

Характеристика на биоотпадък от птицепроизводство (черупки от яйца)

А. Ташева^{*1}, Б. Костова¹, М. Балаж², В. Петкова^{*1,3}

¹ Нов български университет, Департамент „Природни науки”, ул. Монтевидео 21, 1618 София, България

² Институт по геотехника, Словашка академия на науките, Ватсонова 45, 04353 Кошице, Словакия

³ Институт по минералогия и кристалография „Акад. Иван Костов” – Българска академия на науките, ул. Акад. Г. Бончев, бл. 107, 1113 София, България

Key words биоотпадък, рентенофазов анализ, инфрачервена спектроскопия, ДТА

Ежегодно значително количество яйчни черупки се депозират като био-отпадък. Яйчната черупка представлява около 11% от общото тегло на яйцето. Количеството на образуваните отпадъци се изчислява на около 6,82 милиона тона годишно в световен мащаб. В обзора се прави анализ на методите за анализ и направленията за преработване на биоотпадък от птицепроизводство – яйчени черупки. Разгледани са методи за анализ, с помощта на които се изследват състава и структура му, като за подходящи се считат рентгеновите, спектроскопски и термични методи.

1 Въведение

Хранително-вкусовата промишленост произвежда значително количество замърсяване и решаването на този проблем е все по-наложително. Една от възможностите за това е да се разработят оптимизирани системи за третиране на отпадъците.

Те представляват източник на висококачествен протеин с относително ниска цена, съдържат много необходими хранителни вещества като фолиева киселина, холин, желязо, селен и витамини А, В, D, Е и К. Те също са добър източник на антиоксиданти каротеноиди, лутеин и зеаксантин. [1]

Ежегодно значително количество яйчни черупки се депозират като отпадък. Според Бор (2004), яйчната черупка представлява около 11% от общото тегло на яйцето. Следователно количеството на образуваните отпадъци може да бъде изчислено на около 6,82 милиона тона годишно в световен мащаб. [1]

По настоящем известни количества се използват в селското стопанство за балансиране на рН на закислени почви. Използването на тези черупки като алтернативен източник на CaCO₃ (калциев карбонат) може да допринесе за ограничаването на изчерпването на невъзобновяемите природни ресурси, каквито са например варовиците. Въпреки съдържанието на всички тези полезни химични компоненти, този биоотпадък все още не е обект на внимание по отношение на приложенията му в екологичен аспект. Приложението му е сравнително ограничено, независимо от неговата перспективност като вторичен суровинен ресурс. [1]

В този контекст с цел привличане на икономически инвестиции в настоящата публикация ще бъдат разгледани приложенията и ползите от употребата на този вид отпадъчен материал. Прави се опит да бъдат систематизирани и обобщени резултатите от различни физико-химични методи за охарактеризиране състава и свойствата на био-отпадъка от яйчени черупки [1].

* Автор за кореспонденция: e-mail

2 Характеристика на яйчните черупки

Черупката на яйцето представлява защитна бариера. Тя е биокерамичен композитен материал, състоящ се от няколко порести слоя, които пропускат вода и газове и позволяват на ембриона да диша. По време на преработка различните компоненти на яйчните черупки са разделени. Те се състоят от мрежа от протеинови влакна, свързани с кристали от калциев карбонат (възлизащ на 94% от теглото черупката), магнезиев карбонат (1%), калциев фосфат (1%) и органични вещества (4 %).^[2, 3] Основният компонент на черупката - калциевият карбонат (CaCO_3), е аморфен кристал, който съществува в природата под формата на калцит (шестоъгълна кристална решетка), има ниско ниво на водна разтворимост (13 мг/л, при 18°C). Яйчната черупка има две вътрешни мембрани, състоящи се от протеини и гликопротеини. Мембраните са плътно прилепени към стените на яйцето като се разделят в единия край, за да образуват въздушен мехур.^[1]

Органичните компоненти на яйчната черупка представляват комплекси от мукополизахаридни протеини, които се състоят предимно от хондроитин-сулфати А и В, глюкозамин, галактозамин, галактоза, маноза, фукоза и сиалова киселина.^{[1] [4]} В състава на всички тези органични съединения влиза предимно от въглерод, водород, кислород, азот и сяра.

Органичната материя, съставяща яйчната мембрана, съдържа ценни компоненти като колаген, полипептиди и аминокиселини, които са много необходими в козметичната, медицинската и фармацевтична индустрии и са основен материал за производство на различни препарати, костни импланти, както и за хранителни добавки.^[1]

Предимство при обработката на биоотпадъка от птицепроизводството яйчни черупки, е че ефективността на химическите реакции се счита за 80%, т.е. 20% се считат за загуби или непълни реакции^[1].

