

УДК 542.06:661.887:664.782.86

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Вi(III) ПРОИЗВОДНЫМ ФИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РИСОВОЙ МУЧКИ

© *О.Д. Арефьева, Н.В. Макаренко*, В.С. Егоркин, Л.А. Земнухова, Ю.А. Азарова*

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail:
makarenko@ich.dvo.ru*

Создание новых полифункциональных материалов на основе возобновляемого сырья представляет собой актуальное направление в последние годы. Многоотоннажные отходы рисового производства (шелуха, солома, мучка) Дальнего Востока являются перспективной сырьевой базой для получения таких материалов. В состав рисовой мучки входит инзитгексафосфорная кислота и ее производные (фитин, фосфоинозитолы), которая способна хелатировать ионы поливалентных металлов. Висмут(III) является одним из загрязнителей природных вод, попадающий в результате выщелачивания висмутсодержащих минералов и деятельности фармацевтических и парфюмерных производств. Цель настоящей работы – изучение условий извлечения ионов висмута(III) из водных растворов производных фитиновой кислоты, выделяемых из рисовой мучки. В работе показано, что при соотношении сорбент : раствор 1 : 100 ионы висмута извлекаются из раствора на 89%. Установлено, что удаление катионов висмута зависит от исходной концентрации (3.17–51.90 мг/л) и изменяется от 13 до 96%. Сравнительный анализ показал также, что ионы хрома(III) удаляются из водных растворов фосфорсодержащим продуктом лучше, чем ионы висмута(III). Данные исследования позволяют дать рекомендации по выбору материалов для очистки растворов от ионов тяжелых металлов, расширяя спектр используемых в настоящее время природных сорбентов на основе растительного сырья и решая в то же время актуальную эколого-экономическую проблему – утилизацию отходов рисового производства.

Ключевые слова: рисовая мучка, фитиновая кислота, ионы тяжелых металлов, ионы висмута, извлечение.

Введение

Материалы на основе висмута и его соединений широко распространены в области металлургии, электроники, фотолюминесценции, катализа и пьезоэлектричества. Соединения висмута используются в медицине и направлены на лечение кожных заболеваний, язвы желудка и двенадцатиперстной кишки. Кроме того, радиоактивные таргетные изотопы висмута в составе порфириновых комплексов находят применение в лучевой терапии рака. Широкое применение висмута в медицинской практике обусловлено его относительно низкой токсичностью (относится к группе умеренно токсичных элементов) по сравнению с другими тяжелыми металлами

Арефьева Ольга Дмитриевна – научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, кандидат педагогических наук, e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Макаренко Наталья Викторовна – научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, кандидат химических наук, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Егоркин Владимир Сергеевич – заведующий лабораторией электрохимических процессов, кандидат химических наук, e-mail: egorkin@ich.dvo.ru

Земнухова Людмила Алексеевна – главный научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, доктор химических наук, профессор, e-mail: laz@ich.dvo.ru

Азарова Юлия Александровна – научный сотрудник лаборатории молекулярного и элементного анализа, кандидат химических наук, e-mail: azarova.87@mail.ru

(например, олово и свинец), высокой терапевтической активностью и небольшими побочными эффектами. Однако имеются некоторые сведения о токсичности висмута, вызванной передозировкой [1]. Этот элемент обладает генотоксичными и мутагенными свойствами. Интоксикация обычно наблюдается лишь при длительном воздействии на организм солей висмута в больших дозах [2].

Источниками поступления висмута в природные воды являются процессы выщелачивания висмутсодержащих минералов, а также сточные воды фармацевтических и парфюмерных произ-

* Автор, с которым следует вести переписку.

водств, некоторых предприятий стекольной промышленности. Предельно допустимая концентрация висмута в водных объектах хозяйственно-питьевого назначения составляет 0.1 мг/л [3].

Для очистки водной среды от катионов токсичных металлов используют различные искусственные и природные пористые материалы, имеющие развитую или специфическую поверхность: цеолиты [4], карбонатсодержащие терпелы [5], доломиты [6], углеродные сорбенты на основе сырья растительного и животного происхождения [7]. При очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов основная практическая задача заключается в подборе местных материалов, имеющих невысокую стоимость, но достаточную степень очистки.

