

УДК 628.1

DOI: 10.25684/0513-1634-2023-148-62-68

## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СКОРЛУПЫ МИНДАЛЯ

Анна Дмитриевна Севастьянова<sup>1</sup>, Юлия Александровна Смятская<sup>1</sup>,  
Сергей Юрьевич Хохлов<sup>2</sup>, Юлия Генриховна Базарнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет  
им. Петра Великого»,  
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29  
E-mail: anna-julija@rambler.ru

<sup>2</sup> Никитский ботанический сад - Национальный научный центр РАН,  
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт. Никита, спуск Никитский, 52  
E-mail: ocean-10@mail.ru

Проблема загрязнения водных пространств тяжелыми металлами в России остается насущной с увеличением темпов роста экономики и объемов производства на металлургических предприятиях. Растительные отходы сельского хозяйства могут использоваться в качестве сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. Сорбционные свойства данных материалов обусловлены их химическим составом, а именно наличием лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. К таким растительным отходам относится скорлупа миндаля, которая остается в больших количествах после переработки миндаля. Скорлупа миндаля является ценным сырьем и может быть переведена в ранг вторичных ресурсов, из которого могут быть изготовлены сорбенты для очистки сточных вод от различных загрязнителей. В данной статье рассмотрен способ получения сорбционного материала из скорлупы миндаля путем химической модификации, а также определена его эффективность при очистке модельного раствора, содержащего ионы меди.

**Ключевые слова:** отходы; скорлупа миндаля; очистка сточных вод; модификация; медь

### Введение

В странах со средиземноморским климатом наиболее благоприятные условия для выращивания миндаля, но и на территории Крымского полуострова миндаль может успешно расти [11]. Создание новых зеленых насаждений и возрождение промышленного производства миндаля имеет важное значение не только для республики Крым, но и окажет положительное влияние на экономику России в целом.

При выращивании миндаля на территории Крымского полуострова следует учитывать повышение температур в зимние месяцы, и возможность заморозков в весенний период. В работе Мищенко В.Ф. упоминается: «Для миндаля характерен короткий период зимнего покоя цветковых почек. Однако, исследования плодородия, пригодности почв и устойчивости сортов миндаля к отрицательной температуре воздуха крымского Предгорья на всем протяжении от Севастополя и Бахчисарая до Белогорска и Старого Крыма говорят о благоприятных условиях для выращивания миндаля на данной территории» [2].

В свою очередь, существуют данные об успешном культивировании миндальных деревьев на территориях, прилегающих к Крымскому полуострову, на данных территориях, следует проводить требующиеся агротехнические мероприятия, и учитывать подбор сортов миндаля [6].

По данным компании BusinesStat, полученным в результате анализа мирового рынка миндаля следует: «Ежегодный общемировой прирост урожайности миндаля относительно предыдущего года в период 2023-2026 гг. будет составлять около 1,25%» [1].

С увеличением объемов производства и переработки миндального ореха, растет объем отходов миндальной скорлупы и миндального шрота. Подход, направленный на минимизацию отходов и переработку побочных продуктов, является ключом к увеличению эффективности и повышению устойчивости в пищевой промышленности [5]. Интерес к побочным продуктам переработки миндаля не угасает, т.к. миндальный шрот обладает полезными свойствами, обусловленными наличием в нем различных биологически активных соединений, а скорлупа миндаля имеет особенные структурно-механические свойства за счет того, что по составу представляет собой лигноцеллюлозный слой [8, 9].

Известно использование миндальной скорлупы в разработке биоразлагаемых материалов на основе полимолочной кислоты. Данные экологически чистые материалы могут быть использованы в производстве игрушек и мебели, а также в других отраслях промышленности [13].

Еще одним перспективным направлением использования миндальной скорлупы является получение из нее сорбента для очистки воды от различных поллютантов (ионов тяжелых металлов, красителей), что обусловлено ее молекулярной структурой, микроструктурой поверхности и химическим составом [9].

