

УДК: 664, 667

Е. А. ПАПАКИНА, С. А. ПЕТРОВ, Л. В. КРИЧКОВСКАЯ

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ПРОДУКТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В статье предложена технология получения продуктов на основе хлорофилла из экономически выгодного сырья высшего водного растения *Potamogeton perfoliatus*. Описывается актуальность экологической проблемы связанной с зарастанием, заиливанием и заболачиванием рек. Обосновывается экономическая выгода производства БАДов, которые представляют собой желатиновые капсулы, наполненные порошком хлорофилла и высушенной водоросли. Представлена методика выделения хлорофилла, на основе которой предложена технологическая схема получения хлорофилла содержащих продуктов. С целью создания малоотходного производства предложен выпуск сопутствующего продукта – добавки к корму жвачных животных, представляющий собой гранулы из перемолотого высушенного жмыха, богатого на клетчатку.

**Ключевые слова:** хлорофилл, краситель, БАД, водоросль рдест, экстракция, технология получения

**Введение.** На сегодня во всех проточных водоемах на территории Украины и, в частности, Харьковской области не только распространена, но и довольно часто образует заросли водоросль рдест. Зарастание водоемов – это природный процесс, который несет за собой негативные факторы (рис. 1). Происходит заиливание, омертвление рек и их заболачивание. Заросли также создают проблемы для передвижения судов. Параллельно возникает и требует решения проблема социального характера – очистка рек от водорослей в районе пляжей.



Рис. 1 – Зарастание рек

Рдест, как биологическое сырьё для производства интересен и ценен потому, что на данный момент полезно не используется. Ввиду наличия большого объема невостребованного сырья нами была поставлена задача разработать проект по переработке водорослей рдест и получением из него продуктов: хлорофиллосодержащей БАД «Chlorophyll», пищевого красителя E140 и добавки к кормам для жвачных животных.

**Анализ последних исследований и литературы.** В общем хлорофиллы можно рассматривать как производные протопорфирина-порфирина с двумя карбоксильными заместителями, свободными или этерифицированными (рис. 2).

В высших растениях содержится две формы хлорофилла – хлорофилл А и хлорофилл Б. При общем содержании хлорофиллов 0,7-1,1 г на 1 кг зеленой массы растений соотношение хлорофиллов а и b обычно составляет 3:1 (в зависимости от освещенности, наличия удобрения и др. факторов

может колебаться от 2:1 до 3,4:1, что используется для контроля за развитием растений) [1].

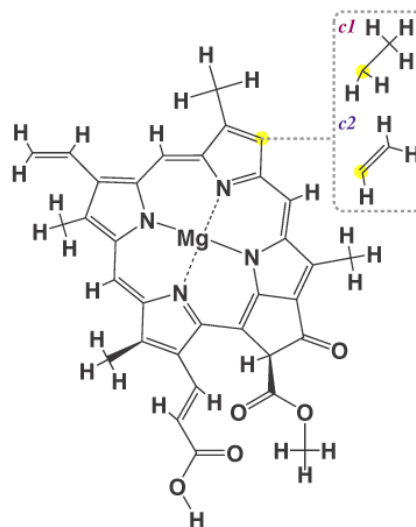


Рис. 2 – Формула хлорофилла

Хлорофилл а поглощает свет в фиолетовой, голубой и красной частях спектра, отражая в основном зелёный цвет, что и придаёт ему характерную окраску (рис. 3). Хлорофилл b – жёлтого цвета и поглощает свет преимущественно в синей части спектра [2].

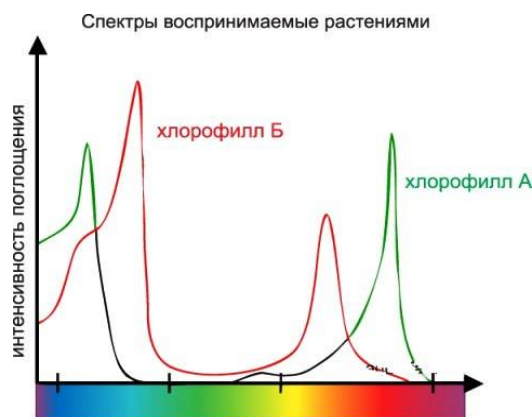


Рис. 3 – Спектры поглощения хлорофилла А и хлорофилла Б

© Е.А. Папакина, С.А. Петров, Л.В. Кричковская, 2015



Рис. 4 – БАДы на основе хлорофилла.



