

В. Е. Капуцкий, вед. науч. сотрудник БГУ; О. П. Собошук, ст. преподаватель;  
Ю. К. Михайловский, вед. науч. сотрудник БГУ

### ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛОГО МЕТАЛЛА КАДМИЯ НЕКОТОРЫМИ ПИЩЕВЫМИ ЗЛАКАМИ

In this work cadmium sorbtion from water cadmium acetate solutions by natural cereals such as oatmeal, and buckwheat kernel has been investigated and chemical character of the sorbtion has been shown. It is proved that sorbtion active constituents of cereal are contained in cereals polycarbohydrate components and first of all pectinated constituents of uronic polyacids. It has been shown that in neutral media (pH 5–7) these food cereals are able to fix cadmium in the amount of 0,5% by chemical bonds.

На протяжении более столетия во всем мире ведутся поиски дешевых и достаточно производительных способов извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред.

Одними из первых сорбционно-активных веществ были природные почвы, глины, силикаты, затем угли, оксиды, малорастворимые соли тяжелых металлов и соединения гетерополиоксидов, гексацианоферраты, сульфиды, галогениды [1–10]. Ассортимент сорбентов, применяемых в последнее время, пополнился различными природными материалами – торф [11], мох [12, 13], водоросли [14], грибы [15], древесные опилки, отходы сельского хозяйства, лигнин [16, 17], различные производные целлюлозы (фосфатцеллюлоза, карбоксиметил-целлюлоза, монокарбоксилцеллюлоза) [18].

В связи с обострением проблемы загрязнения окружающей среды большой интерес представляют сорбенты, которые позволяют извлекать тяжелые металлы, радионуклиды из сильноразбавленных растворов [10, 12, 18].

В медицинской практике в настоящее время нашли широкое применение гемосорбенты для очистки биологических жидкостей (кровь, лимфа) от продуктов метаболизма и посторонних вредных веществ (ксенобиотиков). Также с древних времен известно применение в качестве энтеросорбента активированного угля животного или растительного происхождения, специально обработанного и обладающего в связи с этим большой поверхностью активной. Его применяют при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях, отравлениях алкалоидами, солями тяжелых металлов и т. д. для адсорбции газов, различных метаболитов, токсинов и других вредных веществ [19]. В настоящее время появилось много модификаций активированного угля: таблетки угля активированного «КМ», уголь активированный СКН, энторосорбент СКН, карболонг, полифепан, ферроцин, которые обладают большей адсорбирующей способностью и спектром поглощаемых соединений. Из этого перечня широкое распространение получил полифепан – пре-

парат, получаемый при переработке лигнина (темно-коричневого аморфного порошка, остающегося после гидролиза древесного растительного сырья) [16]. Угольные энтеросорбенты по химической структуре представляют из себя высокопористые, состоящие почти полностью из углерода гидрофобные вещества. Поэтому из водных полярных сред они эффективно поглощают и прочно связывают гидрофобные и дифильные соединения. Ранее нами экспериментально было показано, что угольные сорбенты содержат в своем составе небольшие количества карбоксильных групп, а у полифепана содержание карбоксильных групп значительно выше (ионообменная емкость достигает 0,2 мг-экв./г). Именно благодаря карбоксильным группам эти сорбенты способны химически связывать и выводить из организма токсичные тяжелые металлы.

Помимо общеизвестных принципов связывания, сорбции и выведения из организма чужеродных для него ксенобиотиков при помощи твердых сорбентов следует привести иные способы и методы решения этой проблемы с применением растворимых в воде либо коллоидно-диспергированных соединений. Это относится в первую очередь к связыванию тяжелых токсичных металлов при помощи комплексообразующих органических соединений: природные оксикислоты (салициловая, сульфосалициловая, винная, яблочная, лимонная и др.), азот-, карбоксил-, фосфор-, серосодержащие соединения (8-оксихинолин, пиридин, фенантролин, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее частично замещенные натриевые и кальциевые соли, кальций-тринатриевая соль диэтилентриаминопентауксусной кислоты, шестинатриевая соль диэтилентриаминпентаметилфосфоновой кислоты и др.) [19, 20]. Эти перечисленные соединения способны образовывать различной прочности малотоксичные водорастворимые комплексные соединения, способные достаточно быстро выводиться из организма с мочой. В процессе длительной эволюции человеческий организм хорошо приспособился к растительной пище.

Продукты питания растительного происхождения в своем составе кроме трех основных составляющих (белки, жиры, углеводы) содержат высокомолекулярное соединение целлюлозу, а также другие полисахариды: пектиновые соединения, гемицеллюлозы (в их состав входят уроновые кислоты), ксилан, маннан, галактан, а также различные пентозы и гексозы; кроме того, в очень малых количествах содержится высокомолекулярное вещество ароматического характера лигнин и диоксид кремния (табл. 1) [21–27]. Источником всех указанных веществ являются клеточные стенки растительного сырья.

