

壳聚糖与壳寡糖结构及其对放射性核素铀吸附性能

蒋鑫萍 程 舸 王 韶 刘晓梅 于 雷 石 磊*

(吉林大学公共卫生学院 长春 130021)

摘 要 采用酸碱滴定法测定壳聚糖和壳寡糖脱乙酰度分别为 90.9% 和 90.1%, 用 IR 方法表征了壳糖中乙酰基和氨基。MALDI-FT-MS 进一步给出了经葡聚糖凝胶柱纯化后壳寡糖脱乙酰度和聚合度的信息。通过壳聚糖吸附性能的研究发现, 壳聚糖对放射性核素铀具有较强的吸附能力, 吸附率达 96% 以上, 即使在大量 Cu^{2+} 存在情况下, 也可高效吸附放射性核素铀, 说明壳聚糖有望成为一种新型的放射性核素吸附去污材料。

关键词 壳聚糖, 壳寡糖, 放射性核素铀, 吸附性能

中图分类号: O653

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)04-0462-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90007

甲壳素(Chitin), 又名甲壳质、壳多糖, 化学名为 β -(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡聚糖, 是自然界中一种丰富的生物物质。壳聚糖(Chitosan)通常是通过化学方法得到的, 脱掉乙酰基后其溶解性和化学吸附均有了显著的改善, 壳聚糖优异的吸附性能使其在诸多领域得到了广泛的应用。由于分子量的关系, 壳聚糖不易溶解在中性的水溶液中, 这在一定程度上限制了其应用。通过强碱性条件下的降解^[1~6], 壳聚糖可以转变成壳寡糖(Chito-oligosaccharide, COS), 即由 2~10 个氨基葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的低聚糖, 其水溶性得到了大幅度的提高。依据配位吸附原理, 由于壳聚糖和壳寡糖均能很好地与重金属离子形成稳定配合物, 与活性炭一样可以应用于污水的处理与净化^[7,8]。利用壳糖易与大离子半径的放射性核素离子形成高稳定性配合物的特性, 壳糖还可以用于含放射性核素污水的除污。用壳糖及衍生物处理含放射性核素的废水, 不仅可消除核污染, 同时还能回收放射性核素^[9,10]。壳聚糖处理含放射性核素铀的废水, 去除率为 95%, 吸附铀的壳聚糖经灰化可回收铀^[11]。磷酸化的壳糖可从铀矿废水中回收铀, 其吸附量比一般吸附剂吸附要高得多, 用稀 NaHCO_3 溶液解吸, 便可回收铀。本研究在对壳聚糖和壳寡糖结构进行表征的基础上, 研究了壳聚糖对放射性核素铀的吸附性能, 探讨了重金属离子存在的情况下, 壳聚糖对放射性核素铀吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

铀溶液、偶氮胂Ⅲ显色剂、抗坏血酸、无砷锌粒等试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。752 型紫外光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); FTS-7 型红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司); Ultima 7.0T 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(美国 IonSpec 公司); AFS-920 型双道原子荧光光度计(吉林小天鹅仪器有限公司); ICAP6300 ICP-OES 型光谱仪(美国 Thermo 公司)。

1.2 脱乙酰度(Degree of Deacetylation, DD)的测定

分别称取一定量干燥后的壳寡糖、壳聚糖于烧杯中, 取 0.02 mmol/mL 的 HCl 溶液 20 mL, 使其完全溶解后移入三角烧瓶中, 各加入 1 滴甲基红。用 0.02 mmol/mL NaOH 溶液滴定, 至溶液颜色由粉色变为淡黄色为止, 即为滴定终点, 记录滴定用 NaOH 体积。按照公式 $\text{DD} = (c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}) \times 0.161 / m \times (1 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}) \times 100\%$ (式中, m 为壳寡糖或壳聚糖质量, $\omega(\text{H}_2\text{O})$ 为壳糖中水的含量), 求出脱乙酰度。

