Využitie pektínov cukrovej repy pre biosorpciu ťažkých kovov z odpadových vôd

USE OF SUGAR BEET PECTINS FOR BIOSORPTION OF HEAVY METALS FROM WASTE WATERS

Beáta Piršelová, Roman Kuna, Peter Boleček – Univerzita Konštantína filozofa v Nitre, Prírodovedecká fakulta

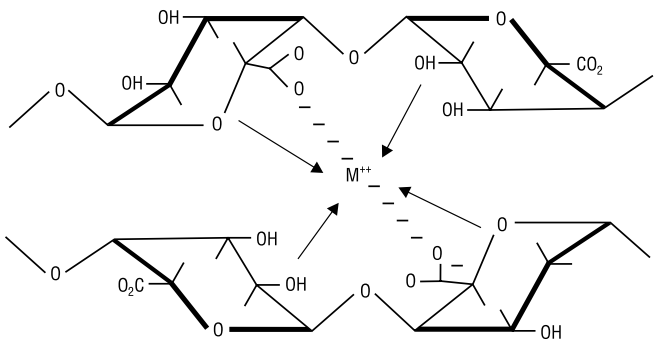
Znečistenie životného prostredia ťažkými kovmi v dôsledku ľudských aktivít predstavuje v súčasnosti vážnu hrozbu pre človeka a prírodné ekosystémy. V súčasnosti dostupné spracovateľské technológie pre odpady obsahujúce kovy sú buď nedostatočne efektívne alebo sú nedostupne drahé a neúmerné, ak uvážime množstvá vznikajúcej odpadovej vody. Preto sa hľadajú stále nové technológie, ktoré budú prijateľnejšie ako tradičné postupy z environmentálneho aj ekonomického hľadiska. Či už ide o technológie zlepšujúce tradičné postupy (1, 2), alebo o technológie využívajúce nové možnosti ponúkané biotechnológiami (3, 4).

Biosorpcia

Za posledných 15 rokov boli vyvinuté alternatívne metódy pre odstránenie toxických iónov kovov z odpadových vôd založených na princípe sorpcie odpadovými materiálmi. Medzi materiály ktoré boli skúmané ako biosorbenty patria napr. morské riasy, cukrová trstina, plesne, kvasinky a iné mikrobiálne a poľnohospodárske produkty, ako sú vlna, slama, banánová šupka, čajové lístky atď. (5, 6). Z hľadiska biosorpcie majú význam biopolyméry v nich obsiahnuté (celulózy, algináty, karagén, lignín, niektoré bielkoviny, chitín a pektíny), ktoré na svojom povrchu pasívne zachytávajú ióny kovov. Hlavnými výhodami biosorpce oproti obvyklým technológiám sú nízke náklady, vysoká účinnosť, široká dostupnosť, minimalizácia chemických alebo biologických kalov a možnosť regenerácie biosorbentu (5, 7, 8). Mechanizmus biosorpcie môže závisieť od metabolizmu biosorbentu, alebo sa využíva mŕtva biomasa, kedy je biosorpcia založená len na fyzikálno-chemických interakciách medzi funkčnými skupinami bunkového povrchu a iónu kovu (fyzikálna adsorpcia, iónová výmena, kompexácia, sorpcia bunkovými povrchmi). Využitie mŕtvej biomasy pritom poskytuje lepšie možnosti pre priemyselné využitie (7, 9).

Zníženie nákladov pre priemyselné aplikácie systému biosorpcie však vyžaduje, aby biosorbent mal dostatočnú mechanickú stabilitu, priepustnosť a sorpčnú schopnosť v sérii cyklov biosorpcie (10).