Согласно данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО) в 2019 г. общемировое производство риса может увеличиться на 2.7% по сравнению с 2018 г. Очевидно, что при таком объеме производства зерна только на территории России образуются крупнотоннажные побочные продукты в виде плодовых оболочек риса (лузги, шелухи) и мучки, концентрирующиеся на крупозаводах, которые необходимо утилизировать. В состав этих отходов входит инозитгексафосфорная (фитиновая) кислота и ее производные (фитин, фосфоинозитолы), содержание которых в мучке достигает ~6% [8]. Структура фитиновой кислоты характеризуется 12 ионизируемыми протонами, поэтому она способна замещать и хелатировать ионы многовалентных металлов, взаимодействовать с протонированными аминами и белками [9]. Высокая анионная активность и способность образовывать комплексные соединения с катионами металлов и положительно заряженными органическими лигандами позволяет рассматривать фитиновую кислоту и ее соли в качестве сорбента широкого спектра действия (сорбенты природных и сточных вод, энтеросорбенты).

В работах [10–13] показано, что стабильность и растворимость координационных соединений фитиновой кислоты и металлов зависит от величины рН и природы катиона. В настоящее время наиболее известны и изучены комплексы фитиновой кислоты с ионами двухвалентных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) [14, 15]. Установлено, что комплексообразование инозитгексафосфорной кислоты с трехвалентными элементами (например, Fe(III) [16]) затруднено как в сильно кислой, так и в сильно щелочной среде, поэтому в литературе практически отсутствует информация о данных соединениях.

Ранее в работах Института химии ДВО РАН был исследован процесс удаления ионов кобальта(II), никеля(II), алюминия(III) и хрома(III) из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, полученным из рисовой мучки [17–19].

Цель настоящей работы – изучение условий извлечения ионов висмута(III) из водных растворов производным фитиновой кислоты, выделяемым из рисовой мучки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использован фосфорсодержащий продукт, выделенный из рисовой мучки сортов риса Дальневосточной селекции по методике, описанной в работе [20], который находится в рентгеноаморфном состоянии. Соотношение элементов в полученном образце следующие: P : C = 5.3–5.1 : 6, что свидетельствует о присутствии в нем фрагментов C_6P_5 , соответствующих пентафосфоинозитолу [21].

Выбор соотношения T : Ж (масса образца : объем раствора). Соотношение массы образца к объему раствора подбирали следующим образом. Раствор нитрата висмута(III) готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Измеренная концентрация в пересчете на Bi^{3+} составила 2.7 мг/л. В конические колбы объемом 50 мл помещали 25 мл водного раствора соли и навеску фосфорсодержащего продукта массой 0.017, 0.025, 0.050, 0.10, 0.25 и 0.50 г, что соответствовало соотношению массы образца к объему раствора (T:Ж) 1:1500, 1:1000, 1:500, 1:250, 1:100 и 1:50. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали при комнатной температуре на шейкере ПЭ-6410 (ЭКРОС, Россия). Через 60 мин раствор отделяли от образца фильтрованием через фильтр «синяя лента», в фильтрате определяли остаточное содержание Bi^{3+} методом атомно-абсорбционной спектроскопии на дуолучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США). За результат принимали среднее арифметическое показателей трех параллельных определений.

Исследование степени извлечения ионов висмута из водных растворов во времени. В конические колбы объемом 50 мл вносили 25 мл раствора нитрата висмута (концентрация 6.4 мг/л в пересчете на Bi^{3+}). Масса навески фосфорсодержащего продукта при извлечении ионов висмута составляла 0.25 г. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали на шейкере при температуре 25 °С. Через 5, 10, 30, 60, 90 и 180 мин раствор фильтровали («синяя лента»), в фильтрате определяли остаточное содержание Bi^{3+} . За результат при-

нимали среднее арифметическое показателей трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали степень извлечения ионов висмута (α , %) по формуле (1) и строили кинетическую кривую зависимости степени извлечения ионов висмута от времени.

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх.}} - C_{\text{р.}}}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх.}}$ и $C_{\text{р.}}$ – исходная и равновесная концентрации ионов висмута, мг/л.

