

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ХІТОЗАН-МЕЛАНІНОВОГО
КОМПЛЕКСУ ЯК ІННОВАЦІЙНОЇ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ

Анотація. У статті наведено технологію вилучення хітозан-меланінового комплексу з бджолиного підмору. Обґрунтовано доцільність використання бджолиного підмору, як основної сировини для вилучення хітозан-меланінового комплексу. Виявлено, що введення стадії відстоювання після депротейнування бджолиного підмору є технологічно ефективним для отримання харчового хітозан-меланінового комплексу в умовах безвідходного виробництва. Встановлено, що час відстоювання впливає на вихід кінцевих продуктів. Для отримання хітозан-меланінового комплексу доцільно проводити відстоювання протягом 2,5 год.

Ключові слова: хітозан-меланіновий комплекс, хітин, хітозан, меланін, бджолиний підмор, технологія вилучення, відстоювання, депротейнування, дезацетилювання.

Sabadash Nataliia, Rubnikovich Alla, Fesych Ihor
National University of Food Technologies

DEVELOPMENT OF CHITOSAN-MELANIN COMPLEX
AS INNOVATIVE FOOD ADDITIVES

Summary. In the article the technology of extracting the chitosan-melanin complex from the bee-abys is presented. The expediency of using a bee dipper as the main raw material for extracting the chitosan-melanin complex has been determined. It has been established that consistent deproteinization and deacetylation of bee depression with the support between these two processes is advantageous for obtaining a food chitosan-melanin complex in conditions of maximum non-waste production. It was investigated that the time of affects the yield of final products. To obtain melanin – the highest content at standstill $\tau = 1,5$ hours. For chitosan removal of chitosan – the highest content for the maintenance $\tau = 2,5$ hours.

Keywords: chitosan-melanin complex, chitin, chitosan, melanin, bee pomor, extraction technology, settling, deproteinization, deacetylation.

Постановка проблеми. Хітин та хітозан достатньо відомі полісахариди, які набули широкого застосування у медицині, сільському господарстві, харчовій і парфумерно-косметичній промисловостях, проте лишаються недостатньо вивченим.

Основною сировиною для виробництва хітозану є хітинові оболонки ракоподібних, грибів та комах. Але існує одна принципова відмінність між хітозаном, який отриманий з підмору бджіл і хітозаном з ракоподібних. В першому випадку крім хітозану міститься барвна речовина меланін, у другому – вона відсутня.

Проте такий продукт бджільництва, як хітозан-меланіновий комплекс (ХМК) вважається недостатньо вивченим. Вперше його отримано в 1859 році С. Rouget. Систематичні дослідження щодо виробництва та можливості застосування хітину, хітозану та їх похідних проводилися в Інституті високомолекулярних сполук АН СРСР

під керівництвом Данилова С.Н. в 50-ті роки ХХ століття [1].

Хітин – азотовмісний полісахарид полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін (рис. 1, а). Цей природний полімер входить до складу зовнішнього твердого покриву членистоногих, оболонок клітин грибів, деяких водоростей і бактерій.

Хітозан – амінополісахарид 2-аміно-2-дезоксид-D-глюкан (рис. 1, б), що утворюється при дезацетилюванні хітину. Хітозан є аморфно-кристалічним полімером природного походження білого або біло-жовтого кольору, без запаху.

Меланін – високомолекулярний полімер нерегулярної структури. Являє собою природну суміш білкових, мінеральних, флавоноїдних (флавонів, флавононів, флавоноїдів) та інших фенольних сполук. Водорозчинний полімер меланін поглинає різноманітні радикали та слугує сильним антиоксидантом, фотопротектором, антимутагеном [2; 3].

