

ВЕСТНИК

ISSN 0869-7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

4
2015

Научный журнал

Учредитель

Дальневосточное отделение РАН

Журнал основан в 1932 г.

Издание прекращено в 1939 г.,

возобновлено в 1990 г.

ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

СОДЕРЖАНИЕ

4 (182). 2015

К 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского

В начале был ЯМР ТЕСЛА. В.Я. КАВУН	5
В.Я. КАВУН, В.И. СЕРГИЕНКО. Спектроскопия ЯМР твердых растворов, содержащих трифторид висмута	8

Химия

Физикохимия поверхности. Покрытия

С.В. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, Д.В. МАШТАЛЯР, К.В. НАДАРАИА, В.М. БУЗНИК, Д.П. КИРЮХИН, Г.А. КИЧИГИНА, П.П. КУЩ. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ	20
В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, Д.П. ОПРА, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Формирование и свойства ПВДФ/ПЭО-покрытий на технически чистом титане	28
В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, Д.П. ОПРА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Электрохимические и механические свойства ПВДФ/ПЭО-покрытий на сплаве магния	33
Е.А. КОБЛОВА, А.Ю. УСТИНОВ, И.В. ЧЕРНЫХ, И.В. ЛУКИЯНЧУК, В.С. РУДНЕВ. РФЭС-исследование Ni-, Cu-содержащих оксидных покрытий на алюминии	39
Д.В. МАШТАЛЯР, С.В. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ. Композиционные полимерсодержащие покрытия на сплаве магния, сформированные с использованием метода электрофоретического осаждения	45
В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Формирование твердых, износостойких ПЭО-покрытий на сплаве алюминия AMg3	53

Перспективные материалы и методы

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ, И.А. ТКАЧЕНКО. Мультиферроики на основе манганитов редкоземельных элементов	62
Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Г.А. ЗВЕРЕВ, Н.А. АДАМЕНКО, А.В. КАЗУРОВ, В.М. БУЗНИК. Особенности строения композитов медь-политетрафторэтилен, полученных методами взрывного и статического прессования	70
М.А. КАРПЕНКО, Л.Г. КОЛЗУНОВА. Электродный материал для электрохимических конденсаторов на основе композита полиметилолакриламид/серебро	79
Е.А. КОБЛОВА, А.Ю. УСТИНОВ, О.Л. ЩЕКА. Квантово-химическое моделирование некоторых металлооксидных структур и их взаимодействия с монооксидом углерода	84
Н.В. МАКАРЕНКО, С.Б. ЯРУСОВА, Ю.А. АЗАРОВА, Л.А. ЗЕМНУХОВА. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса	94
Н.В. ПОЛЯКОВА, Ю.А. АЗАРОВА. Определение свинца в соленых водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	100

Новые технологии

О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК, А.А. КИСЕЛЬ, А.А. ЮДАКОВ, А.В. ПЕРФИЛЬЕВ, А.Ю. ЧИРИКОВ, И.Ю. БУРАВЛЕВ. Обезвреживание хромсодержащих отходов гальванического производства	104
Г.Ф. КРЫСЕНКО, Д.Г. ЭПОВ, М.А. МЕДКОВ. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии	113

Научная смена

Ю.А. АЗАРОВА. Применение хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов благородных металлов	118
--	-----

Ученые Дальнего Востока

Вспоминая Виктора Юрьевича Глуценко. Н.П. ШАПКИН, В.А. АВРАМЕНКО, Р.Х. ХАМИЗОВ	123
--	-----

УДК 504.06:542.06:633.258

Н.В. МАКАРЕНКО, С.Б. ЯРУСОВА, Ю.А. АЗАРОВА, Л.А. ЗЕМНУХОВА

Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса

Изучена кинетика сорбции ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+}) сорбентом на основе производного фитиновой кислоты, полученного из отходов производства риса (мучки). Показана возможность применения солей фитиновой кислоты в процессах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: отходы производства риса, рисовая мучка, соли фитиновой кислоты, сорбенты, тяжелые металлы.

