

食物繊維（セルロース）の有害金属 に対する吸着効果について

Study On Adsorption Of Toxic Metals On Dietary Fiber (Cellulose)

山本 優 立野 英嗣 白石由美子 富澤 政
清水 良夫 富所 謙吉 高杉 信男

Masaru Yamamoto, Hidethugu Tateno, Yumiko Shiroish, Masashi Tomizawa,
Yoshio Shimizu, Kenkichi Tomidokoro and Nobuo Takasugi

食物繊維の主成分であるセルロースを用いて有害金属に対する吸着効果を *in vitro* で検討したところ、Pb では有効な吸着効果が認められたが、Cd では共存物質により吸着作用が著しく抑制された。

1 緒 言

従来、食物繊維は食品中の不消化成分として、栄養学的に軽視されて来たところであるが、近年、コレステロールの吸収抑制等正の効果¹⁾やFe等微量必須金属の利用効率を低下させる等負の効果²⁾が明らかにされその生理的效果が注目されつつある。

又、食物繊維の生理的效果は単に栄養学領域に留らず、経口的に摂取される各種の有害物質に対する吸着排泄効果も示唆され、衛生学的観点からも注目されている。これらの有害物質のうち重金属に対する吸着抑制効果については、動物実験上、相反する報告³⁾があり、明確にされていない。

そこで、今回、食物繊維の重金属に対する吸着効果を明らかにすることを目的として、食物繊維の主要構成成分であるセルロースを用いて *in vitro* で基礎的な検討を行なったので報告する。

2 方 法

2-1 試 薬

セルロースはNative Cellulose (Merck) を用い、2N HClで5hr、攪はん後、ろ過し、風乾後使用した。

金属溶液は和光純薬(株)の金属標準試薬を適宜、希釈して用いた。

2-2 測定機器

原子吸光光度計—日立—ZEEMAN (Z-8000 型)

2-3 吸着量の測定法

金属溶液 (200 ml) 液温 — 20 ± 2 °C

↓

セルロースの投入

↓

pHの調整 (NaOH, HCl)

↓

ろ 過

↓

乾 燥 (90 °C, 30分)

↓

溶 出 (5 ml 2N HCl)



測定(上澄液) — 原子吸光光度計

(Flameless)

吸着条件は主として消化吸収の行われる腸管内を想定しPH7.0, NaCl濃度0.5%の水溶液とし, 投入したセルロース量は0.1gである。又, 重金属濃度は金属溶液200ml中に100μgの金属を含むよう, 0.5ppmとした。

分配係数(Kd)及び吸着率(%)は次の算出式から求めた。

$$\text{吸着率}(\%) = \frac{\text{セルロース金属吸着量}(\mu\text{g})}{\text{溶液中の金属量}(\mu\text{g})} \times 100$$

$$\text{分配係数}(Kd) = \frac{\text{セルロース中の金属濃度}(\mu\text{g/g})}{\text{吸着平衡時の溶液金属濃度}(\mu\text{g/ml})}$$

3 結果と考察

3-1 各種重金属に対する吸着能力

有害重金属を含めた各種重金属9種類を対象としてセルロースの吸着能力を検討した。

表1 セルロースによる重金属の吸着率

	Cu	Pb	Fe	Cr(III)	Cr(IV)	Zn	Be	Cd	Co
吸着率(%)	22.8	13.2	80.0	5.0	0.3	39.5	5.6	1.3	7.6

(吸着条件)セルロース0.1g
NaCl 0.5% pH7.0
金属濃度0.5ppm
攪はん時間1hr

表一は各種重金属に対する吸着率を表したものであるが, 必須金属であるFeは80.0%, Znは39.5%, Cuは22.8%と比較的高い吸着率が認められたが有害重金属については, Pbで, 13.2%が吸着されたもののCdでは1.3%, Be