Так, хорошо развитая пористая структура скорлупы миндаля, содержит распределенные по поперечному сечению крупные отверстия диаметром от 300 до 500 мкм. Относительно плотная область вокруг данных отверстий наполнена маленькими полыми шариками диаметром около 40-60 мкм. Толщина стенки шарика составляет 20-40 мкм, при увеличении в 3000 раз в ней обнаруживаются крошечные отверстия с визуальной слоистой стенкой. Наличие в стенке миндальной скорлупы отверстий разного диаметра говорит о ее высоком адсорбирующем потенциале [9].

Также о преимуществах использования миндальной скорлупы в качестве основы для модифицированного сорбента говорит ее химический состав. В скорлупе миндаля, также, как и в других растительных отходах, содержится лигнин и гемицеллюлоза, которые обуславливают сорбционные свойства материала. Лигнина в скорлупе миндаля содержится около 29,54% и гемицеллюлозы около 28,82%.

При сравнении состава скорлупы кокосового и грецкого орехов, каштана и фисташки содержание гемицеллюлозы ниже, чем в скорлупе миндаля. Следовательно, для скорлупы миндаля химическая модификация более предпочтительна и следует ожидать более высоких значений удельной поверхности по сравнению с другими орехоплодными [9]. В свою очередь, в скорлупе миндаля содержится больше целлюлозы (38,475%), чем в скорлупе каштана, кокосового и грецкого орехов. Следовательно, скорлупа миндаля может подвергаться более эффективной ферментативной модификации путем воздействия на нее целлюлолитических ферментов, что способно увеличить ее сорбционную способность [9].

Процесс ферментативного гидролиза в основном зависит от трех классов ферментов: целлюлаз, гемицеллюлаз и лигниназ. Целлюлазы специфично нацелены на целлюлозу, гемицеллюлазы расщепляют гемицеллюлозу, а лигниназы способствуют расщеплению лигнина. Выбор подходящих ферментов имеет решающее значение для эффективного разрушения сложной структуры лигноцеллюлозных материалов до более простых сахаров.

Использование скорлупы миндаля в качестве основы для модифицированного сорбента является экологически и экономически целесообразным, т.к. это отход, который имеет низкую себестоимость и его необходимо утилизировать, что является ресурсозатратным процессом.

Известен метод получения нового адсорбента на основе скорлупы миндаля путем воздействия на него микроволнового излучения и использования  $ZnCl_2$  в

качестве химического активатора. Максимальный выход сорбента составил 39,67%, адсорбционная способность по отношению к метиленовому синему составила 314,20 мг/г. Полученные результаты подтверждают простоту подготовки и экономическую эффективность представленного метода, что делает скорлупу миндаля многообещающим ресурсом для использования в восстановлении окружающей среды [7].

Также существуют научные работы, направленные на исследование очистки водных смесей от свинца и кадмия скорлупой миндаля, после модификации гидроксидом натрия и азотной кислотой [10], от фенола – путем создания активированного угля [12] и других поллютантов.

Цель работы – определение оптимального размера скорлупы миндаля, а также условий ее химической модификации для получения сорбционного материала, максимально эффективного в отношении ионов меди.

### Объекты и методы исследования

В качестве объекта для исследования был выбран сорт «Десертный» из коллекции Никитского ботанического сада, данный сорт относится к виду миндаля обыкновенного (*Amygdalus communis* L.) и выращивается на территории Крымского полуострова.

На рис. 1 представлен внешний вид скорлупы миндаля цельного и после измельчения.



Рис. 1 Скорлупа миндаля цельная (а) и измельченная (б)

Скорлупа миндаля представляет собой косточку плода миндаля, отделённую от ядра. Химический состав скорлупы миндаля представлен целлюлозой (38,48%), гемицеллюлозой (28,82%) и лигнином (29,54%). 72,27% от элементного состава приходится на С, на О – 22,88%, на N – 3,87% и на Si – 0,87% [9].

Перед проведением химической модификации скорлупы миндаля необходимо провести ее подготовку, которая заключается в очистке скорлупы миндаля от дубильных веществ, способных окрасить очищаемые сточные воды. Для удаления из скорлупы миндаля красящих веществ использовали метод определения дубильных веществ в лекарственном растительном сырье по ГОСТ 24027.2-80 Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла, согласно которому образец сырья в количестве 5 г заливали кипящей водой в объеме 250 см<sup>3</sup>, затем нагревали на кипящей водяной бане при периодическом перемешивании в течении 1 часа [3, 4]. Затем повторяли обработку горячей водой и повторно проводили отмывку. После того как промывные воды становились бесцветными, определяли оптическую плотность раствора [4].