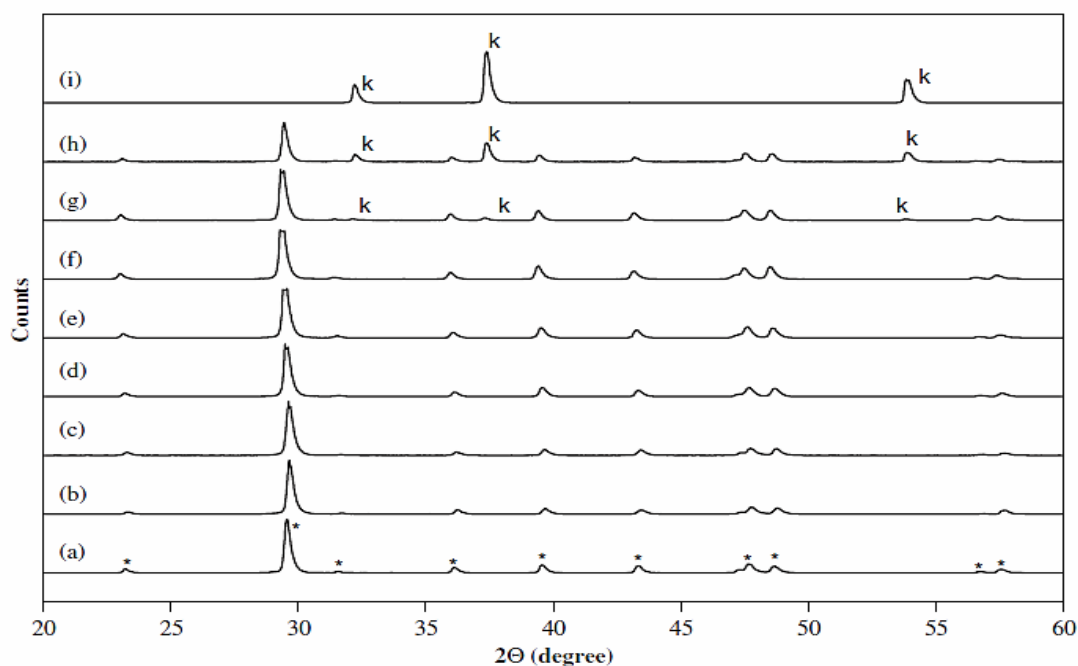
3 Методи за характеризиране на биоотпадък – яйчени черупки

Проби от прах на яйчни черупки са изложени на температури до 900°C при наличие на въздушна атмосфера. Пробите се анализират чрез рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия (FTIR), електронен спин резонанс (ESR) и термичен метод.^[5]

Електронния спин резонанс (ESR) е силно чувствителен метод за откриване на свободни радикали. Измерванията са направени преди и след облъчване с гама лъчи при 4kGy. В резултат на облъчването яйчните черупки произвеждат набор от органични радикали с g -стойности от $g = 2,005$ до $g = 2,002$. Топлинната зависимостта на този сигнал предоставя ценна информация за степента на термична обработка на пробата. Облъчването обхваща диапазона от 3kGy до 10kGy с цел чрез анализ да бъде получена крива на реакцията, която показва поведението ESR-сигнала.^[5]

3.1. Рентгенова дифракция (XRD)

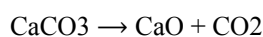
На Фиг.1 са представени резултатите от анализ чрез рентгенова дифракция (XRD) на необлъчени прахообразни яйчни черупки. Минералната фаза се определя като калцит – рентгеновите отражения са отбелязани на фиг.1а с точки. Структурата на черупката не се променя до температура от 600°C. При 700°C XRD-анализа на пробата отчита три допълнителни пика (отбелязани с "k" на фиг. 1g).^[5]



Фиг.1 Рентгенова дифракция (XRD) на яйчни черупки: (a) преди и (b) след достигане на температура 473 K, при 573 K (c), 673K (d), 773 K (e), 873 K (f), 973 K (g), 1073 K (h) и 1173 K (i) ^[18]

Интензивността на новите пикове се увеличава при температурни стойности над 700°C (фиг.1i), а интензивността на пиковете на калцитната фаза намалява. При 900°C има наличие само на "k" пикове, което потвърждава наличието на CaO.

