

麦麸膳食纤维清除重金属离子的研究

欧仕益 暨南大学食品科技研究中心 510632

高孔荣 吴 晖 华南理工大学食品工程系

摘 要 麦麸膳食纤维对重金属离子 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 都具有一定的束缚作用, 中性条件下比酸性(pH2)条件下束缚更为强烈。麦麸水不溶性和水溶性膳食纤维的阳离子交换容量分别为 0.41 和 0.46 meq/g, 对重金属离子的束缚是化学吸附和物理吸附的综合结果。

关键词 麦麸 膳食纤维 重金属 清除

Abstract Water-insoluble dietary fiber (WIDF) has higher binding capacity for mercury, cadmium, lead and copper than water-soluble dietary fiber (WSDF) from wheat bran, with the capacity 35.0 ~ 37.8 $\mu\text{mol/g}$ vs 19.8 ~ 23.1 $\mu\text{mol/g}$ under pH2 and 184.5 ~ 214.5 $\mu\text{mol/g}$ vs 138.3 ~ 164.6 $\mu\text{mol/g}$ under pH7. The bound heavy metals can be released by the microorganisms in colon and more heavy metals will be released from WSDF because it is more completely fermented than WIDF. The cation exchange capacities are 0.41 and 0.46 meq/g for WIDF and WSDF respectively, and it binds heavy metals through chemical and physical adsorption.

Key Words Wheat bran Dietary fiber Heavy metals Scavenging

膳食纤维具有多种生理功能^[1-5], 其中一些是通过对某些物质的束缚作用来实现的。如束缚 NO_2^- , 阻碍亚硝胺的形成, 从而防治胃癌^[3]; 束缚胆汁酸, 加速胆固醇的分解, 降低血脂, 防止高血压, 心脏病的发生^[5-10]; 束缚某些分泌过多激素, 防治乳腺癌、前列腺癌等与性激素有关的癌症^[5]; 束缚肠道中某些致癌物, 清除自由基, 防治结肠癌^[2, 4, 5]。

膳食纤维对钙、镁、铁、锌和铜等金属元素的束缚作用已有许多报道^[5, 6], 它以什么方式束缚, 束缚程度如何, 能否有效防止对人体的危害呢? 为此探明这些问题对合理搭配食物和为某些人群进行食物辅助治疗具有十分重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 麦麸膳食纤维的制备

新鲜麦麸, 按文献[4]的方法去植酸, 脱脂后, 再按文献[11]的方法制备麦麸水不溶性

膳食纤维(WIDF)和水溶性膳食纤维(WSDF)。样品用 1 mol/L 的盐酸浸泡 12h, 再用去离子水洗至中性备用。

1.2 阳离子交换容量的测定

取 1.0g 膳食纤维样品于三角瓶中, 加入 30ml 去离子水, 搅拌, 以酚酞作指示剂, 用 0.105 mol/L 的 NaOH 溶液滴定, 当溶液变微红时停止滴定, 振摇三角瓶, 退色后再滴, 振摇 5min 的仍不退色的视为终点。根据消耗的碱液计算出阳离子交换容量。

1.3 酸性(pH2)和中性(pH7)条件下麦麸膳食纤维对重金属离子的清除作用

1.3.1 WIDF 对重金属的最大束缚量的测定

取 WIDF 2.0g, 分别加到 50ml, 50mmol/L 的氯化汞、氯化镉、硝酸铅和硫酸铜溶液的三角瓶中, 反应温度 37℃, 采用磁力搅拌器不断搅拌, 4h 后将溶液离心, 上清液用原子吸收分光光度计测定各重金属离子的浓度, 根据反应前后浓度之差求出最大束缚量(M_{\max})。

残渣用去离子水洗至没有重金属离子(双硫棕检验 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ; 二乙基二硫代氨基甲酸钠检验 Cu^{2+})^[13], 烘干备用。

1.3.2 WIDF 对重金属离子的最小束缚浓度的测定

取 WIDF 4.0g, 分别加到盛 50ml 浓度为 5mmol/L 的上述盐溶液的三角瓶中, 在 37℃ 下反应 8h, 不断搅拌, 取 25ml 离心, 测定上清液中各重金属离子的浓度, 即最小束缚浓度 (C_{\min})。