1.3 红外光谱和质谱的测定

甲壳素、壳聚糖和壳寡糖红外光谱是在红外光谱仪上获得, 样品通过壳寡糖、壳聚糖分别与 KI 混合

压片,测定其透过率与波数的关系。将纯化后壳寡糖液蒸发浓缩至 1 mL,用基质为 2,5-二羟基苯甲酸 (DHB) 进行制样,然后利用傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定洗脱液,采用正离子谱,扫描 5 次, MALDI 离子源,335 nm 激光器,激光能量为 40%。

1.4 壳寡糖特性分析

按一定配比分别取 0.1 mmol/mL 壳寡糖和 0.1 mmol/mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 于 2 mL 容量瓶中配成混合溶液,利用紫外光栅分光光度计在 410 ~ 860 nm 波长范围内测定样品的吸光度值。

1.5 壳聚糖对放射性核素铀吸附性能

取含 0、0.5、0.75、1.0、2.0 mg 铀,体积为 25 mL 的铀溶液,向其中分别加入 0.5 g 的壳聚糖,搅拌,至吸附平衡,再分别取上层清液 2 mL 加入比色管中,加入 8 mol/L HCl,抗坏血酸(约 0.2 g),无砷锌粒(约 0.3 g),待反应完毕后,加 1 mL 的偶氮胂Ⅲ显色剂,用 HCl 稀释至刻度,于 667 nm 处测定吸光度值,计算溶液中剩余铀的量,从而得到壳聚糖对铀吸附率和铀吸附量的关系。

1.6 Cu^{2+} 对壳聚糖吸附放射性核素铀的影响

在含 2.1 和 4.2 μmol 铀溶液(25 mL)中分别加入 4.2 μmol CuCl_2 ,然后分别加入 0.5 g 的壳聚糖,待吸附平衡后,用偶氮胂Ⅲ显色剂法测定铀的含量,用 ICP-OES 光谱仪测定溶液中剩余 Cu^{2+} 的量。

2 结果与讨论

2.1 脱乙酰度

实验使用的壳寡糖与壳聚糖的脱乙酰度经滴定分析测定,结果分别为 90.9% 和 90.1%。

2.2 壳糖 IR 光谱

图 1 为甲壳素、壳聚糖、壳寡糖的 IR 光谱曲线。由图 1 可清晰观测到 3 种壳糖上乙酰基含量的变化。由于甲壳素为乙酰基葡萄糖,在 NH_2 上含大量乙酰基,所以在 2 960、2 870 cm^{-1} 处的 C—H(— CH_3) 振动峰较为明显,在 1 550 cm^{-1} (— NH_2) 处几乎没有振动峰。随着脱乙酰度的增加,壳聚糖、壳寡糖上 2 960、2 870 cm^{-1} 处的 C—H(— CH_3) 振动峰变得较弱,而 1 550 cm^{-1} 处 NH_2 的振动峰则明显增强。说明壳聚糖与壳寡糖中的乙酰基绝大部分已经被脱除(见实验部分脱乙酰度的测定)。由于脱乙酰度较低的甲壳素不易溶解在稀酸中,所以用容量法测定其脱乙酰度就变得较为困难,因此,用红外光谱测定其脱乙酰度就成为一种比较可行的方法。由于壳糖很容易吸水,会影响 3 450 cm^{-1} (—OH 和 — NH_2) 的谱带强度,因此,样品充分干燥是必要的,并且要求从干燥器中取出样品后 1 min 内完成测定。

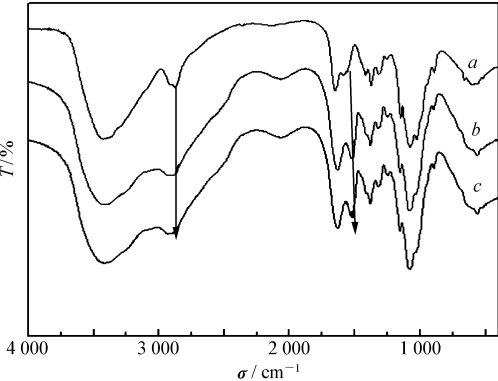


图 1 甲壳素(a)、壳聚糖(b)及壳寡糖(c)的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of (a) chitin, (b) chitosan and (c) chitooligosaccharide