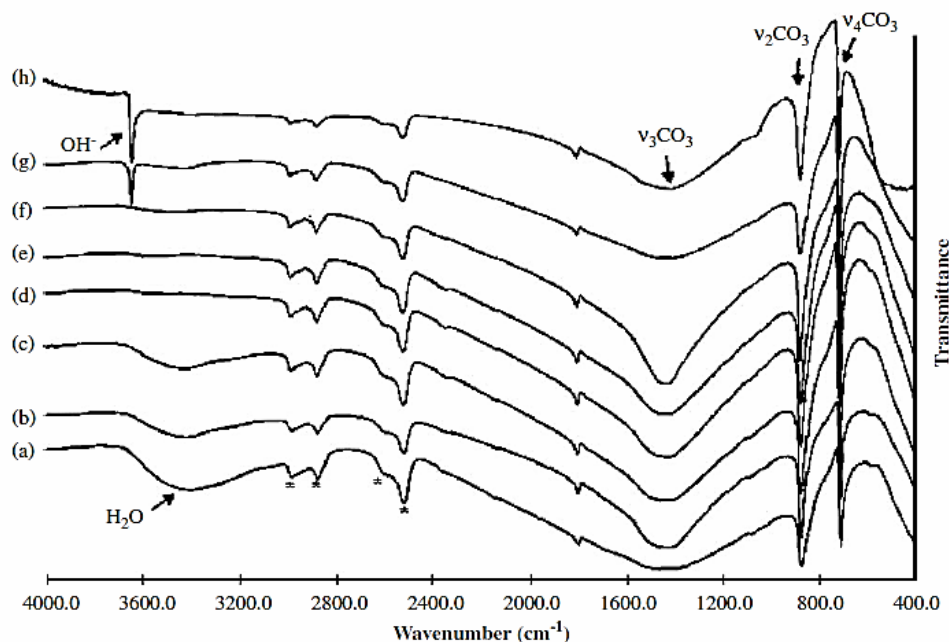
При тази температура пробата става пореста, крехка и много бяла. Стига се до извода, че черупката от калциев карбонат (CaCO₃) при 900°C за 1 час се разлага (процес на декарбонизация) на CaO и CO₂ съгласно следната реакция:



3.2. Инфрачервена спектроскопия

Инфрачервените спектри на необлъчени яйчни черупки са отчетени при стайна температура на фиг. 2. Кривите $\nu_2 = 879 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1415 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_4 = 700 \text{ cm}^{-1}$ се дължат на вибрациите на CO₃²⁻ йоните. Над температури от 600°C яйчните черупки започват да губят карбонат и следователно интензитета на CO₃²⁻ кривите ясно намалява между 700°C и 900°C. При температура от 900°C абсорбционните криви показват изместване на CO₃²⁻ към по-високи енергии ($\nu_2 = 1040 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1470 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 820 \text{ cm}^{-1}$) (фиг.2i). Това вероятно се дължи на намаляването масата на функционалните групи, свързани с CO₃²⁻ йоните. Вибрациите им могат да бъдат значително повлияни от околната среда. Присъствието на малки вибрационни криви показва, че превръщането на калцита в калциев оксид (CaO) не е приключило напълно при 900°C. Причината за това може да е или не достатъчно висока температура или недостатъчна продължителност на периода на нагряване. С увеличаване на температурата и

продължителността на нагряване минералната фаза на калциевия оксид (CaO) ще съдържа все по-малко карбонати. ^{[5][6]}



Фиг. 2 Инфрачервена спектроскопия (IR) на яйчни черупки: (a) преди и (b) след достигане на температура 473 K, при 573 K (c), 673 K (d), 773 K (e), 873 K (f), 973 K (g), 1073 K (h) и 1173 K (i). ^[5]

Силната абсорбция от около 3400 cm^{-1} се дължи на удължаването на вибрациите на структурните молекули вода. Диапазонът на кривите на водните молекули намалява с повишаване на температурата, като при 673 K те напълно изчезват (Фиг. 2d). При 700°C се наблюдава остър пик на OH-кривата (3625 cm^{-1}), който нараства при 900°C (фиг.2 - от точка „g“ до „i“).

Абсорбционните криви от 3000 cm^{-1} до 2500 cm^{-1} , отбелязани със звездички на фиг. 2a, се обяснява с наличието на органична материя. Те намаляват постепенно с увеличаване на температурата на нагряване (Фиг.2 - от „a“ до „h“). При 900°C кривите, показващи наличие на органично вещество, изчезват напълно, но силно активната OH-група все още присъства (фиг. 2i).

Според IR спектроскопията се стига до заключението, че в диапазона между 473 K и 1073 K относителните интензивности на CO_3^{2-} кривите намаляват, докато тези на OH⁻ групите се увеличават.