Как известно, главной функцией пищевых продуктов является обеспечение организма элементами питания для построения тканей и поддержания его жизнедеятельности [21, 22]. Вместе с тем следует рассмотреть такое достаточно важное свойство пищевых продуктов, как сорбционная способность, т. е. способность в процессе пищеварения связывать образующиеся вредные метаболиты, а также содержащиеся в злаках различные токсиканты, в том числе тяжелые металлы и радионуклиды. Естественно, что такими сорбционно-активными материалами не могут являться основные составляющие продуктов питания – белки, жиры, углеводы; хотя последние и могут связывать в какой-то мере вредные метаболиты, попадающие в продукты питания в процессе сельскохозяйственного производства различные биологически активные соединения (гербициды, пестициды, удобрения, антибиотики и другие ветеринарные препараты и т. д.), однако при нормальном пищеварении указанные пищевые компоненты перевариваются, высвобождая при этом токсиканты.

С древних времен было замечено, что растения оказывают выраженное действие на различные физиологические функции организма. Само строение растений, их морфологическая структура, если можно так выразиться, «фактура», влияет на наш организм. Для понимания закономерностей биологического действия растений интересна мысль В. И. Вернадского о том, что химические элементы, получаемые

организмом в комплексе с органическими соединениями, т. е. биогенного происхождения, активнее усваиваются и потому биологически более эффективны по сравнению с веществами, которые попадают в наш организм в форме минеральных (неорганических) солей. Главной движущей силой этого, как оказалось, является содержание в растительных продуктах питания кроме трех основных пищевых компонентов ряда неперевариваемых уже упомянутых нами полиуглеводов, которые получили название «пищевых волокон». Эти соединения устроены по своей химической структуре таким образом, что могут связывать при помощи физических или даже химических связей вредные метаболиты, попадающие в продукты питания в процессе сельскохозяйственного производства и переработки различные биологически активные соединения, ксенбиотики (гербициды, пестициды, удобрения, различные ветеринарные препараты, консерванты и т. д.), тяжелые металлы и радионуклиды.

Цель работы заключалась в исследовании химизма и закономерностей сорбции кадмия пищевыми злаками из водных растворов ацетата кадмия. Она обусловлена тем, что кадмий является одним из наиболее распространенных токсичных металлов, накапливающихся в почвах в результате внесения удобрений, хоть и в незначительной степени им загрязненных.

Сорбция кадмия злаками (овсяная крупа плющенная и гречка ядрица) изучалась методом отдельных навесок в нейтральных и слабокислых средах (рН 5–7) [28, 29], т. е. 8–10 навесок злаков массой 1–10 г приводились в контакт с 10–200 мл водных растворов  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  различных концентраций (0,0005–0,02) моль-экв./л. при комнатной температуре (16–18)°С, через одни сутки выдерживания при периодическом перемешивании и, в случае необходимости, фильтрования титрованием ЭДТА (трилоном) с индикатором эриохромом черным определялась концентрация кадмия в исходных, холостых и равновесных растворах; по разности исходных и равновесных концентраций рассчитывалось количество сорбированного металла в мг · экв./г.

Таблица 1

Средний химический состав пищевых злаков

Злаки	Компоненты, %					
	Белки	Жиры	Углеводы	Клетчатка (пищевые волокна)	Минеральные вещества, витамины и другие микрокомпоненты	Вода
Овес	10,2	6,2	56,2	10,7	3,2	13,5
Овсяная крупа плющенная	12,7	6,1	63,1	2,8	1,4	13,9
Гречневая крупа ядрица	12,0	2,0	69,0	2,5	1	13,5

Экспериментальные данные сорбции кадмия  
пищевыми злаками (овсяной и гречневой крупой)

Злаковый сорбент	Равновесная концентрация, моль·эquiv./л	Количество сорбированного металла		Коэффициент распределения Кд
		мг·эquiv./г	мас. %	
Овсяная крупа плющеноная	0,000 59	0,026	0,146 1	44,1
	0,001 62	0,035	0,196 7	21,6
	0,003 28	0,044	0,247 3	13,4
	0,008 00	0,060	0,337 2	7,5
	0,013 08	0,083	4,665 0	6,3
	0,016 06	0,092	0,517 0	5,7
	0,017 42	0,116	0,651 9	6,7
Гречневая крупа ядрица	0,000 68	0,017	0,095 5	25,0
	0,001 88	0,022	0,123 6	11,7
	0,003 83	0,030	0,168 6	7,8
	0,009 00	0,046	0,258 5	5,1
	0,014 75	0,063	0,354 1	4,3
	0,016 72	0,076	0,427 0	4,5
	0,017 82	0,097	0,545 1	0,1