Kinetics of sorption of heavy metal ions with sorbent prepared from rice production waste.
N.V. MAKARENKO, S.B. YARUSOVA, Yu.A. AZAROVA, L.A. ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The kinetics of sorption of heavy metal ions (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Mn^{2+}) with a sorbent based on a phytic acid derivative prepared from rice production waste (bran) was investigated. The results show potentialities of use of phytic acid salts in processes of purification of aqueous solutions from heavy metal ions.

Key words: rice production wastes, rice bran, phytic acid salts, sorbents, heavy metals.

Введение

Источником большого ассортимента химических веществ являются растения. Сырье на основе продуктов переработки сельскохозяйственных культур относится к быстро возобновляемым источникам и экологически более чисто, чем минеральное. Однако несмотря на большой объем сведений о химическом составе содержащихся в растениях компонентов [4, 5, 18 и др.], основная масса сельскохозяйственных отходов сжигается на полях или используется в качестве топлива для котельных.

В Институте химии ДВО РАН в течение ряда лет проводятся систематические исследования химического состава отходов производства риса, гречихи и подсолнечника, которые представлены в виде плодовых оболочек (шелухи, лузги), соломы, а также мучки (отрубей). Из данного вида сырья уже получен ряд соединений, полезных человеку (например, полисахариды, липиды, аминокислоты) [1–3, 7]. Особое внимание привлекает рисовая мучка, химический состав которой указывает на возможность извлечения из нее большого количества новых продуктов: высококачественного белка, рисового масла и солей инозитгексафосфорной (ИГФК) (фитиновой) кислоты. Сумма производных инозитгекса-

*МАКАРЕНКО Наталья Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЯРУСОВА Софья Борисовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, АЗАРОВА Юлия Александровна – младший научный сотрудник, ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по постановлению П 218, договор № 02.G25.31.0035-225 от 12 февраля 2013 г. между Открытым акционерным обществом «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки Российской Федерации.

фосфорной кислоты в мучке риса составляет ~6 % [9]. Фитиновая кислота и ее соли имеют широкий спектр применения в фармакологической и пищевой промышленности [13, 15, 16]. Другой перспективной областью применения производных ИГФК и других фосфоинозитолов, как показывают наши предыдущие исследования, может быть разработка экологических безопасных ингибиторов коррозии [8].

Известно [12, 14, 17], что сорбенты на основе фитиновой кислоты и ее производных могут применяться для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Поскольку важнейшие характеристики сорбентов при оценке их эффективности – величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия, представляет интерес изучение кинетических закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) сорбентами на основе производных фитиновой кислоты, полученными из отходов производства риса, что и является целью данного исследования.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали рисовую муку (Приморский край, пос. Тимирязевский, 2010 г.), размер частиц которой составлял 0,3 мм. Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты рисовую муку подвергали кислотному гидролизу (1%-й раствор HCl) с последующим осаждением его 10%-м раствором NaOH [6].

Опыты по кинетике сорбции проводили в статических условиях при 20 °С, использовали водные растворы солей хлоридов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, стронция, кадмия и свинца при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ). Растворы соответствующих солей указанных металлов заданной концентрации готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. В серию пробирок помещали навески сорбента массой 0,05 г, заливали их 20 мл водного раствора соли соответствующего металла с начальной концентрацией ионов $200 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ и перемешивали при различных временных интервалах (1–180 мин). Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию соответствующих ионов. Параметры экспериментов при исследовании кинетических закономерностей сорбции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры экспериментов при исследовании кинетических закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов фитиновым сорбентом (временной интервал 1–180 мин)

Сорбируемый ион	Сорбат	Исходная концентрация иона металла, ммоль л^{-1}	Соотношение Т : Ж
Mn^{2+}	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$, «ч.д.а.», ГОСТ 612-75	3,8	1 : 400
Co^{2+}	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а.», ГОСТ 4525-77	3,4	1 : 400
Ni^{2+}	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$, «ч.ч.», ГОСТ 4038-79	3,6	1 : 400
Cu^{2+}	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$, «ч.ч.», ГОСТ 4167-74	3,1	1 : 400
Zn^{2+}	$ZnCl_2$, «ч.д.а.», ГОСТ 4529-78	2,9	1 : 400
Sr^{2+}	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а.», ГОСТ 4140-74	2,3	1 : 400
Cd^{2+}	$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, «ч.д.а.», ГОСТ 4330-76	1,8	1 : 400
Pb^{2+}	$PbCl_2$, «ч.ч.», ТУ 6-09-5383-88	1,01	1 : 400

