

УДК 543.42: 664.87: 669

СОРБЦИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ ПРОДУКТОМ «БИОФИТ» ИЗ СКОРЛУПЫ КУРИНЫХ ЯИЦ И СПОСОБНОСТЬ ЭТОГО ПРОДУКТА ПОСТАВЛЯТЬ КАЛЬЦИЙ В ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

**В.Ф. Урьяш¹, А.Е. Груздева², Н.В. Гришатова², В.Т. Демарин³,
А.Н. Туманова³, В.Ф. Занозина³, Е.А. Степанова¹**

¹ *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Россия, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

² *ЗАО «БИОФИТ»*

Россия, 603000, Нижний Новгород, Московское шоссе, 1 А

³ *Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
Россия, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5*

Поступила в редакцию 30.05.05 г.

Сорбция свинца и кадмия продуктом «Биофит» из скорлупы куриных яиц и способность этого продукта поставлять кальций в организм человека. – Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Гришатова Н.В., Демарин В.Т., Туманова А.Н., Занозина В.Ф., Степанова Е.А. – Изучена сорбция свинца и кадмия продуктом «Биофит» из скорлупы куриных яиц в условиях, воспроизводящих кислотность, интенсивное перемешивание и время пребывания биологически активных пищевых добавок в желудочно-кишечном тракте человека. Содержание элементов в исходной скорлупе определяли атомно-эмиссионным методом спектрального анализа, а галоген- и сульфат-анионов – нефелометрически. Содержание катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} в приготовленных образцах продуктов определяли атомно-абсорбционным методом спектрального анализа. Показано, что кальций в скорлупе находится преимущественно в виде $CaCO_3$. В условиях, моделирующих процессы в желудке и кишечнике человека, практически весь $CaCO_3$ распадается. Органический остаток состоит в основном из оокератина и коллагеноподобного протеина. Получено, что и исходный продукт из скорлупы куриных яиц, и органический остаток после переработки в желудке и кишечнике эффективно сорбируют свинец и кадмий. Кроме того, показано, что органический остаток содержит кальций в количестве 0.6 мас. % и может вести себя как ионообменник, пролонгированно отдавая кальций в организме человека.

Ключевые слова: тяжелые металлы, сорбция, скорлупа куриных яиц.

Lead and cadmium sorption with Biophyt™ made of hen's eggshell and its ability to deliver calcium to the human body. – Ur'yash V.F., Gruzdeva A.E., Grishatova N.V., Demarin V.T., Tumanova A.N., Zanozina V.F., Stepanova E.A. – Lead and cadmium sorption with Biophyt™ made of hen's eggshell was studied in conditions to simulate the acidity, intense mixing, and duration of biologically active food supplements staying in the human alimentary canal. Elements in the raw eggshell were analyzed by means of atomic-emission spectroscopy while the content of halogen and sulfate anions was estimated by nephelometry. Atomic-absorption spectroscopy was employed to analyze Pb^{2+} and Cd^{2+} cations in Biophyt™. Calcium has been found to enter in eggshell as $CaCO_3$ which practically fully decomposes in the digestive conditions. The organic residue mainly consists of ookeratine and a collagen-like protein. Both the source product made of eggshell and organic residue effectively absorb lead and cadmium. Besides, the organic residue contains 0.6 wt % Ca and so can act as an ion exchanger to deliver calcium to the human body during a long time.

Key words: heavy metals, sorption, hen's-egg shell.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования сорбции свинца и кадмия рядом биологически активных пищевых добавок (БАД) из растительного сырья в условиях *in vitro* (Урьяш и др., 1993, 1999а, б, 2002; Степанова и др., 2002) показали, что изученные БАД обладают высокой сорбционной способностью свинца и кадмия (от 20 до 95 мас.%) из водных растворов их солей в условиях, воспроизводящих кислотность, интенсивное перемешивание и время пребывания БАД в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) человека.