Исследование извлечения ионов висмута из водных растворов в зависимости от их начальной концентрации. Исследование извлечения ионов висмута проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 100. В конические колбы объемом 50 мл вносили 25 мл раствора Ві^{3+} с измеренными концентрациями 3.17, 4.71, 5.00, 11.05, 17.05 и 51.90 мг/л. Затем колбы встряхивали на шейкере в течение 30 мин. После перемешивания суспензию отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и определяли остаточное содержание ионов висмута. За результат принимали среднее арифметическое показателей трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали процент извлечения ионов висмута из водных растворов (α , %) по формуле (1) и строили кривую зависимости от начальной концентрации.

Измерение рН среды. Измерение рН среды в процессе извлечения из водных растворов ионов висмута (III) проводили на рН-метре HI2020-02 edge (HANNA Instruments, Германия).

Элементный анализ. Концентрацию элементов в исследуемом образце фосфорсодержащего продукта определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом (ЭДФА) на приборе Shimadzu EDX-800HS (Япония). Для этого прессовали таблетку-излучатель, в качестве подложки использовали борную кислоту. Измеряли спектры элементов по 200 с в каждом энергетическом канале Ti-U, C-Sc, источник возбуждения – трубка с Rh-анодом. Концентрацию элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения спектрометра.

Результаты и их обсуждение

Зависимость степени извлечения ионов висмута при различных соотношениях Т : Ж представлена на рисунке 1. При соотношениях Т : Ж от 1 : 1500 до 1 : 250 висмут практически не извлекается из водных растворов. При уменьшении соотношения до 1 : 100 и 1 : 50 степень извлечения значительно возрастает и составляет 47 и 82% соответственно. И хотя процент извлечения висмута при Т : Ж 1 : 50 в два раза больше, последующие исследования проводились при соотношении Т : Ж, равном 1 : 100, для уменьшения расхода сорбента.

Кривая зависимости степени извлечения ионов висмута от времени (рис. 2) показывает, что они практически полностью (93%) извлекаются из водных растворов через 30 мин. На основании этих данных была определена продолжительность эксперимента – 30 мин. Среднее значение степени извлечения составляет 89%.

Как показано на рисунке 3, извлечение ионов висмута из его растворов фосфорсодержащим продуктом увеличивается с ростом концентрации Ві^{3+} – от 13 до 96%. По-видимому, это связано с увеличением растворимости фитина при повышении рН раствора, как показано в [8]. Согласно [22], концентрация простых гидратированных ионов висмута в растворах его солей невелика. Существование ионов ВіО^+ в азотнокислых и других растворах не установлено [23]. В водных растворах ионы висмута обладают большой склонностью к ассоциации как с гидроксид-ионами с последовательным образованием гидроксокомплексов, так и другими лигандами. Возможно также образование фосфата висмута при молярном отношении висмута и фосфат-ионов, равном 1 : 1 и больше.

Изменение кислотности среды в процессе извлечения ионов висмута из растворов зависит от исходной концентрации растворенного вещества (табл. 1). После извлечения Ві^{3+} рН среды увеличивается до значений 6.75–7.73, при этом ΔpH возрастает от 2 до 5 ед. рН, что указывает на удаление ионов висмута из раствора.

Фосфорсодержащий продукт до и после контактирования его с раствором соли висмута отфильтровывали через фильтр «синяя лента», высушивали и исследовали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. В образце после извлечения ионов Ві^{3+} из раствора с концентрацией 51.09 мг/л, зарегистрировано наличие висмута в количестве 2% (табл. 2).

В целом можно отметить, что увеличение значения рН среды и появление висмута в осадке после контакта модельного раствора с фосфорсодержащим продуктом подтверждает извлечение ионов этого металла из раствора.

