

Makroaļģu sastāva un potenciālās izmantošanas vērtības noteikšana

Oskars Bikovens, Dr.chem.

Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

IEVADS

Izskaldotās aļģes resurs vai atkritums?

- Bioekonomikas stratēģija - izskaldotās jūras aļģes ir viens no nepilnīgi izmantotiem Latvijas dabas resursiem.
- Pasaules pieredze - aļģes izmanto lauksaimniecībā, pārtikas ražošanā, dzīvnieku barībā, kosmētikā, talasterapijā, farmācijā, tiek pētīta aļģu izmantošana biodeģvielas un bioķīmikāliju iegūšanai. No vairāk kā 10 tk. piekrastes aļģu sugām, saimnieciski tiek izmantotas apmēram 200, bet intensīvi audzē apmēram 10. Savukārt, pēc apjoma akvakultūras audzētas aļģes sastāda vairāk kā 90% (30,1 mlj t no kopējā 31,2 mlj t, FAO 2018).

IEVADS (turpinājums)

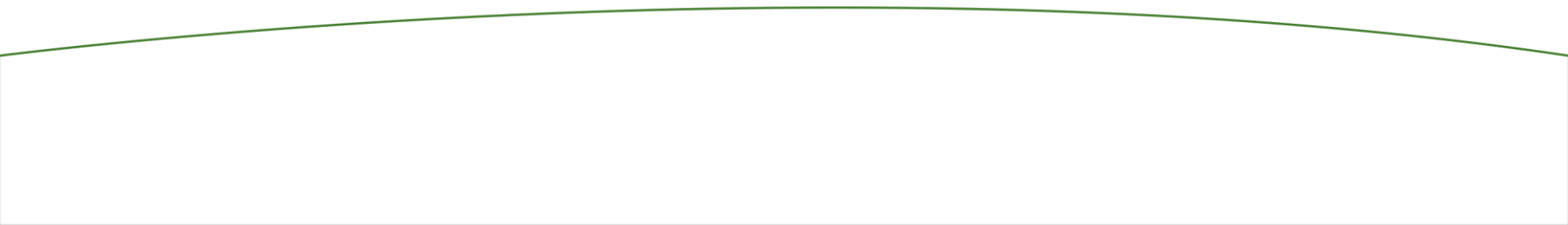
Izskaldotās aļģes Latvijas piekrastē

- Izskaldotās aļģes ir heterogēnas pēc sugu sastāva, aļģu sanesumu izkliede piekrastē ļoti nevienmērīga un grūti prognozējama.
- Saimnieciski nozīmīgākās aļģu sugas ir sārtaļģe furcelārija (*Furcellaria lumbricalis*) un brūnaļģe pūšļu fuks (*Fucus vesiculosus*), kuras var izmantot ne tikai kā mēslojumu.
 - Pūšļu fuks ir ēdamā aļģe, satur alginātus un sulfūrētu polisaharīdu fukoidānu – potenciāla izejviela.
 - Furcelāriju rūpnieciski izmantoja furcelarāna («dāņu agara», E407) iegūšanai Latvijā un joprojām izmanto Igaunijā.

PĒTĪJUMA MĒRĶIS

- Izpētīt Kurzemes atklātās jūras piekrastē izskaloto aļģu (galvenokārt, furcelāriju) ķīmisko sastāvu un alternatīvās izmantošanas iespējas (neapskatot lauksaimniecību un hidrocoloīdu ražošanu).
- 

PĒTĪJUMA UZDEVUMI (PU)

1. Paraugu savākšana, sagatavošana analīzēm un raksturošana divās pludmalēs vasarā/rudenī.
 2. Kaitīgo piesārņojumu noteikšana aļģēs.
 3. Aļģu (furcelāriju) ķīmiskā sastāva noteikšana.
 4. Kompozītmateriālu un/vai bioķīmikāliju iegūšana no aļģēm.
- 

