

USUWANIE JONÓW METALI CIĘŻKICH NA WYTŁOKACH OWOCOWYCH W UKŁADACH DYNAMICZNYCH

Sylwia Król, Agnieszka Nawirska

Streszczenie. Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania wycieków z jabłek, wiśni, czarnych porzeczek oraz ich kompozycji do usuwania jonów cynku, miedzi, ołowiu i kadmu z roztworów wodnych w układach dynamicznych.

Otrzymane wyniki pozwoliły wykazać, że jony badanych metali ciężkich były w znacznym stopniu wiązane przez wycieki. Najłatwiej usuwanym metalem okazał się ołów, natomiast najtrudniej – cynk.

Przeprowadzone badania wykazały również, iż wycieki z wiśni doskonale wiązały jony ołowiu i kadmu, a w mieszance z wyciekami jabłkowymi usuwały największy procent jonów cynku i miedzi. Natomiast wycieki z porzeczek (zarówno zawierające pektynę, jak i jej pozbawione) odznaczały się najmniejszą sprawnością zatrzymywania metali.

Słowa kluczowe: wycieki owocowe, Zn, Cu, Pb, Cd

WSTĘP

Jednym z najistotniejszych czynników degradujących środowisko naturalne są metale ciężkie pochodzenia antropogenicznego. Ich obecność w wodach powierzchniowych zakłóca ich równowagę biologiczną, hamuje procesy samooczyszczania i utrudnia procesy uzdatniania wód.

Wspólną cechą wszystkich pierwiastków jest to, że bez względu na ich rolę w metabolizmie roślin, zwierząt oraz człowieka ich nadmiar jest zawsze szkodliwy. Metale przechodzą dość łatwo przez błony biologiczne i tworzą połączenia z kwasami nukleinowymi, białkami oraz lipidami, powodując uszkodzenia komórek i zaburzenia ich funkcji metabolicznych, przy czym niektóre z nich mają działanie kancerogenne.

Niewykorzystane odpady z przemysłu owocowo-warzywnego stwarzają groźbę skażeń środowiska. Próby ich zagospodarowania spowodowane są zarówno względami ekonomicznymi, jak i ekologicznymi. W przetwórstwie owocowym główną masą odpadową są wycieki powstające w czasie tłoczenia owoców. Stanowią one 20-25% przerobianego surowca. Corocznie powstaje około 263 tys. ton wycieków owocowych. Zawierają one znaczne ilości celuloz, hemiceluloz i lignin. Składniki te wykazują silne wła-

ściwości sorpcyjne w stosunku do cholesterolu, kwasów żółciowych i tłuszczów oraz substancji szkodliwych, w tym metali ciężkich [Topping 1991, Bartnikowska 1997]. Ich właściwości fizykochemiczne oraz wartości użyteczne zależą od źródła pochodzenia. Z tego powodu celulozy, hemicelulozy i ligniny z różnych gatunków owoców wykazują niejednakową zdolność wiązania metali ciężkich.

Celem niniejszej pracy było wykazanie możliwości wykorzystania wytlóków z jabłek, wiśni, czarnych porzeczek oraz ich kompozycji do usuwania jonów cynku, miedzi, ołowiu i kadmu z roztworów wodnych w układach dynamicznych.

METODYKA BADAŃ

Material badawczy

Materiałem użytym w badaniach były wytlóki z jabłek, wiśni, czarnych porzeczek oraz ich mieszanki. Wytlóki z jabłek i wiśni pochodziły z Zakładu Przetwórstwa Owoców w Prusicach. Wytlóki z porzeczek przygotowane zostały w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw Akademii Rolniczej we Wrocławiu w dwóch wariantach: tłoczone po depektynizacji preparatem enzymatycznym Pektopol PT i tłoczone bez zastosowania enzymów.