Obr. 1. Model „vajíčkového boxu". Záporne nabité časti zvyškov karboxylových kyselín molekuly pektínu sa kovalentne viažu s kovom (13)



Pektíny a ich využitie pre biosorpciu ťažkých kovov

Pektíny sú polysacharidy, ktoré sa priemyselne získavajú najmä z rezkov cukrovej repy, jablčných výliskov a z kôry citrusových plodov. Sú zložené z jednotiek kyseliny galakturónovej viažúcich sa 1,4 väzbami, pričom ich štruktúra sa môže meniť od spôsobu extrakcie. Zložkami pektínu sú arabinany, metanol, kyselina octová, fenolové kyseliny a amidy. Z daného zloženia vyplývajú aj prevládajúce funkčné skupiny prítomné v pektínoch: hydroxy, karboxylové, metoxylová a amidové. Práve tieto skupiny s vysokým biosorpčným potenciálom sú významné z hľadiska potenciálu odstraňovania ťažkých kovov (9, 11). Niektoré výsledky dokonca potvrdzujú možnosť použitia pektínov pre odstraňovanie ťažkých kovov z ľudského tela (12).

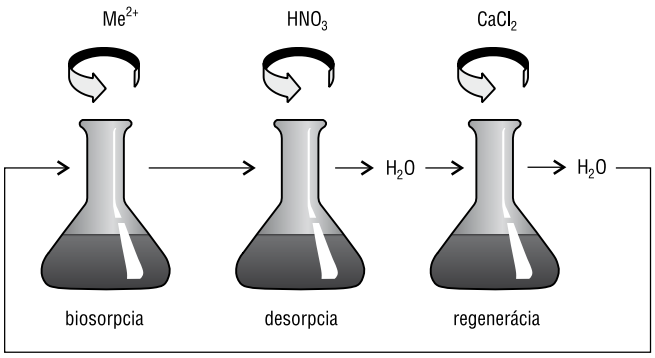
Mechanizmus väzby pektínov s kovmi popisuje tzv model „vajíčkového boxu" (13): esterifikované skupiny pektínov nie sú voľné, kým záporne nabité časti zvyškov karboxylových kyselín molekuly pektínu sa kovalentne viažu s kovom (obr. 1.). Pektíny s nízkym stupňom esterifikácie tak prevdepodobne vykazujú vyššiu sorpčnú aktivitu.

Pektíny všeobecne vykazujú nasledovnú schopnosť viazať sa ku kovom: Pb^{2+} >> Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} >> Zn^{2+} > Cd^{2+}. Ukázalo sa, že pektín z cukrovej repy vykazuje vysokú afinitu k Pb^{2+} a Cu^{2+} iónom, pektín z jabĺk k iónom Co^{2+} a citrusový pektín k iónom Ni^{2+} (14).

Využitie pektínov cukrovej repy v procese biosorpcie kovov

V poslednej dobe sa venuje čoraz viac pozornosti biosorpčným vlastnostiam pektínov z cukrovej repy. Pektíny možno ľahko získať zo zvyškov repy počas jeho spracovania na cukor, z cukrových rezkov. Cukrové rezky sú vzhľadom na ich vysokú nutričnú hodnotu vhodným krmivom pre dobytok, avšak vysoká sezónna a navyše lokálna produkcia rezkov neumožňuje skŕmiť

Obr. 2. Schéma cyklu odstraňovania ťažkých kovov z roztoku xerogélmi pektínov cukrovej repy (10)