Рис. 5 – Внешний вид водоросли рдест.

На сегодняшний день известно несколько способов промышленного выделения хлорофилла из растительного сырья. Наиболее распространённым сырьём для промышленного получения является люцерна (многолетнее бобовое растение), реге – клевер, петрушка. Недостатком известных способов получения хлорофилла является использование в качестве экстрагента этилового спирта, который не обеспечивает максимального выделения хлорофилла из пресноводной травы. Также со временем хлорофилл в этаноле образует алломерные формы, которые неустойчивы в процессе хранения.

В нашем проекте для получения хлорофилла используется альтернативный вид экономически выгодного сырья – водоросли, которые не требуют посева и ухода. Важнейшими преимуществами данного вида сырья является то, что рдест распространён на всех континентах кроме Антарктиды, обладает высокой скоростью роста и хорошей зимостойкостью.

Следует заключить, что сбор и заготовка водоросли помогают улучшить экосистему водоемов, а также расширить сырьевую базу региона путем комплексной переработки сырья в производстве БАД, красителя и кормов для животных.

Основным целевым продуктом переработки водорослей является БАД «Chlorophyll», который представляет собой желатиновые капсулы, наполненные хлорофиллом и измельченным порошком водорослей [5]. Данный БАД обладает некоторыми важными фармакологическими свойствами:

- помогает повысить гемоглобин в крови;
- усиливает иммунную функцию организма;
- оказывает противовоспалительное и антибактериальное действие;
- предотвращает рост бактерий в ранах;
- очищает кровь, выводит токсины;
- поддерживает здоровую кишечную флору и т.д.

Следует отметить, что продукты на основе хлорофилла популярны в мире. Аналогичный БАД выпускается в некоторых странах (рис. 4).

В США его выпускают несколько крупных компаний (Paradigma, NSP,) а также международная компания «Альтера Холдинг». В нашей же стране производство данного продукта отсутствует, но существуют представительства вышеуказанных компаний, где спрос на данный товар высок.

Так как в Украине производство подобных продуктов отсутствует можно сделать вывод, что предлагаемый продукт БАД «Chlorophyll» востребован на рынке. Так же параллельно с основным продуктом планируется выпуск красителей и добавка к корму жвачных.

Актуальность красителя состоит в том, что он довольно часто используется в пищевой промышленности и известен как добавка E140. В Украине он так же не выпускается, а импортируется из Германии, Китая, России. Производство красителя в нашем регионе будет востребованным и гораздо удешевит его стоимость.

Добавка к корму из водоросли очень богата на клетчатку. Клетчатка в определенном количестве необходима жвачным животным как источник энергетического материала для стимуляции деятельности рубца, сохранения здоровья и поддержания на определенном уровне жирности молока. Она оказывает механическое воздействие на стенки рубца и кишечника, удлиняет процесс жвачки, в результате которого выделяется большое количество слюны, которая идет на щелочную реакцию, что обеспечивает кислотность рубца на уровне pH равном 6,5 – 7,0. Оптимальный уровень клетчатки в рационах зависит от продуктивности животных, их физиологического состояния, структуры кормления и других факторов. Для коров оптимальное количество сырой клетчатки в сухом веществе рациона должно быть 17 – 22 %, причем не менее 14 % должна составлять клетчатка грубых кормов. Для высокопродуктивных коров это количество должно быть на уровне 16 – 18 %. Снижение клетчатки ниже 16 % сопровождается нарушением процессов пищеварения, изменением соотношений летучих жирных кислот (ЛЖК) и уменьшением жира в молоке. Избыточное содержание клетчатки снижает перевариваемость других питательных веществ. [6]

**Цель и задачи исследований.** Разработка технологии получения хлорофиллсодержащих БАДов «Chlorophyll», красителя E140, создание малоотходного производства путем эффективного использования отходов для изготовления корма для жвачных животных.

Для решения поставленных задач сначала был проведен анализ литературных и справочных данных.