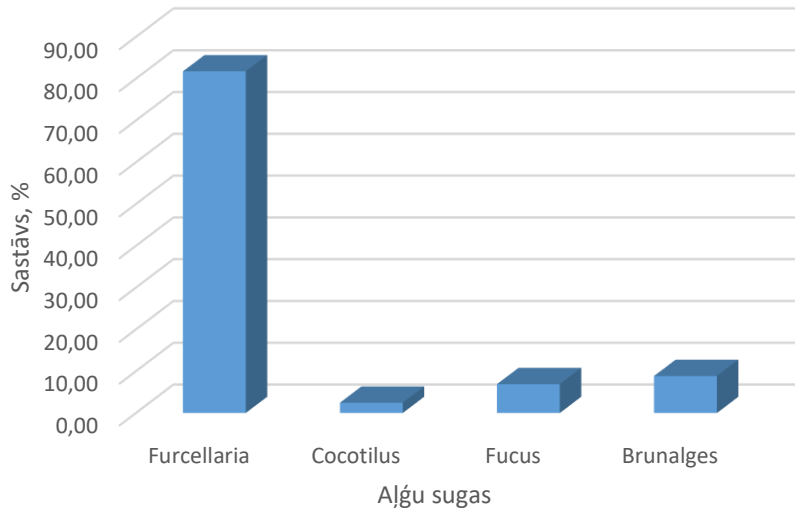
1. PU

Paraugu savākšana un raksturošana

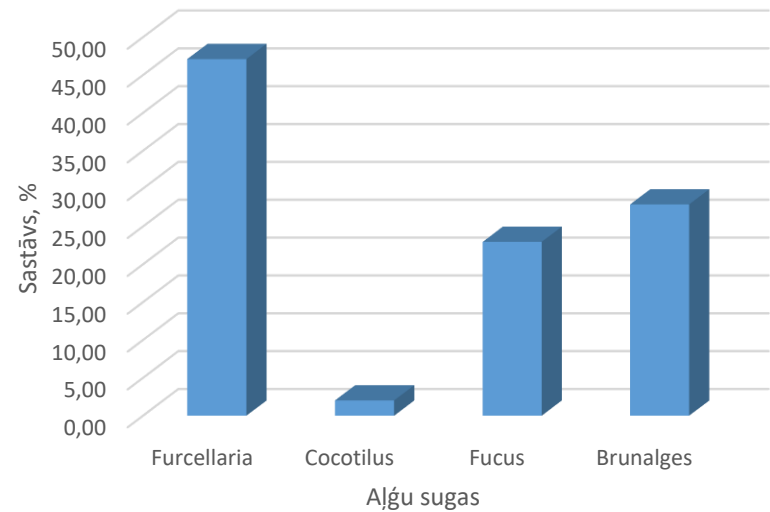
- Izskaloto aļģu paraugi tika ievākti Liepājas un Pāvilostas pludmalēs 2020.g. augustā un oktobrī. Sanesumu daudzums Liepājā augustā bija vidējs, Pāvilostā ļoti mazs. Oktobrī abās pludmalēs sanesumu daudzums bija liels.

1. PU

Sugu raksturojums



Liepājas pludmale (augusts)



Pāvilostas pludmale (augusts)

Visos savāktajos paraugos furcelārijas bija dominējošās, bet ne vienīgās makroaļģes.

1. PU

Paraugu raksturojums

Beramais svars

Vieta, laiks	Beramais svars, kg/m ³
Liepāja, augusts	1225
Pāvilosta, augusts	1601
Liepāja, oktobris	507
Pāvilosta, oktobris	541

Pelnu (minerālvielu) saturs sausnē

Vieta, laiks	Pelnu saturs, %
Liepāja, augusts	64
Pāvilosta, augusts	93
Liepāja, oktobris	46
Pāvilosta, oktobris	62

1. PU

Paraugu raksturojums

Mikrobioloģiskais piesārņojums

	Pāvilosta	Liepāja
E.coli	< 10 KVV/g	1794 KKV/g
Salmonella spp.	-	+

Barības vielas un elektrovadītspēja

	Pāvilosta	Liepāja
Elektrovadītspēja	2,32 mS/cm	3,84 mS/cm
Kop. fosfors (P_2O_5)	0,028 %	0,093 %
Kop. kālijs (K_2O)	0,03 %	0,13 %
Kop. slāpeklis (N)	0,28 %	1,40 %