1.3.3 WSDF 对重金属离子的最大清除量的测定

按测定 WIDF 的 M_{\max} 设置反应体系, 4h 后加无水酒精使酒精最终浓度达 80%, 充分搅拌, 静置, 离心, 沉淀用 80% 的酒精充分洗涤后烘干; 取 0.5g 样品消化, 测定其重金属离子含量, 求出 M_{\max} ; 剩下的样品备用。

1.3.4 WSDF 对重金属最小束缚浓度的测定

按测定 WIDF 的 C_{\min} 值设置反应体系, 8h 后取 25ml 溶液按 1.3.3 法对反应体系进行处理, 测定残渣中的重金属量, 求出 C_{\min} 。

1.4 锌对膳食纤维束缚重金属离子的影响

1.4.1 锌对束缚于膳食纤维上的重金属离子的置换。

在 1.3 法中测定 C_{\min} 值时(pH7), 在剩余的溶液中加入 0.1g 固体硫酸锌, 充分搅拌溶解, 8h 后用原子吸收分光光度计测定重金属离子的释放量。

1.4.2 重金属离子对束缚于膳食纤维上的锌的置换作用

按 1.3.2 和 1.3.4 法设置 WIDF 和 WSDF 束缚 Zn^{2+} 的反应体系, 8h 后测定对锌的 C_{\min} 值, 而后分别加入 0.1g 固体氯化汞(氯化镉或硝酸铅或硫酸铜), 充分搅拌, 8h 后测定 Zn^{2+} 的 C_{\min} , 根据前后 Zn^{2+} 的 C_{\min} 量求出从膳食纤维中释放出的锌量。

1.5 肠道微生物发酵对束缚于膳食纤维上的重金属离子的释放作用

培养液为含胱氨酸盐酸盐 0.63mmol/L、pH6.5 的 0.1mol/L 的磷酸缓冲液。取 50ml

灭菌培养液于 100ml 三角瓶中, 分别加入 1.3 法中已束缚有重金属(pH7)的 WIDF 和 WSDF 1.0g, 新鲜人粪 0.5g, 以不加膳食纤维和纯净膳食纤维作对照。在 37℃ 下充氮培养 24h, 测定各发酵液中游离重金属离子的浓度, 和加膳食纤维培养液中重金属离子浓度即可求出重金属离子的释放量。同时按 Prosky 等^[12]的方法测定水溶性和水不溶性膳食纤维含量, 和对照比较以确定其分解率。

2 结果与分析

麦麸膳食纤维对各重金属离子都具有较强的束缚作用, 其中中性 pH 条件下比酸性 pH 条件下表现更为强烈(表 1), 说明膳食纤维对重金属离子的束缚主要依靠化学吸附, 因为根据物质的表面特性, pH 对物理吸附的影响不大。而化学吸附主要依靠膳食纤维中的羧基如糖醛酸及结合于膳食纤维上的酚酸和氨基酸, 这些羧基的解离状况对膳食纤维束缚金属影响很大, 当 pH 值升高时, 羧基上的质子解离增多, 重金属离子束缚量增大; 反之, 羧基的解离减少, 束缚量下降。当然, 低 pH 值下重金属离子也可与质子争夺羧基, 两者占有羧基的量与它们的解离常数和相对浓度有关。

表 1 麦麸膳食纤维对重金属离子的最大束缚量

处 理		$M_{\max}(\mu\text{mol/g})$			
		Hg^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
pH7	WIDF	184.5	214.5	202.3	208.0
	WSDF	164.6	138.3	149.8	157.4
pH2	WIDF	36.4	37.8	36.9	35.0
	WSDF	23.1	19.8	22.3	22.6

麦麸膳食纤维对重金属离子的束缚除化学吸附外, 也存在物理吸附。因为 WIDF 和 WSDF 的阳离子交换容量分别为 0.41 和 0.46mg 当量 OH^-/g , 而 M_{\max} 的最大值是 WIDF 对镉的束缚, 为 $214.5\mu\text{mol/g}$, 从化学计量可知, 需要 2 个羧基才能束缚 1 个二价金属离子, 这就是说, WIDF 上的羧基被 Cd^{2+} 过饱和。但是, 由于空间位阻效应, 膳食纤维上的羧基不