На эффективность процесса сорбции большое влияние оказывает размер частиц сорбента. Калибровка заключалась в просеивании отходов миндаля через лабораторные сита с размером ячеек 5 мм, 3 мм, 2 мм, 1 мм и 0,25 мм. В результате измельченная скорлупа была разделена на четыре фракции: первая – 3-5 мм, вторая – 2-3 мм, третья – 1-2 мм и четвертая – 0,25-1 мм. Затем определяли эффективность очистки модельного раствора каждой из фракций [4].

Для увеличения эффективности очистки сорбентов использовали обработку растворами гидроксида натрия и азотной кислоты с концентрацией 0,5 н, 1,0 н и 1,5 н. Для этого к навеске первой фракции от 3 до 5 мм, массой 1 г добавляли 10 см<sup>3</sup> раствора NaOH при щелочной обработке, либо HNO<sub>3</sub> при кислотной обработке, определенной концентрации и выдерживали в течение 1 ч при температуре 20°C затем раствор фильтровали, скорлупу промывали дистиллированной водой до pH = 6,0, сушили при температуре 20°C в течение 24 ч и определяли эффективность очистки. Эффективность очистки оценивали при варьировании времени контакта сорбента с модельным раствором при 20 и 40 мин при повышении температуры до 75°C.

Предполагается, что модификация должна увеличить эффективность сорбирующей способности скорлупы.

На рис. 2, 3 представлена скорлупа ореха после модификации кислотой и щелочью разной концентрации.



**Рис. 2 Скорлупа миндаля, модифицированная HNO<sub>3</sub>**  
а – 0,5 н; б – 1 н; в – 1,5 н



**Рис. 3 Скорлупа миндаля, модифицированная NaOH:**  
а – 0,5 н; б – 1 н; в – 1,5 н

Эффективность очистки модельного раствора при варьировании размера частиц и различной модификации сорбентов из скорлупы миндаля была определена методом спектрофотометрического анализа на приборе ЮНИКО-1201. К 50 см<sup>3</sup> модельного раствора, содержащего ионы меди, вносили навеску скорлупы миндаля массой 1 г. Смесь выдерживали в течение 1 ч на лабораторном встряхивателе LOIPLS-120, затем фильтровали. Определение остаточного содержания ионов меди проводили согласно

ПНД Ф 14.1:2.48-96. Аналогичным образом определяли содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в исходном растворе [4].

Эффективность извлечения ионов меди ( $\mathcal{E}$ , %) оценивали с помощью следующего выражения:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $C_{\text{нач}}$  – концентрация ионов меди в растворе до очистки, мг/л;

$C_{\text{кон}}$  – концентрация ионов меди в растворе после очистки, мг/л.

### Результаты и их обсуждение

Результаты установления влияния размера частиц сорбента на эффективность очистки приведены на рис. 4.



Рис. 4 Зависимость эффективности очистки от размера частиц сорбента

Из рисунка 4 следует, что величина фракции не существенно оказывает влияние на извлечение ионов меди из модельного раствора.

Разница в эффективности очистки фракциями обусловлена погрешностью определения. Результаты определения влияния условий химической модификации скорлупы миндаля на эффективность сорбции в отношении ионов меди приведена на рис. 5

