

УДК 543.422:541.491:546.815:546.48:546.49

STUDY OF COMPLEXABLE CHARACTERISTICS OF MUSHROOM POWDERS FOR Pb^{2+} , Cd^{2+} AND Hg^{2+} IONS

E. Kostenko, E. Butenko

National University of Food Technologies

Key words:

*Toxic metals
Complexable
characteristic
Foodstuff*

ABSTRACT

The ability of mushroom powders to link the Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions has been studied. The obtained quantitative features are used for forecasting the complexable characteristics of new sausage products in regard to Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions.

Article history:

Received 14.10.2014

Received in revised form

22.10.2014

Accepted 03.11.2014

Corresponding author:

E. Kostenko

E-mail:

kostenkoelizaveta@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРИБНИХ ПОРОШКІВ СТОСОВНО ІОНІВ Pb^{2+} , Cd^{2+} І Hg^{2+}

Є.Ю. Костенко, О.М. Бутенко

Національний університет харчових технологій

У статті досліджено здатність грибних порошків біомаси гливи зв'язувати іони Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Отримані кількісні характеристики використано для прогнозування комплексоутворюючих властивостей нових ковбасних виробів щодо іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Ключові слова: токсичні метали, комплексоутворюючі властивості, харчові продукти.

Як уже зазначалося у [1—8], основні компоненти харчових продуктів здатні зв'язувати токсичні метали за рахунок утворення комплексних сполук з їх білковою частиною. З цією метою метал-індикаторним методом [9] були встановлені кількісні характеристики складу і стійкості комплексів амінокислот, що входять до складу білків харчових продуктів і грибів зокрема, з іонами Pb^{2+} , Cd^{2+} та Hg^{2+} . Відомо, що гриби є перспективним харчовим продуктом, оскільки виконують подвійну функцію: вони є постачальниками різноманітних поживних речовин, зокрема білкових, і природними адсорбентами іонів токсичних металів.

Мета статті. Дослідити протекторну здатність грибів щодо токсичних іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} та Hg^{2+} при створенні нових ковбасних виробів, збагачених грибними інгредієнтами, оскільки такі дані в літературі відсутні.

Експериментальна частина. Реагенти. Вихідні 0,1 моль/л розчини солей Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} готували розчиненням наважок: Cd^0 (ос.ч.) у 1,0 моль/л H_2SO_4 ; $Pb(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5 H_2O$ (х.ч) у 0,1 моль/л HNO_3 [10]. Стандартизацію проводили комплексонометрично (Pb) [11] та меркуриметрично (Hg) [12].

У процесі дослідження використовували 10^{-3} моль/л водні розчини металохромних індикаторів: ксиленолового оранжевого (КО), ч.д.а. (Chemapol) та сульфоназо III (СФАЗ), ч.д.а. (Merk). Також використовували розчини HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, $NaCl$ х.ч. Вихідні 1,0 моль/л розчини готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в [13]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Методики експерименту. Методика визначення зв'язуючої здатності грибних порошків щодо іонів металів. До наважки порошку грибної біомаси додавали 30 cm^3 теплої (45—50 $^{\circ}C$) дистильованої води, перемішували і залишали на 10 хв для набухання. До отриманої суміші додавали 1 cm^3 0,1 М розчину солі досліджуваного металу, перемішували 1 год на магнітній мішалці, фільтрували крізь складчастий фільтр. У фільтраті визначали вміст іонів досліджуваних металів за методом градувального графіка. Кількість Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , що сорбувалася грибним порошком, визначали як різницю між $m_{Pb, Cd, Hg}$, яка була внесена, і $m_{Pb, Cd, Hg}$, що була знайдена у фільтраті. рН розчинів створювали за допомогою розведених розчинів HNO_3 і $NaOH$, CH_3COOH і уротропіну крист.