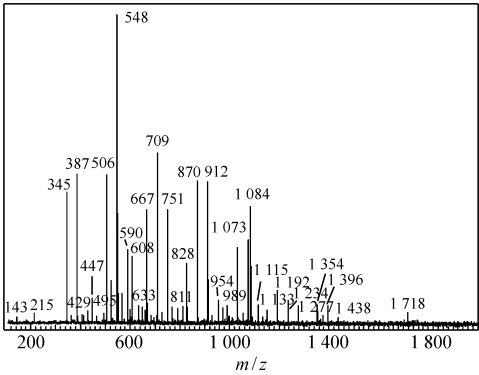


图 2 壳寡糖的 MALDI-FTMS 质谱图

Fig. 2 MALDI-FT-MS spectrum of chitooligosaccharide

2.3 壳糖 MALDI-FT-MS

取纯化后的壳寡糖洗脱液 1 mL,用基质为 2,5-二羟基苯甲酸(DHB)进行制样,然后用傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(MALDI-FT-MS)进行测定。

图 2 为壳寡糖的 MALDI-FT-MS 谱。由图 2 可以观察到低聚合度壳寡糖含乙酰基的情况, [$x\text{M} +$

$[\text{Na}]^+$ 为完全脱乙酰基、 $[x\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$ 为含 1 个乙酰基、 $[x\text{M} + \text{Na} + 2\text{COCH}_3]^+$ 为含 2 个乙酰基。其中 m/z 345 离子为 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 387 离子为 $[2\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$, m/z 506 离子为 $[3\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 548 离子为 $[3\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$, m/z 667 离子为 $[4\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 709 离子为 $[4\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$, m/z 828 离子为 $[5\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 870 离子为 $[5\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$, m/z 989 离子为 $[6\text{M} + \text{Na}]^+$, m/z 1 031 离子为 $[4\text{M} + \text{Na} + \text{COCH}_3]^+$ 。而 m/z 912 离子和 m/z 1 073 离子为二乙酰基壳寡糖, 即 $[5\text{M} + \text{Na} + 2\text{COCH}_3]^+$ 和 $[6\text{M} + \text{Na} + 2\text{COCH}_3]^+$ 。由此可见, MALDI-FT-MS 可以提供丰富的壳寡糖脱乙酰度以及聚合度的信息, 是测量壳寡糖脱乙酰度以及聚合度最为有效的手段之一。

2.4 壳寡糖与 Cu^{2+} 配位作用及壳寡糖含量的测定

由图 3 可见, Cu^{2+} 在 $\lambda = 820 \text{ nm}$ 附近有最大吸收, 而壳寡糖在 $\lambda = 410 \text{ nm}$ 附近有最大吸收, 二者几乎不存在相互干扰。随壳寡糖含量增加, Cu^{2+} 在 $\lambda = 820 \text{ nm}$ 的吸收峰也同时增加, 说明壳寡糖与 Cu^{2+} 形成了稳定的配位物, 形成配合物的量也在增加。与此同时在 410 nm 处壳寡糖的吸收峰也同步增加, 这种增加与壳寡糖的含量有很好的线性关系, 如图 4 所示。图中可见, 利用 $A-\lambda$ 关系得的标准曲线在小于 0.1 mmol/mL 壳寡糖含量的情况下可精确测定出壳寡糖的含量, 即可作为壳寡糖含量的测定方法。

