

10. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты.— М.: Химия, 1980.— 336 с.
11. Garnier Jean-Marie, Pham Mai Khank, Ciffroy Philipe, Martin Jean-Marie. Kinetics of trace element complexation with suspended matter and with filtrable ligands in fresh water // Environ. Sci. and Technol.— 1997.— 31.— № 6.— P. 1597.
12. Yu Wei, Zhang Zhongyan, Yang Yi and Liu Zhilong. A Study of ion exchange for the treatment of complexed copper-containing waste water // Technology of water treatment.— 1992.— 18.— № 3.— P. 203.
13. Komgol E., Belfer S., Uritzberea C. Removal of heavy metals from tap water by cation exchanger // Desalination.— 1996.— 104.— № 3.— P. 197.
14. Блохин А. А., Тупий И. М., Первов Г. А. и др. Исследование избирательных свойств амфолита АНКБ-35 // Журн. прикл. химии.— 1989.— 62.— № 5.— С. 981.
15. Вербич С. В., Гребенюк В. Д., Закревская Л. В. и др. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов ионитом АНКБ-35 // Химия и технол. воды.— 1992.— 14.— № 2.— С. 157—160.
16. Вербич С. В., Гребенюк В. Д., Сорокин Г. В. Сорбция ионов меди (Cu) и никеля (Ni) из разбавленных растворов ионитом АНКБ-35 // Химия и технология воды.— 1994.— 16.— № 2.— С. 186—190.
17. Grebenyuk V. D., Verbych S. V., Linkov N. M., Linkov V. M. Adsorption of heavy metal ions by aminocarboxyl ion exchanger ANKB-35 // Desalination.— 1998.— 115.— P. 239—254.
18. Полянскій Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов.— М.: Химия, 1976.— 208 с.
19. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 360 с.
20. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ.— М.: Химия, 1980.— 272 с.
21. Крылова В. Д., Вальдман А. И., Вальдман Д. И., Портных Н. В., Иванова Т. И. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов Zr-металлов карбоксильным ионообменным волокном ВИОН КН-1 // Журнал физ. химии.— 1996.— 70.— № 2.— С. 302—306.
22. Гребенюк В. Д., Вербич С. В., Атаманенко И. Д., Сорокин Г. В. Сорбция катионов меди (Cu) и никеля (Ni) комплексообразующим ионитом АНКБ-35 в замкнутой циркуляционной системе // Коллоид, журн.— 1993.— 52.— № 2.— С. 3—9.
23. Иониты. Каталог.— Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989.— 118 с.

*Verbych S. V., Bryk M. T.*

## EXTRACTION OF THE HEAVY METAL IONS FROM THE WATER SOLUTIONS

*The influence of the divers ion exchange resins on the extraction of nickel and copper effect from water solutions has been investigated. It was shown that the strong cationic resin KU-2-8 is the better adsorber than another universal resins and complex formation ion exchange resin for the heavy metal extraction from water.*

УДК 541.183

*Картель М. Т., Коростятинець В. Д., Купчик Л. А., Стрелко В. В.*

## МОДИФІКУВАННЯ ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОЇ СИРОВИНИ — ШЛЯХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ ЕНТЕРОСОРБЕНТІВ ТА ХАРЧОВИХ ДОМІШОК

*Досліджено особливості сорбції іонів важких металів деякими природними сорбентами поліцукридного типу: пектинами, альгінатами та модифікованими целюлозовмісними матеріалами. Показана доцільність використання різних методів модифікування рослинних сорбентів.*

Дедалі актуальнішими стають проблеми захисту людини від впливу забруднення навколишнього

середовища [1]. Так, згідно з даними Міністерства охорони здоров'я України [2] понад 80 % території

країни забруднено шкідливими та токсичними продуктами техногенного характеру, в тому числі іонами важких металів і радіоактивними ізотопами. Небезпечність важких металів зумовлена стійкістю їх іонів у зовнішньому середовищі, розчинністю у воді, сорбцією ґрунтом, а потім рослинами. Це призводить до їх накопичення в небезпечних концентраціях в організмі людини й виникнення ряду так званих екологічно залежних захворювань (токсикодермій, алергій, онкоутворювань тощо). В комплексі заходів, спрямованих на забезпечення життєдіяльності і здоров'я населення, найбільш ефективними і сучасними є терапія і профілактика адсорбуючими препаратами (ентеросорбентами) та спеціальними харчовими домішками антидотної та протекторної дії [3, 4].

