

Исследование адсорбции тяжелых металлов пектиновыми веществами

Определены оптимальные условия взаимодействия пектинов различной природы (свекловичного, цитрусового, комбинированного) в щелочной среде с гидролитическими производными тяжелых металлов: медью, цинком и хромом. Эффективность процесса удаления гидролитических производных тяжелых металлов из водных растворов их солей оценена по остаточной концентрации иона металла в осветленной части дисперсии и изменению коэффициента светопропускания системы во времени. Установлено, что различные по природе пектиновые вещества в щелочной среде активно воздействуют на гидролитические производные тяжелых металлов. Ключевые слова: гидролитические производные тяжелых металлов, медь, цинк, хром, пектиновые вещества, щелочная среда.

T.V. Prokhorova, N.I. Suhareva, M. Y. Semasko

Studying of heavy metals` adsorption by pectins.

Optimal conditions of the interaction between pectins of various nature (beetroot, citrus, combined), in the alkaline medium and hydrolytic derivatives of heavy metals, copper, zink, and chromium have been determined. The efficiency of the hydrolytic derivatives of heavy metals` adsorption from water solutions of their salts has been estimated according to the residual concentration of metal`s ion in the cleared part of dispersion and according to the changes in the coefficient (rate) of spectrophotometric measurements. It has been determined, that pectins of various nature in the alkaline medium act upon hydrolytic derivatives of heavy metals. Key words: hydrolytic derivatives of heavy metals, copper, zinc, chromium, pectins, alkaline medium.

Препараты пектина нашли широкое применение в качестве энтеросорбентов, в частности, при интоксикации тяжелыми металлами. Основными путями попадания соединений тяжелых металлов в организм являются желудочно-кишечный тракт и органы дыхания. Кислая среда желудка способствует отделению металлов от пищевых компонентов в ионной форме [6,7]. В щелочной среде кишечника (рН 8,0 – 9,0) пектин взаимодействует не с катионами металлов, а с их гидролитическими производными (малорастворимыми гидроксидами, оксидами, основными солями) [1,5]. Пектин, являясь анионным полиэлектролитом (полигалактуроновая кислота), в щелочной среде по отношению к гидролитическим производным тяжелых металлов выполняет роль флокулянта или пептизатора [2]. Уровень связывания полигалактуроновой кислотой ионов тяжелых металлов был исследован в кислой среде на примере отечественных промышленных пектинов: свекловичном, яблочном и цитрусовом [2,3]. Однако полученные данные противоречивы в оценке оптимальных условий взаимодействия пектина с катионами металлов. Мольные соотношения реагирующих компонентов определены только для кислой среды (рН 2,0–6,0).

Целью настоящей работы явилось определение оптимальных условий взаимодействия пектинов различной природы в щелочной среде с гидролитическими производными: меди, цинка и хрома. Выбор металлов обусловлен тем, что медь, цинк и хром являются важнейшими биогенными микроэлементами.

материалы и методы исследования

Исследования влияния пектиновых добавок на процесс удаления гидролитических производных из водных растворов их солей ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;) проводили следующим образом: в цилиндр емкостью 250 см³ вносили 200 см³ водного раствора соли. Затем при перемешивании в течение одной минуты по каплям добавляли водные растворы пектина и калия гидроксида. Концентрации соли, пектина и щелочи в исследуемых растворах варьировались. 15 см³ образовавшейся после перемешивания дисперсии переносили в кювету и записывали спектр на концентрационном фотоколориметре КФК-2МП. Цилиндр с дисперсией оставляли в покое на 30 мин. Затем определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе фотометрическим методом по описанию Ю.Ю.Лурье и А.И.Рыбникова [4]. Пробы отбирали на глубине 5 см при высоте столба суспензии 15 см. Об эффективности процесса удаления гидролитических производных из водных растворов судили по остаточной концентрации гидролитических производных металлов в осветленной части дисперсии и изменению коэффициента светопропускания (?) системы во времени.

Результаты и обсуждение

Анализ данных, полученных в эксперименте без добавления пектиновых веществ, позволяет определить соотношение скоростей осветления металлосодержащих дисперсий (d/dt) в зависимости от природы металла.

$d/dt(\text{Cr}^{3+}) : d/dt(\text{Zn}^{2+}) : d/dt(\text{Cu}^{2+}) = 1:2:6$

Полученное соотношение можно объяснить легкой кристаллизацией гидролитических осадков меди и аморфностью гидролитических осадков хрома. Минимальные значения остаточных концентраций гидролитические производные металлов в растворе после осаждения щелочью без пектина составили: $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5$ мг/л; $[\text{Zn}^{2+}] = 3,6$ мг/л; $[\text{Cr}^{3+}] = 5,5$ мг/л. Полученные данные вполне объяснимы кислотно-основными свойствами гидролитических осадков.

