

О. Ю. Кузнецова

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕЛАНИНОВ ЧАГИ*Ключевые слова: сорбционная способность, меланин, бионаночастицы, чага, экстрагирование.**Рассмотрена сорбционная способность меланинов чаги, полученных разными способами экстрагирования. Проведена сравнительная оценка сорбционной емкости с особенностями строения меланинов.**Keywords: sorption capacity, melanin, bionanoparticles, chaga, extraction.**Considered sorption capacity melanin of chaga obtained by different methods extraction. A comparative evaluation of the sorption capacity with structural features of melanin.***Введение**

В современной фармации одним из актуальных направлений является поиск нетрадиционных источников биологически активных веществ, обладающих одновременно как высокими сорбционными свойствами, так и высокой биологической активностью. Основными критериями к выбору таких веществ являются биосовместимость и нетоксичность. Этим условиям отвечают природные пигменты – меланины, являющиеся высокомолекулярными полимерами нерегулярной структуры, относящиеся к классу конденсированных фенольных соединений.

Различают меланины растительного, грибного и животного происхождения [1, 2]. Основная их функция – формирование окраски. Они придают темную окраску волос человека, телам насекомых, клеточной стенке грибов и микроорганизмов. Характерной особенностью меланиновых пигментов является наличие высокостабильных парамагнитных центров, разнообразных функциональных групп, а также системы сопряженных двойных связей в их молекулах [3, 4]. При этом они проявляют широкий спектр биологической активности, обладают фото- и радиопротекторным, иммуномодулирующим, анти-мутагенным, противовоспалительным, ауksiноподобным, противоопухолевым, выраженным антиоксидантным действием, им присуща способность связывать ионы тяжелых металлов, а также служить энергетическими переносчиками и влиять на целостность клеток [4-13].

Известна сорбционная емкость меланинов чая, винограда, семенных оболочек гречихи и мха по отношению к кадмию, меди, свинцу, никелю [14, 15]. В работах [16-18] нами были проведены предварительные исследования сорбционных свойств меланинов березового гриба чаги, полученных по новой авторской методике [19].

Цель работы – исследование сорбционных свойств меланинов чаги, полученных разными способами экстрагирования.

Экспериментальная часть

В работе использовалось сырье чаги, закупаемое в аптечной сети, поставщик ИП Гордеев М. В., Россия, РБ, Уфимский район, с. Русский Юрмаш партия 09.03.11.

Экстракты чаги серии Фунги Б12 получались согласно патенту [19]. Отличия экстрактов серии Фунги Б12 достигались за счет изменения условий экстрагирования путем введения дополнительных стадий предобработки сырья или использования различных экстрагентов в процессе экстракции: 1) Фунги Б12 – водный экстракт чаги [19]; 2) Фунги Б12/Б – водный экстракт чаги, полученный с использованием предварительного замораживания сырья перед экстракцией [20]; 3) Фунги Б12/В – экстракт чаги, полученный с применением водного раствора диметилсульфоксида; 4) Фунги Б12/Г – экстракт чаги, полученный с применением растворителя смешанного типа.

Меланины выделялись согласно общепринятой методике [21, 22], осаждением хлористоводородной кислотой из экстрактов чаги. Определение содержания экстрактивных веществ, вязкости, рН экстрактов проводилось по [22]. Физико-химические характеристики экстрактов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики экстрактов чаги

Экстракт	Содержание экстрактивных веществ, г/100мл	Содержание меланина, г/100мл
Фунги Б12	2,83±0,31	1,79±0,21
Фунги Б12/Б	4,73±0,26	3,48±0,24
Фунги Б12/В	3,78±0,28	3,10±0,33
Фунги Б12/Г	11,15±0,22	10,63±0,28

Антиоксидантная активность экстрактов и меланинов чаги определялась кулонометрическим способом (табл. 2) [23, 24].

Оценка сорбционной способности проводилась комплексонометрическим методом по адаптированной методике [16-17]. Результаты представлены на рис. 1.

Таблица 2 – Антиоксидантные характеристики экстрактов и меланинов чаги

Экстракт	АОА экстрактов, Кл/мл	АОА меланина, кКл/100г
Фунги Б12	6,1±0,1	48,2±1,0
Фунги Б12/Б	9,1±0,1	66,8±1,0
Фунги Б12/В	8,8±0,1	64,9±0,8
Фунги Б12/Г	21,0±0,3	80,0±1,0