Методика визначення Pb^{2+} у фільтраті [14]. У мірну пробірку місткістю 10 cm^3 вносили 1 cm^3 фільтрату, 1 cm^3 0,01 М HNO_3 для створення рН 3, додавали 2 cm^3 10^{-3} М водного розчину СФАЗ і доводили загальний об'єм до 10 cm^3 дистильованою водою. Оптичну густину вимірювали при $\lambda = 660$ нм в кюветі з $\ell = 0,1$ см відносно води через 5 хвилин після змішування розчинів.

Методика визначення Cd^{2+} у фільтраті [15]. У мірний стакан місткістю 50 cm^3 вносили 1 см фільтрату, додавали 1 cm^3 10^{-3} М розчину КО, дистильовану воду і створювали в об'ємі 25 cm^3 рН~5,8 за допомогою уротропіну та HCl при постійному перемішуванні. Оптичну густину вимірювали при $\lambda = 580$ нм в кюветі з $\ell = 2$ см відносно води через 5 хв після змішування розчинів.

Методика визначення Hg^{2+} у фільтраті [15]. У мірний стакан місткістю 50 cm^3 вносили 1 cm^3 фільтрату, додавали 1 cm^3 10^{-3} М розчину КО, дистильовану воду і створювали в об'ємі 25 cm^3 рН~6 за допомогою уротропіну та HCl при постійному перемішуванні. Оптичну густину вимірювали при $\lambda = 580$ нм в кюветі з $\ell = 2$ см відносно води через 5 хв після змішування розчинів.

Схема визначення складу і стійкості комплексних сполук Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} з амінокислотами білків, які входять до складу грибних порошків гливи [16].

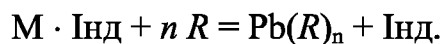
Як метал-індикаторні системи використовували комплексні сполуки Pb^{2+} та Hg^{2+} зі СФАЗ і Cd^{2+} з КО. Основні характеристики та умови утворення комплексів Pb^{2+} та Hg^{2+} зі СФАЗ такі: $\lambda_{opt} = 700$ нм; рН 2,5—4,0, $\epsilon = 48000$. Для

повного зв'язування металів у комплекс необхідний чотирикратний надлишок СФАЗ, що враховували у подальших дослідженнях. Основні характеристики та умови утворення комплексу Cd^{2+} з КО: $\lambda_{\text{opt}} = 580 \text{ нм}$; рН 4,0—6,0, $\varepsilon = 4250$. Для повного зв'язування кадмію в комплекс необхідний двократний надлишок КО.

До забарвлених комплексів М — індикатор додавали амінокислоти в діапазоні концентрацій $(0,1—6,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$. При цьому спостерігалось послаблення первинного забарвлення розчину внаслідок утворення безбарвних комплексів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} з амінокислотами. Як критерій оцінки відносної стійкості цих комплексів використовували концентрацію ліганда, що необхідна для обезбарвлювання первинного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі ($[\text{M}^{i+}]_{\text{вільн}} = n \cdot 10^{-m} \text{ моль/дм}^3$). Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння: $\text{Pb}^{2+} — \text{СФАЗ} — \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{Hg}^{2+} — \text{СФАЗ} — \text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{Cd}^{2+} — \text{КО} — \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

На підставі отриманих даних будували графік залежності оптичної густини від концентрації амінокислот. Потім графічною інтерполяцією знаходили концентрації амінокислот, які необхідні для створення в системах рівноважних концентрацій іонів металів, незв'язаних у комплекс.

Кількісні характеристики складу та стійкості комплексів досліджуваних металів з амінокислотами отримували таким чином: процес взаємодії комплексу металу й металохромного індикатора з амінокислотами описується рівнянням:



Константа рівноваги цієї реакції визначається за формулою:

$$K_p = [\text{M}(\text{R})_n] \cdot [\text{Инд}] / [\text{M}(\text{Инд})] \cdot [\text{R}]^n$$

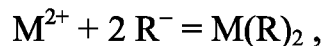
Після логарифмування та математичних перетворень рівняння має вигляд:

$$\lg [\text{M}(\text{R})_n] \cdot [\text{Инд}] / [\text{M}(\text{Инд})] — n \lg [\text{R}] + \text{const} = 0,$$

де n — кількість координуваних молекул ліганда.