2. PU

Maksimāli pieļaujamā koncentrācija

	Organiski un organominerāli mēslošanas līdzekļi un augu augšanas veicinātāji ^a , mg/kg	Substrāt ^a , mg/kg	Notekūdeņu dūņas vai komposts ^b , mg/kg	Pārtikas sāls ^c , mg/kg	Uztura bagātinātāji mg/kg
Dzīvsudrabs (Hg)	2,0	1,0	10	0,1	0,1
Kadmijijs (Cd)	3,0	2,0	20	0,5	1,0 - 3,0*
Arsēns (As)	50	20	-	0,5	-
Niķelis (Ni)	100	50	200	-	-
Svins (Pb)	150	100	500	2,0	3,0
Varš (Cu)	-	100	800	2,0	-
Cinks (Zn)	-	300	2500	-	-
Hroms (Cr)	-	100	600	-	-

^asaskaņā ar MK noteikumiem Nr.506 "Mēslošanas līdzekļu un substrātu identifikācijas, kvalitātes atbilstības novērtēšanas un tirdzniecības noteikumi"

^bsaskaņā ar MK noteikumiem Nr.362 "Noteikumi par notekūdeņu dūņu un to komposta izmantošanu, monitoringu un kontroli"

^csaskaņā ar MK noteikumiem Nr.696 "Noteikumi par pārtikā lietojamu sāli"

*uztura bagātinātāji, kas sastāv tikai no kaltētām jūraszālēm vai kuru sastāvā tās ir pārsvarā, vai kas sastāv no produktiem, kuri iegūti no jūraszālēm (EK 1881/2006)

2. PU

Smago metālu un arsēna saturs aļģēs*

	Kopējās Pāvilosta, mg/kg	Kopējās Liepāja, mg/kg	Furcelārijas Pāvilosta, mg/kg	Furcelārijas Liepāja, mg/kg	Fukus Pāvilosta, mg/kg	Fukus Liepāja, mg/kg
Dzīvsudrabs (Hg)	0,016	0,010	0,008	0,007	0,007	0,005
Kadmijijs (Cd)	0,61	0,26	-	-	0,067	0,059
Arsēns (As)	3,30	3,68	1,89	2,18	6,46	14,1
Niķelis (Ni)	7,02	7,63	5,4	3,8	4,5	5,04
Svins (Pb)	2,3	1,0	0,62	0,35	-	-
Varš (Cu)	12,4	10,1	9,8	8,6	1,65	2,20
Cinks (Zn)	48	43,2	62,8	73,6	27,7	77,2
Hroms (Cr)	3,48	2,18	0,454	0,83	0,34	1,1
Kobalts (Co)	1,15	0,84	0,98	0,34	0,32	0,11
Vanādijs (V)	5,8	4,2	2,17	1,81	0,83	0,84

* - mazgātas

2. PU

Citu elementu saturs aļģēs (pelēkā krāsā)

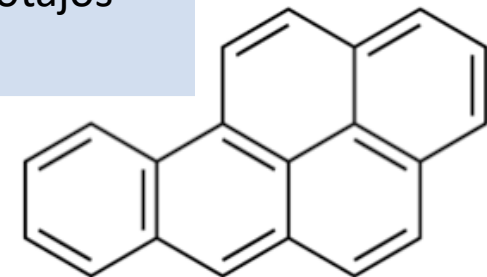
IA 1A												IIA 2A												IIIA 3A		IVA 4A		VA 5A		VIA 6A		VIIA 7A		VIIIA 8A	
1 H Hydrogen 1.008			2 He Helium 4.003																																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180																		
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 Al Aluminum 26.982	4 Si Silicon 28.086	5 P Phosphorus 30.974	6 S Sulfur 32.066	7 Cl Chlorine 35.453	8 Ar Argon 39.948	VIII 8		9 K Potassium 39.098	10 Ca Calcium 40.078	11 Sc Scandium 44.956	12 Ti Titanium 47.88	13 V Vanadium 50.942	14 Cr Chromium 51.996	15 Mn Manganese 54.938	16 Fe Iron 55.845	17 Co Cobalt 58.933	18 Ni Nickel 58.693	19 Cu Copper 63.546	20 Zn Zinc 65.38	21 Ga Gallium 69.723	22 Ge Germanium 72.631	23 As Arsenic 74.922	24 Se Selenium 78.971	25 Br Bromine 79.904	26 Kr Krypton 84.798								
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294																		
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]																		
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]																		
Lanthanide Series			57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.501	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967																		
Actinide Series			89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]																		

Projekta ietvaros tika noteikti 45 ķīmiskie elementi aļģēs (pelēkā krāsā), galvenokārt, izmantojot ICP-MS metodi. Pašlaik Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē tiek izstrādāts maģistra darbs par doto temu.