Сорбционную емкость (A_e , ммоль·г⁻¹) фитинового сорбента рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л⁻¹; C_p – равновесная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов (α , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_p)}{C_{исх}} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Кинетические данные по сорбции ионов металлов анализировали в соответствии с кинетическими моделями псевдопервого и псевдвторого порядков [10, 11].

Кинетическое уравнение псевдопервого порядка (уравнение Лагергрена):

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1 (A_e - A_t), \quad (I)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

В линейной интегральной форме при начальных условиях ($A_t = 0$ при $t = 0$ и $A_t = A_e$ в момент времени $t = t$) уравнение имеет вид

$$\log(A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2.303} t. \quad (II)$$

Кинетическая модель псевдвторого порядка

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2 (A_e - A_t)^2, \quad (III)$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка.

Выражение (III) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t. \quad (IV)$$

Методы анализа

Рентгенограммы осадков снимали с помощью автоматического дифрактометра D8 ADVANCE с вращением образца в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для количественного определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов. Концентрацию определяемых элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2 \%$.

ИК-спектры поглощения фосфорсодержащих образцов регистрировали в области 400–4000 см^{-1} в вазелиновом масле с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтометр-М» (Россия).

Содержание ионов Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на дуолучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) по аналитическим линиям 240,7, 460,7, 283,3, 228,8, 213,9, 232,0, 324,8 и 279,5 нм соответственно.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа фосфорсодержащее соединение, полученное из рисовой муки, является рентгеноаморфным.

ИК-спектр выделенного продукта характеризуется наличием двух полос поглощения в области валентных колебаний групп PO_4 ($993\text{--}996\text{ см}^{-1}$ и $1121\text{--}1128\text{ см}^{-1}$) и соответствует спектру, приведенному в работе [8]. Количественное определение элементного состава показало, что в образце содержатся фосфор, магний, калий, натрий, кальций. Удельная поверхность полученного образца составляет $6,7\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов полученным фитиновым сорбентом.

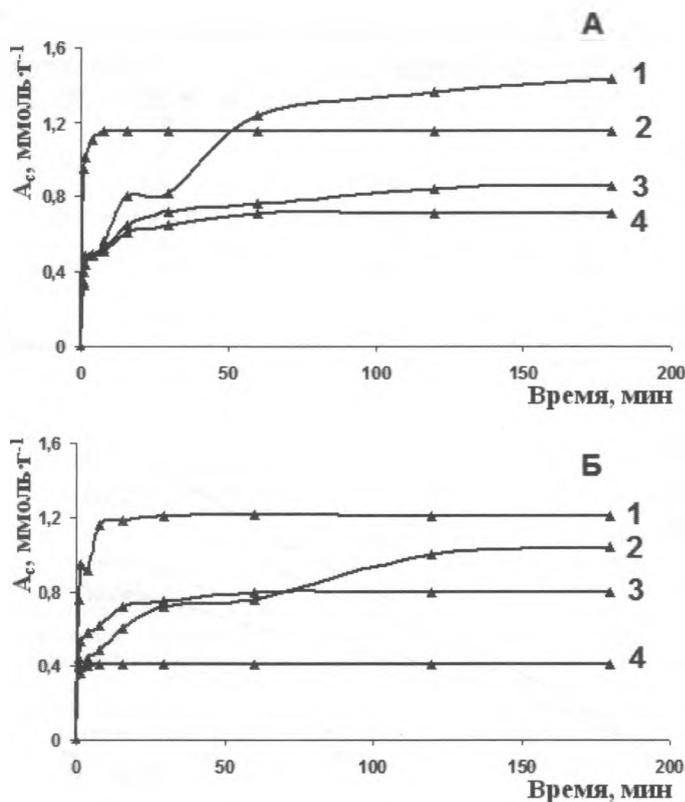


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов фитиновым сорбентом. А: 1 – Mn^{2+} , 2 – Zn^{2+} , 3 – Ni^{2+} , 4 – Cd^{2+} ; Б: 1 – Cu^{2+} , 2 – Co^{2+} , 3 – Sr^{2+} , 4 – Pb^{2+}