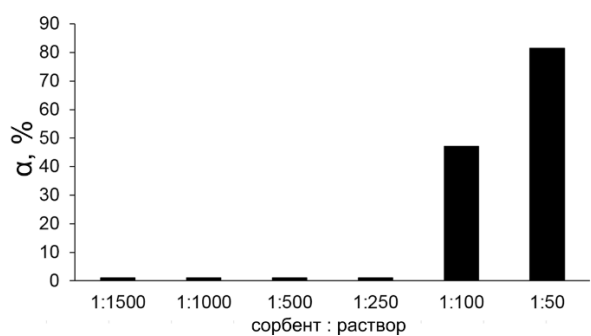


Рис. 1. Степень извлечения ионов висмута(III) при различных соотношениях Т : Ж

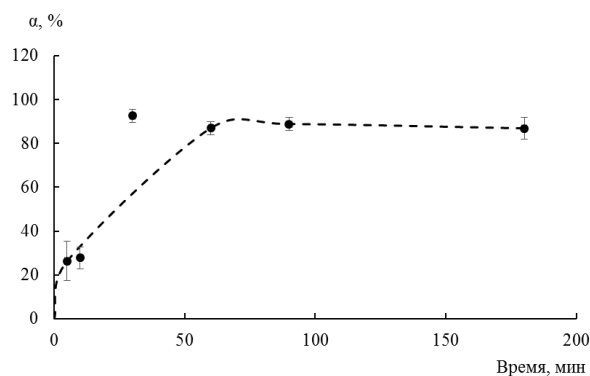


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения степени извлечения ионов висмута(III) (содержание Bi^{3+} 6.4 мг/л) из водных растворов фосфорсодержащим продуктом из муки риса

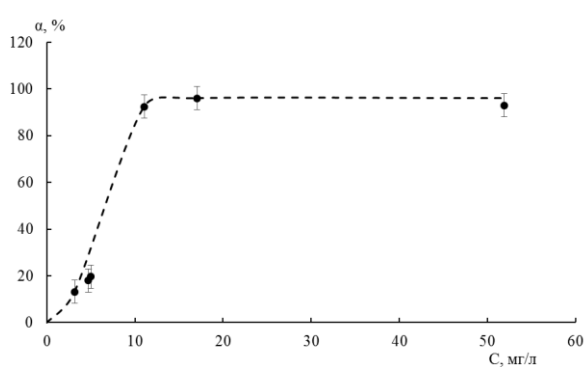


Рис. 3. Степень извлечения ионов висмута(III) из водных растворов в зависимости от их начальной концентрации α

Таблица 1. Значения pH среды в процессе извлечения ионов висмута(III) из растворов

Начальная концентрация, мг/л	pH до извлечения	pH после извлечения	Δ pH
3.17	4.50	6.75	2.25
4.71	4.17	7.59	3.42
5.00	4.18	7.38	3.20
11.05	3.68	7.06	3.38
17.05	3.50	7.04	3.54
51.09	3.02	7.73	4.71

Таблица 2. Элементный состав фосфорсодержащего продукта до и после процесса извлечения ионов висмута

Элемент	Содержание, %	
	до извлечения Bi^{3+}	после извлечения Bi^{3+}
P	45	50
Bi	-	2
Mg	26	27
K	12	7
Ca	4	3
Mn	2	1

Был также проведен сравнительный анализ извлечения Cr(III) [18] и Bi(III) фосфорсодержащим продуктом из рисовой муки.

Как следует из таблицы 3, время достижения равновесия процесса извлечения катионов хрома(III) и висмута(III) из растворов одинаковое и составляет 30 мин. Соотношение сорбент : раствор при извлечении висмута меньше по сравнению с хромом, соответственно, и величина поглощения (Γ , мг/г) значительно ниже. Высокую степень извлечения (α , %) катиона висмута также можно связать с большой массой фитина, необходимого для

извлечения ионов данного металла из раствора. Содержание металлов в осадке значительно отличается. Более низкое количество висмута(III) в осадке можно объяснить также большей массой фитина. Висмут не относится к числу типичных комплексообразователей. В то же время наличие свободных 5f- и 6d-орбиталей позволяет ему образовывать различные комплексные соединения с галоген-, серо-, азот- и кислородсодержащими лигандами. Комплексы с органическими лигандами мало изучены [22]. Ионы Cr(III) образуют много разнообразных химически инертных комплексных соединений. Комплексы Cr (III) легко образуют полиядерные формы, содержащие гидроксильные, кислородные, аминные и роданидные мостики. В водных растворах с pH 4–8 существуют фосфатные комплексы $\text{Cr}(\text{HPO}_4)_3^{3-}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6^{3-}$ и $\text{Cr}(\text{PO}_4)_2^{3-}$. Изучены реакции комплексообразования Cr(III) с малоновой, янтарной, фталевой, адипиновой, аскорбиновой, ализаринсульфоновой, пиколиновой кислотами, а также с этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее производными [24].