2. PU

Policikliskie organiskie savienojumi aļģēs

	Kopējās Pāvilosta, µg/kg	Kopējās Liepāja, µg/kg
Benzo(a)antracēna, benzo(a)fluorontena, benzo(a)pirēna, krizēna summa	0,15	2,00
Benzo(a)pirēns	0,09	0,24
MPK (summārā)	50 µg/kg pārtikā 6 mg/kg (6000 µg/kg !) augsnes ielabotajos	



3. PU

Aļģu elementu sastāvs

	Kopējās Liepāja	Furcelārijas Liepāja	Pūšļu fuks Liepāja	Kokotilus Liepāja	Citas aļģes Liepāja,
Slāpeklis N, %	2,78	2,77	0,52	3,95	2,88
Ogleklis C, %	31,9	38,68	39,5	35,1	40,76
Ūdeņradis H, %	4,34	5,61	5,14	5,20	5,79
Sērs S, %	3,50	4,7	2,58	5,07	2,57
C/N attiecība	12	14	76	9	14

3. PU

Nepolāro ekstraktvielu un pelnu saturs

Ekstrahents (šķīdinātājs)/pelni	Ekstraktvielu (pelnu)saturs furcelārijā
Etilēteris	0,2 %
Etilacetāts	0,2 %
Etanolā	0,5 %
Kopā:	0,9 %
Pelnu saturs	9,47 %

Secīgā ekstrakcija ar organiskiem šķīdinātājiem ar pieaugošo polaritāti tika veikta Soksleta aparātā. Nepolāro ekstraktvielu saturs furcelārijās ir salīdzinoši neliels.

3. PU

Ogļhidratu saturs furcelārijās

	Furcelārijas	Furcelāriju «proteīna» ekstrakts
Fukoze	zdr*	0,4 %
Ramnoze	zdr*	1,2 %
Arabinoze	0,3 %	0,4 %
Ksiloze	0,4 %	3,1 %
Mannoze	0,3 %	1,2 %
Galaktoze	44,7 %	64,4 %
Glikoze	35,6 %	7,1 %
Kopā	~ 81 %	~ 78%

* zdr – zem detektēšanas robežas (<0,1%)

3. PU

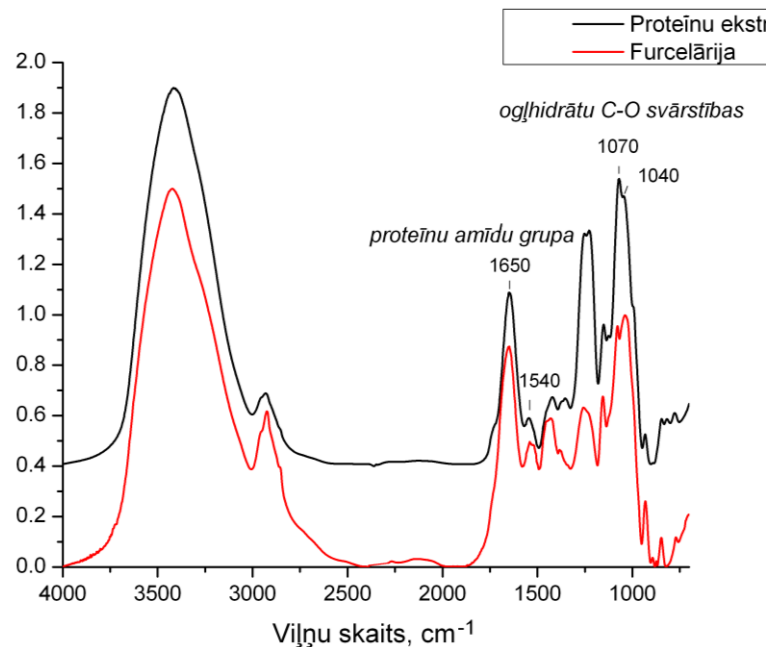
Furcelāriju proteīnu aminoskābju sastāvs

	Pāvilosta, %	Liepāja, %
Kopējais aminoskābju saturs	12,6	15,0
T.sk. neaizvietojamās aminoskābes (Phe, Ile, Leu, Lys, Met, Thr, Val, Trp)	4,79	5,69
Pārējās aminoskābes (Ala, Arg, Asp, Cys, Gly, Glu, His, Hyp, Orn, Pro, Ser)	7,74	9,30

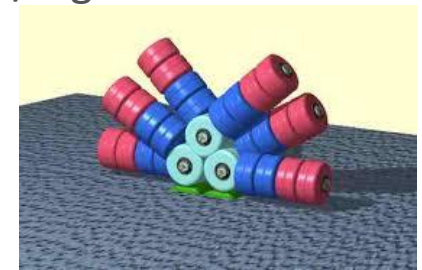
3. PU

Fikobiliproteīnu ekstrakcija ar P buferšķ.