可能完全被二价离子饱和,因此,对上述结果的解释只能是,膳食纤维对重金属离子还存在物理吸附。由表 1 还可看出,尽管 WIDF 的阳离子交换容量小于 WSDF,但其吸附量反而高出较多,说明 WIDF 对各金属离子的物理吸附量高于 WSDF。至于物理吸附量和化学吸附量所占比例有待进一步研究。

在衡量膳食纤维束缚重金属离子的能力时,不仅要了解其束缚量,而且还应知道重金属离子浓度达到什么程度才被束缚,这样我们才能判断能否将重金属离子清除到无毒的水平。为此,我们测定了膳食纤维束缚重金属离子的最小浓度(表 2)。

表 2 麦麸膳食纤维束缚各重金属离子的最小浓度

处理		$C_{\min}(\mu\text{mol/L})$			
		Hg^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
pH = 7	WIDF	16. 2	24. 3	22. 1	23. 4
	WSDF	14. 3	18. 5	16. 2	15. 3
pH = 2	WIDF	224. 5	274. 3	269. 6	256. 9
	WSDF	256. 1	338. 9	312. 2	304. 3

在近似胃的 pH 值(pH2)条件下, C_{\min} 值还相当高,说明膳食纤维在胃中对金属离子清除很不彻底。但当 pH 值升至近似肠液的 pH 值时,膳食纤维能将重金属离子降到相当低的程度,肠壁细胞对这些重金属离子的吸收量将大大降低,从而减少在体内的积累。当然,在 4 种离子中, Cu^{2+} 是一特殊离子,它在高浓度下有毒,但又是人体的必需元素,故需考虑添加膳食纤维后其缺乏性问题。

锌是一种具有重要生理功能而特别容易缺乏的微量元素,因此,要观察它与重金属离子争夺膳食纤维束缚位点上的互作效应。结果表明,锌置换重金属离子的能力很弱,而各重金属离子几乎能将束缚的 Zn^{2+} 全部置换下来(表 3 和表 4)。

以上分析表明,膳食纤维在小肠 pH 值条件下对各重金属离子具有强烈的束缚作用,但是,由于大肠是膳食纤维分解的场所,也是盐和水分吸收的重要部位^[7],因此,不能完全凭

小肠中重金属离子被清除的程度来判断体内清除重金属离子的情况。为了了解重金属离子在大肠中的释放情况,我们采用人类发酵膳食纤维-重金属复合物模拟试验。结果表明, WIDF 和 WSDF 都不同程度地被肠道微生物分解,并释放出部分重金属离子,其中从 WSDF 中释放出的重金属远大于 WIDF。含重金属的膳食纤维被分解程度略低于纯净膳食纤维,可能是因为重金属离子对微生物的抑制作用。

表 3 加锌后膳食纤维上各重金属离子的释放率

重金属膳食纤维	Hg^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
重金属释放%	2.4	4.6	3.8	3.2

表 4 加重金属盐后膳食纤维上锌的释放率

添加的盐	HgCl_2	CdCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	CuSO_4
锌释放%	94.2	89.3	91.5	92.8

3 讨论

一般认为,水溶性膳食纤维比水不溶性的具有更强的功能性,如持水率强,更能防便秘^[9],而且,由于它在结肠中几乎能为肠道微生物彻底分解,故产生的短链脂肪酸比水不溶性膳食纤维多得多,对结肠癌的防治效果更好^[5]。此外,在降低血清胆固醇上也比水不溶性膳食纤维好^[10]。但是,水溶性膳食纤维在大肠中极易分解,被束缚的有害重金属、次生胆汁酸、酚类在结肠中又释放出来,对机体产生毒害;同时水不溶性膳食纤维对有害物质的清除能力更强。所以,在研制膳食纤维食品时,应根据不同人群适当调整两种膳食纤维比例。