Серед значної кількості адсорбуючих препаратів помітна частина — це речовини природного походження, зокрема різні поліцукриди. Природні поліцукриди представлені в широкому "асортименті" і в рослинному, і в тваринному світі. Вони можуть існувати у вигляді простих цукридів, їх димерів, олігомерів і високополімерів й, відповідно, утворювати розчинні або частково розчинні продукти, а також цілком нерозчинні або набрякаючі утворення. З цієї причини їх ще називають природними гідроколоїдами. Різноманітність поліцукридів, складність просторової організації їх полімерних утворень наводять на думку, що такі високомолекулярні структури були створені в процесі еволюції живої природи для виконання багатопланових і тонких функцій, в тому числі захисної від зовнішніх токсикантів. Тому ми акцентуємо нашу увагу на здатності різних поліцукридів адсорбувати зі складних біологічних середовищ (за молекулярним, іонообмінним чи комплексоутворювальним механізмом) шкідливі органічні речовини, іони важких металів і радіонукліди й виводити їх з живого організму.

Відомо, що головним елементом хімічної структури поліцукридів є один або кілька простих цукридів чи їх похідних [5]. Так, на прикладі глюкози можна бачити основні її трансформації, які найчастіше зустрічаються в природі. Молекула глюкози може бути в вигляді 6-членного цикла (глюкопіраноза) або 5-членного цикла (глюкофураноза). Основна особливість молекули простих цукридів — наявність вільних спиртових й гідроксильних груп. Спиртові групи можуть бути частково чи цілком метильовані (метильована глюкоза) або заміщені на інші групи, наприклад, метильні (дезоксиглюкоза) чи карбоксильні (глюкуронова кислота). В свою чергу, одна чи кілька гідроксильних груп можуть бути заміщені на аміногрупу (глюкозамін) або ацетильовану аміногрупу (ацетильований глюкозамін).

Зрозуміло, якщо молекулярна сорбція поліцукридів визначається структурою каркасу, утвореного простими цукридами одного або кількох типів, то іонообмінні і комплексоутворювальні властивості таких поліцукридів залежать від наявності вільних функціональних груп, насамперед, від концентрації карбоксильних груп або аміногруп.

Найбільш розповсюджені природні поліцукриди можна умовно розділити на 2 різновиди: 1) — нерозчинні або частково набрякаючі й 2) — гелеутворювальні і частково розчинні (табл. 1—2). Характерною особливістю перших є те, що це гомополімери лінійного типу з високим ступенем полімеризації. До іншого різновиду належать, як правило, гетерополімери розгалуженого типу з відносно невисоким ступенем полімеризації. Сорбційна активність поліцукридів першого різновиду (целюлоза, манани, хітин) взагалі невисока, оскільки вони практично не містять вільних функціональних (здатних до іонного обміну і комплексоутворення) карбоксильних та аміногруп. Просторова структура цих поліцукридів в початковому вигляді не має пористості, потрібної для молекулярної сорбції. Ці високомолекулярні утворення волокнистого типу складають каркас клітинних структур в рослинному та тваринному світі, а проміжок між ланцюгами звичайно заповнено жирами, білками, а також поліцукридами меншої молекулярної маси. Однак навіть у такому вигляді поліцукриди першого різновиду мають лікувальну функцію: покращують евакуаційну функцію кишечника, зв'язують і навіть частково утримують на собі деякі шкідливі або токсичні продукти при перетравлюванні їжі. В зв'язку з цим поліцукриди першого різновиду називають ще "харчовими волокнами", а гастроентерологи рекомендують збагачувати ними раціон харчування [6].