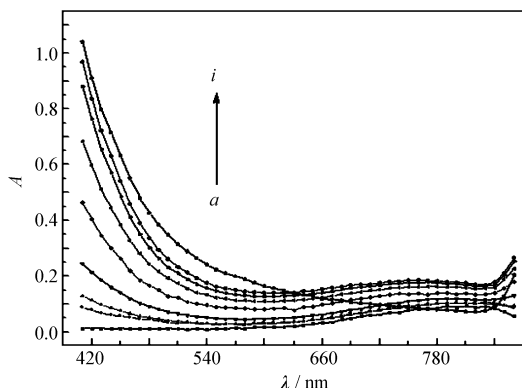


图 3 壳寡糖的吸光度与波长关系图

Fig. 3 Relationship between absorbency and wavelength of chitooligosaccharide

$V(\text{COS}):V(\text{Cu}^{2+})$; a. 0:1; b. 0.5:1; c. 1:1; d. 2:1; e. 4:1; f. 6:1; g. 8:1; h. 9:1; i. 10:0

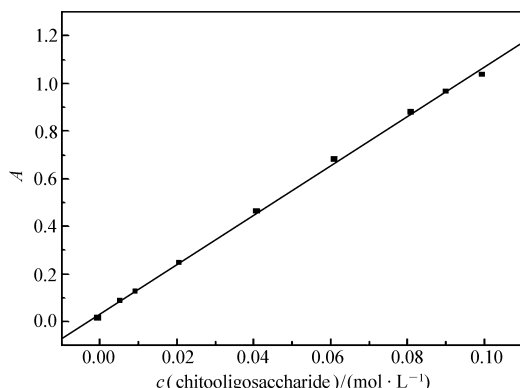


图 4 壳寡糖吸光度值的标准曲线图

Fig. 4 Standard curve of absorbance vs content of chitooligosaccharide

2.5 壳聚糖对放射性核素铀的吸附作用

壳聚糖对重金属离子具有非常强的配位能力, 对离子半径较大的放射性核素也具有非常优异的吸附性能。这种优异的吸附性能源于壳聚糖分子链上的一 NH_2 和一 OH 上的孤对中心, 易与溶液中重金属离子的空轨道通过配位键形成稳定的螯合物。在 $\text{pH} < 2$ 时, 溶液中壳聚糖通常会发生显著的溶解, 考虑到对分离有利的原因, 壳聚糖对重金属离子的吸附通常选择溶液 pH 值为 5 左右比较适宜。

图 5 给出了壳聚糖对铀的吸附性能, 与文献^[12]报道一致, 铀在壳糖上的饱和吸附量约为 2.75 mg/g 。壳聚糖在铀含量很低时几乎是全部吸收, 此时铀的吸附率达到 96% 以上(见表 1), 说明壳聚糖的确是一种优异的放射性核素吸附去污材料。考虑到实际情况, 有时环境中会有大量重金属离子存在, 可能会干扰放射性核素的吸附性能。表 1 给出了在较大量 Cu^{2+} 存在情况下, 壳聚糖对铀的吸附性能。表中可见, 在铀含量很低的情况下, 铀的吸附率仍能够达到 93%; 而在铀含量较高的情况下,

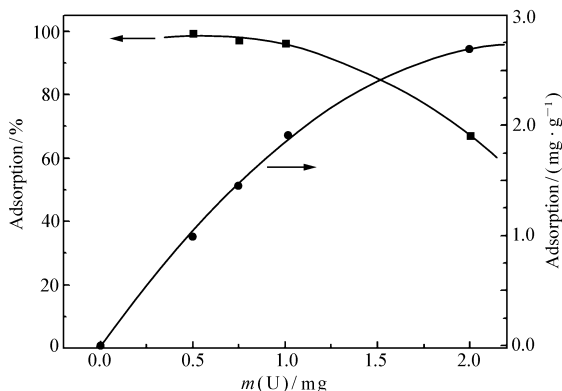


图 5 壳聚糖对放射性核素铀的吸附作用关系

Fig. 5 Adsorption of radionuclide uranium by chitosan

壳聚糖对铀的吸附率还在 80% 以上,说明 Cu^{2+} 作为重金属离子虽然量较大,但壳聚糖对铀吸附的影响相对较小,虽然此时大量的 Cu^{2+} (约 95%) 已被壳聚糖吸附(见表 1),表明铀与 Cu^{2+} 可能不是同一吸附位点。上述结果表明,壳聚糖对重金属离子具有非常优异的吸附性能,可以成为消除水中重金属离子,特别是放射性核素的良好去污材料。