Таблица 3. Сравнительная характеристика условий извлечения Cr(III) и Bi(III)

Параметры	Cr(III)	Bi(III)
Соотношение сорбент : раствор	1 : 250	1 : 100
Время достижения равновесия, мин	30	30
ΔpH	2	2–5
α , %	75	89
Γ , мг/г	2.73	0.12
Содержание металла в осадке после сорбции, %	20	2

Выводы

1. Исследован процесс извлечения ионов висмута (III) из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, полученным из рисовой муки. Показано, что степень извлечения ионов висмута зависит от соотношения сорбент : раствор и начальной концентрации его в растворе.

2. Проведена сравнительная характеристика извлечения катионов трехвалентных металлов Cr(III) и Bi(III) из водных растворов. Показано, что удаление ионов висмута происходит хуже, чем катионов хрома, что вероятно определяется способностью ионов данных металлов к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами.

3. Показана возможность использования фосфорсодержащего продукта из муки риса для удаления ионов висмута из водных растворов. Данные исследования предлагают принципиальную возможность применения экологически безопасных полифункциональных хелатных материалов из отходов производства риса для удаления ионов металлов из водных растворов.

Список литературы

1. Yang N., Sun H. Bismuth: Environmental pollution and health effects // Encyclopedia of Environmental Health. 2011. Vol. 1. Pp. 414–420. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00374-3.
2. Ключников А.С., Глызина Т.С., Горчаков Э.В. Контроль содержания висмута у животных с применением вольтамперометрии // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Томск, 2015. С. 158–159.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М., 2003. 94 с.
4. Aljerf L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study // Journal of Environmental Management. 2018. Vol. 255. Pp. 120–132. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.048.
5. Shashkova I.L., Raf'ko A.I., Panasygin A.S., Mil'vit N.V. and Bondareva N.V. Deironing of water with natural carbonate-containing Tripoli // Russian Journal of Applied Chemistry. 2001. Vol. 74, no. 2. Pp. 253–258. DOI: 10.1023/A:1012778202357.
6. Sdiri A. Physicochemical characterization of natural dolomite for efficient removal of lead and cadmium in aqueous systems // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2018. Vol. 37, no. 6. Pp. 2034–2041. DOI: 10.1002/ep.12893.
7. Андреева Н.П. Применение комплексных сорбентов для очистки сточных вод от крупномолекулярных органических соединений и ионов тяжелых металлов: дис. ... канд. тех. наук. М., 2006. 155 с.
8. Makarenko N.V., Zemnukhova L.A., Nemtarev A.V., Kovekhova A.V., Arefieva O.D. Composition and Structure of Phytic Acid Derivatives from Rice Bran // BioResources. 2018. Vol. 13, no. 2. Pp. 3411–3419. DOI: 10.15376/biores.13.2.3411-3419.

9. Сидорова М.В. Разработка и исследование комплексов фитиновой кислоты с биологически активными аминами как компонентов гидрофильных гелей: дис. ... канд. фарм. наук. Нижний Новгород, 2015. 166 с.
10. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М., 2004. Т. 2. 728 с.
11. Bretti C., Cigala R.M., Stefano C.D., Lando G., Sammartano S. Interaction of phytate with Ag^+ , CH_3Hg^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , and VO^{2+} : Stability constants and sequestering ability // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2012. no. 57. Pp. 2838–2847. DOI: 10.1021/jc300755y.
12. Torres J., Dominguez S., Cerda M.F., Obal G., Mederos A., Irvine R.F., Diaz A., Kremer C. Solution behaviour of myo-inositol hexakisphosphate in the presence of multivalent cations. Prediction of a neutral pentamagnesium species under cytosolic/nuclear conditions // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2005. Vol. 3, no. 99. Pp. 828–840. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2004.12.011.
13. Crea P., Robertis A.D., Stefano C.D., Sammartano S. Speciation of phytate ion in aqueous solution. Sequestration of magnesium and calcium by phytate at different temperatures and ionic strengths, in NaClaq // *Biophysical Chemistry*. 2006. no. 24. Pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.bpc.2006.05.027.
14. Maddlach V.T., Kurnick A.A., Reld B.L. Phytic acid // *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*. 1964. No. 115. Pp. 391–402.
15. Persson H., Türk M., Nyman M., Sandberg A.S. Binding of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} to inositol tri-, tetra-, penta-, and hexaphosphates // *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 1998. No. 46. Pp. 3194–3200. DOI: 10.1021/jf971055w.
16. Sala M., Makuc D., Kolar J., Plavec J., Pihlar B. Potentiometric and ^{31}P NMR studies on inositol phosphates and their interaction with iron (III) ions // *Carbohydrate Research*. 2011. No. 346. Pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.carres.2010.12.021.
17. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С., Карпенко М.А., Новикова Е.С. Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} на основе производного инозитгексафосфорной кислоты // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92, №3. С. 451–456. DOI: 10.1134/S0036024418030354.
18. Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Извлечение ионов Al^{3+} и Co^{2+} фосфорсодержащим продуктом из рисовой мучки // *Химия растительного сырья*. 2018. № 4. С. 281–288. DOI: 10.14258/jcprgm.2018043761.
19. Makarenko N.V., Arefieva O.D., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. Removal of Cr^{3+} ions by phytic acid derivatives from rice bran // *BioResources*. 2019. Vol. 14, no. 2. Pp. 4866–4872. DOI: 10.15376/biores.14.2.4866-4872.
20. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, №10. С. 1644–1651.
21. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 255–260. DOI: 10.14258/jcprgm.1303255.
22. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск, 2001. 360 с.
23. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. М., 1953. 382 с.
24. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., 1979. 227 с.