Экспериментальные результаты представлены в табл. 2, из которой видно, что количество сорбированного металла в случае обоих исследованных злаков возрастает при увеличении равновесных концентраций соли и достигает при 0,016 М ~0,1 мг·эquiv./г (0,5–0,6%). Значения коэффициентов распределения металла (Кд), численно равных отношению количества сорбированного металла (мг·эquiv./г) к равновесной концентрации (ммоль·эquiv./мл), при малых концентрациях достигают 25–44. Для овсяной крупы они существенно больше, чем для гречневой.

Изотермы сорбции исследованных злаков (см. рисунок) по виду нельзя отнести к основным известным типам (Ленгмюра, Фрейндлиха, всем типам БЭТ и др.). Хотя, возможно, при больших концентрациях изотермы приняли бы вид каких-либо классических изотерм.

Кадмий в виде положительно заряженных ионов поглощается из водных растворов и связывается, по-видимому, в основном в результате протекания реакции ионного обмена с карбоксильными группами карбоксилсодержащих полиуглеводов с образованием кадмий-замещенных производных с возникновением химической ионной связи катионов кадмия с карбоксилатными группами. Хотя не исключено протекание побочной молекулярной (не-

обменной) сорбции молекул ацетата кадмия основными компонентами злаков: белками и полиуглеводами, амилозой и амилопектином крахмала.

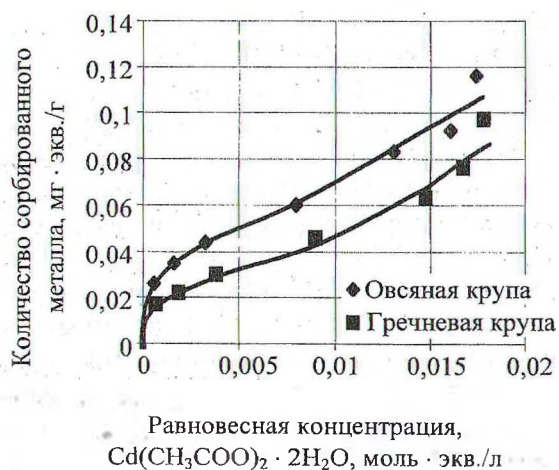


Рисунок. Зависимость сорбции ионов кадмия пищевыми злаками от концентрации водных растворов ацетата кадмия

В нашем случае найденные сравнительно небольшие коэффициенты распределения можно объяснить тем, что содержание ответственных за процесс ионообменной сорбции высокомолекулярных пектиновых и гемицеллюлозных соединений в исследованных злаках во много раз

меньше, чем их содержание в торфе, мхе, а также чем содержание стереоизомерных им карбоксилсодержащих полиуглеводов (монокарбоксилцеллюлоза, полиглюкуроновая кислота и альгиновая кислота) в исследованных нами сорбентах-ионообменниках. Если выделить либо сконцентрировать карбоксилсодержащие пектины и гемицеллюлозы из пищевых злаков, то при ионообменной сорбции тяжелых металлов они бы тоже показали большие коэффициенты распределения (Кд).

Благодаря полиуронидам пищевые продукты на основе растительных и из растительных материалов могут химически связывать и выводить из организма вредные тяжелые металлы, радионуклиды, представленные (находящиеся) в виде положительно заряженных ионов, частиц, и образующиеся в организме положительно заряженные органические соединения [18].

С другой стороны, пектины природных растительных материалов обеспечивают организм животных и человека необходимыми для его нормальной жизнедеятельности минеральными макро- и микрокомпонентами: Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Co, Ni, Cr и др.

Выводы:

1. В работе изучена сорбция кадмия из водных растворов ацетата кадмия в интервале концентраций 0–0,02 моль · экв./л природными злаками (овсяная крупа, гречка ядрица) и предложен преимущественно химический механизм сорбции.

2. Обосновывается, что сорбционно-активными компонентами злаков являются происходящие из растительных стенок карбоксилсодержащие полиуглеводные компоненты: пектиновые и гемицеллюлозные соединения, являющиеся производными урановых поликислот.

3. Найдено, что в нейтральных и слабокислых средах (рН 5–7) исследованные пищевые злаки способны связывать прочными химическими связями кадмий в количестве до 5 мг/г.