Как видно из представленных зависимостей, в кинетике процесса сорбции исследуемых металлов фитиновым сорбентом наблюдаются различия. Равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается через 4 мин для ионов Pb^{2+} , через 16 мин для ионов Zn^{2+} , через 30 мин для ионов Cu^{2+} , через 60 мин для ионов Cd^{2+} и Sr^{2+} , через 120 мин для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Следует учесть тот факт, что реальное время взаимодействия сорбента и сорбата на 5–10 мин больше с учетом продолжительности фильтрации осадков через фильтр «синяя лента». Величины сорбционной емкости исследуемого сорбента по отношению к ионам Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} составляют в условиях равновесия соответственно 0,4, 1,16, 1,2, 0,7, 0,8, 1,4, 1,0 и 0,8 ммоль·г⁻¹ (степень извлечения 99,0, 99,7, 97,4, 98,3, 87,0, 89,5, 73,5 и 58,3 % соответственно).

Константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдovторого порядков, приведены в табл. 2.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что во всех случаях кинетика сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым фитиновым сорбентом наилучшим образом описывается моделью псевдovторого порядка, о чем свидетельствуют коэффициенты корреляции.

Линейные зависимости, полученные из экспериментальных данных по уравнению псевдovторого порядка, приведены на рис. 2.

Таблица 2

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов фитиновым сорбентом моделями химической кинетики

Ион металла	Кинетическая модель			
	псевдопервого порядка		псевдovторого порядка	
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2
Pb ²⁺	4,2	0,9661	51,3	0,9999
Zn ²⁺	1,45	0,9802	6,1	0,9999
Cu ²⁺	0,77	0,8789	1,7	0,9999
Cd ²⁺	1,7	0,7657	0,64	0,9997
Sr ²⁺	1,17	0,9393	0,8	0,9999
Mn ²⁺	0,07	0,9858	0,06	0,9901
Co ²⁺	0,33	0,9723	0,1	0,9882
Ni ²⁺	0,84	0,8897	0,25	0,9985

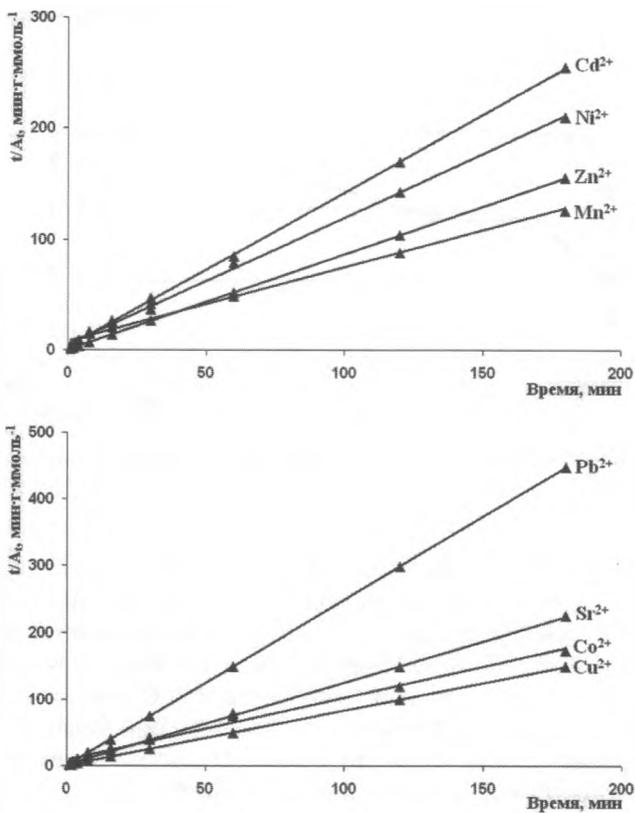


Рис. 2. Зависимости относительных величин сорбционной емкости в момент времени t от времени в соответствии с экспериментальными данными по сорбции ионов тяжелых металлов фитиновым сорбентом