Встановлено, що склад комплексів складає $\text{M}(\text{R})_2$.

Далі були визначені умовні константи рівноваги реакції утворення комплексів металів з амінокислотами таким чином:



$$K_p = \beta_2 = [\text{M}(\text{R})_2] / [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{R}]^2.$$

Концентрацію вільних іонів металу знаходили, вивчаючи зсув рівноваги в системі $\text{M}(\text{Инд}) — \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)$. Встановлено, що склад комплексів такий: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ та $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. З рівнянь констант нестійкості цих комплексів розраховували концентрацію вільних іонів M^{2+} :

$$[\text{M}^{2+}]_{\text{вільн}} = K_n \cdot [\text{M}(\text{An})_n] / [\text{An}]^n,$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{вільн.}} = 4,51 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2,$$

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{вільн.}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})] / [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{вільн.}} = 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2,$$

де $[M(An)_n] = C_M - [M(Ind)]$.

Концентрацію іонів $[An]$ розраховували за формулою:

$$[An] = K_{an} \cdot [H_n An]_p / [H^+]^n \cdot (C_{An} - n[M(An)_n]),$$

де K_{an} — константа дисоціації відповідної кислоти.

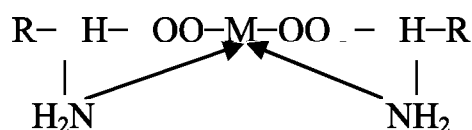
На підставі отриманих даних будували графік залежності $A = f([M^{2+}])$ та графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів металу для системи М-Інд-Р. Рівноважну концентрацію амінокислот визначали у вигляді різниці: $[R]_{рівн} = C_R - [M(R)_n]$ та аналогічно $[M(R)_n] = C_M - [M(Ind)]$. Концентрацію $[M(Ind)]$ знаходили фотометрично. Результати обробляли методом математичної статистики.

Апаратура. Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Світлопоглинання розчинів вимірювали на КФК-3 за оптимальної довжини хвиль (λ_{opt}) відносно води. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом.

Результати і обговорення. Встановлено, що харчові продукти здатні зв'язувати іони Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} як за рахунок комплексоутворення з функціонально-активними угрупованнями (ФАУ) їх основних компонентів, так і за рахунок фізичної адсорбції цих іонів поверхнею харчових продуктів. У випадку грибних продуктів, зокрема грибних порошоків, основними зв'язуючими центрами є фрагменти амінокислот, які є основою білкової частини їх.

Встановлено, що іони Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} утворюють з амінокислотами, що входять до складу білків грибних продуктів, безбарвні комплексні сполуки [16], які поглинають світло в далекій ультрафіолетовій частині спектра.

Враховуючи вищевикладене, склад комплексів і дані літератури [16], можна очікувати, що координація іонів досліджуваних металів буде здійснюватися за атомами нітрогену аміногруп і атомами кисню внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох 5-членних циклів.



За стійкістю утворюваних сполук досліджувані метали можна розташувати в такий ряд: $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$, що збігається з даними про стійкість комплексів цих металів з іншими органічними кислотами. Найбільш стійкі комплекси амінокислоти утворюють з іонами Pb^{2+} , найменш — з іонами Cd^{2+} .

У табл. 1 наведені результати визначення зв'язуючої здатності досліджуваних зразків щодо іонів Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} .

За здатністю адсорбуватися зразками порошоків біомаси гливи метали можна розташувати в такі ряди:

зразок № 1 — $Cd > Hg > Pb$;

зразок № 2 — $Cd > Pb > Hg$;

зразок № 3 — Cd > Pb > Hg;

зразок № 4 — Cd > Pb ≥ Hg.

