2~6,37 °C,130 r/min 平衡 2 h,考察 pH 对吸附造成的影响。

1.2.3 吸附动力学 考察反应时间对吸附的影响。 Pb^{2+} 初始质量浓度分别为 25, 50, 100 mg/L,大豆多糖初始质量浓度为 0.5 g/L,调 pH 5.5,37 °C,130 r/min 水浴摇床震荡,吸附 5、10、20、40、60、80、120 min 时分别取样 5 mL,于超滤管中离心取上清测游离 Pb^{2+} 浓度。

1.2.4 等温吸附 考察 Pb^{2+} 浓度对吸附的影响。SSPS 质量浓度为 0.5 g/L,改变 Pb^{2+} 的初始质量浓度(1、2.5、5、10、25、40、50、60、80、100 mg/L),其他反应条件不变,所得数据用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程来描述金属离子在吸附剂表面的吸附行为^[7-8]。

1.2.5 微量元素对 SSPS 吸附 Pb^{2+} 的影响 考察微

量元素对大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的影响以及 SSPS 的选择性吸附能力。重金属离子 Pb^{2+} 和人体必需微量元素(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+})具有化学相似性,都可以被膳食纤维吸附。100 mL 双溶质反应体系中 Pb^{2+} 与人体必需微量元素以质量比 1:1 比例混合均匀,调 pH 5.5,37 °C,水浴摇床 130 r/min 震荡 2 h,超滤离心后测上清,以只添加 Pb^{2+} 的反应溶液做空白对照。

1.2.6 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 与重金属离子争夺大豆多糖吸附基团的互作效应 100 mL 反应溶液中, Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 质量浓度为 50 mg/L,SSPS 质量浓度为 0.5 g/L。37 °C 平衡 2 h 后取样 5 mL,超滤离心后取上清分别测 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 质量浓度,计算 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 吸附量。向取样后的反应溶液中加入一定量重金属盐(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+})和超纯水,溶液体积保持 100 mL 不变,重金属质量浓度达 50 mg/L。37 °C 平衡 2 h,超滤离心后测上清 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 的质量浓度,计算 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 吸附量的变化情况。

其次改变 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 与重金属的添加顺序,通过计算添加矿物质离子(Zn^{2+} 、 Mg^{2+})前后重金属离子(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+})吸附量的变化情况,来考察 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 对重金属离子置换情况。

1.3 数据处理和分析

每组实验重复测定 3 次,用 Original 8.0 和 Excel2010 软件进行实验数据的图表和数据分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对大豆多糖吸附 Pb^{2+} 影响

pH 由 2.0 增大到 6.0 时,单位大豆多糖吸附 Pb^{2+} 量不断增大。如图 1 所示,pH 2.0 时吸附量接近 0,pH 4.0 吸附量开始显著增加,pH 5.5 以后吸附量保持稳定。pH 从 2.5 升到 5.5,单位大豆多糖对 Pb^{2+} 的吸附量增加了 85.66 mg/g。pH 值大于 6 时 Pb^{2+} 会生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此适宜吸附的 pH 范围为 4~6。

膳食纤维吸附重金属过程中,羧基的解离状况对其影响很大^[9]。当 pH 值升高时,SSPS 羧基上的质子解离增多,其吸附 Pb^{2+} 量增大。且随着 pH 的升高, Pb^{2+} 易形成不稳定的水合物和聚合物,如 $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_5]^+$ 和 $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ ^[7]。相比 Pb^{2+} ,这些水合物更易与大豆多糖结合,从而使吸附量增加。体外模拟小肠消化(pH 5.5~pH 7.5),采用不同 pH 值测得的生物有效性数值差别较大,pH 值越小,金属离子的生物有效性越大^[10]。因此选用 pH

5.5 模拟人体肠道环境, 进一步探究大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的规律性质。

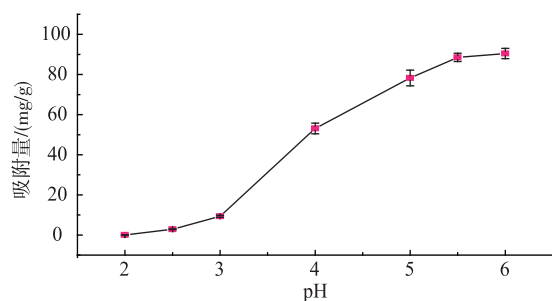


图1 pH变化对SSPS吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of pH on lead binding by SSPS

