



НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

10

11

Харчова ПРОМИСЛОВІСТЬ

КИЇВ НУХТ 2011

Л.А. КУПЧИК, канд. техн. наук,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
Л.Ф. СТЕПАНЕЦЬ, канд. техн. наук;
О.В. НИЧИК, канд. техн. наук,
О.О. ХИЖНЯК, канд. техн. наук,
Т.А. МАРТИНЕНКО, н.с.
Національний університет харчових технологій

РОСЛИННІ ВІДХОДИ ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ — ЦІННА СИРОВИНА ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ ЕНТЕРОСОРБЕНТІВ, ХАРЧОВИХ ТА КОРМОВИХ ДОБАВОК

Запропоновані способи модифікування рослинних відходів харчової промисловості хімічними активаторами та високотемпературною екструзією з метою підвищення сорбційних властивостей та одержання ентеросорбентів для селективного вилучення іонів важких металів, радіонуклідів та деяких органічних забруднювачів із організмів людей та тварин.

Ключові слова: сорбція, рослинні відходи, важкі метали, органічні забруднювачі.

Предложены способы модификации растительных отходов пищевой промышленности химическими активаторами и высокотемпературной экструзией с целью повышения сорбционных свойств и получения энтеросорбентов для селективного отделения ионов тяжелых металлов, радионуклидов, а также, некоторых органических загрязнителей из организмов людей и животных

Ключевые слова: сорбция, растительные отходы, тяжелые металлы, органические загрязнители.

The article offers different methods of plant food wastes with chemical activators and high-temperature extrusion for the sorption properties increment and radionuclides, organic pollutants reception out of human's and animals organisms.

Key words: sorption, plant wastes, heavy metals, organic pollutants.

Дослідження останніх років свідчать про те, що деякі компоненти рослин, та звані, харчові волокна, мають високу здатність зв'язувати більшість катіонів важких металів, радіонуклідів стронцію та цезію, деяких трансуранових елементів та інш. Відомо, що рослинні волокна можуть також адсорбувати деякі органічні сполуки (холієві та амінокислоти, феноли, речовини пуринового ряду та інш.) [1—3]. Це дозволяє розглядати рослинні волокна в якості компонентів комбінованих адсорбуючих препаратів (ентеросорбентів) та спеціальних харчових та кормових добавок.

У цій статті наводимо деякі отримані нами результати, присвячені розробці способів підвищення сорбційних властивостей рослинних відходів харчової промисловості з метою одержання сорбентів для селективного вилучення іонів важких металів та радіонуклідів із модельних сольових розчинів.

© Л.А.Купчик, Л.Ф.Степанець, О.В.Ничик, О.О.Хижняк, Т.А.Мартиненко. 2010

Економічна доцільність таких досліджень ґрунтується на тому, що використовуються дешеві здебільшого неліквідні відходи, об'єми утворення яких в Україні значні: буряковий жом — 15—20 млн. тонн за сезон цукроваріння; зернові висівки та лушпиння — до 6% від бункерної маси зерна; облущені качани кукурудзи — до 20 % від бункерної маси зерна; абрикосові кісточки та горіхові шкаралупи — 100—120 тис. тонн за рік; яблучні вичавки — 0,5—0,9 млн. тонн за рік; виноградні вичавки — біля 200 тис. тонн за рік; лушпиння соняшника — 1,5—2 млн. тонн за рік та інші.

Для обробки рослинних відходів нами були запропоновані різні методи модифікування. Ці методи ґрунтувались на процесах часткової деполімеризації полісахаридної матриці та селективного трансформувannya гідроксильних груп у карбоксильні та складноєфірні з кислотними властивостями [4—7]. Таке модифікування рослинних відходів дозволило збільшити їх здатність до реакцій приєднання, іонного обміну та комплексоутворення та, завдячуючи цьому, отримувати нові функціональні та селективні сорбенти.

Показовими є дані, що характеризують сорбційні властивості бурякового жому, модифікованого соляною кислотою та гідроксидом амонію за способом [7] (табл. 1). Встановлено, що хімічне модифікування жому дозволяє підвищити вміст вільних карбоксильних груп на 25—30 % по відношенню до вихідного і таким чином створити умови для покращення його сорбційних властивостей.