Из литературы известно, что рдест – многолетнее водное растение, род семейства Рдестовые (рис. 5). Сроки цветения: июль-август. Рдест пронзеннолистный растёт в стоячих и проточных, пресных и солоноватых водах разнообразных водоёмов. [3]

**Материал исследований.** Рдесты — растения-космополиты. Они растут повсюду в мире в стоячих или медленно текущих пресных или солоноватых водоёмах, часто образуя обширные заросли (рис. 6).



Рис. 6 – Зарастание рек водорослью Рдест пронзеннолистный

Химический состав водоросли «Рдест пронзеннолистный» представлен в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав рдеста пронзеннолистного

| Вид растения           | Содержание веществ, % |                     |                         |           |                  |            |
|------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------|------------------|------------|
|                        | Воды                  | Минеральных веществ | Фиторастворимых веществ | Углеводов | Белковых веществ | Хлорофилла |
| Рдест пронзеннолистный | 9,1                   | 28,6                | 0,6                     | 56,7      | 3,6              | 0,8        |

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что в водоросли рдест содержится достаточное количество хлорофилла – 0,8% от массы сырья с содержанием воды 9,1%. Углеводный состав водоросли представлен в табл. 2.

Таблица 2 Углеводный состав рдеста пронзеннолистного

| Вид растения           | Содержание, %         |                               |                    |           |
|------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------|-----------|
|                        | Растворимых углеводов | Легко гидролизуемых углеводов | Пектиновых веществ | Клетчатка |
| Рдест пронзеннолистный | 9,4                   | 7,3                           | 17                 | 23        |

Разработка технологии выделения хлорофилла За основу процесса экстракции была взята методика «Способ получения хлорофилла из высших водных растений» (Кабанов М.И., Салиева А.Р.) [5].

Методика получения хлорофилла включает следующие основные стадии: заготовка водоросли (сушка, измельчение), экстракция смесью гексана и этанола, отгонка растворителя и сушка. Вместе с хлорофиллом в незначительной степени экстрагируются каротиноиды. Полученный сухой порошок перемальвают и капсулируют.

Стадия заготовки сырья проходит в летний период – с начала июня до конца августа. Собирают водоросль в устьях рек и в водоемах. Далее ее измельчают, сушат и отправляют на хранение.

Структурная схема производства хлорофилла и добавки к корму изображена на рисунке 7.



Рис. 7 – Структурная схема производства хлорофилла и добавки к корму

На основе блок-схемы была разработана принципиальная технологическая схема производства хлорофилла и добавки для корма (рис. 8).

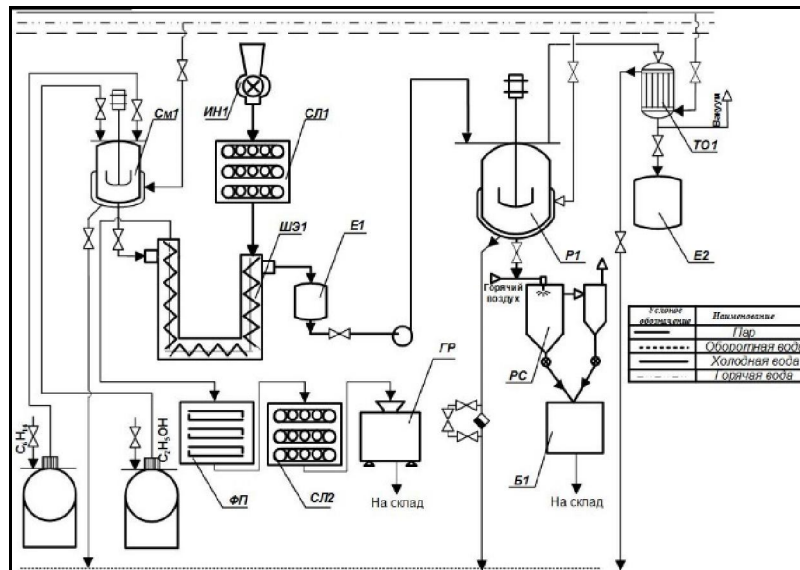


Рис. 8 - Принципиальная технологическая схема производства хлорофилла и добавки для корма жвачных животных

Заготовленную траву измельчают с помощью измельчителя ножевого ИН1 до размера 1 см в длину. Далее водоросли просушивают в ленточной сушилке С1 до влажности 5% при температуре 45°C. Сухой рдест подаем в шнековый экстрактор ШЭ1 и экстрагируем 16 часов при температуре 25-30°C смесью гексана и этанола (9:1), которые смешиваются на фильтр-прессе ФП и подается на ленточную сушилку С2, где сушится в течении 2 часов. Далее гранулируется в грануляторе ГР.