Badano ilość wiązanych jonów metali ciężkich przez wytlóki w warunkach przepływowych. W tym celu 5 g wysuszonych i rozdrobnionych wytlóków napełniono szklane kolumny. Na kolumny podawano pompką perystaltyczną roztwory modelowe. Zastosowano następujące stężenia roztworów:

- siarczan cynku (II) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ o stężeniu 6 mgZn/dm^3 ,
- siarczan miedzi (II) $CuSO_4$ o stężeniu 8 mgCu/dm^3 ,
- azotan ołowiu (II) $Pb(NO_3)_2$ o stężeniu 10 mgPb/dm^3 ,
- siarczan kadmu (II) $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ o stężeniu 4 mgCd/dm^3 .

Wytlóki suszono 2 h w suszarce owiewowej w temperaturze 55°C , następnie rozdrabniano w młynku udarowym przez 3 s. Kolumny napełniane były wytlókami o wilgotności 6,77-15%. Odczyn wyciągów wodnych, badanych wytlóków i ich mieszanek, wahał się w granicach 3,0-4,5. Mieszanki wytlóków powstały z wymieszania wytlóków w stosunku wagowym 1:1, czyli po 2,5 g każdego ze składników.

Oznaczanie metali

W przesączach co 15 minut oznaczano pozostałą zawartość metali metodą adsorpcji spektrometrii atomowej [PN 1992]. Badania metali przeprowadzono aparatem AAS-30 przy następujących parametrach:

Parametry Parameters	Metale – Metals			
	cynk – Zinc	miedź – Copper	ołów – Lead	cadm – Cadmium
Długość fali, nm Wavelength, nm	213,9	324,8	283,4	228,8
Szczelina, mm Interstice, mm	0,21	0,19	0,17	0,15

Obliczanie sprawności usuwania metali

Sprawność usuwania metali z roztworów modelowych liczono wg wzoru 1:

$$R = \frac{c_o - c_t}{c_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: c_o – stężenie początkowe, mg/dm^3 ,
 c_t – stężenie po czasie t , mg/dm^3 .

Obliczanie zdolności wytlóków do wiązania metali

Masa zasorbowanych kationów metali została obliczona wg wzoru 2:

$$A_o = V \frac{(c_o - c_k)}{m} \quad (2)$$

gdzie: A_o – zdolność wytlóków do wiązania jonów, mg/g ,
 V – objętość roztworu, która przepłynęła przez kolumnę w ciągu 90 minut, dm^3 ,
 c_o – stężenie kationów w dopływie do kolumny, mg/dm^3 ,
 c_k – stężenie kationów w odpływie z kolumny po 90 min, mg/dm^3 ,
 m – masa użytych wytlóków, g .

Statystyczne opracowanie wyników

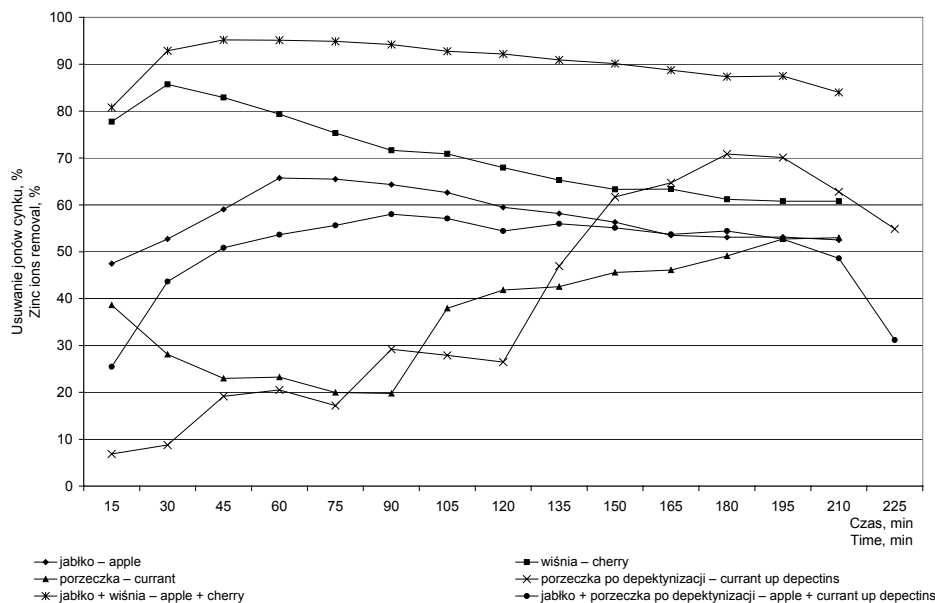
Wyniki interpretowano statystycznie w zakresie oceny istotności badanych czynników. Przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji bez powtórzeń stosując program Microsoft Excel 1997.