celé vyprodukované množstvo. Vplyvom ich dobrej biologickej rozložiteľnosti prichádza navyše už pri niekoľkodňovom státí k ich znehodnoteniu. Konzervácia sušením je energeticky náročná a nesprávnym silážovaním sa znehodnotí často veľká časť rezkov (15). Cukrové rezky však obsahujú pomerne veľa pektínov (15–30 %), ktoré sú potencionálne využiteľné v praxi. V porovnaní s citrusmi a inými plodinami obsahujúcimi veľa pektínu (jablká, mrkva) majú však pektíny cukrovej repy zlé želírovacie vlastnosti kôli vysokému stupňu metylácie a nízkej molekulovej hmotnosti. Navyše sa pektíny cukrovej repy nevyužívajú v tradičných aplikáciách potravinárskeho priemyslu kôli vysokému obsahu neutrálnych cukrov a kyseliny galakturónovej (10, 16). Pektíny cukrovej repy však vykazujú pomerne dobré adsorpčné vlastnosti, ktoré sú využiteľné pre adsorpciu ťažkých kovov z kontaminovaných vôd. Svojimi vlastnosťami sa vyrovnávajú široko využívaným a akceptovaným alginátom. Na sorpciu kovov sa využívajú gély, ktoré sa získavajú alkalickou hydrolýzou pektínov. Nevýhodou pektínov v rezkoch cukrovej repy je vysoký podiel metoxylových zvyškov, ktoré bránia tvorbe gélov pomocou vápnika. Gély z nich získané majú tak nízke pH a vysoký obsah rozpustných solí, sú rýchlo rozpustné vo vode s jemnou konzistenciou a stávajú sa tak nevhodnými pre odstraňovanie ťažkých kovov a imobilizáciu biomasy. Zníženie obsahu metoxylových zvyškov v pektíne je možné demetyláciou, ktorá sa uskutočňuje pri nízkych teplotách za pridania rôznych zložiek (kyseliny, zásady, amoniak, enzýmy) (17). Popri získaných hydrogéloch s veľkosťou pórov 3 ±0,2 mm sa na biosorpciu využívajú aj xerogély s veľkosťou pórov 1,4 ±0,2 mm, ktoré sa získavajú sušením hydrogélov. V porovnaní s alginátmi majú hydro aj xerogély získané z pektínov cukrovej repy vyššiu afinitu k iónom kovov a môžu tak predstavovať zaujímavú alternatívu doteraz využívaných biosorbentov.

Mechanizmus odstraňovania kovov z roztokov pomocou xerogélov získaných z pektínov cukrovej repy prebieha v cykloch: biosorpcia – desorpcia – regenerácia (obr. 2.). Vo fáze biosorpcie dochádza k výmene a komplexácii kovových iónov z roztoku za ióny vápnika (Ca^{2+}), ktoré sú chelatované alebo viazané s karboxylovými skupinami v polymérnej štruktúre pektínu. Počas biosorpcie dochádza k vytesneniu Ca^{2+} iónov za ióny kovov za súčasnej reorganizácie štruktúry gélu. Kovové ióny je možné následne vo fáze desorpcie eluovať z gélov pomocou chelatačných činidiel (EDTA), výmenou za iné ióny (Ca^{2+}), alebo pomocou kyselín (HCl, H_2SO_4, HNO_3). Eluované kovy

Tab. I. Adsorpčná kapacita rôznych adsorbentov (8)

Adsorbent	Adsorpčná kapacita q_{max} ($mg.g^{-1}$)		
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Šupky ryžových zŕn	10,9	58,1	8,14
Rezky cukrovej repy	**21,16**	**73,76**	**17,78**
Kukuričné zrná	7,62	8,29	1,96
Kukuričný škrob	8,58	28,8	6,86
NaOH-modifikovaná biomasa *S. elaeagnifolium*	19,96	46,79	11,99
Solanum elaeagnifolium	13,14	20,6	6,96
Padina sp.	72,44	2,59,0	52,96
Sargassum sp.	62,9	240,4	32,69
Ulva sp.	47,65	302,5	35,31
Gracillaria sp.	37,49	93,24	26,15
Pomarančová kôra	4,28	113,5	21,25
Modifikovaná pomarančová kôra	0,73	209,8	56,18

sa ďalej získavajú z roztokov elektrochemickými alebo inými konvenčnými metódami. Ďalšia fáza regenerácie je dôležitá pre zachovanie sorpčnej kapacity gélu. Voľba činidiel na regeneráciu závisí od typu biororbentu a od kovu, ktorý sa adsorbuje na povrch pevnej fázy. V prípade pektínových gélov cukrovej repy sa využíva najmä $CaCl_2$. Vápnik zvyšuje stabilitu a ďalšiu použiteľnosť gélov poškodených kyselinami. Po regenerácii nasleduje opätovná fáza biosorpcie (10).