Серед поліцукридів другого різновиду найбільш цікавими є пектини та альгірати, які мають вільні карбоксильні групи. Саме ці продукти відомі своєю лікувальною дією як субстанції, здатні зв'язувати іони важких металів і деяких радіонуклідів. Пектини та альгірати як у чистому вигляді, так і в комбінації з іншими компонентами широко рекомендовані як адсорбтивні засоби (ентеросорбенти, харчові домішки) для профілактики та лікування металозів, хронічної променевої хвороби та ряду інших екологічно залежних захворювань [7—9]. Поліцукриди цієї групи здатні зв'язувати також і невеликі молекули за типом сполук включення [10].

Ілюстрацією високої зв'язувальної здатності пектинів і альгіратів є діаграми на рис. 1 і 2, де представлені величини вибірковості (коефіцієнти розподілення —  $K_d$ ) цих сорбентів за рядом іонів важких металів при їх сорбції зі стандартного сольового розчину Рінгера, що моделює електроліт-

Таблиця 1. Нерозчинні та частково розчинні поліцукриди

Поліцукриди	Структурний цукрид і ступінь полімеризації	Поліцукридвмісні продукти
Целюлоза	Лінійний полімер D-глюкози	Бавовна, деревина, горіхова шкаралупа, фруктові кісточки
Манани	Лінійний полімер D-манози	Рослини, дріжджі, морські водорості, гриби
Хітин	Лінійний полімер ацетильованого D-глюкозаміну	Зелені морські водорості, гриби, безхребетні

Таблиця 2. Частково розчинні й гелеутворювальні поліцукриди

Поліцукрид	Структурний цукрид	Поліцукридвмісні продукти
Геміцелюлози	Лінійно розгалужений полімер ксилози, арабінози, манози, галактози, фруктози і т.д.	Деревина, рослини, горіхова шкаралупа, фруктові кісточки, зернові культури та ін.
Агар	Лінійно розгалужений полімер D-галактопіранози або ін. цукридів	Червоні морські водорості
Альгінат	Лінійно розгалужений полімер D-мануронової й L-гулууронової кислот	Бурі морські водорості
Пектин	Лінійно розгалужений полімер D-галактуронової кислоти та ін. цукриди	Цитрусові, яблучні, бурякові вижимки та ін.
Інулін	Лінійний полімер D-фруктопіранози	Топінамбур, жоржини
Крохмаль	Розгалужений полімер D-глюкози з амілопектином	Зернові, картопля та ін.

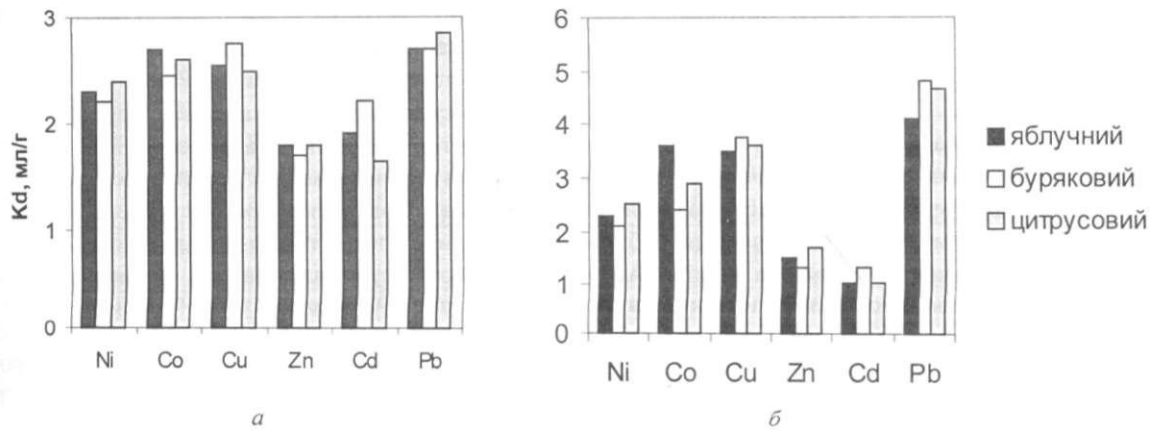


Рис. 1. Значення коефіцієнтів розподілення при сорбції важких металів різними пектинами: а — стандартні умови (C<sub>piv</sub> = 1 мг/л); б — “фізіологічні” концентрації іонів