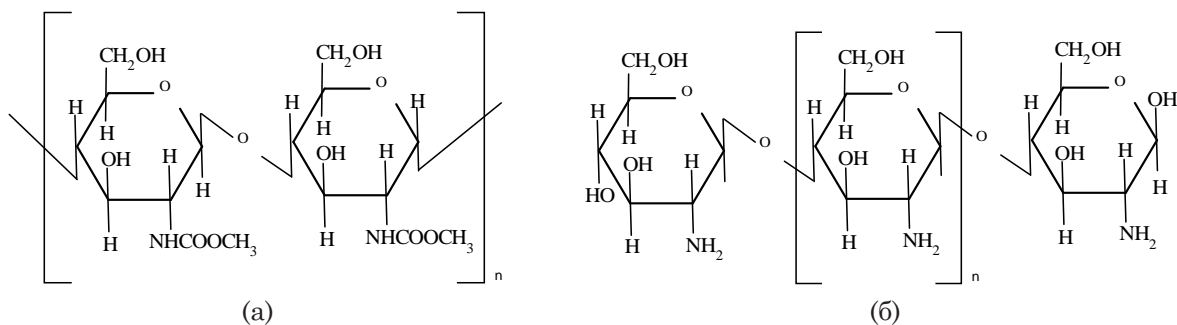


Рис. 1. Структурні формули макромолекул хітину (а) і хітозану (б), $n = 150...1400$

Хітозан-меланіновий комплекс є водорозчинною сумішшю, що спрощує його використання як харчової добавки, зокрема, як структуроутворювача, загущувача, стабілізатора, емульгатора [2]. Залежно від джерела і способу отримання склад пігментів різноманітний, непостійний, як і їх молекулярна маса. У зв'язку з цим доволі важко дати характеристику хітозан-меланінового комплексу і встановити механізм комплексоутворення.

Хітозан-меланіновий комплекс, отриманий з бджолиного підмору, здатен зв'язувати і виводити з організму надлишкову кількість жирів і холестерину. Він очищує кишківник, нормалізує його мікрофлору, регулює кислотність шлункового соку, має противиразкову дію, зменшує поглинання токсинів, тобто здійснює профілактичну дію захворювань шлунково-кишкового тракту і нирок.

Оскільки тривалість життя бджіл становить близько трьох місяців, то очевидно, що з метою отримання хітозан-меланінового комплексу не потрібно штучно їх вбивати [3].

Україна має сировинну базу для вилучення хітозан-меланінового комплексу з бджолиного підмору, однак його виробництво відсутнє. До того ж введення його у рецептуру харчових та косметичних виробів не здійснюється.

Для отримання хітозан-меланінового комплексу перспективною сировиною є підмор бджіл, з подальшим розробленням на його основі технології виробництва інноваційної харчової добавки.

Мета статті. Метою роботи є розроблення технології вилучення хітозан-меланінового комплексу з підмору бджіл – побічного продукту бджільництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомий спосіб Селіонові М.І. [4], згідно якого хітозан отримують безпосередньо з сухого підмору бджіл. Недоліком даної технології є те, що обробка підмору бджіл здійснюється без його попереднього подрібнення, яке необхідне для збільшення поверхні контакту частинок з реагентами. Внаслідок відсутності подрібнення, на всіх стадіях отримання хітозан-меланінового комплексу зберігаються частини бджіл, що свідчить про неглибоку обробку сировини і неповне відокремлення білку та інших речовин. Тому нами було прийнято рішення здійснювати подрібнення вихідної сировини за допомогою її перетирання у ступці

(у промислових умовах можна використовувати вальцеві чи барабанні млини).

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. В ході досліджень бджолиний підмор подрібнювали до порошкоподібного стану, з величиною частинок 0,2...0,3 мм. Для проведення *депротейнування* подрібненого бджолиного підмору (наважка 5 г), його поміщали в колбу з притертою пробкою та заливали водним розчином NaOH концентрацією 10% і нагрівали до температури 78...82°C при постійному перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1,5 год. [4].

Для підвищення ефективності процесу, нами було введено стадію відстоювання, протягом 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 годин. Контрольний зразок відстоюванню не піддавали.

Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Після фільтрування отримували твердий залишок I – *хітинову масу*, та фільтрат I – розчин меланіну. Твердий залишок I промивали дистильованою водою до нейтральної реакції змивних вод – рН 7.

Зразки після депротейнування, відстоювання та фільтрування мали різні фізичні властивості, які наведено в таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що зразки № 2, 3, 4 мали найбільшу кількість меланіну та хітину.

Для проведення *дезацетилювання*, твердий залишок I обробляли водним розчином NaOH концентрацією 30% у масовому співвідношенні 1:10. Деацетилювання проводили за температури 90...95°C, без доступу повітря, при перемішуванні протягом 1,5 год. Після охолодження та фільтрування отримували твердий залишок II – *хітозанову масу*, та фільтрат II – розчин меланіну. Твердий залишок II промивали дистильованою водою до нейтральної реакції змивних вод – рН 7.