Присутствие пектина изменяет эффективность процесса осаждения гидролитических производных (Рис.1,2). Взаимодействие пектина с металлосодержащими мицеллами зависит от содержания карбоксильных групп в полимерной цепи, от концентрации пектина и от природы металла. Зависимость остаточной концентрации гидролитических производных меди и хрома от концентрации пектина в растворе носит экстремальный характер (см. Рис.2а, 2в). Для наглядности приведены результаты исследования дисперсий с высокой остаточной концентрацией гидролитических производных в отсутствие пектина.

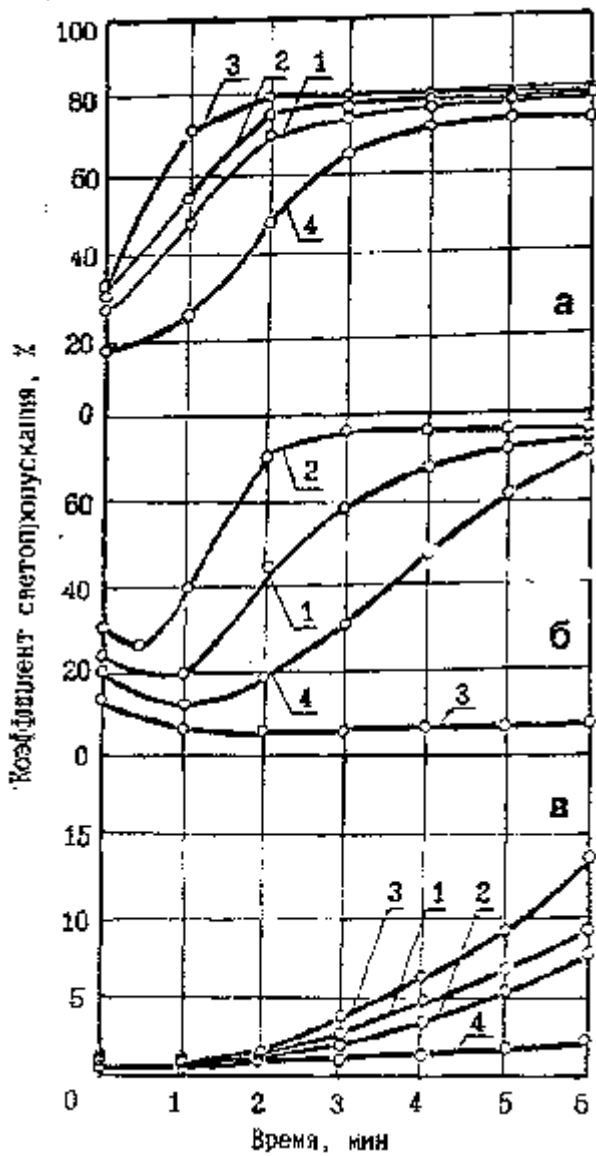


Рис.1. Зависимость коэффициента светопропускания от времени для медьсодержащих дисперсий (а), цинксодержащих дисперсий (б) и хромсодержащих дисперсий (в) с добавками пектина: 1 – цитрусового; 2 – комбинированного; 3 – свекловичного; 4 – без пектина (контроль).