Поступила в редакцию 12 мая 2020 г.

После переработки 7 декабря 2020 г.

Принята к публикации 19 января 2021 г.

Для цитирования: Арефьева О.Д., Макаренко Н.В., Егоркин В.С., Земнухова Л.А., Азарова Ю.А. Извлечение ионов Vi(III) производным фитиновой кислоты из рисовой мучки // *Химия растительного сырья*. 2021. №1. С. 345–352. DOI: 10.14258/jcprgm.2021017751.

Arefieva O.D., Makarenko N.V.^{*}, Egorkin V.S., Zemnukhova L.A., Azarova Y.A. REMOVAL OF Bi(III) IONS BY PHYTIC ACID DERIVATIVES FROM RICE BRAN

Institute of Chemistry Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 159 Stoletiya St., Vladivostok, 690022, Russian Federation, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Creation of new multifunctional materials based on renewable raw materials is a major direction in recent years. Large-tonnage waste of rice production (husk, straw, bran) of the Far East is a promising raw material base for obtaining such materials. Composition of rice bran includes inositol hexaphosphoric acid and its derivatives (phytin, phosphoinositol) which are capable of chelating polyvalent metal ions. Bismuth (III) is one of natural water pollutants that come from leaching of bismuth-containing minerals and activities of pharmaceutical and perfume industries. The goal of this work is to study removal conditions of bismuth (III) ions from aqueous solutions of a phytic acid derivative obtained from rice bran. It is shown in the work that with a sorbent: solution ratio of 1: 100, bismuth ions are removed from the solution by 89 %. It was found that removal of bismuth cations depends on the initial concentration (3.17–51.90 mg/l) and varies from 13 to 96 %. A comparative analysis also showed that chromium (III) ions are removed from aqueous solutions by a phosphorus-containing product better than bismuth (III) ions. These studies allow us to give recommendations on the choice of materials for treating solutions from heavy metal ions, expanding the range of currently used natural sorbents based on plant materials and solving at the same time an urgent environmental and economic problem - the disposal of rice production wastes.

Keywords: Rice bran, Phytic acid, Heavy metal ion, Bismuth (III) ions, Removal.