WYNIKI BADAŃ

Wytłoki mogą stanowić źródło błonnika, który według wielu badaczy ma właściwości sorpcyjne również w stosunku do metali ciężkich [Borycka i Żuchowski 1997, Nawirska 1999, Stachowiak 1993].

Głównym celem niniejszej pracy było sprawdzenie przydatności wysuszonych wytlóków owocowych z jabłek, wiśni, porzeczek oraz ich kompozycji do usuwania jonów metali ciężkich z modelowych roztworów w układach dynamicznych. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1-4.

Z przeprowadzonych badań wynika, że usuwanie jonów cynku charakteryzowało się małą sprawnością przebiegu procesu. Tylko zastosowanie kompozycji wytlóków z jabłek i wiśni spowodowało, że badana wartość przekroczyła 90% i utrzymywała się na tym poziomie przez 120 min. Wytłoki z wiśni osiągnęły zdolność zatrzymywania ponad 80% jonów cynku, jednak taka sprawność utrzymywała się przez krótki czas (tylko między 30 a 60 minutą pracy kolumny). Wytłoki z jabłek usuwały 70% jonów cynku, a mieszanki wytlóków jabłkowo-porzeczkowych – 60% (rys. 1).



Rys. 1. Usuwanie jonów cynku na kolumnach wypełnionych wyciekami z jabłek, wiśni, porzeczek i ich kompozycjami

Fig. 1. Zinc removal on pomace bed

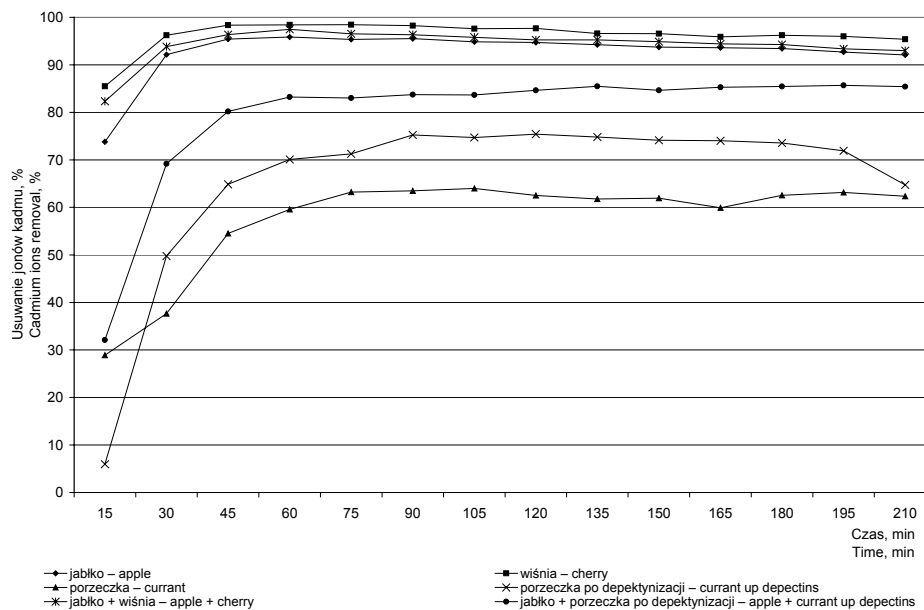
Zachowanie się obu badanych rodzajów wycieków z porzeczek (pozbawionych pektyn i z pektynami) w stosunku do jonów cynku było niejasne. Wycieki te bez jakichkolwiek przyczyn raz zatrzymywały a raz uwalniały jony cynku. Z pewnym uproszczeniem można przyjąć, że w przypadku wycieków z porzeczek pozbawionych pektyn procent redukcji rośnie aż do 195 minuty osiągając maksymalnie 70%. Natomiast w przypadku wycieków z porzeczek zawierających pektyny najpierw procent redukcji spada a następnie wzrasta, osiągając maksymalnie wartość 53% po 195 min.