Яичная скорлупа занимает особое место среди этих продуктов. Не имея питательной ценности, она может служить источником кальция для человека. По литературным данным (Романов, Романова, 1959), 95.1% массы скорлупы куриных яиц составляют минеральные вещества (в основном CaCO_3), 3.3% – протеины (главным образом оокератин) и 1.6% – вода. Цель данной работы – исследовать процесс растворения БАД из скорлупы куриных яиц в условиях, моделирующих пищеварение в желудке и кишечнике человека, а также изучить сорбцию свинца и кадмия этим продуктом. Процесс пищеварения у человека предполагает нахождение пищи в среднем по три часа в желудке человека при $\text{pH} \cong 3.5$, а затем в кишечнике при $\text{pH} \cong 8.3$ и при перемешивании на обеих стадиях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

БАД получена в ЗАО «БИОФИТ» (г. Нижний Новгород) путем криогенного измельчения предварительно высушенной в ИК-лучах скорлупы куриных яиц. При этом подскорлупная пленка не отделялась. Размер частиц готового продукта – 50 – 600 мкм, остаточной воды в нем, по нашим данным, – 0.9 мас.%.

Атомно-эмиссионным методом спектрального анализа (Спектральный..., 1994) найдено количество ряда элементов, присутствующих в продукте на уровне микроконцентраций (табл. 1). Предел обнаружения этих компонентов составил $2 \cdot 10^{-6}$ мас.%. Содержание кальция, магния и натрия определили атомно-абсорбционным методом анализа (Прайс, 1976) на спектрометре производства фирмы «Perkin-Elmer», модель 603. Погрешность определения массы металла этим методом составила 10%. Содержание свинца и кадмия в исходном БАД из скорлупы куриных яиц составляло 0.3 и 0.02 мг/кг соответственно, что не превышало предельно допустимых концентраций (в соответствии с Гигиеническими требованиями к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, Сан ПиН 2.3.2.560-96).

Нефелометрическим методом (Крешков, 1977) на спектрофотометре СФ-46 определяли массу галоген- и сульфат-анионов. В качестве осадителя для ионов галогенов использовали AgNO_3 , для сульфат-анионов – BaCl_2 . Предел обнаружения анионов составил 10^{-4} мас.%. Тяжелые металлы для изучения процесса сорбции продуктом из скорлупы брали в виде солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ квалификации «осч» и CdSO_4 – «хч».

Предварительные опыты показали, что в кислой среде интенсивно протекала реакция растворения скорлупы с выделением CO_2 . Поэтому при проведении этого

СОРБЦИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ ПРОДУКТОМ «БИОФИТ»

процесса в условиях, аналогичных пищеварению в ЖКТ человека, мы с помощью 10%-ного раствора HCl регулировали pH среды и контролировали, чтобы при заданном pH реакция прошла до конца вне зависимости от времени.

Таблица 1

Содержание элементов в биологически активной пищевой добавке «Биофит»
из скорлупы куриных яиц

Элемент	Содержание элемента, мас. %	Элемент	Содержание элемента, мас. %
Кальций	32	Марганец	0.0001
Магний	0.37	Никель	< 0.0001
Натрий	0.085	Олово	< 0.0001
Свинец	< 0.0001	Висмут	< 0.0001
Кадмий	< 0.0005	Кобальт	< 0.0003
Железо	0.001	Цинк	< 0.0005
Алюминий	0.001	Мышьяк	< 0.0005
Медь	0.0001	Фосфор	0.2

Опыт проводили следующим образом. 10 г скорлупы смешивали со 167 мл дистиллированной воды. Полученная смесь имела pH = 6–6.5. Затем порциями и при перемешивании добавляли 10%-ную соляную кислоту (всего 58.0 мл) до тех пор, пока pH не снизился до значения 3.5. По выделению CO₂, а также по изменению или постоянству pH судили о протекании реакции. Основная масса скорлупы растворялась при pH $\cong$ 5. Для создания щелочной среды (pH = 8.3) мы добавили 2.2 мл 10%-ного раствора аммиака. Затем образец промывали водой до нейтральной реакции среды, отфильтровывали раствор и сушили остаток при 70°C четыре часа.

Проведено три таких опыта. Масса полученного порошка светло-коричневого цвета составила 5.5 – 6.0% от первоначальной массы продукта. Как и следовало ожидать, основную убыль массы (~93%) мы наблюдали на первой, кислотной, стадии.