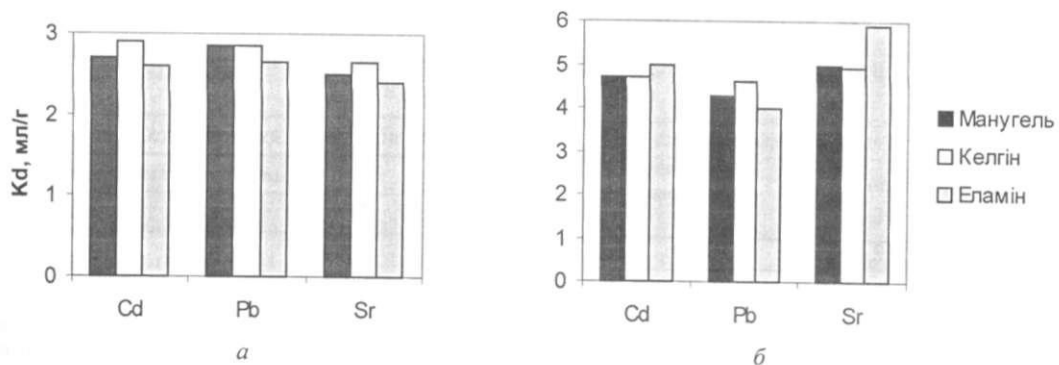


Рис. 2. Значення коефіцієнтів розподілення при сорбції важких металів різними альгінатами: а — стандартні умови (C<sub>piv</sub> = 1 мг/л); б — “фізіологічні” концентрації іонів

ний склад біологічних рідин організму. Порівняльні дані по  $K_d$ , отримані нами [11, 12] як для стандартних умов (рівноважна концентрація металу становила 1 мМ/л), так і за умови, що рівноважна концентрація становить фізіологічно допустимий рівень цього металу в організмі. Відмітимо, що для іонів міді, нікелю, кобальту і цинку "фізіологічна" норма дорівнює  $10^{-2}$  мМ/л, свинцю —  $10^{-3}$  мМ/л, кадмію та стронцію —  $10^{-4}$  мМ/л. При цьому вивчено декілька промислових зразків пектинів (яблучний, буряковий і цитрусовий), альгінатів (Келгін, Манугель і Еламін), що виробляються в Україні та за кордоном.

Незважаючи на всі очевидні переваги поліцукридів другого різновиду (пектини, геміцелюлози, альгінати та ін.), треба пам'ятати, що це, як правило, рафіновані продукти, сорбційні якості яких вивчені достатньо добре і використовуються майже з максимальною можливістю. Підвищити їх сорбційні можливості практично не є можливим.

Менше вивченим (гірше реалізованим на практиці) напрямом є модифікація поліцукридів першого різновиду з метою отримання на їх основі достатньо ефективних адсорбентів. У літературі описані досить успішні результати подібних досліджень — використання в якості лікувальних засобів мікрокристалічної целюлози, окисненої целюлози, хітозанів (продуктів гідролізу хітину) та ін. [13, 14].

У розвиток вказаного напрямку метою наших досліджень було вивчення можливості модифікації целюлозовмісних продуктів, які є неутілізованими відходами або обмежено утилізованими субпродуктами агропромислового сектора України. Асортимент такої сировинної бази достатньо широкий — кісточка фруктів (абрикоси, персики, сливи, вишні), кісточка винограду, шкаралупа горіхів (волоські, лісові), вижимки цукрового буряку, лузга зерен і солома злакових (пшениця, ячмінь, просо та ін.), лузга зерен соняшника тощо.