Таблиця 1. Результати визначення зв'язуючої здатності порошків гливи щодо іонів Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺

Досліджуваний зразок	Сорбувалось іонів металу, мг/1 г досліджуваного зразка		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
1. Порошок біомаси гливи, вирощеної на соломі	39,4	76,5	65,5
2. Порошок біомаси гливи, вирощеної на шроті рапсу	39,6	66,0	20,5
3. Порошок біомаси гливи, вирощеної на шроті амаранту	32,9	71,0	20,5
4. Порошок біомаси гливи, вирощеної на шроті зародків пшениці	40,0	66,5	35,5

Слід зазначити, що грибні порошки виявили найкращі протекторні властивості стосовно кадмію. Тобто внесення досліджуваних порошків до складу нових м'ясних продуктів повинно надати їм певних протекторних властивостей насамперед щодо кадмію і дещо менших — щодо плюмбуму.

Відмінність одержаних даних від результатів визначення стійкості комплексів Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ з амінокислотами у розчині підтверджує наше припущення про складний механізм зв'язування іонів металів грибними порошками: за рахунок утворення комплексних сполук з фрагментами амінокислот та іншими компонентами, що містять карбоксильні гідроксильні, аміно-, сульфгідрильні функціонально-активні угруповання, а також за рахунок фізичної адсорбції набухлого розвиненою поверхнею досліджуваних зразків.

Встановлено, що на зв'язуючу здатність грибних порошків щодо іонів Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ впливає також поживне середовище, на якому вирощені гриби.

За останнім чинником досліджені зразки порошків гливи можна розташувати в такі ряди:

за протекторними властивостями щодо іонів Cd²⁺: 1 > 3 > 2 = 4;

за протекторними властивостями щодо іонів Hg²⁺: 1 > 4 > 2 = 3;

за протекторними властивостями щодо іонів Pb²⁺: 4 ≥ 2 ≈ 1 > 3.

Найкраще зв'язують іони Cd²⁺ та Hg²⁺ ФАУ порошку гливи, що вирощена на соломі. Іони Pb²⁺ добре зв'язуються ФАУ порошків гливи, що вирощена як на шроті зародків пшениці, так і на шроті рапсу та на соломі. Це можна пояснити як залежністю стійкості комплексів, що утворюються в розчині та у твердій фазі від властивостей катіона-комплексоутворювача, так і впливом факторів, які залежать від біохімічних і мікробіологічних процесів, які відбуваються у поживному середовищі під час вирощування грибів.

Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ належать до групи катіонів, у яких у зовнішній електронній оболонці знаходяться 18 (Hg²⁺, Cd²⁺) або 18+2 електрони (Pb²⁺). Велика кількість електронів у зовнішній оболонці сприяє їх здатності легко деформуватися та поляризуватися. Одним із чинників, що впливає на

стійкість комплексів Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , є їхні іонні радіуси. За цим показником досліджувані метали можна розташувати у такий ряд: Pb^{2+} (1,32 нм) \gg Hg^{2+} (1,12 нм) $>$ Cd^{2+} (1,04 нм). Тобто у фазі набухлого грибного порошку приєднання катіону з меншим іонним радіусом до ФАУ енергетично більш вигідне, тому адсорбція іонів Cd^{2+} інтенсивніша.

Отримана інформація була використана при розробці нових ковбасних виробів з протекторними властивостями щодо іонів токсичних металів.

Висновки

Вперше досліджені протекторні властивості грибних порошоків гливи, вирощеної на різних поживних середовищах, щодо іонів таких токсичних металів, як Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} . Отримані кількісні характеристики зв'язуючої здатності досліджених зразків. Дані використані для створення нових ковбасних виробів з підвищеними протекторними властивостями стосовно іонів Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} .