3.3.Електронен спин резонанс (ESR) на яйчни черупки

1. Преди облъчване на пробите с гама лъчи

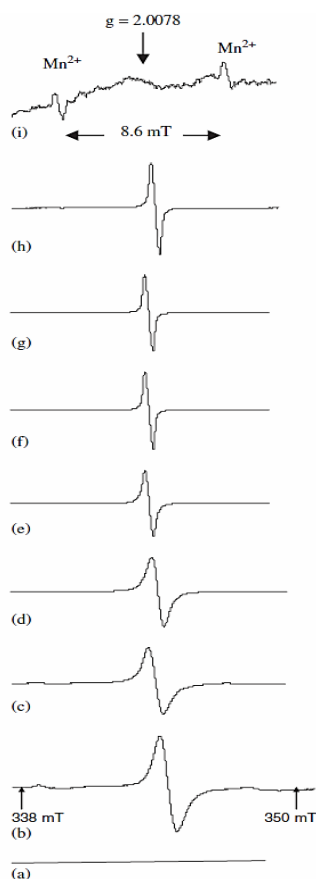
Пробите от необлъчени с гама лъчи яйчни черупки не проявяват ESR сигнал дори след раздробяване, което се вижда на фиг.4a. В температурния диапазон от 200°C до 800°C се появява сигнал със стойности от $g = 2.0058$ до $g = 2.0024$. Подобен сигнал е бил наблюдаван при различни проби и е описан като сигнал на органичен въглерод (^{12}C , $S = 1/2$, $I = 0$, 98.9%).

Следите от органични вещества (4%), които е известно, че присъстват в черупката, изгарят при нагряване като в резултат се отчита наличие на органичен въглерод (C). ^[5]

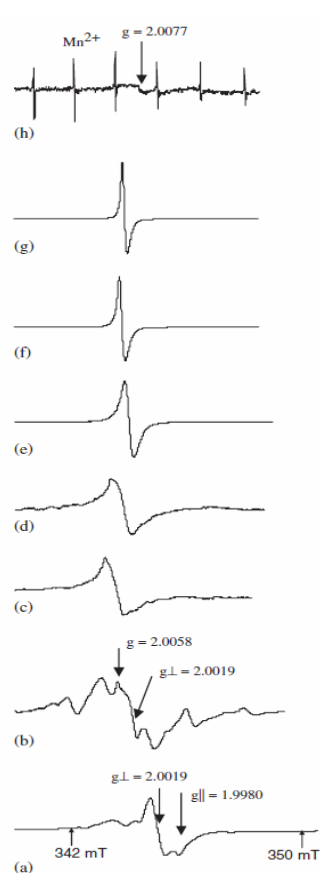
2. След облъчване на пробите с гама лъчи

След облъчване с гама лъчи (4 kGy), ESR спектъра на необработените черупки е в диапазона $g = 2,0019$ и $g = 1,9980$. Това се дължи на предизвиканата от радиационното облъчване активация на неорганичен въглероден диоксид (CO_2) (фиг.4а). Този асиметричен сигнал произлиза от реакцията на неорганична част на черупката на яйцето (калцит) и при 25°C . При температури под 200°C след гама облъчване се наблюдават кривите на органичните компоненти. Интензитетът започва да намалява при около 200°C и постепенно изчезва с увеличаване на температурата. Над 800°C няма наличие на органичен въглероден диоксид, но се появява крива на Mn^{2+} йони и втора крива $g = 2,0077$ (фиг.4h), което е характерно поведение и за някои природни калцити. Промяната в спектъра на Mn^{2+} при достигане на температура от 900°C се дължи на термичното разлагане на калциевия карбонат (CaCO_3) и превръщането му в калциев оксид (CaO). Това поведение на Mn^{2+} кривата използва като термичен маркер.

Топлинният процес разлагане може да бъде последен успешно с метода на електронен спин резонанс (ESR). Идущите под въздействие на топлината ESR сигнали се отчитат в диапазона от 200°C до 900°C . Концентрациите на термоактивирания органичен въглерод и ароматния му характер нарастват с повишаване на температурата. [5][6]