Mieszanka wycieków z jabłek i porzeczek zachowywała się podobnie do pozostałych rodzajów wycieków, co wskazuje na dominujący wpływ wycieków z jabłek na przebieg sorpcji jonów cynku.

Najwyższy stopień usuwania jonów cynku uzyskano w przypadku mieszanki wycieków z jabłek i wiśni w 45 minucie (95%). Najszybciej swoje maksimum zatrzymywania jonów cynku uzyskały wycieki z wiśni, już w 30 minucie (86%).

Badania nad ilością jonów metali wiązanych przez wycieki owocowe prowadziła także Nawirska [1999, 2001]. Uzyskane przez autorkę wyniki również świadczyły o trudności wiązania jonów cynku. Jednak stosowane przez nią wycieki z aronii, gruszek, róży i jabłek lepiej usuwały jony cynku – ok. 95% przez 100 min. Zbliżony wynik uzyskano w niniejszej pracy jedynie po zastosowaniu kompozycji wycieków jabłkowych i wiśniowych. Z badań Dębowskiego i Lach [1996] nad węglem aktywnym WD-ekstra wynikało, iż najtrudniej sorbowanym metalem był właśnie cynk.

W wysokim procencie wycieki zatrzymywały kolejny metal, kadm (rys. 2). Podobnie jak w przypadku cynku najlepiej usuwały go wycieki z wiśni, jabłek i ich mieszanka,



Rys. 2. Usuwanie jonów kadmu na kolumnach wypełnionych wyciekami z jabłek, wiśni, porzeczek i ich kompozycjami

Fig. 2. Cadmium removal on pomace bed

wiążąc kadm w ponad 90%. Wartość ta utrzymywała się od 30 minuty przez cały czas prowadzenia doświadczenia, nieznacznie się wahając.

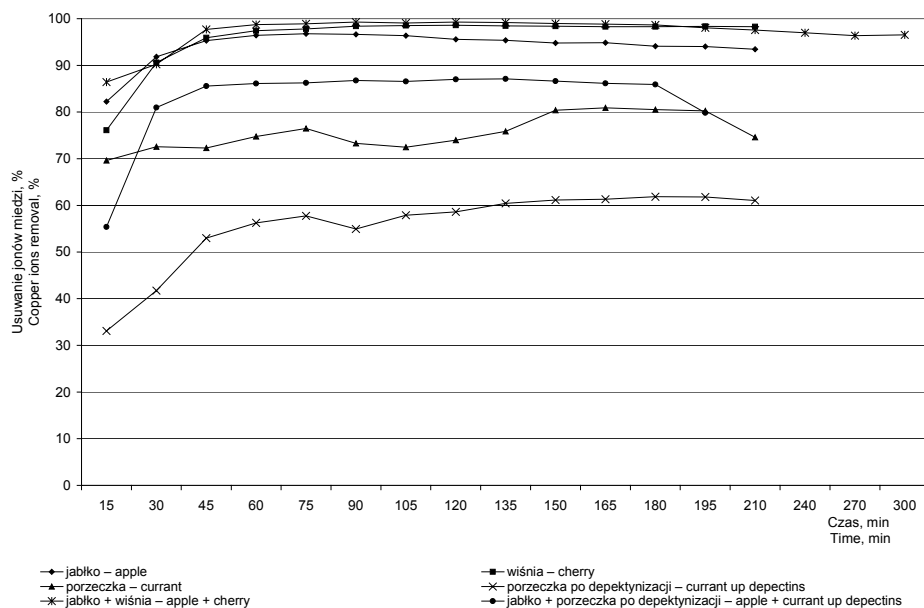
Zbliżone wyniki uzyskała w swoich badaniach Nawirska [1999, 2001]. Wykorzystane w cytowanych publikacjach wycieki z jabłek, gruszek i aronii utrzymywały wysoką sprawność usuwania jonów kadmu, 99-95%, przez cały czas pracy kolumny.