Таблиця 1. Величини сорбції (А) та ступеню вилучення (Еф) різних іонів токсичних важких металів (із розчинів з початковою концентрацією іонів 50 мг/л) зразками немодифікованого та модифікованого бурякового жому

Назва матеріалу	Pb ²⁺		Cd ²⁺		Hg ²⁺		As ⁵⁺		Ni ²⁺	
	А, мг/г	Еф, %	А, мг/г	Еф, %	А, мг/г	Еф, %	А, мг/г	Еф, %	А, мг/г	Еф, %
Жом немодифікований	20,8	80,8	11,7	77,7	9,3	80,4	3,3	27,6	3,5	49,3
Жом, модифікований HCl	24,2	96,6	14,2	99,5	11,1	95,3	4,2	35,0	5,6	66,2
Жом, модифікований NH ₄ OH	24,1	92,4	13,6	94,0	10,6	91,2	3,8	31,4	4,6	54,2

Можна бачити, що запропоновані схеми модифікування жому дозволяють значно покращити його сорбційні властивості, особливо це стосується модифікованого соляною кислотою жому при сорбції іонів ртуті, міді та нікелю. При сорбції іонів свинцю та кадмію спостерігали високу ступінь вилучення як необробленими так і модифікованими різними способами відходами.

Досить показовими є дані, що характеризують властивості рослинних відходів, які були оброблені високотемпературною екструзією [4] (табл.2).

Видно, що екструзійна обробка приводить до підвищення (в 3 рази) концентрації вільних макрорадикалів целюлозних ланцюгів, що свідчить про ефективну деструкцію останніх та, вірогідно, їх часткове окислення. При цьому суттєво підвищується статична обмінна ємність та комплексоутворювальна здатність по відношенню до свинцю та стронцію, а також вибірковість сорбції радіостронцію (коефіцієнт розподілу по ⁹⁰Sr підвищився на порядок).

Нами також розроблена технологія одержання сорбентів із рослинних відходів шляхом їх збагачення лігніном [8], суть якої складається в послідовному гідролізі лігніновмісного відходу (наприклад, гречаного лушпиння) мінеральною чи органічною кислотою концентрацією 0,5 — 10 мас. %, при температурі 80 — 200 °С. гідромодулі 1—10, протягом 20 — 180 хв. Таке модифікування дозволяє отримувати матеріал збагачений лігніном за рахунок видалення інших баластних речовин. Отриманий нами сорбент має вигляд темно-коричневого аморфного порошку без запаху, практично не розчинний у воді, з наступними фізико-хімічними характеристиками: насипна вага — 52 г/100 см³; вміст води — 4—9 %; кислотність (по H₂SO₄) — 0,6—1,3 %; зольність — 0,5—5 %; вміст лігніну 79—88 %, вміст полісахаридів та інших баластних речовин — 10—12 %, статична обмінна ємність по Na⁺ — 2,4 мг-екв./г, по Ca — 0,7 мг-екв./г. Результати сорбційних випробувань гречаного лігніну по відношенню до іонів важких металів представлені в табл. 3.

Таблиця 2. Вплив високотемпературної екструзії на сорбційні властивості відходів

Характеристики	Одиниці вимірювання	Зразки					
		Буряковий жом		Лушпиння гречки		Лушпиння сояшнику	
		до	після	до	після	до	після
Концентрація парамагнетичних центрів	спін/г	1,1 · 10 ¹⁵	3,1 · 10 ¹⁵	2,4 · 10 ¹⁵	7,9 · 10 ¹⁵	1,1 · 10 ¹⁵	2,7 · 10 ¹⁵
Статична обмінна ємність	мг-екв/г						
-за Cl ⁻		0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
-за Na ⁺		1,4	2,0	1,8	2,0	0,8	1,4
Комплексоутворювальна здатність	%						
-за Pb ²⁺		87,4	91,0	41,2	50,0	20,0	43,8
-за Sr ²⁺		83,5	87,5	44,4	65,4	33,3	64,0
Коефіцієнт розподілу по радіостронцію	мл/г	30	270	20	310	—	—

Таблиця 3. Сорбційні властивості гречаного лігніну по відношенню до іонів важких металів

Іонметалу	Рівноважна концентрація (Cp) мг/л	Величина сорбції (A), мг/г	Коефіцієнт розподілу (Kd), мл/г	Ефект вилучення (Еф), %
Ni ²⁺	5	2,3	460	76,9
	50	6,7	133	53,2
Cu ²⁺	5	1,3	254	85,5
	50	6,9	139	51,8
Sr ²⁺	5	4,4	1198	88,1
	50	7,8	264	53,8
Cd ²⁺	5	5,9	1301	91,9
	50	7,4	117	56,5
Pb ²⁺	5	36,4	1680	90,2
	50	42,5	849	76,4

Видно, що здатність гречаного лігніну сорбувати іони металів вища для розбавлених розчинів. Особливо це є характерним для кадмію та стронцію. Максимальні значення сорбційних характеристик зафіксовані для стронцію, кадмію та свинцю.