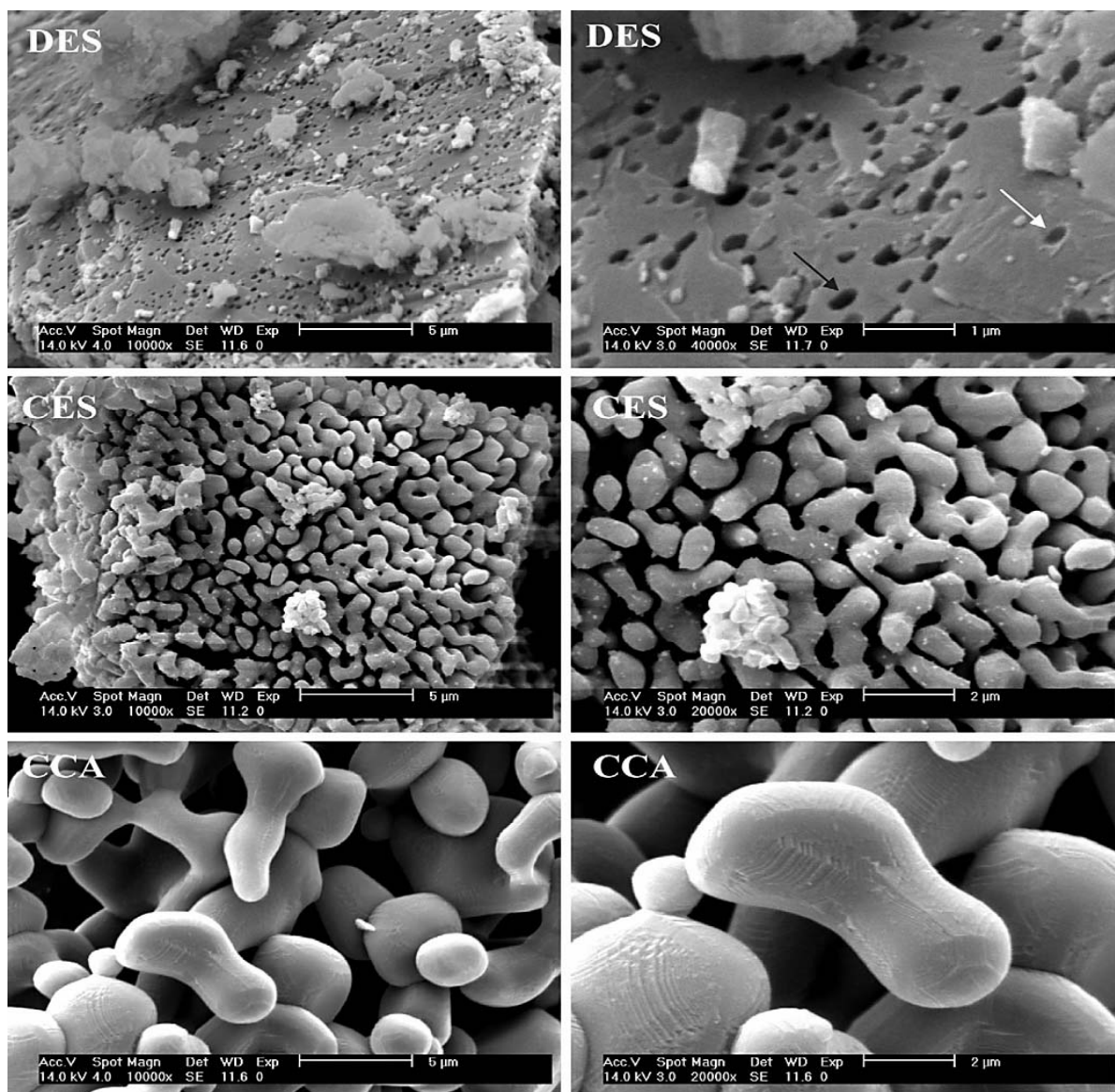
Фиг. 3 Електронен спин резонанс (ESR) на яйчни черупки – преди облъчване с гама лъчи при стайна температура (a) и след постепенно повишаване на температурата 473 K (b), 573 K (c), 673 K (d), 773 K (f), 873 K (g), 973 K (h), 1073 K (i) и 1173 K (j) [5]



Фиг. 4 Електронен спин резонанс (ESR) на яйчни черупки – след облъчване с гама лъчи при стайна температура (a) и след постепенно повишаване на температурата 473 K (b), 573 K (c), 673 K (d), 773 K (f), 873 K (g), 973 K (h), 1073 K (i) и 1173 K (j) [5]

3.4.Електронна микроскопия (SEM)

Видимата морфология на изсушените яйчни черупки, калцинираните такива и наличния в търговската мрежа CaCO_3 е получена с електронна микроскопия (SEM) (фиг.4). Изсушените черупки от яйца са с неравномерно и много фино набраздяване. Има множество пори, разпределени по цялата повърхност на яйчната черупка, като размерът им варира произволно. След калциниране, черупката трансформира неправилната си кристална структура във взаимосвързани по-малки структури. Размерът на тези нови структури е установено, че е около 1-3 μm . Пространството между тях е 500 nm. Размерът на порите на калцинирана черупка е по-малък от тези търговски достъпните CaCO_3 . Това съответства на резултатите от XRD анализа.^{[5][6]}