Выводы

1. В результате исследования кинетики сорбции ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+}) сорбентом на основе производного фитиновой кислоты, полученного из отходов производства риса (мучки), выявлено, что равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается через 4 мин для ионов Pb^{2+} , через 16 мин для ионов Zn^{2+} , через 30 мин для ионов Cu^{2+} , через 60 мин для ионов Cd^{2+} и Sr^{2+} , через 120 мин для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Наибольшие величины степени извлечения (99,9–97,4 %) в условиях равновесия наблюдаются при сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} .

2. Показано, что во всех случаях кинетика сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым фитиновым сорбентом наилучшим образом описывается моделью псевдвторого порядка.

3. Исследования свидетельствуют о возможности применения производных фитиновой кислоты, полученных из отходов производства риса (мучки), в процессах очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В., Тищенко Л.Я., Ковалева Е.В. Исследование аминокислотного состава в отходах производства риса, гречихи и подсолнечника // Журн. химии растит. сырья. 2009. № 3. С. 147–149.
2. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А., Командорова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 11. С. 1901–1904.
3. Земнухова Л.А., Исая С.В., Шкорина Е.Д., Бусарова Н.Г. Исследование состава липидов в отходах производства риса и гречихи // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, вып. 79. С. 1554–1557.
4. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 324–328.
5. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н., Сокольницкая Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорган. материалы. 2006. Т. 42, № 1. С. 27–32.
6. 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 // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 10. С. 1644–1651.
7. Макаренко Н.В., Герасименко Н.И., Самотылова С.А., Земнухова Л.А. Комплексная переработка рисовой мучки // 6-й Междунар. симпоз. «Химия и химическое образование» (28 сент.–3 окт. 2014 г., Владивосток). Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2014. С. 236–237.
8. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства // Журн. химии растит. сырья. 2013. № 3. С. 255–260.
9. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48, № 3. С. 116–124.
10. Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite // Waste Management. 2006. Vol. 26. P. 260–267.
11. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Proc. Biochem. 1999. Vol. 34. P. 451–465.
12. Iemma F., Cirillo G., Gianfranco Spizzirri U., Puoci F., Ilaria Parisi O., Picci N. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives // Europ. Polymer J. 2008. Vol. 44. P. 1183–1190.
13. Karunaratne A.M., Amerasinghe P.H., Sadagopa Ramanujam V.M., Sandstead H.H., Perera P.A.J. Zinc, iron and phytic acid levels of some popular foods consumed by rural children in Sri Lanka // J. Food Compos. Anal. 2008. Vol. 21. P. 481–488.
14. Li R., Liu L., Yang F. Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 280. P. 20–30.
15. Stodolak B., Starzynska A., Czyszczonek M., Zyla K. The effect of phytic acid on oxidative stability of raw and cooked meat // J. Food Chem. 2007. Vol. 101. P. 1041–1045.
16. Sung-Hyen Lee, Hong-Ju Park, Hye-Kyung Chun, So-Young Cho, Soo-Muk Cho, Hyun Soon Lillehoj. Dietary phytic acid lowers the blood glucose level in diabetic KK mice // Nutr. Res. Rev. 2006. Vol. 26. P. 474–479.
17. Torre M., Rodriguez A.R., Saura-Calixto F. Effects of Dietary Fiber and Phytic Acid on Mineral Availability // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1991. Vol. 30, N 1. P. 1–22.
18. Zemnukhova L., Shkorina E. Composition and complex processing of buckwheat production waste // Materials of the 11th Intern. Sympos. on Buckwheat. (July 19–23, 2010, Orel). Орёл, 2010. P. 731–735.