Для з'ясування можливості застосування гречаного лігніну в ентеросорбційних технологіях представляють інтерес отримані нами дані про його сорбційну активність по відношенню до органічних речовин-маркерів різної молекулярної маси: метиленового блакитного (M = 319) й конго-червоного (M = 697), а також токсичних та шкідливих для живих організмів речовин — сечової кислоти та іонів амонію, що являються сполуками з низькою та середньою молекулярною масою. В табл.4 наведені дані про сорбційні характеристики гречаного лігніну в дослідях з органічними барвниками, сечовою кислотою та солями амонію при їх сорбції із модельних розчинів різної концентрації.

Отримані кількісні характеристики сорбції іонів важких металів, амонію, сечової кислоти та органічних забруднювачів різної молекулярної маси свідчать про те, що отриманий за розробленою нами технологією, гречаний лігнін має виключно високу селективність до даних

ТЕХНОЛОГІЯ

типів забруднювачів і може розглядатись як потенціальна складова ентеросорбційних препаратів чи спеціальних харчових чи кормових добавок.

Таблиця 4. Сорбційні властивості гречаного лігніну по відношенню до органічних барвників, сечової кислоти та амонію

Забруднювач	Рівноважна концентрація (Ср), мг/л	Величина сорбції (А), мг/г	Коефіцієнт розподілу (Кd), мл/г	Ефект вилучення (Еф), %
Метиленовий блакитний	5	6,7	798	90,5
	50	78,6	424	75,2
Конго-червоний	5	4,3	465	42,2
	50	10,5	62	29,0
Сечова кислота	0,5	3,7	1166	37,8
	5,0	2,75	683	20,3
Азот амонійний	5	1,5	467	81,6
	10	6,9	32	18,1

Таким чином, наведені приклади підтверджують перспективність різних методів модифікації харчових волокон. Ці методи як окремо, так і у сукупності відкривають можливість отримання широкого асортименту високоемких і гостроселективних сорбентів, здатних виступати в якості субстанцій нових ентеросорбентів та харчових домішок. Доволі привабливо це й тому, що відкриваються нові можливості утилізації та ефективного використання безмежного сировинного джерела, яке частіше за все розглядається як продукти, що мало утилізуються, або відходи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бейл Е.А., Горюнова Н.Н. Значение пищевых волокон в питании // Клик. мед. — 1987. — Т.65, № 2. — С. 123—127.
2. Застосування ентеросорбентів у медицині і ветеринарії (методичні рекомендації) / Терещенко В.П., Піщук В.А., Дегтярьова Л.В. та інш., — Київ, 2005, — 53 с.
3. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. // Химия в интересах устойчивого развития, 2000, № 8, с. 763—772.
4. Картель Н.Т., Купчик Л.А., Николайчук А.А. Модифицирование целлюлозосодержащих отходов для сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2005. — № 3. — С. 31—32.
5. Купчик Л.А., Семак О.Ю., Картель Н.Т. Переработка отходов кукурузных кочерыжек для получения сорбентов ионов тяжелых металлов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2006. — № 3. — С. 44—47.
6. Купчик Л.А., Николайчук А.А., Степанец Л.Ф., Потапенко С.І. Сорбенти з відходів харчової промисловості // Харчова та переробна промисловість, № 4—5, (356—367), 2009, с. 25—28.
7. Методом високотемпературної екструзії можна одержувати пектиновмісну сировину для ентеросорбентів. / Купчик Л.А., Картель М.Т., Миронюк Т.І., Рамушкевич Л.В. // Харчова і переробна промисловість, 2000, № 2-3, с.14-15.
8. Пат. 76835 Укр., МКИ⁷ А61К 36/87, А61К 131/00. Спосіб одержання лігніновмісного ентеросорбенту / Денисович В.О., Николайчук А.А., Купчик Л.А., Картель М.Т. - Опубл. 15.09.06, Бюл. № 9.

Одержано редколегією 15.12.2010 р.