では5.6%の吸着率に留まった。さらにCrではⅢ価とⅣ価で吸着率に差が見られ, 同一金属でもその存在形態により吸着能が異なる事が明らかとなった。

3-2 吸着作用に及ぼす条件

セルロースの吸着作用に及ぼす条件について, 有害金属であるPb, Cd及び必須金属であるCuを対象として検討した。

3-2-1 吸着反応時間の影響

図1に示すように3種類の金属とも10分ではば, 上限に達し, 以降, 平衡状態に近づき, 吸着反応は短時間に終了したことから反応時間は1時間とした。

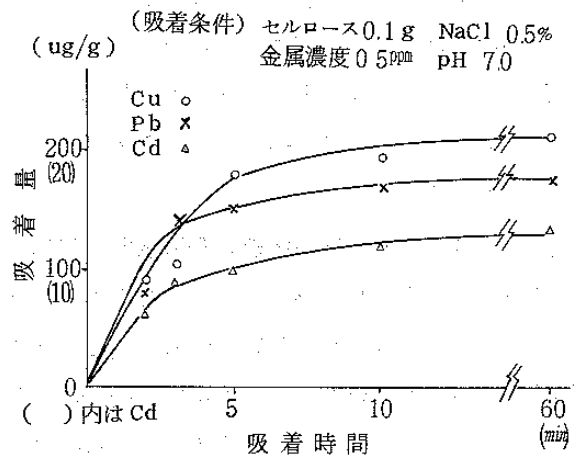


図1 吸着時間の影響

3-2-2 pHの影響

溶液pHの吸着に及ぼす影響を吸着平衡時の分配係数Kdを指標として検討した。図2に示すように3種類の金属ともpHの上昇に伴いKdは上昇し, CuはpH10, PbはpH8, CdではpH12で, 極大に達し, 再び低下した。

このように溶液中のpHはセルロースの吸着能力を左右する重要な因子であることが明らかとなったが, これはpHの変化に伴い重金属の存在形態が変化し, それに伴いセルロースとの結合様式が変化することに起因するものと推測された。

即ち, 酸性域では重金属は主として陽イオンと

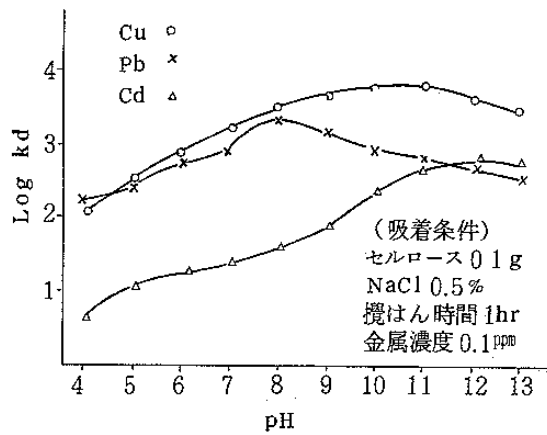


図2 pHの影響

して存在し、これらがセルロース表面の陰イオン基とイオン交換的な結合様式で吸着されるのに対し、中性又はアルカリ域では重金属はOHイオンと錯体を形成し金属水酸化物となりこれらがセルロース表面上のOH基と結合し吸着現象が起きているものと推測された。

3-2-3 共存物質の吸着作用に及ぼす影響

腸管内には多種類の物質が共存すると考えられることから、各種の共存物質の吸着作用に与える影響を検討した。最初に食品に由来し腸管内に共存すると考えられる無機塩の代表としてNaClに