Ekstrakta iznākums 2,4%, bet... N saturs 1,82%, jeb 11% proteīnu. Nav fluorescences. Satur daudz cukuru.



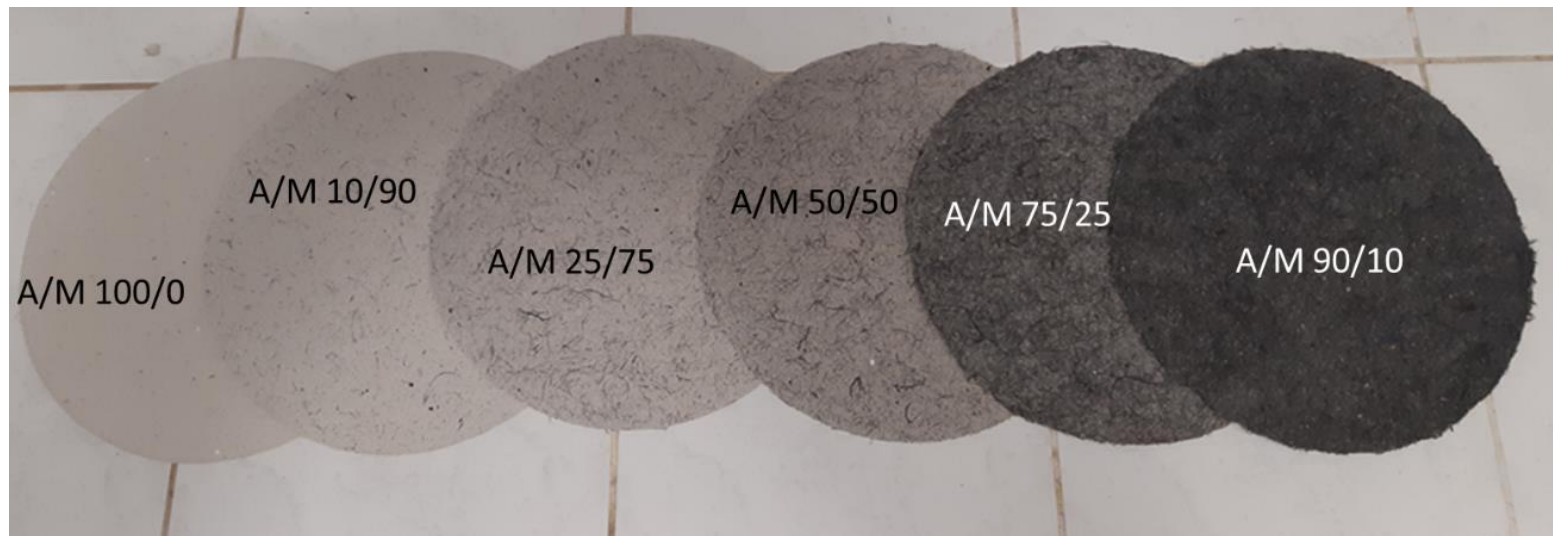
- Fikobiliproteīni ietilpst fikobilisomās, kas sārtaļģēm nodrošina dziļākos ūdens slāņos pieejamās gaismas pārvēršanu fotosintēzei nepieciešamajā gaismā. Spēcīgākie fluorescentie pigmenti. Tirgūs cena no 3 līdz 25 USD/mg.