Mieszanka wycieków z porzeczek po depeptynizacji i jabłek usuwała ponad 80% jonów kadmu i od 60 minuty utrzymywała ten procent na stałym poziomie. Wynika z tego, że wycieki z porzeczek obniżyły znacząco poziom wiązania jonów kadmu.

Wartości nie przekroczyły 80% dla wycieków z porzeczki tłoczonej z Pektopolem i 65% dla drugiego rodzaju wycieków z porzeczki. Wycieki z porzeczki po obróbce enzymatycznej w pierwszym pomiarze (w 15 minucie pracy kolumny) związały tylko 6% metalu i jest to wartość najniższa ze wszystkich, jakie uzyskano w tych badaniach.

Wyniki badań efektywności wiązania jonów miedzi przedstawiono na rysunku 3. Również w tym przypadku najlepszą zdolnością zatrzymywania jonów odznaczały się wycieki wiśniowe, jabłkowe i ich kompozycja. Już w 30 minucie redukcja osiągnęła ponad 90%, a w dalszym etapie dochodziła nawet do 99%, w przypadku kompozycji wycieków jabłkowo-wiśniowych.

Mieszanka wycieków jabłkowych i porzeczkowych po depeptynizacji, podobnie jak w przypadku jonów kadmu, wiązała miedź w ponad 85%, od 45 do 180 minuty. Wycieki porzeczkowe, również w tym przypadku, wiązały metal najgorzej. Dla porzeczki zawierającej pektyny redukcja wynosiła 70-81%. W przypadku wycieków z porzeczki pozbawionej pektyn wartości te były jeszcze niższe i kształtowały się 33-61%. Niewielki



Rys. 3. Usuwanie jonów miedzi na kolumnach wypełnionych wytlókami z jabłek, wiśni, porzeczek i ich kompozycjami

Fig. 3. Copper removal on pomace bed

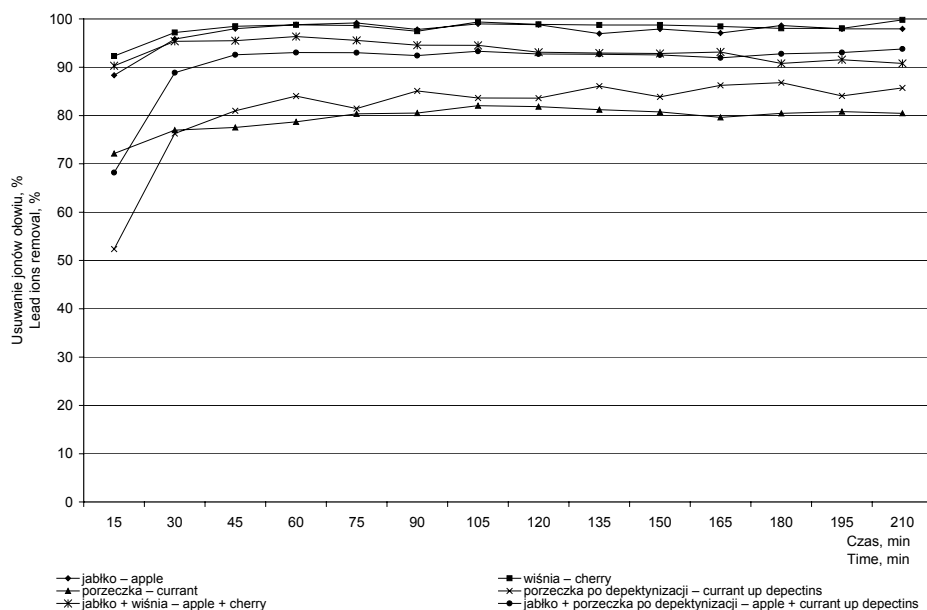
procent usuniętych jonów miedzi był zgodny z przewidywaniami, gdyż porzeczka została pozbawiona pektyn, które mają dużą zdolność wiązania jonów metali ciężkich [Nawirska 1999, Stachowiak 1993].