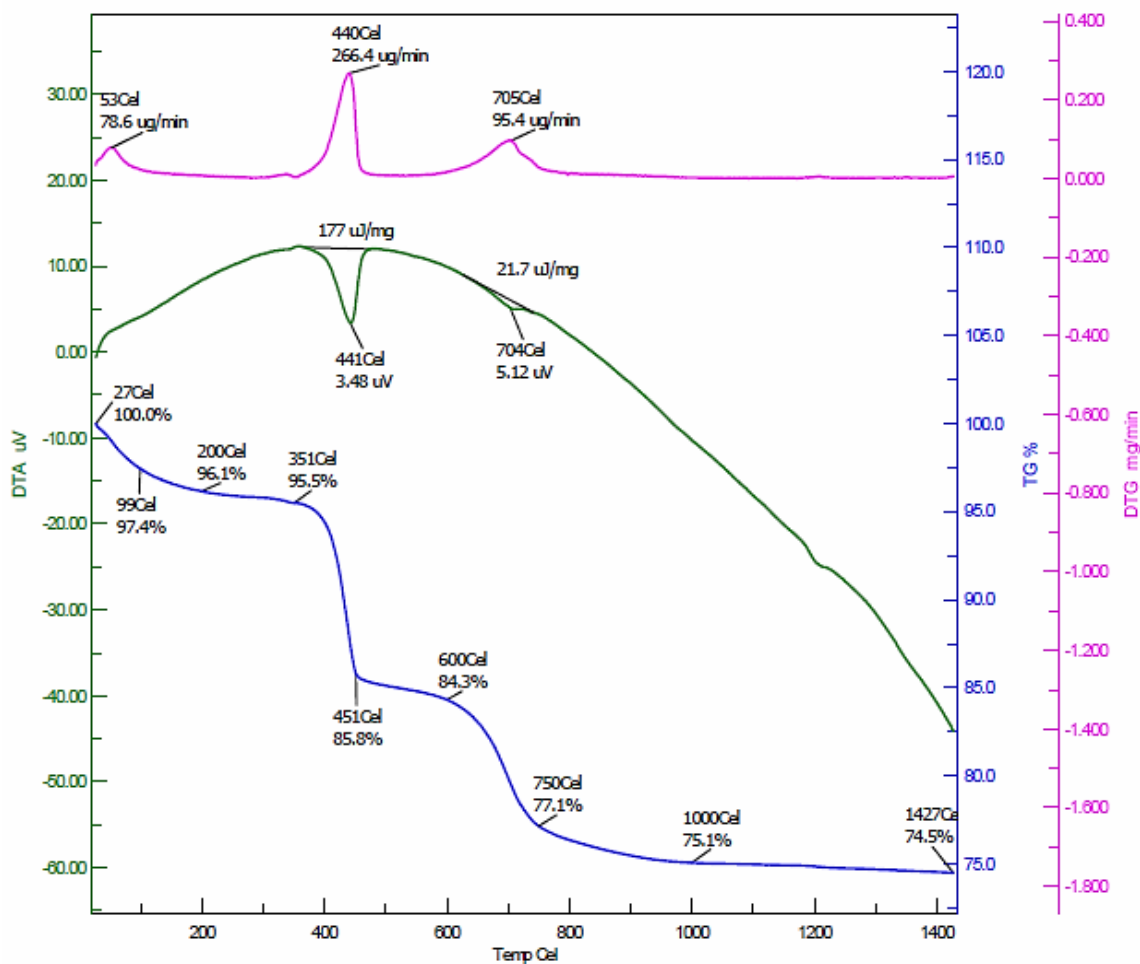


Фиг.5.Електронна микроскопия на изсушени яйчни черупки (DES), калцинирани такива (CES) и достъпен на пазара CaCO₃ (CCA). [2]

При една и съща температура карбонизационното превръщане на калцинираната черупката е два пъти по-високо от това на калцинирания търговски достъпен CaCO₃. Това се дължи на по-малкия размер кристалните зърна при яйчената черупка, което от своя страна осигурява по-голяма площ за взаимодействието между CaO и CO₂. Оттук следва, че биоотпадъците от птицепроизводството са по-ефективни при абсорбиране на CO₂ в сравнение с предлаганите до момента карбонати.