Полученный экстракт подаем в емкость Е1 и далее, с помощью центробежного насоса в Р1 осуществляем перегонку под вакуумом, чтобы отогнать растворитель. Растворитель отгоняется в емкость Е2, а концентрированный хлорофилл подается в распылительную сушилку РС, где улавливается горячим воздухом. Сухой порошок падает на дно и через шлюзовый питатель в бункер Б1 а остатки растворителя превращаются в пар и отгоняются.

В основу технологии изначально закладывался принцип реализации процесса как малоотходного производства путем эффективного использования отходов переработки исходного сырья. Так, после экстракции остается большое количество

жмыха, который, согласно химическим исследованиям, очень богат на клетчатку (табл. 3).

Таблица 3. Состав высушенного жмыха.




| Показатель          | Содержания, % |
|---------------------|---------------|
| Белки               | 2             |
| Углеводы            | 83            |
| Минеральных веществ | 15            |

Высушенный жмых содержит 83% углеводов, из них клетчатки 80%. Клетчатка обеспечивает нормальное пищеварение в преджелудках и кишечнике. Следовательно, его целесообразно использовать как добавку к корму жвачных животных.

Для получения еще одного продукта – корма для жвачных животных, жмых, который остается после экстракции подвергается промывке для удаления растворителя (экстрагента), далее он сушится, перемалывается и гранулируется.

Все описанные продукты являются актуальными и востребованными на рынке (табл. 4). Преимуществом нашего целевого продукта БАД является не только его востребованность, но и стоимость.

Таблица 4. Описание готовых продуктов и их характеристики

| Внешний вид продукта  | Описание продукта   |
|---|---|
|  | БАД «Chlorophyll». Желатиновые капсулы, наполненные зеленым порошком хлорофилла. Состав 1 капсулы:<br>- Chlorophyll (as sodium-copper chlorophyllin) (хлорофилл) 100 мг<br>- Potamogeton perfoliatus Powder (порошок рдеста пронзеннолистного) 250 мг<br>- Другие ингредиенты: желатин (капсулы), магния стеарат, тальк.  |
|  | Краситель Е140 с легкостью растворяется в маслах и жирах, очень чувствителен к воздействию высоких температур и света. При их воздействии краситель Е140 распадается и теряет окраску. Так как данный краситель безопасен для здоровья человек, то его применяют в пищевой промышленности. Хлорофилл придает пищевому продукту оливковый цвет и применяется в производстве мороженого, кремов, различных десертов, пудингов, кисло - молочных продуктов, в соусах, майонеза.<br>В Украине разрешено окрашивание с помощью Е140 разных овощей в уксусе, масле или рассоле, а также использование в приготовлении желе и джемов и других продуктов, напитков. |
|  | Добавка к корму для жвачных животных. Выпускается в виде гранул в полипропиленовых мешках весом 20 кг.  |

Так как поставщики вышеперечисленных продуктов иностранные, мы имеем большие преимущества по ценовой политике продукта, исходя из возможных экономий на транспорте, уровне зарплаты, технических и экономических отличий по требованиям государства к производству. Цены на конкурентные товары и форма выпуска приведены в таблице 5.

Таблица 5. Стоимость конкурентных продуктов.

| Название, производитель          | Форма выпуска                            | Цена за упаковку, грн |
|----------------------------------|--|-----------------------|
| «Liquid Chlorophyll», NSP, США   | Жидкость мутно-зеленого цвета (457,6 мл) | 730                   |
| «Chlorophyll», NOW FOODS, США    | Капсулы с порошком внутри (90 капсул)    | 540                   |
| «Chlorophyll + carotin», Украина | Капсулы с порошком внутри (90 капсул)    | 300                   |

Востребованность на рынке и более выгодная цена доказывают жизнеспособность представляемого проекта.