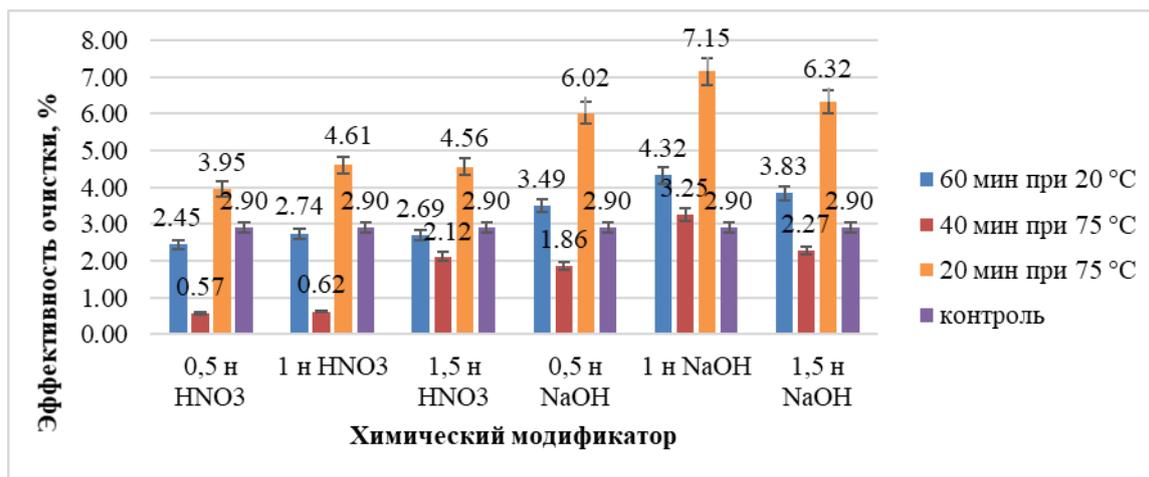


Рис. 5 Зависимость эффективности очистки от температуры и времени воздействия при различных модификаторах

Установлено, что химическая модификация скорлупы миндаля увеличивает эффективность очистки модельного раствора сорбционным материалом при определенных условиях.

Кислотная модификация эффективна только при непродолжительном выдерживании при температуре 75°C, не более 20 мин. Модификация щелочью является эффективной как при температуре 20°C, так и при 75°C, однако и она при долгой тепловой обработке снижает способность скорлупы миндаля к сорбции, что возможно объяснить разрушением структуры сорбционного материала.

### Выводы

В результате проведенного исследования было установлено, что размер частиц скорлупы миндаля не влияет на ее способность сорбировать ионы меди. Для дальнейшей модификации была выбрана фракция скорлупы размером 1-2 мм, т.к. данная фракция имеет оптимальную площадь для дальнейшего воздействия модификатора и удобства в использовании.

Также было установлено, что наиболее эффективной химической модификацией скорлупы миндаля является обработка 1,0 н раствором NaOH при температуре 75°C в течение 20 мин. Увеличение концентрации щелочи и времени химического воздействия ведет к снижению эффективности очистки скорлупой миндаля модельного раствора, содержащего ионы меди.

Предложенные в статье методы модификации позволили увеличить эффективность очистки модельных растворов от ионов меди по сравнению с контрольным образцом максимально в 2,5 раза, но полученная эффективность очистки недостаточна. Скорлупа миндаля проявила себя как потенциальный сорбционный материал и исследования по отработке режимов модификации скорлупы будут продолжены.

### Список литературы

1. Анализ мирового рынка миндаля в 2017-2021 гг., прогноз на 2022-2026 гг. – [Электронный ресурс]. – URL: [https://businessstat.ru/images/demo/almond\\_cis\\_demo\\_businessstat.pdf](https://businessstat.ru/images/demo/almond_cis_demo_businessstat.pdf).
2. ГОСТ 24027.2-80 Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. Лекарственное растительное сырье. Часть 2. Корни, плоды, сырье: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 127 с.
3. Мищенко В.Ф., Антюфеев В.В. Устойчивость сортов миндаля к отрицательной температуре воздуха в предгорном Крыму // Сборник научных трудов Государственного Никитского ботанического сада. – 2008. – Т. 130. – С. 144-152.
4. Фенольные соединения плодов и ядер *Juglans regia* L. и *Amygdalus communis* L. крымской селекции / Ю.Г. Базарнова, С.Ю. Хохлов, А.Д. Севастьянова, Д.А. Черникова // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69, № 2. – С. 98-105. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-69-2-98.
5. Чернобай И.Г. Миндаль в Крыму: биологические особенности и хозяйственное значение // Биология растений и садоводство: теория, инновации. – 2010. – № 132. – С. 196-202.
6. Du C., Yang H., Wu Z., Ge X., Cravotto G., Ye B.-C., Kaleem I. Microwave-assisted preparation of almond shell-based activated carbon for methylene blue adsorption // Green Processing and Synthesis. – 2016. – Vol. 5. – № 4. – P. 395-406.
7. Garcia-Perez P., Xiao J., Munekata P.E.S., Lorenzo J.M., Barba F.J., Rajoka M.S.R., Barros L., MascolotiSpree R., Amaral J.S., Prieto M.A., Simal-Gandara J. Revalorization of Almond By-Products for the Design of Novel Functional Foods: An Updated Review // Foods. – 2021. – Vol. 10, № 8. – P. 1823.