3.5.Термични методи (ТА)

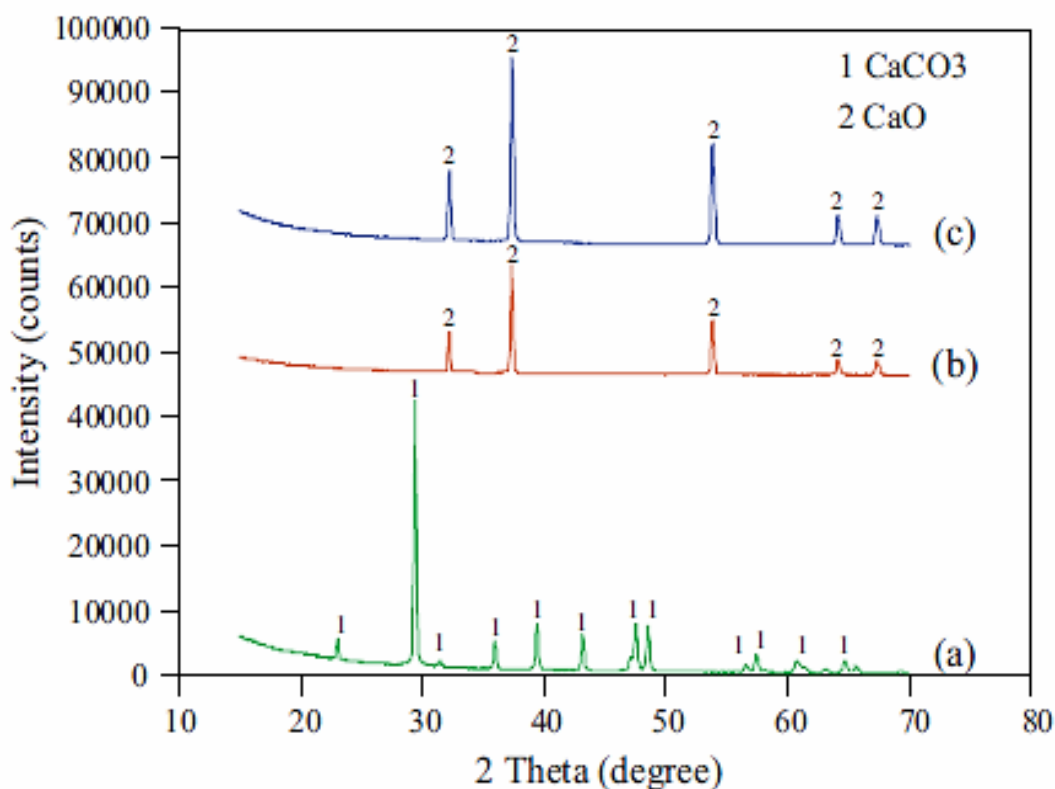
Извършен е термичен анализ на необработена проба с яйчни черупки. Описани са поетапните масови загуби (фиг.6) в процеса на достигане на температура от 1400° C.



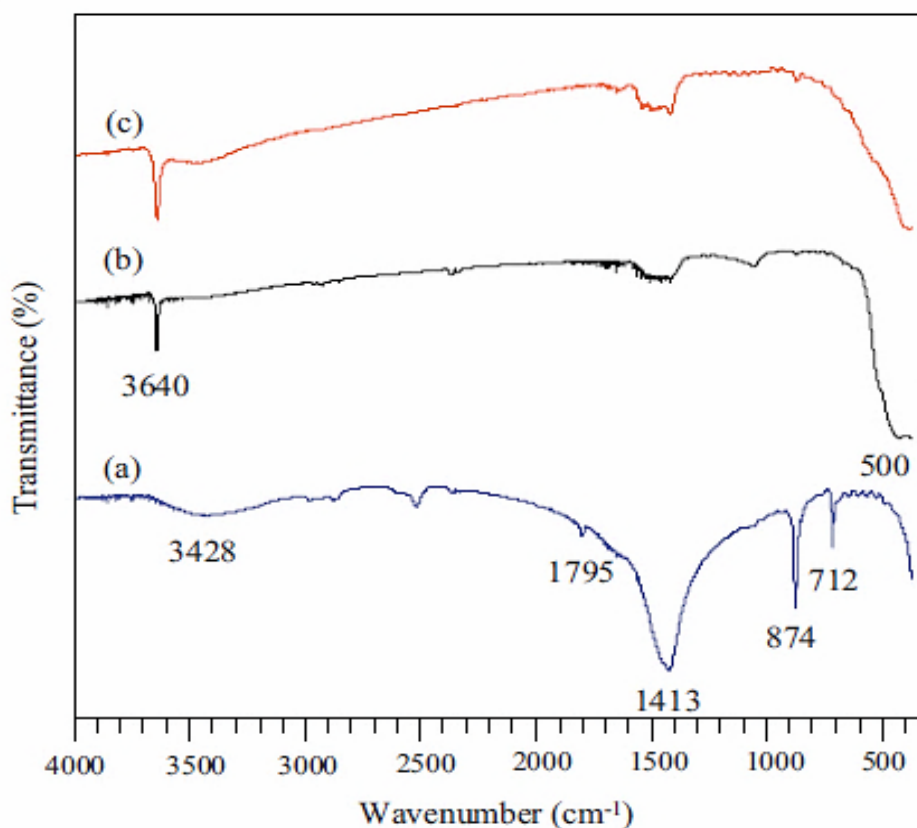
Фиг.6. Термичен анализ[7]