表 1 Cu^{2+} 对壳聚糖吸附放射性核素铀的影响
Table 1 Effect of Cu^{2+} on adsorption of radionuclide uranium by chitosan

Before adsorption		After adsorption			
$n(\text{U})/\mu\text{mol}$	$n(\text{Cu})/\mu\text{mol}$	$n(\text{U})/\mu\text{mol}$	$x(\text{U Adsorption})/\%$	$n(\text{Cu})/\mu\text{mol}$	$x(\text{Cu Adsorption})/\%$
2.1	0	0.029	98.6		
2.1	4.2	0.14	93.3	0.063	98.5
4.2	0	0.14	96.7		
4.2	4.2	0.71	83.1	0.219	94.8

参 考 文 献

1 Suzuki K,Mikami T,Okawa Y,Szyzki K,Mikami T,Okawa Y,Tokoro A,Suzuki S,Suzuki M. *Carbohydr Res*[J],1986,**151**:403

2 WANG Xiao-Hong(王小红),MA Jian-Biao(马建标),HE Bing-Lin(何炳林). *J Funct Polym*(功能高分子学报)[J],1997,**28**:903

3 Wei D W,Ye Y Z,Jia X P,Yuan C,Qian W P. *Carbohydr Res*[J],2010,**345**(1):74

4 Lee Y M,Park Y J. *Biomaterial*[J],2000,**21**(2):153

5 Sato M,Orushi H. *Biol Pharm Bull*[J],1996,**19**(9):1 170

6 LI Zhi(李治),LIU Xiao-Fei(刘晓非),XU Huai-Yu(徐怀玉),GUAN Yun-Lin(管云林),YAO Kang-De(姚康德). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2001,**18**(2):104

7 DING De-Run(丁德润). *J Inorg Chem*(无机化学学报)[J],2005,**21**(8):1 249

8 SU Hai-Jia(苏海佳),HE Xiao-Jin(贺小进),TAN Tian-Wei(谭天伟). *J Beijing Univ Chem Technol*(北京化工大学学报)[J],2003,**30**(2):19

9 GUO Zhen-Chu(郭振楚),LIU Fu-Qing(刘福清),PENG Xiao-Zong(彭校宗). *J Rare Earth*(中国稀土学报)[J],2003,**21**(1):98

10 Liu J H,Chen X,Shao Z Z,Liu Y H,Liu Z H,Zhang Y Z,Deng K L. *J Appl Polym Sci*[J],2003,**89**(8):2 283

11 JIANG Chuan-Fu(姜传福). *J Jinzhou Normal College*(锦州师范学院学报)[J],2001,**22**(4):33

12 CAO Xiao-Hong(曹小红),LIU Yun-Hai(刘云海),ZHU Zheng(朱政),LUO Ming-Biao(罗明标). *Chem Res Appl*(化学研究与应用)[J],2006,**18**(7):878

Structures of Chitosan and Chitooligosaccharide and Their
Adsorption toward Radionuclide Uranium

JIANG Xin-Ping, CHENG Ge, WANG Shao, LIU Xiao-Mei, YU Lei, SHI Lei*
(School of Public Health, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract The deacetylations(DD) of chitosan and chitooligosaccharide(COS) were estimated by titration of acid-base method as 90.9% and 90.1%, respectively. After Sephadex chromatography purification, the degree of polymerization(DP) and DD were obtained by MALDI-FT-MS. It was found that chitosan has high an adsorption of the radionuclide uranium. Chitosan showed high adsorption of radionuclide uranium even with the presence of large amount of Cu^{2+} ions. The adsorption efficiency is above 96%. This shows that chitosan has a great potential for the removal of both heavy metals and radionuclides.

Keywords chitosan, chitooligosaccharide(COS), radionuclide uranium, adsorption property