**Выводы.** Таким образом, в ходе разработки проекта:

- изучен способ получения хлорофилла из перспективного сырья – рдеста пронзеннолистного;
- исследовано влияние растворителя, температурного режима в процессе экстракции на конечный выход хлорофилла;
- разработана непрерывная методика получения хлорофилла;
- разработана технология эффективного малоотходного производства;
- предложено комплексное решение по улучшению экосистемы водоема и расширению сырьевой базы для получения кормов.

В ближайших перспективах планируется: установить зависимость выхода хлорофилла от растворителя, времени и температурного режима процесса; исследовать химический и элементный анализ образцов водоросли с различных мест на территории Харьковской области и выявить места с наиболее подходящими результатами анализов; изучить вопрос об оптимальной массе водорослей, которую можно собрать с определенного участка для предотвращения нанесения вреда экосистеме водоема.

**Список литературы.** 1. Монтеверде Н. А., Любименко В. Н. Исследования над образованием хлорофилла у растений. 2. Декерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т2. Перевод с англ – М. Мир. 3. Биологический энциклопедический словарь / Гл. ред. М. С. Гиляров; Редкол.: А. А. Баев, Г. Г. Винберг, Г. А. Заварзин и др. — 2-е изд., исправл. — М.: Советская энциклопедия, 1989. — С. 532. — 864 с. 4. Ленинджер А. Основы биохимии: В 3-х т. Т. 2. Пер. с англ.-М.: Мир. 1985. 5. Интернет ресурс: <http://www.findpatent.ru/patent/249/2496813.html>. Патент на изобретение способа получения хлорофилла из высших водных растений. Авторы патента: Кабанин М.И., Салиева А.Р., Мукатова М.Д. 6. Интернет ресурс: Шупик М.В., Райхман А.Я. Учебно методическое пособие для студентов учреждения высшего образования «Кормление сельскохозяйственных животных», 2014 г.

**Bibliography.** 1. Monteverde N., Lubimenko V. «Studies on the formation of chlorophyll in plants» 2. R. Dekerson, H. Grey, G. Haught «The basic laws of chemistry». P 2. 3. Biological encyclopedic dictionary / CH. edited by M. S. Gilyarov; SYN. A. A. Baev, G. G. Vinberg, G. A. Zavarzin, and others. — 2nd ed. the right. — M.: Soviet encyclopedia, 1989. — pages 532. — 864. 4. Lehninger A. Fundamentals of biochemistry: In 3 t. T. 2. TRANS. angl.-M.: Mir. 1985. 5. Internet resource: <http://www.findpatent.ru/patent/249/2496813.html>. A patent for an invention method of producing chlorophyll from high water plants. The authors of the patent: M. Kabanin, A. Salieva, M. Mukatova 6. Internet resource: M. Shupyk, A. Reichman, textbook for students of institutions of higher education "Feeding farm animals", 2014

«Сведения об авторах/ About the authors»

**Папакина Елена Александровна** – студент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», e-mail: [alenapapakina@mail.ru](mailto:alenapapakina@mail.ru)

**Papakina Elena Alexandrovna** – student, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», e-mail: [alenapapakina@mail.ru](mailto:alenapapakina@mail.ru)

**Петров Сергей Александрович** – старший преподаватель кафедры органического синтеза и нанотехнологий, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», e-mail: [petrowsa@yahoo.com](mailto:petrowsa@yahoo.com)

**Petrow Sergey Alexandrovych** - senior lecturer of Department of Organic synthesis and nanotechnology, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», e-mail: [petrowsa@yahoo.com](mailto:petrowsa@yahoo.com)

**Кричковская Лидия Васильевна** – доктор биологических наук, заведующая кафедры органического синтеза и нанотехнологий, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел. 38 (057) 707-61-41 e-mail: [krichkovska@kpi.kharkov.ua](mailto:krichkovska@kpi.kharkov.ua)

**Krichkovskaya Lidia Vasilievna** – Full Professor, Doctor of Biological Sciences, Director of the Department of Organic synthesis and nanotechnology, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», phone 38 (057) 707-61-41 e-mail: [krichkovska@kpi.kharkov.ua](mailto:krichkovska@kpi.kharkov.ua)