### Литература

1. Пинский Д. Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. – 1998. – № 1. – С. 1348–1355.
2. Воронков А. В., Бетенков Н. Л., Пранчук С. В. Сорбция цезия и стронция из слабo-активных сточных вод // Радиохимия. – 1995. – Т. 37. – № 2. – С. 182–186.
3. Синтез и свойства ионообменных материалов / Под ред. К. В. Чмутова. – М.: Наука, 1968. – 250 с.
4. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 641–656.
5. Амфлет Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – С. 28–57.
6. Химия и технология неорганических сорбентов: Межвуз. сб. науч. тр. / В. В. Вольхин и др. – Пермь: Пермский политех. ин-т. – 1980. – 160 с.
7. Комаров В. С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры. – Мн.: Беларуская наука, 1997. – 287 с.
8. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
9. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: ИЛ, 1963. – 499 с.
10. Лукашов В. К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. – Мн.: Беларуская наука, 1992. – 130 с.
11. Торфяной воск и сопутствующие продукты / Под ред. П. И. Белькевича. – Мн.: Наука и техника, 1977. – 232 с.
12. Скрипниченко И. И., Золотарева Б. Н., Мартин Ю. А. Мхи и лишайники как индикаторы содержания ртути в окружающей среде // Лихеноиндикация состояния окружающей среды: Материалы всесоюз. конф. 3–5 окт. 1978, Таллин, 1978. – С. 56–62.
13. Harju Leo. The pH effect on the ion-exchange processes of mosses: [Pap.] Int. Meet. Struct. Org. Chem. And Appl. Environ. Res. and Chem Peat and Hum. Subst., Turku, 7–9 Febr.: 1990 // Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A 2. – 1990. – 227. – P. 269–270.
14. Yu Q., Methelch J. T., Latten J. Heavy metal absorption properties of marine algae *Durvillea potatorum*, *Ecklonia radiata* and *Laminaria japonica* // Chin. J. Chem. Eng. – 1998. – V. 6, N 1. – P. 68–72.
15. Залевская Т. Л., Радион Е. В., Бавев А. К. Сорбция свинца (II), ртути (II) и меди (II) биомассой вешенки обыкновенной из растворов бинарных систем // Коорд. хим. – 1998. – Т. 24. – № 8. – С. 588–591.
16. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. – М.: Наука, 1973. – 296 с.
17. Тимофеева С. С., Лыкова О. В., Кухарев Б. П. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – № 6. – С. 505–508.

18. Природные энтеросорбенты в лечебно-профилактическом питании / Кручинский Н. Г., Петровский А. Н. Бел. НИИ экологической и профессиональной патологии // Национальная политика здорового питания в Республике Беларусь: Материалы междунар. конф. МЗРБ (Минск, 26–27 апр. 2001 г.). – 2001. – 310 с.

19. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2 т. Т. 2. – Изд. 13-е, новое. – Харьков: Торсинг, 1997. – С. 214–220.

20. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – С. 307–330.

21. Технология пищевых производств / Ковальская Л. П., Шуб И. С., Мелькина Г. М. и др. Под ред. Ковальской Л. П. – М.: Колос, 1997. – С. 205–214.

22. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е. Химия и пища. – М.: Наука, 1986. – 174 с.

23. Ляхин Ю. И., Владимиров А. И. Охрана окружающей среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 5–10, 35, 280–283.

24. Успехи химии целлюлозы и крахмала / Под ред. Дж. Хонимена. Пер. с англ. под ред. д-ра. техн. наук, проф. Роговина З. А. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – С. 77–92.

25. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. – М.-Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1953. – С. 166–219; 503–562.

26. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Пер. с англ. под ред. д-ра. техн. наук, проф. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1974. – В 2 т.: Т. 1. – С. 235–278; Т. 2. – С. 13–20.

27. Химия и технология крахмала. Промышленные вопросы / Под ред. Роя Л. Уистлера и Эжена Ф. Пашаля. Пер. с англ. под ред. д-ра. техн. наук, проф. Трегубова Н. Н. – М.: Пищевая пром-сть, 1975. – 360 с.

28. Зимина И. Ф., Капуцкий В. Е., Прохоров Г. М. Сорбция токсичных электролитов ионообменниками на основе природных материалов // Экологическая химия. – СПб., 1996. – Т. 5. – № 1 – С. 11–17.

29. Зимина И. Ф., Капуцкий В. Е., Каленик И. Е. Сорбция биологически активных минеральных и органических соединений целлюлозными катионообменниками // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71. – № 6. – С. 920–925.

30. Капуцкий В. Е. Сорбционные и комплексообразующие свойства целлюлозных и других природных материалов // XVII Всес. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. – Мн., 1990. – Ч. 4. – С. 689.

31. Капуцкий В. Е. Ионообменная экстракция некоторых вредных металлов на природных целлюлозосодержащих материалах и их производных // XII Российская конф. по экстракции: Тез. докл. и лекций. – М., 2001 – С. 186.