2.2 吸附动力学

图2表示的是反应时间对 Pb^{2+} 吸附量的影响。 Pb^{2+} 初始质量浓度较低 (25 mg/L 和 50 mg/L) 时, 吸附较快, 20 min 左右吸附便达到平衡。随着初始质量浓度的增加 (100 mg/L), 到达平衡所需的时间增加, 40 min 左右基本达到平衡。

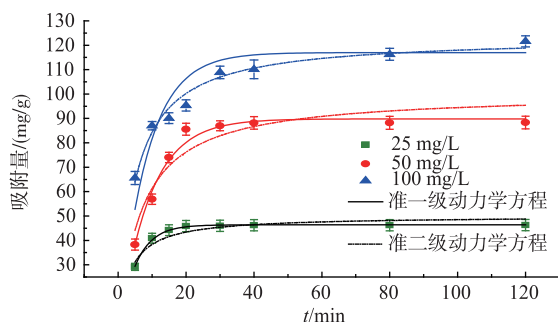


图2 大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves for lead binding by SSPS

表1 大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的动力学参数

Table 1 Isotherm parameters for lead binding by SSPS

初始浓度 $C/(mg/L)$	实测数值 $q_s/(mg/g)$	准一级动力学方程参数			准二级动力学方程参数		
		$q_s/(mg/g)$	$k_1/(L/min)$	R_1^2	$q_s/(mg/g)$	$k_2/(g/mg \cdot min)$	R_2^2
25	42.24	46.35	0.204	0.996	49.36	0.007 75	0.856
50	87.88	89.57	0.113	0.977	99.12	0.001 66	0.883
100	122.16	117.74	0.127	0.899	129.2	0.001 52	0.967

2.4 有益微量元素和重金属离子的竞争性吸附

治疗重金属中毒时服用螯合剂有时会造成有益微量元素 (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等) 的损失^[14]。这种负作用可以通过适当补充微量元素来预防。然而,

为探究吸附效率, 分别用准一级和准二级动力学方程对实验数据进行线性拟合 (表1)。由相关系数 R_1 和 R_2 可得, 初始 Pb^{2+} 质量浓度较低 (25 mg/L 和 50 mg/L) 时, 实验数据更符合准一级动力学方程。准一级动力学方程是离子交换模型^[11], 红外光谱的分析^[12]表明: 膳食纤维在与矿物质形成吸附物的过程中, 膳食纤维中的羧基基团参与了成键作用, 因此推测低浓度下大豆多糖链上的羧基与 Pb^{2+} 发生了离子交换。

Pb^{2+} 初始质量浓度为 100 mg/L 时更符合准二级动力学方程, $R_2^2(0.967) > R_1^2(0.899)$, 二级方程是化学反应模型, 反应过程与价力 (电子的配对或转移) 有关, 故 SSPS 吸附高质量浓度 Pb^{2+} 的过程是离子配位过程。大豆多糖提取过程中糖链上会有残留的蛋白质, 推测高浓度下 Pb^{2+} 与大豆多糖上残留的氨基酸发生了电子配对或转移^[7]。

2.3 等温吸附

分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程对实验数据进行非线性拟合, 拟合曲线如图3所示。初始 Pb^{2+} 质量浓度从 5 mg/L 变化到 100 mg/L, 单位大豆多糖的吸附量增加了 114.29 mg/g, 吸附曲线最终趋于平衡。实验测得的平衡吸附量为 121.60 mg/g, 与 Langmuir 模型拟合所得数据 129.02 mg/g 相近。由图3可得大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的行为符合 Langmuir 等温吸附模型。Langmuir 模型是单层吸附模型, 即 Pb^{2+} 与大豆多糖表面有限数量的吸附位点结合形成单分子层, 所有的吸附位点对 Pb^{2+} 的作用相近^[13]。

吸附剂与微量元素的结合可能会影响吸附剂对目标金属 (重金属) 的吸附。因此, 设置双溶质体系探究人体必需微量元素对 SSPS 吸附 Pb^{2+} 的影响, 以此来评估 SSPS 对金属元素的选择性。