Учитывая особенности поведения скорлупы в условиях, моделирующих пищеварение, и отсутствие достоверных данных о возможной степени химического превращения продукта в этих условиях, процесс сорбции свинца и кадмия был изучен нами для исходного продукта и переработанного указанным выше способом. Опыты по приготовлению образцов с сорбированными катионами Pb²⁺ и Cd²⁺ проводили так. Сначала соль (массы компонентов указаны в табл. 2) растворяли в 30 мл дистиллированной воды. Исходный или переработанный продукт вводили в раствор при перемешивании на магнитной мешалке. Перемешивали три часа. Затем образец переносили на бумажный фильтр. При фильтрации почти полностью обезвоженный продукт дважды промывали дистиллированной водой (всего 20 мл). Досушивали его четыре часа при 70°C. Содержание свинца и кадмия в приготовленных образцах определяли атомно-абсорбционным методом анализа на указанном выше приборе с погрешностью 10%. Предварительные опыты показали, что за время фильтрования Pb и Cd практически не задерживаются фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о содержании ряда элементов, полученные нами спектральными методами для исходного продукта из скорлупы куриных яиц.

Содержание сульфат- и галоген-ионов составило соответственно 0.03 и 0.003 мас.%. Масса высушенной пленки, покрывающей изнутри скорлупу яйца, составила 3.3 % от массы продукта.

В литературе (Романов, Романова, 1959) приведены сведения о строении скорлупы куриных яиц. В соответствии с этими данными для органической части скорлупы из протеинов состоят подскорлупная пленка (в основном из оокератина), остов минерального слоя (из коллагеноподобного протеина) и тонкая надскорлупная пленка (в основном из муцина). Следовательно, учитывая наш результат о доле массы подскорлупной пленки (3.3%), можно сделать заключение о том, что общая масса органической части скорлупы выше, чем приведенная в книге А.Л. Романова, А.И. Романовой (1959). Следует учитывать и тот факт, что состав скорлупы куриных яиц может изменяться в зависимости от ряда условий: вида корма, времени года, наследственных факторов.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в минеральном слое больше всего содержится кальция – 32 мас.%. Учитывая наши результаты о содержании различных элементов в нем, путем несложного расчета получаем, что кальций в основном находится в виде соли CaCO_3 . Содержание CaO и фосфатов в скорлупе в этом случае незначительно. В заметных количествах в скорлупе присутствуют магний и натрий. Приведенные в методической части численные данные о реакции химического разложения продукта из скорлупы свидетельствуют о том, что в наших условиях (моделирующих процессы в желудке и кишечнике человека) CaCO_3 распадался практически полностью. Остаток, по-видимому, состоял из органической части, в основном из оокератина и коллагеноподобного протеина. Известно, что такие белки трудно поддаются переработке. Есть сведения о том, что небольшое количество протеинов входит и в состав внутреннего слоя скорлупы (Романов, Романова, 1959).

В табл. 2 приведены результаты исследования сорбции свинца и кадмия исходным и переработанным продуктом. Массовую долю Pb^{2+} и Cd^{2+} , сорбированных продуктом в отдельном опыте (ω_i , мас.%), рассчитали по формуле

$$\omega = \frac{m_i \times 100}{m_j},$$

где m_i – масса сорбированного Pb^{2+} или Cd^{2+} , г; m_j – масса Pb^{2+} или Cd^{2+} , введенных в раствор, г.

Массовую долю Pb^{2+} или Cd^{2+} , сорбированных исходным продуктом (ω , мас.%), определили как среднее двух проведенных опытов. Для остатка продукта после переработки выполнено по одному опыту по сорбции Pb^{2+} или Cd^{2+} , поэтому ω рассчитали по приведенной формуле.

СОРБЦИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ ПРОДУКТОМ «БИОФИТ»

Результаты исследований свидетельствуют о том, что как исходный БАД «Биофит» из скорлупы куриных яиц сорбирует 91.5 ± 0.5 мас.% свинца и 94 ± 2 мас.% кадмия, а полностью переработанный остаток в условиях, моделирующих процесс пищеварения, соответственно 94 и 88 мас.% свинца и кадмия (см. табл. 2). Нами также определено содержание кальция в органическом остатке, который получается после моделирования процессов переваривания скорлупы в ЖКТ человека. Оказалось, что кальций присутствует в органическом остатке в количестве 0.6 мас.%. В нем также содержатся Mg (0.01 мас.%) и Na (0.07 мас.%).