Pektíny cukrovej repy boli testované z hľadiska afinity k iónom Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} a Ni^{2+}, pričom najvyššiu afinitu vykazujú k iónom Pb^{2+} a Cu^{2+} (18). Tab. I. uvádza adsorpčnú kapacitu pektínu cukrovej repy v porovnaní s pektínmi z iných zdrojov.

Existuje niekoľko prác zameraných na štúdium väzby ťažkých kovov pektínmi cukrovej repy (14, 19), avšak práce zamerané na využitie týchto polysacharidov za účelom praktickej aplikácie sú zriedkavé (10, 17). Pomerne nízke náklady využitia pektínov rezkov cukrovej repy ako biosorbentov však predstavuje sľubnú perspektívu z hľadiska čistenia životného prostredia.

Záver

Príspevok sa zameriava na možnosti využitia rezkov cukrovej repy z hľadiska čistenia vôd kontaminovaných ťažkými kovmi. Rezky z cukrovej repy predstavujú vedľajší produkt pri výrobe cukru a využívajú sa ako krmivo pre zvieratá. Pre vysoký obsah pektínov s dobrými sorpčnými vlastnosťami sa vyrovnávajú široko využívaným a akceptovaným alginátom. V porovnaní s alginátmi majú hydro aj xerogély získané z pektínov cukrovej repy vyššiu afinitu k iónom kovov a môžu tak predstavovať zaujímavú alternatívu doteraz využívaných biosorbentov.

Práca bola podporená výskumnými zámermi VEGA 1/0509/12, KEGA 044UKF-4/2012 a výskumným zámerom Európskeho spoločenstva v rámci projektu: Vybudovanie výskumného centra „AgroBioTech“, projekt číslo 26220220180.

Súhrn

V poslednom desaťročí sa čoraz viac pozornosti venuje alternatívnym metódam odstraňovania toxických iónov kovov z odpadových vôd, pričom hlavnými kritériami sa stávajú nízke náklady, vysoká účinnosť, široká dostupnosť a minimalizácia chemických alebo biologických kalov. Uvedené kritériá v značnej miere spĺňajú metódy biosorpcie, ktoré sú založené na väzbe kovov biomasou. Rezky cukrovej repy vykazujú vďaka vysokému podielu pektínov dobré adsorpčné vlastnosti a vynikajú opätovnou využiteľnosťou v procese biosorpcie. Stávajú sa tak veľmi sľubnou biomasou pre čistenie odpadových vôd ťažkými kovmi, najmä olovom. Ich širšia praktická aplikácia však vyžaduje ďalší výskum z hľadiska optimalizácie procesu biosorpcie.

Kľúčové slová: cukrová repa, odpadové vody, ťažké kovy, pektíny, biosorpcia.