Мета модифікаційних засобів — зменшити довжину (а значить, і жорсткість) полімерних ланцюгів, збільшити доступ до вільних функціональ-

них груп у макроланцюгах і підвищити їх концентрацію, створити нові функціональні групи, в тому числі такі, що надають целюлозному каркасу ту чи іншу специфічність сорбції.

В цій статті наводимо деякі отримані нами результати, що свідчать про ефективність різних варіантів модифікації. Так, у табл. 3 наведені характеристики порової структури соломи пшениці, лузги гречки та соняшника, які були оброблені гідротермічним способом та ліофільно висушені. З'ясувалося, що після модифікування суттєво підвищується питома поверхня матеріалу ( $10\text{--}30\text{ м}^2/\text{г}$ ), тоді як для вихідного продукту цей параметр становить менше  $1\text{ м}^2/\text{г}$ . Характерним є також поява у модифікованих матеріалів деякої мікропористості, чого не спостерігалось у початкових продуктах. Результати порівняльних досліджень сорбції тестових речовин — метиленового синього та вітаміну В<sup>12</sup> із розчинів свідчать про суттєву молекулярну сорбцію органічних речовин модифікованими матеріалами. Відповідні діаграми коефіцієнтів розподілення (рис. 3), визначені для стандартної рівноважної концентрації тестових речовин, демонструють підвищену спорідненість (селективність сорбції) модифікованих продуктів до органічних молекул, особливо з високою молекулярною масою. З наведених даних видно, що модифіковані целюлозовмісні продукти за показниками молекулярної сорбції суттєво перевищують пектини та альгінати. Більше того, за ефективністю сорбції вони наближаються до показників "класичного" ентеросорбенту на основі активованого вугілля.

Досить показовими є дані, що характеризують властивості субпродуктів, які піддавали високотемпературній екструзії (табл. 4). З даних цієї таблиці випливає, що така обробка призводить до підвищення (в 3 рази) концентрації вільних макрорадикалів целюлозних ланцюгів, що свідчить про ефективну деструкцію останніх та, ймовірно, їх часткове окиснення. При цьому суттєво підвищується статична обмінна ємність за іонами лужних металів та комплексоутворювальна здатність стосовно свинцю та стронцію, а також вибірковість

Таблиця 3. Вплив гідротермічної обробки та ліофільного сушіння на сорбційні властивості целюлозовмісних продуктів

Характеристика	Одиниці вимірювання	Зразок					
		Солома пшениці		Лузга гречки		Лузга соняшника	
		до	після	до	після	до	після
Питома площа поверхні за Ag	$\text{м}^2/\text{г}$	< 1	12	< 1	12	< 1	28
Об'єм адсорбційних пор	$\text{см}^3/\text{г}$	0	0,10	0	0,08	0	0,09
			0,22		0,22		0,20
			0,24		0,18		0,19