Таблица 2

Данные опытов по определению количества свинца и кадмия,
поглощенных БАД «Биофит» из скорлупы куриных яиц (I)
и остатком его (II) после реакции с HCl и NH₄OH

Адсорбент		Вводимая соль			Массовая доля (ω) сорбированных катионов Pb ²⁺ или Cd ²⁺
Вид	Исходная масса, г	Наименование	Масса соли, г	Масса Pb ²⁺ или Cd ²⁺ , г	
I	1.8006	Pb(NO ₃) ₂	0.0157	0.0098	91
	1.8007	Pb(NO ₃) ₂	0.0297	0.0186	92
	1.8006	CdSO ₄	0.0141	0.0078	96
	1.8003	CdSO ₄	0.0308	0.0166	92
II	0.6967	Pb(NO ₃) ₂	0.0149	0.0093	94
	0.7423	CdSO ₄	0.0149	0.0080	88

Проведенные исследования позволяют предположить, что органический остаток может вести себя в организме человека как ионообменник и пролонгированно отдавать кальций в организме. Кроме того, этот продукт также может эффективно сорбировать и выводить свинец и кадмий из организма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические инструментальные методы анализа: В 3 т. М.: Химия, 1977. Т. 3. 488 с.
- Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 355 с.
- Романов А.Л., Романова А.И. Птичье яйцо. М.: Пищепромиздат, 1959. 620 с.
- Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. СПб.: Химия, 1994. 336 с.
- Степанова Е.А., Урьяш В.Ф., Гришатова Н.В., Груздева А.Е., Демарин В.Т. Влияние степени дисперсности криопорошков «БИОФИТ» на их способность сорбировать тяжелые металлы // Материалы III Междунар. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды» / Ин-т оптического мониторинга СО РАН. Томск, 2002. С. 155.
- Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Плетнева Н.Б., Маслова Е.А., Потемкина Е.В., Демарин В.Т. Изучение сорбции свинца и кадмия рядом продуктов из растительного сырья // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: Сб. науч. тр. / Пермский гос. ун-т. Пермь, 1999а. Вып. 2. С. 56 – 59.
- Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Туманова А.Н., Демарин В.Т., Кралина Н.Н., Гриб П.Т. Изучение процесса сорбции тяжелых металлов хитином из грибов «Вешенка» // Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана: Тез. докл. V Всерос. конф. / Всерос. НИИ рыб. хоз-ва и океанологии. М., 1999б. С. 260 – 262.

В.Ф. Урьяш, А.Е. Груздева, Н.В. Гришатова, В.Т. Демарин,
А.Н. Туманова, В.Ф. Занозина, Е.А. Степанова

Урьяш В.Ф., Маслова В.А., Туманова А.Н., Плетнева Н.Б., Ляляева Н.А. Изучение сорбции радиоактивных цезия и стронция пектином и каротином с целью выведения их из организма человека // Химические проблемы экологии: Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. Минск: Наука и техника, 1993. Т. 3. С. 309, 310.

Урьяш В. Ф., Степанова Е. А., Гришатова Н. В., Груздева А. Е., Кулешова Н.В., Безруков М. Е. Исследование процесса сорбции тяжелых металлов пищевыми добавками «Биофит» // Вестн. Нижегород. гос. ун-та. Сер. биол. 2002. №1(4). С. 77 – 83.

Урьяш В.Ф., Степанова Е.А., Груздева А.Е., Гришатова Н.В., Демарин В.Т., Туманова А.Н. Криопорошки «Биофит» – эффективные энтеросорбенты тяжелых металлов // I Междунар. науч.-практ. конф. по трансферу технологий в свободных экономических зонах. Тенденции. Теории и практика («ТРАНСТЕХ – 2002»): Сб. докл. / Ин-т механических металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси. Гомель, 2002. Ч. 1. С. 229 – 233.