8. Li X., Liu Y., Hao J., Wang W. Study of Almond Shell Characteristics // Materials. – 2018. – Vol. 11. – № 9.
9. Mehrasbi M., Farahmandkia Z., Taghibeigloo B., Taromi A. Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells // Water, Air, and Soil Pollution. – 2009. – Vol. 199. – P. 343-351.
10. NUTS & DRIED FRUITS STATISTICAL YEARBOOK 2019-2020. – [Electronic resource]. – URL: <https://inc.nutfruit.org/publications>.
11. Omri A., Benzina M. Almond shell activated carbon: adsorbent and catalytic support in the phenol degradation // Environ Monit Assess. – 2014. – Vol. 186. – P. 3875-3890. – [Electronic resource]. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3664-2>.
12. Quiles-Carrillo L., Montanes N., Sammon C., Balart R., Torres-Giner S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil // Industrial Crops and Products. – 2018. – Vol. 111. – P. 878-888. – [Electronic resource]. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma11091782>

*Статья поступила в редакцию 03.06.2023 г.*

**Sevastyanova A.D., Smyatskaya Yu.A., Khokhlov S.Yu., Bazarnova Yu.G. Obtaining sorption material by chemical modification of almond shells** // Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens. – 2023. – № 148. – P. 62-68.

The problem of pollution of water spaces with heavy metals in Russia remains urgent with an increase in economic growth and production volumes at metallurgical enterprises. Plant agricultural waste can be used as sorbents for the extraction of heavy metal ions and oil products. The sorption properties of these materials are due to their chemical composition, namely the presence of lignin, cellulose and hemicellulose. Such vegetable waste includes almond shells, which remain in large quantities after processing almonds. Almond shell is a valuable biological resource and can be processed into a sorption material for wastewater treatment from heavy metal ions. This article discusses a method for obtaining sorption material from almond shells by chemical modification, and also determines its effectiveness in purifying a model solution containing copper ions.

**Key words:** *waste; almond shell; cleaning of drains; modification; copper*

УДК 634.25:631.527.5:581.54

DOI: 10.25684/0513-1634-2023-148-68-76

## ОСОБЕННОСТИ ЦВЕТЕНИЯ СОРТОВ И ФОРМ ПЕРСИКА СЕЛЕКЦИИ НИКИТСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

**Анатолий Владимирович Смыков, Наталья Васильевна Месяц**

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН  
298648, Республика Крым, г. Ялта, пгт. Никита, спуск Никитский, 52  
E-mail: [selectfruit@yandex.ru](mailto:selectfruit@yandex.ru)

В статье приведены результаты изучения особенностей цветения 22 сортов и 10 гибридных форм персика селекции Никитского ботанического сада по следующим признакам: степени, сроков начала, массового, конца цветения и его продолжительности. Отмечено 14 сортов и форм с обильным цветением и четыре сорта и формы с продолжительным цветением. Одна форма отличалась одновременно высокой степенью и длительным периодом цветения. Выделенные сорта и формы персика являются перспективными для использования в селекционном процессе для выведения сортов с высокой степенью цветения и повышенной устойчивостью к весенним заморозкам. У сортов наибольшую стабильность ( $V = 13,9\%$ ) проявил признак – начало цветения, а наибольшую вариабельность ( $V = 21,4\%$ ) – продолжительность цветения; у форм наиболее стабильным был признак – степень цветения ( $V = 7,7\%$ ), а наиболее варьирующим ( $V = 19,4\%$ ) – срок начала цветения.

**Ключевые слова:** *персик; сорта; формы; особенности цветения; изменчивость признаков*