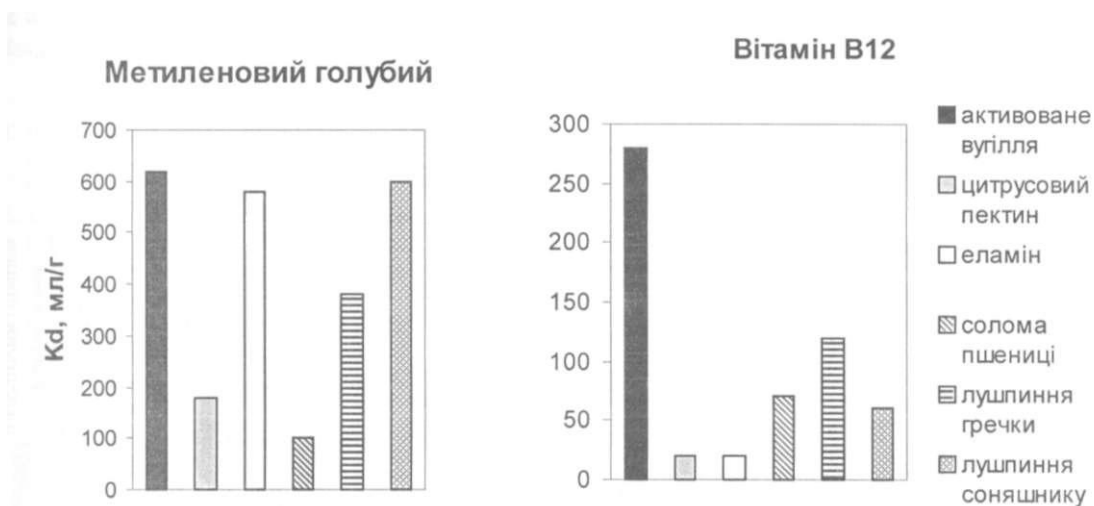


Рис. 3. Порівняння селективності при адсорбції із "стандартних" розчинів для різних адсорбентів: активоване вугілля, поліцукриди та модифіковані целюлозовмісні матеріали

Таблиця 4. Вплив високотемпературної екструзії на сорбційні властивості целюлозовмісних продуктів

Характеристика	Одиниці вимірювання	Зразки						
		Бурякові вижимки		Лузга гречки		Лузга соняшника		
		до	після	до	після	до	після	
Концентрація парамагнетичних центрів	спін/г	$1,1 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{15}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$7,9 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{15}$	
Статична обмінна ємність	м-екв./г	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	
		— за $\text{Na}^+$ -катионами	1,4	2,0	1,8	2,0	0,8	1,4
Комплексоутворювальна здатність	%	— за $\text{Pb}^{2+}$	47,4	71,0	41,2	50,0	20,0	43,8
		— за $\text{Sr}^{2+}$	53,5	77,5	44,4	65,4	33,3	64,0
Коефіцієнт розподілення за радіостронцієм	мл/г	30	270	20	310	—	—	

Таблиця 5. Вплив хімічного модифікування на сорбційні властивості целюлозовмісних продуктів

Характеристика	Одиниці	Зразок				
		Абрикосова кісточка		Горіхова шкаралупа		
		до	після	до	після	
Параметри порової структури (до та після механохімічної обробки)						
Питома площа поверхні за аргоном	$\text{м}^2/\text{г}$	< 1	15	< 1	20	
Об'єм адсорбційних пор за бензолом	$\text{см}^3/\text{г}$	0,02	0,18	0,02	0,22	
Селективність щодо іонів важких металів (до та після фосфорилування)						
Комплексоутворювальна здатність	%	— за $\text{Pb}^{2+}$	44,8	92,7	52,3	97,4
		— за $\text{Sr}^{2+}$	38,2	59,8	43,9	86,1
Селективність щодо радіонуклідів (до та після модифікації фероціанідними кластерами)						
Коефіцієнт розподілення за радіоцезієм	мл/г	30	11350	30	22370	