Najlepiej wiązany metalem był ołów (rys. 4). Jak we wszystkich pozostałych przypadkach najlepiej redukowały go wytlóki wiśniowe i jabłkowe, od 60 minuty ponad 98%. Wartość ta utrzymywała się, z niewielkimi wahaniami, w czasie całego doświadczenia.

Większą niż dla poprzednich metali efektywność sorpcji miała kompozycja jabłkowo-porzeczkowa. Uzyskane wartości kształtowały się na podobnym poziomie jak drugiej mieszanki, jabłkowo-wiśniowej, i wynosiły od 30 minuty do końca prowadzenia analiz 90-95%. Również w przypadku jonów ołowiu porzeczkowe wypełnienia kolumn uzyskały najmniejszą sprawność. Jednak w porównaniu z innymi metalami kształtowała się ona na wysokim poziomie 80-85%.

Badania nad mieszanką jabłkowo-porzeczkową prowadzili również Borycka i Żuchowski [1997]. Wyniki oznaczeń sorpcji ołowiu na tej kompozycji błonnikowej również świadczyły o łatwości wiązania tego metalu zarówno w warunkach mocno kwaśnych (pH = 2), jak również w środowisku bliskim obojętnemu (pH = 6).

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do wszystkich metali odznaczały się wytlóki z wiśni i jabłek oraz ich mieszanka. Może to świadczyć o możliwości zastosowania tych rodzajów wytlóków w procesach usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych.



Rys. 4. Usuwanie jonów ołowiu na kolumnach wypełnionych wytlókami z jabłek, wiśni, porzeczek i ich kompozycjami

Fig. 4. Lead removal on pomace bed

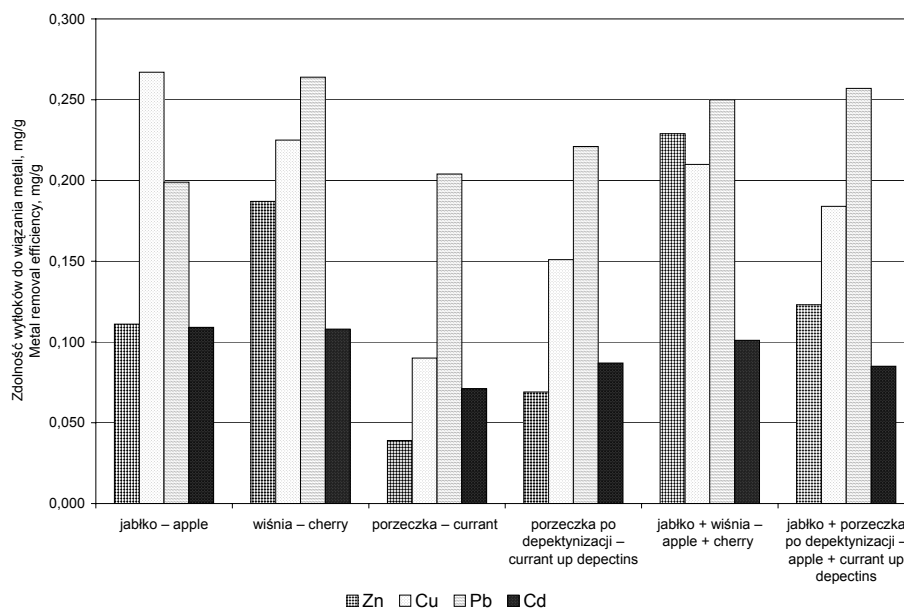
Natomiast najniższy poziom sorpcji metali z roztworów wzorcowych wykazały oba rodzaje wytlóków porzeczkowych. Nieco wyższą efektywność wiązania jonów miała kompozycja jabłkowo-porzeczkowa. Można więc wnioskować, że wpływ dodatku wytlóków jabłkowych na zwiększenie ilości usuwania metali jest korzystny.