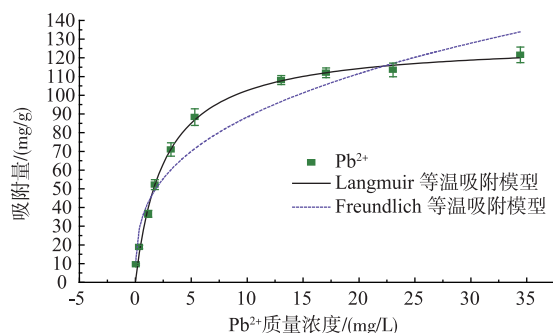


图3 pH 5.5 大豆多糖吸附铅离子的等温吸附曲线

Fig. 3 Binding isotherms for lead binding by SSPS at pH 5.5

如图4可知,当 Pb^{2+} 和微量元素的初始质量浓度均为 5 mg/L 时,微量元素对大豆多糖吸附 Pb^{2+} 几乎没有任何影响。当双溶质反应液中 Pb^{2+} 和微量元素初始质量浓度均上升至 25 mg/L 和 50 mg/L 时,相比未加微量元素的空白组,加 Cu^{2+} 后大豆多糖对 Pb^{2+} 的结合量分别下降了 5.63% 和 28.33%,加 Ca^{2+} 后下降了 3.55% 和 12.74%,加 Zn^{2+} 后下降了 2.94% 和 8.08%,加 Mg^{2+} 后下降了 3.15% 和 9.51%。所以在 25 mg/L 和 50 mg/L 的质量浓度下,微量元素会和 Pb^{2+} 存在不同程度的竞争性吸附,使大豆多糖可吸附的 Pb^{2+} 含量降低,其中以 Cu^{2+} 的干扰性最强, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 影响微弱 (<10%)。 Cu^{2+} 是一种非常特殊的微量元素,它在高浓度下有毒,属于重金属离子的同时又属于人体必需元素^[5]。 Cu^{2+} 对 SSPS 吸附 Pb^{2+} 干扰性最大,一方面 Cu^{2+} 本身电负性(1.90)较大,电负性越大,越容易与 SSPS 的吸附基团结合。另一方面 pH 5.5 下 Cu^{2+} 容易形成不稳定的水合物(如 $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2^+$),相较 Cu^{2+} ,这些水合物更容易与 SSPS 的吸附基团结合。因此,相较其他微量元素, Cu^{2+} 对 SSPS 吸附 Pb^{2+} 干扰性最强。

当初始质量浓度上升至 100 mg/L 时,添加同等质量浓度的 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 后,相较空白组,大豆多糖对 Pb^{2+} 的吸附量不降反增,分别增加了 7.69% 和 4.11%。尽管添加 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 后,大豆多糖对铅的吸附量分别下降了 10.94% 和 18.53%,但其下降比率低于初始质量浓度为 50 mg/L 时的下降比率(12.74% 和 28.33%)。F. Y. SIAO 等人研究人体必需元素对 γ -PGA 吸附 Pb^{2+} 的影响时也发现了同样的现象,其解释是当反应体系中矿物质离子达到一定浓度时会改变 γ -PGA(一种高分子化合物)的构象,使更多的吸附基团暴露,单位 γ -PGA 可吸附 Pb^{2+} 量增加^[7]。因此推测当溶液中 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度达到

100 mg/L 时,改变了大豆多糖的构象,促使更多的吸附基团暴露,从而使单位 SSPS 可吸附 Pb^{2+} 量不降反增。由此可得, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 不会对 SSPS 吸附目标金属离子(Pb^{2+})造成明显干扰,SSPS 对 Pb^{2+} 的选择性很高。

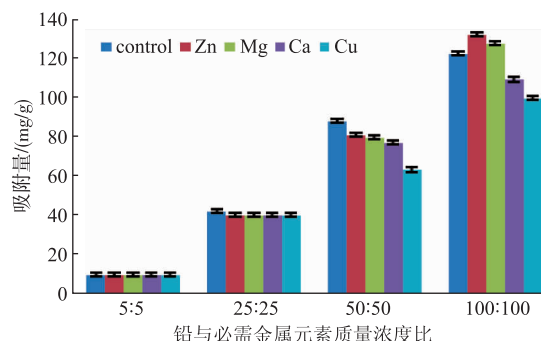


图4 人体必需元素对 SSPS 吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of essential metals on lead binding by SSPS

Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 是人体内必不可少的微量元素,研究 Mg^{2+} , Zn^{2+} 与重金属(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+})争夺大豆多糖吸附位点的能力。结果表明, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 置换重金属离子的能力很弱,如加入 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 后 Pb^{2+} 的释放率分别只有 3.39% 和 3.18%。