Fikobilisoma. Attēls no wikipedia.org

4. PU

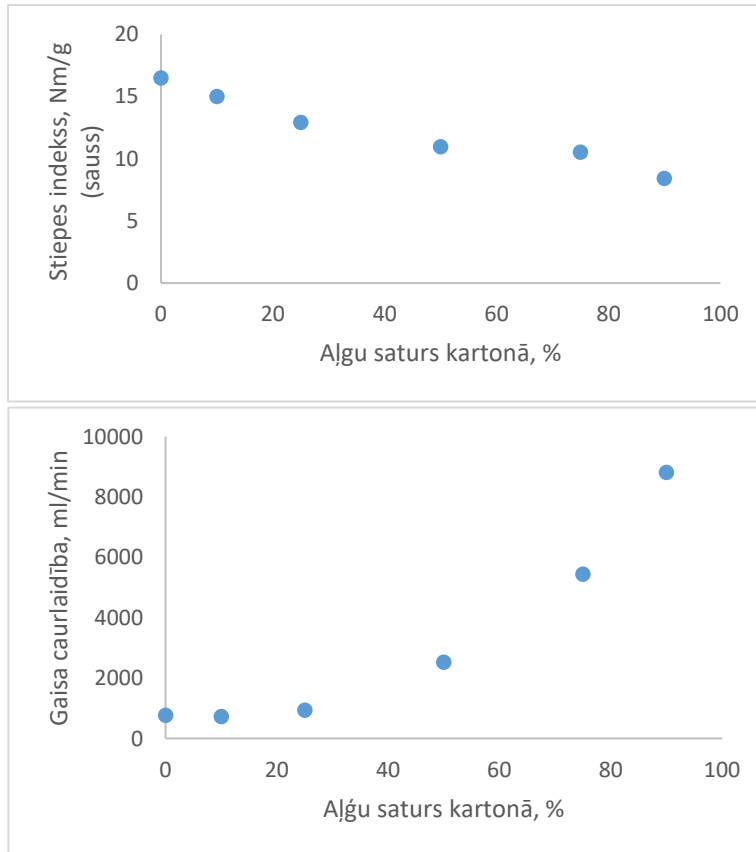
Kompozītmateriāla izgatavošana ar furcelārijām



Aļģu papīrs izgatavots no makulatūras masas SIA «VLT» un furcelārijām. Aļģu saturs no 0 līdz 90%.

4. PU

Aļģu papīra īpašības



- Aļģu pievienošana kartona masai samazina tās izturību sausā veidā, bet mitrā veidā praktiski nemaina tās izturību.
- Aļģu pievienošana kartona masai uzlabo tās gaisa caurlaidību
- Potenciāli šāds materiāls varētu būt izmantojams, kā iesaiņojamais papīrs, piem., augu stādiem. Aļģes nodrošinātu augam papildus barības vielas.

SECINĀJUMI

1. Aļģu sanesumi ir heterogēni pēc sastāva un to daudzuma. Pie nelieliem sanesumiem (īpaši vasarā) pieaug piesārņojums ar smiltīm.
 2. Izskalotas aļģes satur smagos metālus, metaloīdus un policikliskos aromātiskos savienojumos nelielos daudzumos, kas neietekmē to turpmāko izmantošanu. Tomēr ir nepieciešama mikrobioloģiskā kontrole vācot aļģes krastā.
 3. Atsevišķu bioķīmikāliju (neskaitot furcelarānu) izdalīšana no furcelārijām ir problemātiska un nepieciešami turpmākie pētījumi.
- 

SECINĀJUMI

4. Furcelāriju pievienojot makulatūrai un, lietojot papīra gatavošanas tehnoloģiju, iespējams iegūt kartona/papīra izstrādājumus, kuriem raksturīgs pelēks līdz melns krāsas tonis un dekorativitāte. Furcelāriju pievienošana kartona makulatūras masai 10 – 90% apjomā uzlabo tās gaisa caurlaidību. Furcelāriju pievienošana kartona masai samazina tās izturību sausā veidā, piešķir trauslumu, bet praktiski nemaina izturību mitrā veidā. Kartona elastība mitrā stāvoklī uzlabojas, pievienojot masai 10% furcelāriju masas. Furcelāriju – makulatūras kompozītmateriālu potenciāli var izmantot kā dekoratīvu iesaiņojuma materiālu vai podiņu stādu izgatavošanai.

Paldies par uzmanību!





Kontaki

Oskars Bikovens
Dr.chem., pētnieks
LV Koksnes ķīmijas institūts
e-mail: bikovens@edi.lv
www.kki.lv



EUROPEAN UNION

EUROPEAN
REGIONAL
DEVELOPMENT
FUND

GRASS