Wykonane obliczenia statystyczne wykazały istotne różnice pomiędzy sorpcją przez poszczególne gatunki wytlóków. Również badane metale różniły się między sobą istotnie w łatwości usuwania ich z roztworów modelowych.

W pracy obliczono także zdolność wytlóków do wiązania metali po 90 minutach pracy kolumny, określaną w miligramach metalu związanego przez gram wytlóków. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wytlóki jabłkowe najlepiej wiązały miedź – 0,267 mg/g. Analogiczne wyniki uzyskano w pracy Nawirskiej [2001]. Pozostałe gatunki wytlóków najlepiej wiązały jony ołowiu. Najmniejszą zdolność usuwania badanych metali wykazały wytlóki z porzeczek z pektyną. Zatrzymywały one zaledwie 0,039 mg/g jonów cynku, 0,071 mg/g jonów kadmu, 0,090 mg/g miedzi i 0,204 mg/g ołowiu.

Z danych literaturowych [Nawirska 1999, Stachowiak 1993] wiadomo, że pektyny mają dużą zdolność wiązania metali. W tych badaniach wytlóki z porzeczek zachowują się inaczej. Większą zdolność wiązania jonów metali po 90 minutach wykazały wytlóki z porzeczek pozbawione pektyn. Wytlóki uzyskane z tłoczenia owoców bez zastosowania preparatów pektynolitycznych pozostają maziste i posklejane. Spowodowane jest to pozostaniem w nich związków pektynowych oraz dużych ilości cukrów, kwasów, garbników i innych składników. Składniki te są przyczyną złego i długotrwałego suszenia uzyskanych wytlóków.



Rys. 5. Zdolność wytlóków do wiązania metali
Fig. 5. Removal of heavy metal ions with pomace

Na podstawie przedstawionych danych oraz obliczeń statystycznych można stwierdzić, że największą zdolność wiązania metali miały wytlóki z wiśni oraz ich mieszanka z wytlókami z jabłek. Stanowiły one grupę jednorodną i w jej obrębie nie stwierdzono istotnych różnic statystycznych. Wytlóki z jabłek oraz ich mieszanka z wytlókami porzeczkowymi osiągnęły nieco gorsze rezultaty. One również stanowiły grupę jednorodną. Pozostałe wytlóki, czyli porzeczkowe z pektyną oraz jej pozbawione, charakteryzowały się najmniejszymi możliwościami zatrzymywania badanych metali. W obrębie tych grup także nie stwierdzono istotnych różnic statystycznych.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie wytlóków do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych może stanowić alternatywną metodę jej oczyszczania. Materiał ten może konkurować z innymi sorbentami, np. węglem aktywnym, biosorbentami, ze względu na łatwość pozyskania, niski koszt i dobre rezultaty.

WNIOSKI

1. Najwięcej jonów ołowiu i kadmu zatrzymywały wytlóki z wiśni, natomiast najwięcej jonów cynku i miedzi zatrzymywały wytlóki z wiśni w mieszance z jabłkowymi.