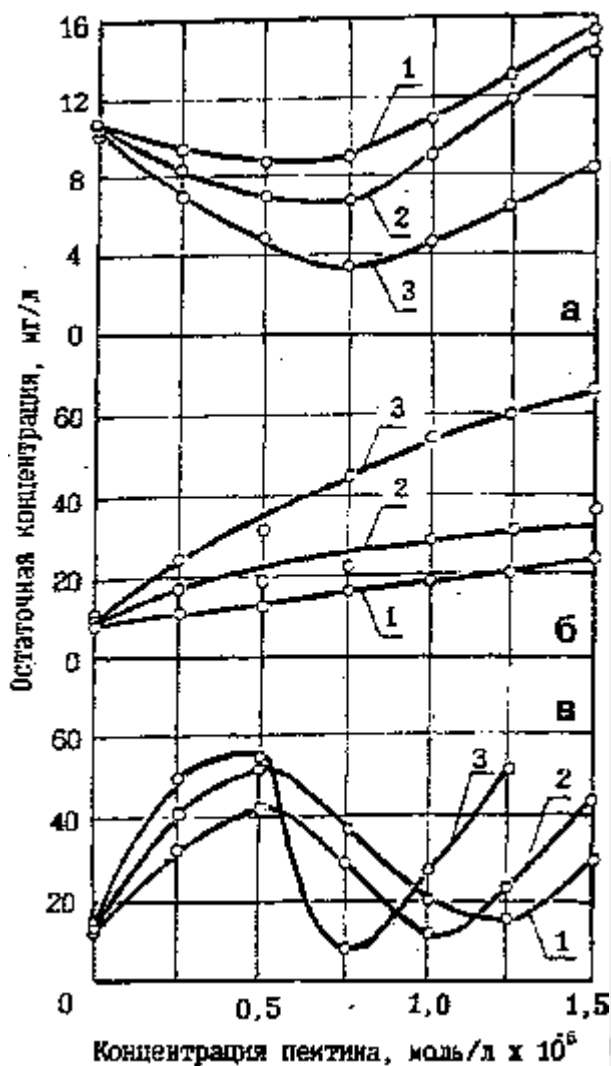


Рис.2. Зависимость остаточной концентрации ионов меди (а), цинка (б) и хрома (в) от содержания в растворе пектина: 1 – цитрусового; 2 – комбинированного; 3 – свекловичного.

Добавление пектина в растворы солей меди и хрома в оптимальной концентрации способствует ускорению процесса кристаллизации и осаждения гидролитических осадков этих металлов (см. Рис.1а,1в).

Увеличение числа карбоксильных групп в пектине приводит к быстрому образованию более крупных флокул. Свекловичный пектин, содержащий наибольшее количество карбоксильных групп (3,7%), не только ускоряет процесс осветления медь- и хромсодержащих дисперсий, но и снижает остаточную концентрацию гидролитических производных металлов в осветленном растворе (см. Рис.2а, 2в). Оптимальная концентрация пектина при осаждении гидролитических производных меди практически не зависит от содержания карбоксильных групп в полимерной цепи и равна $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Таким образом, одна полимерная молекула пектина (свекловичного, комбинированного, цитрусового) связывает по мостиковому механизму примерно 20 тыс. медьсодержащих молекул.

Содержание карбоксильных групп заметно влияет на взаимодействие пектина с соединениями хрома (см. рис.2в).

Оптимальная молярная концентрация свекловичного пектина (карбоксильных групп – 3,7%) – $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; комбинированного (2,9%) – $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; цитрусового (2,7%) – $1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Соответственно, одна молекула

свекловичного пектина связывает приблизительно 9200 хромсодержащих молекул; комбинированного – 6900 молекул, а цитрусового – 5600 молекул. В присутствии гидролитических производных цинка пектин в щелочной среде проявляет свойства поверхностно-активного вещества (см. рис.1б, 2б).

При любых концентрациях пектина остаточная концентрация гидролитических производных цинка в осветленном растворе выше, чем в отсутствии пектина.

Пептизация протекает тем эффективнее, чем выше процентное содержание карбоксильных групп в пектине (см. Рис.2б). Свекловичный пектин в большей степени препятствует осаждению гидролитических производных цинка (см. рис.1б). Цитрусовый и комбинированный пектин, хотя и ускоряют процесс осветления цинксодержащих дисперсий, но не уменьшают остаточную концентрацию гидролитических производных цинка в осветленном растворе (см. Рис.1б).

Эффективность взаимодействия пектиновых молекул с металлсодержащими мицеллами коррелирует со сродством к электрону исследованных металлов и практически не зависит от величины заряда катиона.

Таким образом, основой связывания молекул пектина и гидролитических производных является донорно-акцепторное взаимодействие.

Выводы

1. Пектиновые вещества в щелочной среде активно воздействуют на гидролитические производные тяжелых металлов: укрепляют металлсодержащие частицы и образуют флоккулы, либо переводят их в гидролитические осадки коллоидного состояния.

2. Эффективность взаимодействия полигалактуроновых кислот с гидролитическими производными коррелирует с акцепторными свойствами металлов, в частности, с величиной сродства к электрону. Чем выше величина сродства к электрону исследуемого металла, тем активнее пектин с ним взаимодействует, образуя флоккулы.

3. Одна молекула пектина, независимо от природы, связывает по мостиковому механизму до 20 тыс. медьсодержащих молекул и в значительно меньших количествах – хромсодержащих.

Литература

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчков Л.С., Микроэлементозы человека.–М.: Медицина, 1996.– 495 с.
2. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение – М., 1998.– 387 с.
3. Крикова Н.И., Щурбан С.Н., Компанцев В.А. Спектрофотометрическое изучение водных растворов свекловичного и цитрусового пектинов в ионов меди, свинца и ртути//Химия природных соединений.– 1998.– №2.– с.171-175.
4. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных вод.– М.: Химия, 1994.
5. Энтеросорбция/Под ред. Н.А.Белякова.–М., Просвещение.– 1991.– 329 с.
6. Binding of mineral elements by some dietary fiber components-in vitro/Nair B.M., Asp N.G., Nyman M//Food Chemistry.–1999.–Vol.23.–p.295-303.
7. Jones A.M. Pectin agent and method of making // Food process ind.–2001.–Vol 56.– N10.– p.12-15.