References

1. Yang N., Sun H. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2011, vol. 1, pp. 414–420. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00374-3.
2. Klyuchnikov A.S., Glyzina T.S., Gorchakov E.V. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XVI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov i molodykh uchennykh, posvyashchennoy 115-letiyu so dnya rozhdeniya professora L.P. Kulova*. [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XVI International scientific-practical conference of students and young scientists dedicated to the 115th anniversary of the birth of Professor L.P. Kuleva]. Tomsk, 2015, pp. 158–159. (in Russ.).
3. *Gigiyenicheskiye normativy GN 2.1.5.1315-03. Predel'no dopustimyye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'yektov khozyaystvenno-pit'yevogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya*. [Hygienic standards GN 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentration of chemical substances in water of water bodies for household and drinking and cultural and household water use]. Moscow, 2003, 94 p. (in Russ.).
4. Aljerf L. *Journal of Environmental Management*, 2018, vol. 255, pp. 120–132. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.048.
5. Shashkova I.L., Rat'ko A.I., Panasygin A.S., Mil'vit N.V. and Bondareva N.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 2, pp. 253–258. DOI: 10.1023/A:1012778202357.
6. Sdiri A. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, vol. 37, no. 6, pp. 2034–2041. DOI: 10.1002/ep.12893.
7. Andreyeva N.P. *Primeneniye kompleksnykh sorbentov dlya ochistki stochnykh vod ot krupnomolekulyarnykh organicheskikh soyedineniy i ionov tyazhelykh metallov: dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk*. [Application of complex sorbents for wastewater treatment from large-molecular organic compounds and heavy metal ions: Ph.D. thesis]. Moscow, 2006, 155 p. (in Russ.).
8. Makarenko N.V., Zemnukhova L.A., Nemtarev A.V., Kovekhova A.V., Arefieva O.D. *BioResources*, 2018, vol. 13, no. 2, pp. 3411–3419. DOI: 10.15376/biores.13.2.3411-3419.
9. Sidorova M.V. *Razrabotka i issledovaniye kompleksov fitinovoy kisloty s biologicheskimi aktivnymi aminami kak komponentov gidrofil'nykh geley: dissertatsiya kandidat farmatsevticheskikh nauk*. [Development and research of complexes of phytic acid with biologically active amines as components of hydrophilic gels: dissertation candidate of pharmaceutical sciences]. Nizhny Novgorod, 2015, 166 p. (in Russ.).
10. Kel'ner R. *Analiiticheskaya khimiya. Problemy i podkhody*. [Analytical chemistry. Problems and approaches]. Moscow, 2004, vol. 2, 728 p. (in Russ.).
11. Bretti C., Cigala R.M., Stefano C.D., Lando G., Sammartano S. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, no. 57, pp. 2838–2847. DOI: 10.1021/jc300755y.
12. Torres J., Dominguez S., Cerda M.F., Obal G., Mederos A., Irvine R.F., Diaz A., Kremer C. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2005, vol. 3, no. 99, pp. 828–840. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2004.12.011.
13. Crea P., Robertis A.D., Stefano C.D., Sammartano S. *Biophysical Chemistry*, 2006, no. 24, pp. 18–26. DOI: 10.1016/j.bpc.2006.05.027.
14. Maddlach V.T., Kurnick A.A., Reld B.L. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1964, no. 115, pp. 391–402.
15. Persson H., Türk M., Nyman M., Sandberg A.S. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1998, no. 46, pp. 3194–3200. DOI: 10.1021/jf971055w.
16. Sala M., Makuc D., Kolar J., Plavec J., Pihlar B. *Carbohydrate Research*, 2011, no. 346, pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.carres.2010.12.021.
17. Yarusova S.B., Makarenko N.V., Gordiyenko P.S., Karpenko M.A., Novikova Ye.S. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 451–456. DOI: 10.1134/S0036024418030354. (in Russ.).
18. Kovekhova A.V., Arefyeva O.D., Makarenko N.V., Zemnukhova L.A., Kovaleva Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 4 pp. 281–288. DOI: 10.14258/jcprm.2018043761. (in Russ.).
19. Makarenko N.V., Arefieva O.D., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. *BioResources*, 2019, vol. 14, no. 2, pp. 4866–4872. DOI: 10.15376/biores.14.2.4866-4872.

20. Kolzunova L.G., Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Kurilenko L.N., Sergiyenko V.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1644–1651. (in Russ.).
21. Makarenko N.V., Kharchenko U.V., Slobodyuk A.B., Zemnukhova L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 255–260. DOI: 10.14258/jcprm.1303255. (in Russ.).
22. Yukhin YU.M., Mikhaylov YU.I. *Khimiya vismutovykh soyedineniy i materialov*. [Chemistry of bismuth compounds and materials]. Novosibirsk, 2001, 360 p. (in Russ.).
23. Busev A.I. *Analiticheskaya khimii vismuta*. [Analytical chemistry of bismuth]. 1953, 382 p. (in Russ.).
24. Lavrukhina A.K., Yukina L.V. *Analiticheskaya khimiya khroma*. [Analytical chemistry of chromium]. Moscow, 1979, 227 p. (in Russ.).

Received May 12, 2020

Revised December 7, 2020

Accepted January 19, 2021

For citing: Arefieva O.D., Makarenko N.V., Egorkin V.S., Zemnukhova L.A., Azarova Y.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 345–352. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021017751.