Фільтрат I та II після двох попередніх стадій (депротейнування та деацетилювання) об'єднували та здійснювали осадження меланіну в ізоелектричній точці, для чого знижували рН до значення 3...4, шляхом додавання концентрованої соляної кислоти, до випадіння темного пластівцеподібного осаду – меланіну. Для відокремлення останнього проводили центрифугування, фільтрування з наступним його промиванням до нейтральної реакції змивних вод – рН 7.

Таблиця 1

Характеристика зразків після депротейнування, відстоювання та фільтрування

Назва показника	Номер зразку				
	Контроль	1	2	3	4
Час відстоювання, τ , год.	0	0,5	1,5	2,5	3,5
Загальна маса реакційної суміші, m_1 , г	55				
Маса твердого залишку I (хітину) після фільтрування, m_2 , г	1,27	1,39	1,54	1,78	1,81
Характеристика твердого залишку I	темно-коричневий порошок				
Маса фільтрату I (розчину меланіну після фільтрування), m_3 , г	53,73	53,61	53,46	53,22	53,19
Характеристика фільтрату I	коричневий розчин з незначною кількістю дрібного осаду світло-жовтого кольору	темно-коричневий розчин з незначною кількістю дрібного осаду світло-жовтого кольору	Темно-коричневий розчин з незначною кількістю дрібного осаду світло-коричневого кольору		

Продуктовий розрахунок (маса наважки бджолиного підмору – 5 г)

Назва показника	Номер зразку				
	Контроль	1	2	3	4
Маса хітозану після висушування (m_4 , г)	1,00	1,04	1,09	1,17	1,18
Маса меланіну після висушування (m_5 , г)	0,28	0,30	0,34	0,35	0,36
Вихід хітозану, B_1 , %	20	20,8	21,8	23,4	23,6
Вихід меланіну, B_2 , %	5,6	6	6,8	7	7,2
Вихід хітозан-меланінового комплексу (ХМК), B_3 , %	25,6	26,8	28,6	30,4	30,8

Для отримання кінцевого продукту – хітозан-меланінового комплексу, здійснювали змішування хітозану з меланіном. Висушування готового продукту проводили в сушильній шафі за температури 50...60°C до вологості 8...10% [4].

Виклад основного матеріалу дослідження. Було визначено вихід хітозану та меланіну з бджолиного підмору (табл. 2), який розраховували за формулою 1.

$$B = \frac{m_k}{m_c} \cdot 100\% \quad (1)$$

де m_k – маса кінцевого продукту (хітозану, меланіну), г;

m_c – маса сировини (бджолиного підмору), г.

На рисунку 2 наведено діаграму для порівняння маси хітину, хітозану і меланіну, що отримали з бджолиного підмору.

За діаграми видно (рис. 2), що маса хітину, хітозану та меланіну залежить від часу відстоювання.

На рис. 3 наведено діаграму виходу ХМК, хітозану і меланіну в залежності від часу відстоювання після стадії депротейнування бджолиного підмору.

З таблиці 2 та рисунку 3 видно, що час відстоювання зразків після стадії депротейну-

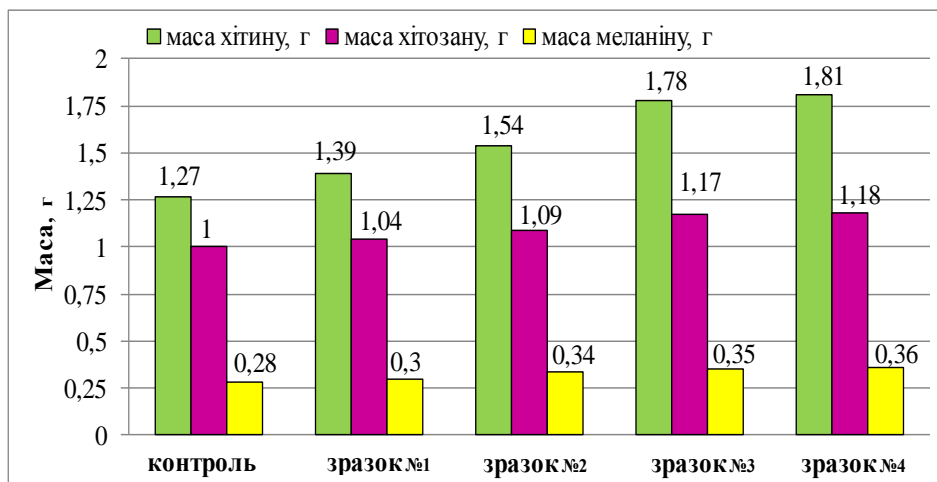


Рис. 2. Діаграма порівняння маси хітину, хітозану і меланіну отриманого з бджолиного підмору (маса наважки – 5 г) за різного часу відстоювання