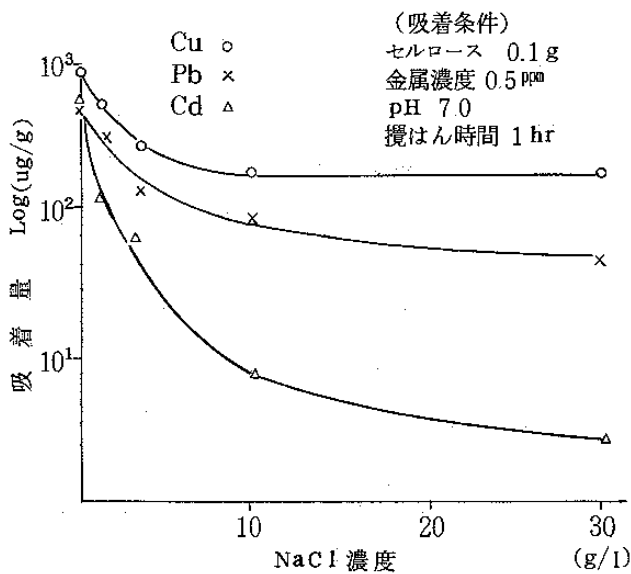


図3 NaCl濃度の影響

ついてその吸着抑制効果を検討したところ、図3に示すように3種類の金属ともNaCl濃度の上昇に伴い、吸着抑制効果が認められた。特にCdでは無塩の状態ではPb、Cuと同程度の吸着量を示したが、少量のNaClの共存により急激な吸着量の低下が見られた。

さらに食品の消化吸収過程で腸管内に生成するアミノ酸・ブドウ糖について、その吸着抑制効果を検討したところ、図4に示すようにアミノ酸であるヒスタジン、グルタミン酸では、3種類の金属とも抑制効果が認められたが、ブドウ糖では認められなかった。このアミノ酸による吸着抑制効果は重金属がアミノ基を介して、錯体を形成し化学形態が変化した事に起因すると考えられた。

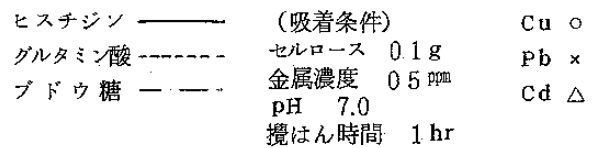


図4 ブドウ糖、アミノ酸の影響

3-3-4 溶液中の金属濃度の影響

溶液中の金属濃度による吸着量の変化を初期濃度0.03ppmから10ppmの範囲で検討した。図5は吸着平衡に達した時の溶液中の金属濃度と吸着量の関係を示した吸着等温曲線であるが、3種類の金

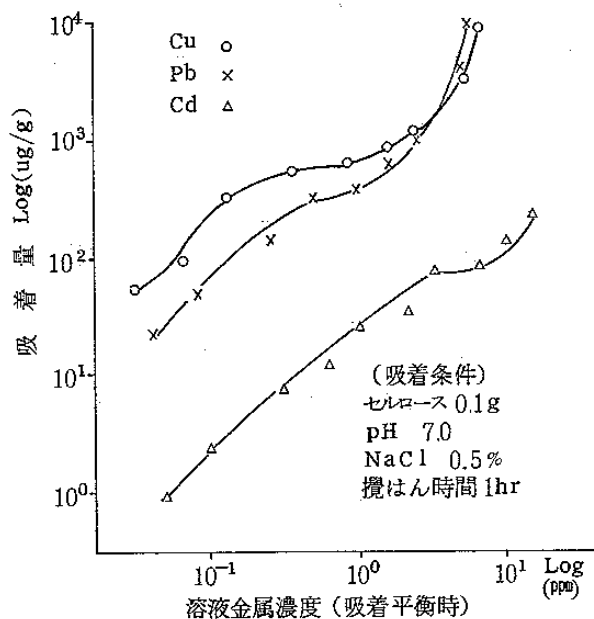


図5 金属濃度の影響(吸着等温曲線)

属とも平衡濃度の上昇に伴い、吸着量も対数的に増加するが一旦、平衡に達した後、再び、増加する傾向が見られた。この吸着等温曲線の傾向から平衡状態に達するまでの低い濃度範囲ではラングミューア型の吸着等温曲線に当てはまり、セルロース表面上で重金属の単分子層吸着が形成されているものと推測された。さらに平衡状態に達した後の急激な吸着量の上昇は水酸化物として存在している重金属が濃度の上昇に伴い、凝集し、コロイド状態となり、これが強くセルロースに吸着されたことに起因すると考えられた。