Literatúra

1. Miškufová, A.; Krištofová, S.: Spracovanie neutralizačných kalov z procesu galvanického pokovovania. In *Zborník zo seminára Recyklace odpadu VI.* Košice, 2002, s. 165–170.
2. Havlik, T. et al.: Extraction of copper, zinc and cobalt in acid oxidative leaching of chalcopyrite at the presence of deep-sea manganem nodules as oxidant. *Hydrometallurgy*, 77, 2005 (1–2), s. 51–59.
3. Kaduková, J.; Virčíková, E.: Biosorpcia - perspektívna technológia čistenia kontaminovaných vôd od ťažkých kovov. In *Zborník Environmentálne problémy miest.* 2001, s. 49–52.
4. Luptáková, A.: Microbial solubilization and immobilization of toxic metals. In *Proceedings 8th Conference on Environmental and Mineral Processing, Part II.* Ostrava, 2004, s. 371- 374.
5. Volesky, B.; Holan, Z. R.: Biosorption of Heavy Metals. *Review. Biotechnol. Prog.*, 11, 1995, s. 235–250.
6. Gerente, C. et al.: Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides – Sorption mechanism approach. *React. Funct. Polym.,* 46, 2000 (2), s. 135–144.
7. Sag, Y.; Kutsal, T.: Recent Trends in the Biosorption of Heavy Metals: A Review *Biotechnol. Bioproc. E.*, 2001 (6), s. 376–385.
8. Feng, N. C.; Guo, X.: Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China,* 22, 2012 (5), s. 1224–1231.
9. Volesky, B.: Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 2001 (2–3), s. 395–406.
10. Mata, Y. N. et al.: Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.,* 150, 2009 (2–3), s. 289–301.
11. Khotimchenko, M.; Kovalev, V.; Khotimchenko, Y.: Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compound. *J. Hazard. Mater.*, 149, 2007, s. 693–699.
12. Zhao, Z. Y. et al.: The role of modified citrus pectin as an effective chelator of lead in children hospitalized with toxic lead levels. *Altern. Ther. Health Med.*, 14, 2008 (4), s. 34–38.
13. Morris, E. R. et al.: Conformations and interactions of pectins: I. Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate. *J. Mol. Biol.*, 155, 1982 (4), s. 507–516.
14. Kartel, M. T.; Kupchik, L. A.; Veisov, B. K.: Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, 38, 1999 (11), s. 2591–2596.
15. Hutňan, M. et al.: Kofermentácia vysladených repných rezkov a odpadových vôd cukrovaru. *Listy cukrov. řepař.*, 129, 2013 (1), s. 28–33.
16. May, C. D.: Industrial pectins: sources, production and applications. *Carbohyd. Polym.*, 12, 1990 (1), s. 79–99.
17. Harel, P. et al.: Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin. *Ind. Crop. Prod.*, 7, 1998 (2–3), s. 239–247.
18. Reddad, Z. et al.: Ni(II) and Ni(III) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohyd. Polym.*, 49, 2002 (1), s. 23–31.
19. Dronnet, V. M. et al.: Characterisation and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins. *Carbohydr. Polym.,* 30, 1996 (4), s. 253–263.

ROZHLEDY

Diringer T., Nielsen B. C.

Význam in-line měření barvy cukru pro kvalitu produktu a výkon cukrovaru *(Importance of in-line colour measurement of sugar for product quality and factory performance)*

Rostoucí požadavky na řízení a automatizaci procesů zpracování cukru směřují k rozvoji přímých (in-line) monitorovacích systémů. Pomocí inteligentních senzorů a měřicích systémů mohou operátoři sledovat na monitoru každý proces krok po kroku. Mnoho procesů, které se dříve řídily manuálně, se nyní může automatizovat. I když je nejdůležitějším parametrem kvalita konečného produktu, mnoho závodů stále ještě nemá on-line systémy monitorování kvality cukru za odstředivkami. Závody se stále spíše spoléhají na laboratorní analýzy vzorků, odebírané v nejlepším případě každé 2 h. Ale mezitím, než je vzorek zanalyzován, vyrobí se další značné množství cukru bez jakékoli kontroly. Článek popisuje princip měření barvy v reálném čase, přesnost tohoto měření a celkové výhody.

Int. Sugar J., 114, 2012, č.1368, s. 873–878.

Kadlec

Piršelová B., Kuna R., Boleček P.: Use of Sugar Beet Pectins for Biosorption of Heavy Metals from Waste Waters

Over the last decade, alternative methods of removing toxic metal ions from waste waters have been given increased attention, low costs, high efficiency, broad access and minimalization of chemical or biological sludge have become the main criteria. The methods of biosorption, which are based on binding metals to biomass, meet these criteria in considerable extent. Due to a high content of pectines, sugar beet cossettes show good adsorption properties and have high degree of re-usability in the process of bisorption. Thanks to these features, they become a very promising type of biomass for clearing waste waters contamined with heavy metals, especially lead. However, their broader application requires further research aimed mainly at optimalization of the process of biosorption.

Key words: sugar beet, waste waters, heavy metals, pectins, biosorption.

Kontaktná adresa – Contact adress:

RNDr. Beáta Piršelová, PhD., Univerzita Konštantína filozofa v Nitre, Prírodovedecká fakulta, Katedra botaniky a genetiky, Nábrežie Mládeže 91, 949 74 Nitra, Slovenská republika, e-mail: bpirselova@ukf.sk