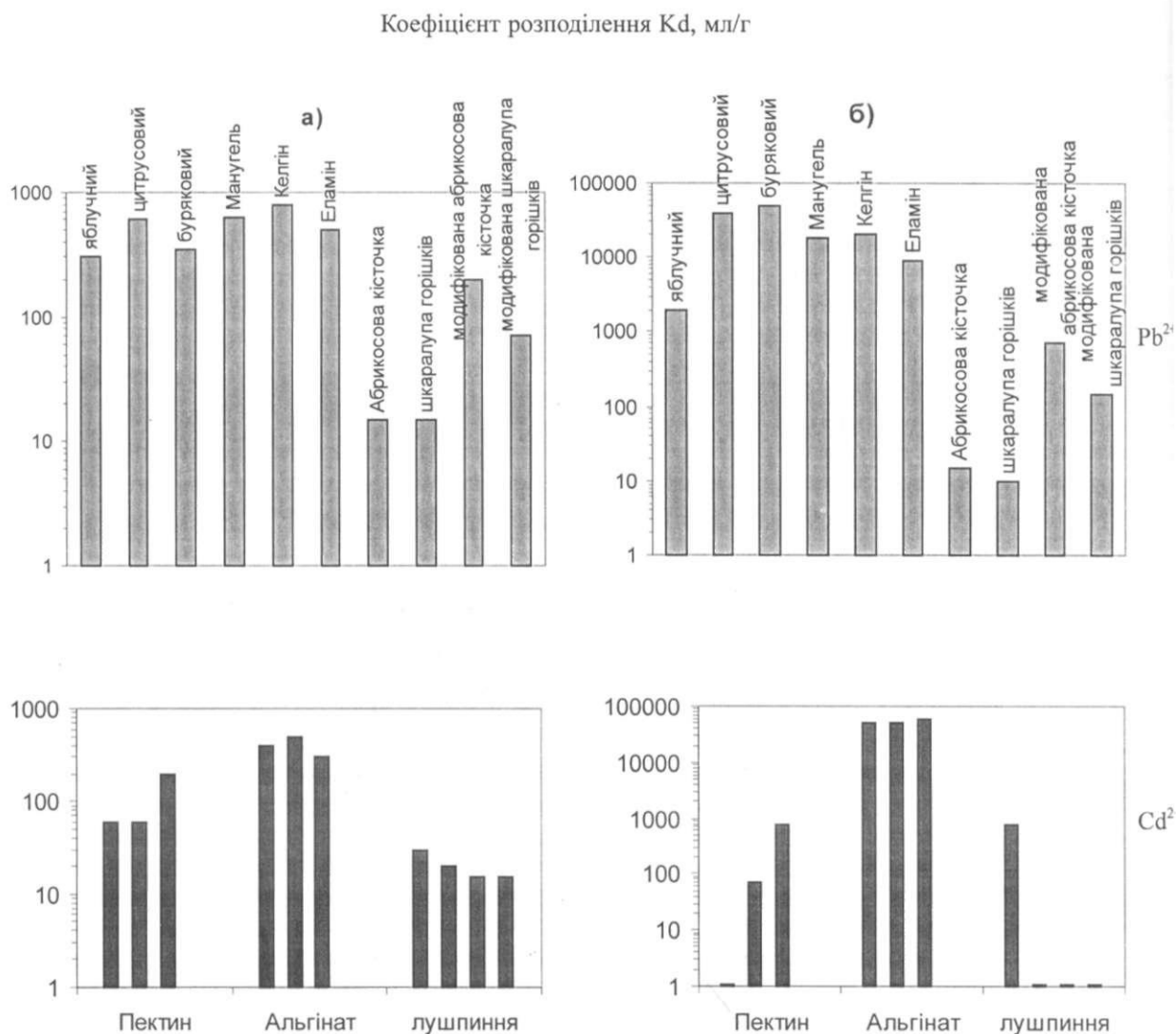


Рис. 4. Діаграми коефіцієнтів розподілення при сорбції іонів важких металів з розчину Рінгера різними поліцукридами та поліцукридвмісними матеріалами: *а* — стандартні умови, *б* — "фізіологічні" концентрації іонів

сорбції радіостронцію ( $K_d$  по  $^{90}\text{Sr}$  підвищився на порядок).

Нами проведено хімічне модифікування подрібненої шкаралупи абрикосових кісточок та волоських горіхів (табл. 5).

Наведені в цій таблиці дані потверджують ефективність модифікування, що дає можливість готувати нові різновиди високовибіркових сорбентів. Так, фосфорикування целюзовмісних продуктів призвело до суттєвого підвищення їх комплексоутворювальної здатності щодо іонів свинцю та стронцію. Водночас модифіковані матеріали все таки поступаються пектинам та альгінатам за селективністю сорбції більшості іонів важких металів. З діаграми на рис. 4 видно, що коефіцієнти вибірковості за найбільш токсичними металами — кадмієм та свинцем — у модифікованих матеріалів

подрібненої шкаралупи горіхів або фруктових кісточок нижчі, ніж у пектинів й альгінатів приблизно в 10 разів за стандартних умов і в 100—1000 разів за умов "фізіологічних" концентрацій зазначених елементів. З другого боку, введення в матрицю целюзовмісних продуктів фероціанідних кластерів дозволило отримати досить перспективні сорбційні матеріали для зв'язування радіоцезію (коефіцієнти вибірковості за  $^{137}\text{Cs}$  досягають величин понад 20000, і це, можливо, не є межею).