3-2-5 セルロース量の影響

溶液中のセルロース量と吸着量の関係を検討したところ表2に示すように投入セルロース量の増加に伴い、吸着量は増大し最大2gのセルロースによりCuで93%、Pbでは81%が吸着されたがCdでは14%に留まった。

又、図6は溶液中のセルロース量とセルロース1g相当の吸着量即ち、吸着容量との関係を示したものであるが、3種類の金属ともセルロース濃度の低下に伴い、徐々に吸着容量は増大するが、

表2 溶液中のセルロース量と吸着率

セルロース(g)	0.003	0.01	0.03	0.1	0.3	0.6	1.0	2.0
吸着率(%) Cu	1.8	6.0	13.2	23.0	45.0	55.0	68.0	93.0
Pb	1.1	3.3	5.8	13.2	30.8	53.0	60.0	81.0
Cd	0.1	0.3	0.7	1.3	2.5	4.5	7.5	14.4

(吸着条件) NaCl 0.5% pH 7.0
攪はん時間 1hr
金属濃度 0.5 ppm

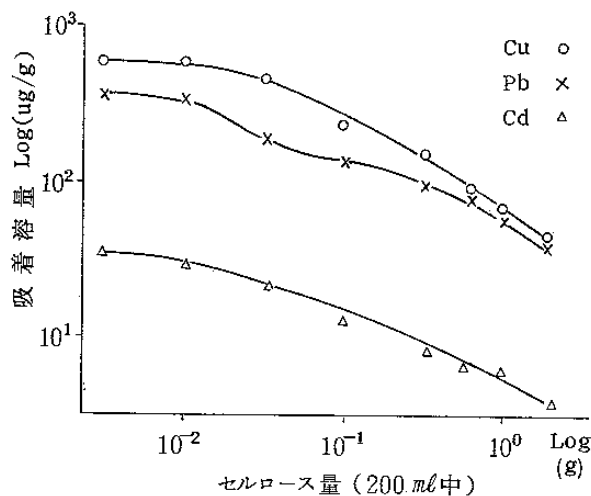


図6 セルロース量の影響

いずれも平衡状態に達し、吸着容量は有限性を示した。又、平衡状態における最大吸着量はセルロース1g当たり、Cuでは600μg、Pbでは350μg、Cdでは72μgに達した。

4 結 語

今回の実験結果から、比較的腸管内に近いpH 7.0、NaCl濃度0.5%という条件下では有害重金属であるPbについては有効な吸着効果が認められたが、CdではNaCl等の共存物質による吸着抑制効果が著しく、有効性が認められなかった。又、吸着効果を左右する条件としてpHが重要な役割を果たすとともに、腸管内に共存すると考えられるアミノ酸、NaClの共存下で吸着作用が抑制

される結果が得られた。しかしながら、腸管内における重金属は単純な無機形として存在していることは少なく、各種の共存物質と錯体を形成する等その化学形態は多様であり、又、食品中の食物繊維も多種類の成分からなる複合体であることから、今回のような単純な系におけるセルロースの吸着効果を複雑な物質系からなる腸管内の吸着現象に当てはめるには種々の問題があると考えられる。

従って、今後の課題として、各種の食品から調製した食物繊維を吸着剤として用いるとともに、

重金属の化学形態の相違や各種の共存物質が、吸着現象にどのような影響を与えるかについて検討すべきであると考ええる。

5 文 献

- 1) 辻悦子, 辻啓介, 鈴木慎次郎: 栄養学雑誌, 33, 273, (1975)
- 2) Slavin, J. L. and Marlett, J. A.: Am. J. Clin. Nutr., 33, 1932 (1982)
- 3) 森田茂: 生活衛生, 27, 22-29 (1983)