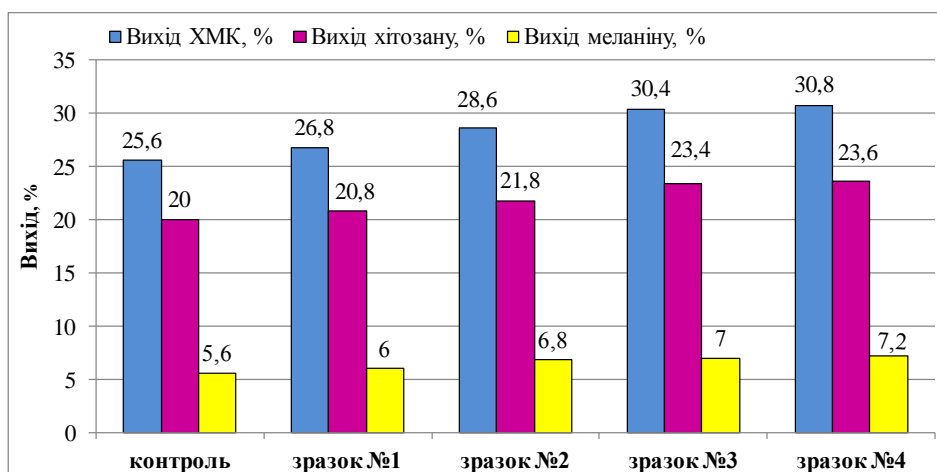


Рис. 3. Діаграма виходу хітозану, меланіну та ХМК в залежності від часу відстоювання після стадії депротейнування бджолиного підмору

вання впливає на вихід меланіну, хітозану та ХМК.

Для отримання хітозану найдоцільніше проводити відстоювання протягом 2,5 год. (зразок № 3), а для вилучення меланіну – 1,5 год. (зразок № 2). Цього часу достатньо для розчинення меланіну в лугах після депротейнування. Для отримання хітозан-меланінового комплексу необхідно проводити відстоювання протягом 2,5 год. Подальше збільшення тривалості відстоювання є технологічно не доцільним.

Висновки. Визначено технологічну доцільність використання бджолиного підмору, як основної сировини для вилучення хітозан-меланінового комплексу. Встановлено, що час відстоювання реакційної суміші після депротейнування водним розчином NaOH концентрацією 10% впливає на вихід хітозан-меланінового комплексу. Для отримання хітозан-меланінового комплексу доцільно проводити відстоювання протягом 2,5 год.

Список літератури:

1. Ермакова Н.Ю. Технология получения экстракта из пчениного помора / Н.Ю. Ермакова, А.Д. Ропаль, О.П. Сынчикова, Б.П. Сандомирский // Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины. – Институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина. – Харьков, 2010 – С. 89-95.
2. Бакулин А.В. Получение и исследование комплексов хитозана и его производных с белками и меланинами [Электронный ресурс] / Дис. канд. техн. наук по специальности 03.00.23 «Биотехнология». – 2011. – Режим доступа: https://muctr.ru/upload/form/not_image/ta3/ABakulin.pdf
3. Кашина Г.В. Биологически активные вещества из пчелиного подмора [Электронный ресурс] / Г.В. Кашина, В.Г. Шелепов, И.А. Фефелова // «Пчеловодство». – 2014. – № 8. – Режим доступа: <http://beejournal.ru/pchelinyj-podmor/1014-biologicheskie-aktivnye-veshchestva-iz-pchelinogo-podmora>.
4. Пат. 2382051 Российская Федерация МПК C08B 37/00. Способ получения хитозан-меланинового комплекса с помора пчел / Селионова М.И.; заявитель и патентообладатель Государственное научное учреждение Ставропольский научно-исследовательский институт животноводства и кормопроизводства Российской академии сельскохозяйственных наук. – № 2008129931/13; заявл. 21.07.2008; опублик. 20.02.2010, Бюл. № 5.