Наведені приклади потверджують перспективність різних методів модифікації харчових волокон. Ці методи як окремо, так і в сукупності відкривають можливість отримання широкого асортименту високоємних і гостроселективних сорбентів, здатних виступати в якості субстанцій нових ентеросорбентів і харчових домішок. Доволі привабливо

це й тому, що відкриваються нові можливості утилізації й ефективного використання безмежного

сировинного джерела, яке найчастіше розглядається як відходи агропромислового сектора.

1. Национальный доклад Украины на конференции ООН по окружающей среде и развитию. (Бразилия 1992) // Евразия мониторинг.— 1992.— № 7.— С. 2—17.
2. Трахтенберг И. М. Пектины, металлы и радиация // Медицинский работник.— 20 июля 1990.
3. Энтеросорбция / Под ред. Н. А. Белякова.— Ленинград: Центр сорбционных технологий, 1991.
4. Рудиченко В. Природні харчові сорбенти як чинник здоров'я сучасної людини.— К.: Виш. школа, 1997.— 368 с.
5. Степаненко Б. И. Химия и биохимия полисахаридов.— Москва: Химия, 1978.
6. Ванштейн С. Г., Масик А. М. Пищевые волокна в профилактической медицине.— Москва: ВНИИМИ. Сер. Терапия,— 1985.— № 3.
7. Трахтенберг И., Краснюк О. та ін. Пектин: індивідуальна профілактика та терапія при дії радіаційного та хімічного факторів // Проблеми харчування та здоров'я.— 1997.— № 2.— С. 17—20.
8. Иванников А. Т., Алтухова Г. А., Парфенова И. М., Попов Б. А. Влияние альгисорба на уровень накопления радиоактивных изотопов циркония, рутения, йода и цезия в организме крыс // Радиационная биология. Радиоэкология.— 1996.— Т. 36.— № 3.— С. 427—432.
9. Деденко Г. М., Стариков А. В., Стрелко В. В. Эфферентные методы обработки.— Киев: Нора принт, 1996.
10. Повель Ж. М. // Нестехиометрические соединения.— Москва: Мир, 1971.
11. Kartel M. T., Kupchik L. A., Veisov B. K. Evaluation of pectin performance on heavy metal ions binding in aqueous solutions // Chemosphere.— 1999.— V. 38.— № 11.— P. 2591—2596.
12. Kupchik L. A., Gololob E. Yu., Korostyatynets V. D., Kartel N. T. Prospects of use of polysaccharide — containing natural materials for creation of adsorptive means. In Proceedings: ENDO-ECOLOGY'2000. Sorption Methods and Technologies in Settlement of Ecological and Endoecological Problems of the Chernobyl Accident (14—17 July'2000) — Kiev-Ukraine, 2000.— P. 30.
13. Сорбенты и их клиническое применение / Под ред. К. Джордано.— К.: Виш. школа, 1989.
14. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H., Yoshida H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resins // Ind. Eng. Chem. Res.— 1993.— Vol. 32.— P. 386—391.

*Kartel N. T., Korostyatynets V. D.,  
Kupchik L. A., Strelko V. V.*

## **UPDATING OF CELLULOSE CONTAINING RAW MATERIALS — PATH TO CREATION OF NEW ENTEROSORBENTS AND FOOD COMPONENTS**

*The adsorption features of heavy metal ions by some natural adsorbents of polysaccharide type are investigated: pectin's, alginates and modified cellulose containing materials. The expediency of use of various methods of updating plant adsorbents is shown.*