Література

1. *Костенко Є.Є.* Вивчення здатності деяких основних компонентів молока та сумішей на його основі зв'язувати іони плумбуму / Є.Є. Костенко, М.А. Тасенко, В.О. Ромоданова // *Наук. праці УДУХТ.* — 2001. — Ч. II, № 10. — С. 46—47.
2. *Патент № 41841 А.* Україна. МПК 7 G01N33/04. Спосіб визначення комплексоутворювальної здатності основних компонентів молока та сумішей на його основі / Костенко Є.Є., Ромоданова В.О., Тасенко М.А.; заявник і власник патенту Національний університет харчових технологій. — № 2001053132; заявлено 07.05.01; надрук. 17.09.2001, Бюл. № 8. — 4 с.
3. *Костенко Є.Є.* Дослідження комплексоутворення деяких металів з амінокислотами метал-індикаторним методом / Є.Є. Костенко, М.Г. Христіансен, О.М. Бутенко // Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні технології, обладнання безпека та якість харчових продуктів: сьогодення та перспективи», Київ, 27—28 вересня 2010 р.: тези доп. — Київ, 2010. — С. 42.
4. *Костенко Є.Є.* Дослідження комплексоутворення плумбуму (II) з валіном / Є.Є. Костенко, В.М. Ковбаса, В.А. Терлецька та ін. // *Наукові праці НУХТ.* — 2010. — № 33. — С. 30—32.
5. *Костенко Є.Є.* Дослідження комплексоутворення плумбуму (II) з метіоніном / Є.Є. Костенко, В.М. Ковбаса, В.А. Терлецька та ін. // *Харчова і переробна промисловість.* — 2010. — № 2 (366). — С. 26—28.
6. *Костенко Є.Є.* Дослідження комплексоутворення плумбуму (II) з лейцином / Є.Є. Костенко, В.М. Ковбаса, В.А. Терлецька та ін. // *Наукові праці НУХТ.* — 2009. — № 29. — С. 6—8.
7. *Костенко Є.Є.* Вивчення комплексоутворення Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} з амінокислотами для прогнозування протекторних властивостей харчових продуктів / Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко // *Наукові праці НУХТ.* — 2012. — № 44. — С. 85—91.
8. *Костенко Є.Є.* Протекторні властивості харчових продуктів, які не містять пектину, щодо Плумбуму (II) / Є.Є. Костенко, Т.В. Стахмич, О.М. Бу-

тенко // Сесія наук. ради НАН України з пробл. «Аналітична хімія», Гурзуф, 16—19 травня 2011 р.: тези доп. — Київ, 2011. — С. 54.

9. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл — индикаторный метод изучения комплексов в растворе. — К.: Наукова думка, 1969. — 100 с.

10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Химия, 1967. — 379 с.

11. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. — М.: Наука, 1986. — 352 с.

12. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. — М.: Наука, 1974. — 224 с.

13. Методы анализа чистых химических реактивов. — М.: Химия, 1984. — 280 с.

14. Костенко Е.Е. Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфоназо III / Е.Е. Костенко, М.Г. Христиансен, Е.Н. Бутенко // Химия и технология воды. — 2002. — № 6. — С. 324—328.

15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. — М.: Мир, 1971. — 501 с.

16. Костенко Є.Є. Вивчення комплексоутворення Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} з амінокислотами для прогнозування протекторних властивостей харчових продуктів / Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко // Наукові праці НУХТ. — 2012. — № 44. — С. 85—91.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГРИБНЫХ ПОРОШКОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}

Е.Ю. Костенко, Е.Н. Бутенко

Национальный университет пищевых технологий

В статье изучена способность грибных порошков связывать ионы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Полученные количественные характеристики использованы для прогнозирования комплексообразующих свойств новых колбасных изделий по отношению к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Ключевые слова: *токсичные металлы, комплексообразующие свойства, пищевые продукты.*