参考文献

- 何志谦编. 人体营养学. 人民卫生出版社, 1988.
- 欧仕益, 高孔荣. 膳食纤维研究进展. 粮食与饲料工业, 1997(2), 39~40.
- 欧仕益等. 麦麸水不溶性膳食纤维对 NO_2^- 的清除作用. 食品科学, 1997(3), 5~7.
- 欧仕益, 高孔荣. 麦麸膳食纤维对自由基的清除作用. 食品工业科技, 1997(5), 6~8.
- Baghurst PA et al. Dietary fibre, non-starch

- polysaccharides and resistant - starch. Suppl to Food Australia, 1996, 48(6), 1 ~ 35.
- 6 Hosig KB et al. Comparison of Large bowel function and calcium balance during soft bran and oat bran-con - sumption. Cereal chemistry, 1996, 73(3): 392 ~ 398.
- 7 McDougall DJ et al. Plant cell walls as dietary fibre: range, structure, processing and function. Journal of science of Food and Agriculture, 1996, 70(2): 133 ~ 150.
- 8 Pandolf J and Clydesdale FM. Dietary fibre binding of bile acid through mineral supplementation. Journal of Food Science, 1992, 57(5): 1242 ~ 1245.
- 9 Schneeman BO. Physical and chemical properties, methods of analysis and physiological effects. Food Technology, 1986, 40(2): 104 ~ 110.
- 10 Truswell AS et al. Dietary fibre and plasma lipids In: "Dietary fibre and beyond — Australia prospects", 1993, 1, 187 ~ 192.
- 11 Bartolome B et al. Nature of the condensed tannins present in the dietary fibre fractions in foods, Food chemistry, 1995, 53(4): 357 ~ 362.
- 12 Prosky L. et al. Determination of dietary fibre in foods and food products. Journal of American Official Analysis chemistry, 1988, 77(10): 17 ~ 23.
- 13 无锡轻工学院, 天津轻工学院合编. 食品分析. 中国轻工业出版社, 1992.

乳链球菌乳糖利用阴性突变体的分离 及其性质研究

冉雪琴 王嘉福 朱秋劲 叶在荣 贵州农学院 贵阳 550025

摘 要 以紫外线和溴乙锭对乳链球菌 6030 和 6025 菌株诱变, 筛选出乳糖代谢障碍(Lac⁻)突变体, 测定了乳链球菌及其突变体利用糖类的能力和 β -半乳糖苷酶活力, 经质粒 DNA 检测和 Southern 印迹杂交分析, 证实乳链球菌 Lac⁻突变体乳糖代谢能力的丧失与含有乳糖代谢基因的大质粒有关。

关键词 乳链球菌 Lac⁻突变体 β -半乳糖苷酶

Abstract Lactose - negative mutants were derived from streptococcus lactis 6030 and 6025 treated by ultraviolet irradiation and ethidium bromide. The nature of the carbohydrates fermentation and the β - galactase activity were determined in the mutants. The β -galactase genes of S. Lactis 6030, 6025 and Lacmutants were analyzed by a DIG - β -galactase gene probe. The results showed that the lactose metabolism of S. Lactis was associated with the presence of the plasmid.

Key words Streptococcus lactis Lac⁻ mutant β -galactase.

乳链球菌(S. Lactis)是乳品发酵工业中的重要微生物, 可将乳品中乳糖分解为乳酸, 是“乳糖不耐症”的重要助消化剂, 也是改善乳品风味的重要处理剂^[1]。乳链球菌发酵乳糖的性质常不稳定。对乳链球菌 C₂ 及 N 组菌株的研究表明^[3, 5, 7], 分解乳糖的 β -半乳糖苷酶基因位于质粒上, 乳糖代谢由质粒控制。乳链球

菌的质粒参与蔗糖、葡萄糖、木糖、半乳糖等的代谢, 质粒丢失后其 β -半乳糖苷酶等基因丢失, 将影响乳链球菌的发酵性能。本文以乳链球菌 6030、6025 为材料对质粒与乳糖代谢的关系进行了研究。

1 材料与方法

贵州省科学基金资助项目