Пробата от предварително стрити яйчни черупки се промива няколко пъти с дейонизирана вода за отстраняване на замърсявания. Следва филтриране с 0,45-милиметров филтър и след това сушене на 105°C в продължение на 24 часа. Пробите се пресяват като размера на частиците трябва да е в обхвата от 250 до 425 μ m. Получените проби се калцинират при 900°C при скорост на загряване 10°C/min в продължение на 1 час при азотна атмосфера. Количеството на единичната проба е 20-25 mg. [2]

Подходящата температура на калциниране на черупки е анализирана чрез термогравиметичен метод – TG-DTA. Фиг. 6. Резултатите от термичния анализ отчитат загуба на тегло от около 6% до достигане на температура от 380°C и 10% в диапазона от 380°C до 420°C. Загубите на маса се дължат на отделянето на вода и изгарянето на органичните компоненти на яйчните черупки. При втория етап от термичния анализ се наблюдава масова загуба от 9% до достигане на 800°C. Този резултат се обяснява с преминаването на CaCO₃ в CaO, което се потвърждава от резултатите от XRD и IR анализите (Фиг. 7 и 8). Препоръчително е процеса на изпичане да продължи до достигане на температурата от 900°C, за да се гарантира пълно превръщане в CaO. Не се наблюдават значителни масови загуби при достигане на 1400°C, което демонстрира постигнатата термична стабилност. [3][5]



Фиг. 7. XDR анализ на изсушени яйчни черупки (a), калцинирани черупки (b) и производствен калциев карбонат (c). [2]



Фиг.8. Инфрачервени спектри на изсушени яйчни черупки (a), калцинирани черупки (b) и производствен калциев карбонат (c). [2]

4 Заключение

Нарастването на птицепроизводството се дължи на увеличаването на потреблението на продуктите от него – месо и яйца. В резултат на това ежегодно се произвеждат огромни количества биоотпадък. Трудоемкото и скъпо съхраняване на този отпадък е наложително, защото в противен случай той е потенциален замърсител на околната среда.

Статията има за цел разглеждане на методите за преработка и направленията за оползотворяване на черупки от яйца. Подходящите методи за характеризиране на този биоотпадък са рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, електронен спин резонанс, електронна микроскопия, термичен анализ и др. С помощта на тези методи могат да се оценят структурните свойства на отпадъчния биоматериал, неговата чистота и присъствие на примеси, както и фазови и полиморфни превръщания при използване на различни методи за преработка на черупките от яйца. Потенциално приложение на този биоматериал ще бъде разгледано в следващи публикации.

Благодарности Авторите изказват своята благодарност на Агенцията за наука и развитие (проекти SK-BG-0031-10 и APVV-0189-10) и Словашката агенция Grant (проект VEGA 2/0009/11), на Ф „НИ” чрез договор DNTS/Slovakia/01/3, DNTS/Makedonia/01/3 и НБУ, Департамент „Природни науки” и УПИЗ Лаборатория по Гемология за оказаната финансова подкрепа.

Литература

- [1] Oliveira D., Benelli P., Amante E., *A literature review on adding value to solid residues: egg shells*, Journal of Cleaner Production XXX (2012) 1 – 6
- [2] Witoon T., *Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent*, Ceramics International 37 (2011) 3291–3298
- [3] Murakami F., Rodrigues P., Campo, C., Silva, M., *Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells*, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas 27 (2007) 658-662
- [4] Ruff K., Endres, J., Clewell, E., Szabo, J., Schauss A., *Safety evaluation of a natural eggshell membrane-derived product*, Food and Chemical Toxicology 50 (2012) 604–611
- [5] Engin, B., Demirtas, H., Eken, M., *Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques*, Radiation Physics and Chemistry 75 (2006) 268–277
- [6] Kumar, G., Thamizhavel, A., Girija, E., *Microwave conversion of eggshells into flower-like hydroxyapatite nanostructure for biomedical applications*, Materials Letters 76 (2012) 198–200
- [7] Hui, P., Meena, S., Singh, G., Agarawal, R., Prakash, S., *Synthesis of Hydroxyapatite Bio-Ceramic Powder by Hydrothermal Method*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 9 (2010) 683-692