反应体系加入重金属后, Zn^{2+} 释放率均超过 50%,即各重金属离子置换被大豆多糖束缚的 Zn^{2+} 能力相对较强。 Mg^{2+} 的平衡吸附量很低,故加入重金属后释放率相对较低,但仍高于加入 Mg^{2+} 后体系中重金属的释放率(<6%)。由此可得,大豆多糖对重金属(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+})的束缚能力高于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 。结合 2.4 研究结论,可知大豆多糖对 Pb^{2+} 的选择性要高于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} ,其在生物体内清除有害重金属离子(Pb^{2+})的同时可避免有益微量元素 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的过度损失。

3 结 语

水溶性大豆多糖(SSPS)可以有效吸附水溶液中的 Pb^{2+} 。大豆多糖吸附 Pb^{2+} 的量随着 pH 的升高而增加,最适吸附范围为 pH 4~6。pH 5.5,初始 Pb^{2+} 质量浓度为 50 mg/L 时,单位 SSPS 最大 Pb^{2+} 吸附量可达 88.54 mg/g。

动力学吸附实验表明, Pb^{2+} 初始质量浓度为 25 mg/L 和 50 mg/L 时符合准一级动力学方程, Pb^{2+} 初始浓度为 100 mg/L 时符合准二级动力学方程。等温吸附结果符合 Langmuir 模型,推测大豆多糖分子链

的羧基是与 Pb^{2+} 发生单层吸附的主要基团。

体外实验表明,大豆多糖对 Pb^{2+} 等重金属的束缚能力高于 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 等人体有益金属元素,其在清除有害重金属离子(Pb^{2+})的同时可避免有益微量

元素 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的损失,是一种安全的吸附剂。作为一种 Pb^{2+} 螯合剂,大豆多糖体内吸附 Pb^{2+} 的功效有待进一步研究。

参考文献:

- [1] JIN Wenda, LEI Yi, CHEN Feng. The toxicity studies of lead on the kidney [J]. **Practical Preventive Medicine**, 2007, 14(2): 597-600. (in Chinese)
- [2] FOULKES E C. Transport of toxic heavy metals across cell membranes [J]. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, 2000, 223(3): 234-240.
- [3] NAKAMURA A, FURUTA H, MAEDA H, et al. Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation [J]. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, 2001, 65(10): 2249-2258.
- [4] XUE Changhu, ZHANG Yongqin, LI Zhaojie, et al. Recent development of pectin and pectolytic enzyme [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2005, 24(6): 94-99. (in Chinese)
- [5] MAXIM K, VALERI K, YURI K. Equilibrium studies of sorption of lead(II) ions by different pectin compounds [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 149(3): 693-699.
- [6] TAHIRI M, PELLERIN P, TRESSOL J C, et al. The rhamnogalacturonan-II dimer decreases intestinal absorption and tissue accumulation of lead in rats [J]. **Journal of Nutrition**, 2000, 130(2): 249-253.
- [7] SIAOiao F Y, LU J F, WANG J S, et al. In vitro binding of heavy metals by an edible biopolymer Poly (γ -glutamic acid) [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009, 57(2): 777-84.
- [8] ZHOU Hongying, LI Na, WANG Xuesong, et al. Study on the mechanism of Pb(II) and Cu(II) biosorption by two brown alga [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(1): 47-54. (in Chinese)
- [9] YANG Xianqing, LI Laihao, QI Bo. Adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} by dietary fibres from four seaweeds [J]. **Journal of Fishery Sciences of China**, 2007, 14(1): 132-138. (in Chinese)
- [10] ZHANG Dongping, YU Yingxin, ZHANG Fan, et al. The research of environmental pollutants on the determination of biological effectiveness in the simulate gastrointestinal tract [J]. **Chinese Science Bulletin**, 2008, 53(21): 2537-2545. (in Chinese)
- [11] YESUDOSS C R, BASKARAN S I, HUEI C B. In vitro adsorption of aluminum by an edible biopolymer poly (γ -glutamic acid) [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2014, 62: 4803-4811.
- [12] WANG Zhongde, WANG Yunxiang, SONG Shilian, et al. Studies of complexes of Fe(II), Zn(II), Mg(II) and dietary fiber extracted from soybean and barley by infrared spectrogram [J]. **Food and Fermentation industries**, 1994, (1). (in Chinese)
- [13] NIU C M, WU W H, WANG Z, et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007(141): 209-214.
- [14] OU S, GAO K, LI Y. An in vitro study of wheat bran binding capacity for Hg, Cd, and Pb [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1999, 47(11): 4714-4717.