2. Najłatwiej zatrzymywanym metalem okazał się ołów. Wszystkie rodzaje wypełnień kolumn usuwały go na poziomie powyżej 80%. Najtrudniej zatrzymywane były jony cynku. Jedynie mieszanka wytlóków z jabłek i wiśni osiągnęła sprawność ponad 90-procentową.

3. Najmniejszą sprawnością zatrzymywania metali odznaczały się oba rodzaje wytlóków porzeczkowych.

4. Po 90 minutach najslabiej zatrzymywane były jony kadmu, między 0,071 mg/g, a 0,109 mg/g (przez wszystkie rodzaje wytlóków).

5. Prawie wszystkie rodzaje wytlóków najlepiej zatrzymywały jony ołowiu, nawet wytloki z porzeczek (zatrzymywały 0,204 mg/g). Wytloki z jabłek zatrzymywały najwięcej miedzi – 0,267 mg/g, przy czym była to najwyższa uzyskana wartość w badaniach.

6. Wykazana zdolność usuwania metali ciężkich z modelowych roztworów wodnych przez badane wytloki sugeruje ich przydatność do eliminacji tych metali ze środowiska wodnego.

PIŚMIENNICTWO

- Bartnikowska E., 1997. Włókno pokarmowe w żywieniu człowieka zdrowego i chorego. Mater. Konf. „Włókno pokarmowe skład chemiczny i biologiczne działanie”, Radzików, 101-114.
- Borycka B., Żuchowski J., 1997. Bogatobłonnikowe sorbenty metali z wytlóków owocowych. *Przem. Ferment. Owoc.-Warz.* 3, 26-28.
- Dębowski Z., Lach J., 1996. Usuwanie kationów metali ciężkich z wody na węglach aktywnych, *Ochr. Śr.* 2, 23-25.
- Nawirska A., 1999. Wiązanie jonów wybranych metali ciężkich przez wytloki z owoców aronii, gruszek, jabłek i róży w roztworach wodnych. *Maszyn. Pr. Dokt. AR Wrocław.*
- Nawirska A., 2001. Kinetyka wiązania jonów metali ciężkich przez wytloki z aronii, gruszek, jabłek i róży. *Zesz. Nauk. AR Wroc.* 407, 43-54.
- PN-92/C-04570.10, 1992. Woda i Ścieki. Badanie związków metali metodą adsorpcyjnej spektroskopii atomowej. Oznaczenie Zn, Cu, Pb i Cd bez wstępnego zagęszczania.
- Stachowiak J., 1993. Właściwości sorpcyjne błonnika pokarmowego i jego głównych frakcji. *Rocz. AR Pozn.* 256, 9, 57-63.
- Topping D.L., 1991. Soluble fiber polysaccharides: Effects of plasma cholesterol and colonic fermentation. *Nutr. Rev.* 49, 195-203.

CO-REMOVAL OF HEAVY METAL IONS WITH POMACE IN A DYNAMIC SYSTEM

Abstract. The objective of the experimental study was to test the ability of apple, cherry and black currant pomace – alone or in combinations – to remove zinc, copper, lead and cadmium ions from aqueous solutions in a through-flow system. The pomace of single fruit and pomace compositions of choice were found to be capable of removing heavy metal ions from model solutions. Of the heavy metals tested, lead was the easiest, and zinc was the most difficult to remove. The highest efficiencies of heavy metal ion removal were obtained with cherry pomace and with a cherry-apple pomace composition. The lowest degree of removal was achieved with black currant pomace.

Key words: fruit pomace, heavy metal

*S. Król, A. Nawirska, Katedra Technologii Owoców Warzyw i Zbóż, Akademia Rolnicza we Wrocławiu, ul. C.K. Norwida 25, 50-357 Wrocław, tel. 3205-187
e-mail: anaw@ozi.ar.wroc.pl*