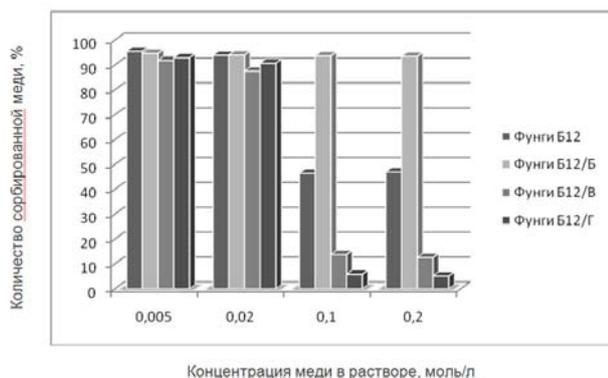


Рис. 1 – Зависимость сорбции меди меланинами в зависимости от концентрации сульфата меди

Результаты и их обсуждение

Меланины являются главным действующим веществом березового гриба чаги. Их относят к наноразмерным биочастицам с $R_{эфф}$ 30÷150 нм [16, 25]. Величина агрегатов меланинов зависит от условий экстрагирования и от особенностей формирования коллоидной системы экстрактов чаги.

Ранее в работах [25-27] было установлено, что формирование коллоидных дисперсных систем экстрактов чаги и меланинов из них сильно зависит от способа экстрагирования. Были рассмотрены три способа экстрагирования реперколяция, ремацерация и механическое перемешивание. Наиболее удобным в использовании был выбран способ ремацерации [28], который позволял получать экстракты чаги с оптимальными физико-химическими и антиоксидантными характеристиками. Структура меланина, выделяемого из такого экстракта, характеризовалась более рыхлой структурой с большим количеством активных центров на его поверхности. Недостатком данного способа была длительность экстрагирования.

Экстракты чаги, рассматриваемые в данном исследовании, являются результатом многочисленных модернизаций способов экстрагирования чаги, позволяющих получить высокоантиоксидантные меланины [19, 20, 25-28]. За основу взят экстракт Фунги Б12, получаемый по способу [19]. Использование которого позволило снизить технологические и экономические затраты, за счет сокращения времени экстрагирования в 6,5 раз по сравнению с ремацерацией [28]. При этом

содержание экстрактивных веществ выросло в 1,6 раз, выход меланина – в 1,8 раз, антиоксидантная активность экстрактов увеличивается в 1,9 раз, а меланинов – в 1,4 раза. Срок хранения готового экстракта увеличился вдвое, по сравнению с экстрактом, полученным ремацерацией. Это объясняется высоким содержанием экстрактивных веществ, в том числе меланинов, обладающих высокой антиоксидантной активностью.

Дальнейшая модернизация этого способа экстрагирования привела к созданию на основе этого экстракта серию инновационных препаратов – Фунги Б12/Б, Фунги Б12/В, Фунги Б12/Г. Изменения, вносимые в процесс экстрагирования, существенно изменяют свойства экстрактов, что сказывается на всех показателях.

Все выбранные экстракты характеризуются увеличением содержания экстрактивных веществ в среднем в 2-4 раза с долей меланинов от 60 до 95%, повышением антиоксидантной активности экстрактов в 1,5-3,5 раза, а меланинов – в 1,5-2 раза.

Анализ сорбционных свойств исследуемых меланинов показывает, что при не высоких количествах ионов меди в растворе (0,005 и 0,02 г/л) исследуемые меланины проявляют одинаковую сорбционную способность, связывая в среднем 90-95% ионов меди. При высоких же концентрациях ионов меди в растворе (0,1 и 0,2 г/л) исследуемые меланины проявляют разную сорбционную способность.

Сорбционная способность возрастает в ряду Фунги Б12/Г → Фунги Б12/В → Фунги Б12 → Фунги Б12/Б.

Надо отметить существенное влияние экстрагента на сорбционную способность меланинов чаги.

Лучшей сорбционной способностью обладает меланин чаги Фунги Б12/Б, полученный с помощью водной экстракции. В этом случае высокая сорбционная способность наблюдается как при низких, так и при высоких концентрациях ионов меди. По-видимому, использование предварительной обработки сырья замораживанием настолько изменяет структурную организацию извлекаемого меланина, что на его поверхности располагается большое количество функциональных группировок, способных связывать ионы тяжелых металлов. Как было установлено ранее с помощью микроскопирования экстрактов [20] данный меланин обладает более упорядоченным строением по сравнению с меланином Фунги Б12, полученным также водной экстракцией.

Для меланина водного экстракта Фунги Б12 при увеличении концентрации ионов меди в растворе происходит снижение сорбционной способности примерно вдвое.

Для меланинов экстрактов чаги Фунги Б12/В и Фунги Б12/Г наблюдается значительное снижение сорбционной способности в 7 и 17 раз соответственно. Этот эффект можно объяснить спецификой формирования агрегатов меланинов и влиянием диметилсульфоксида на их структурную организацию. Вероятно, диметилсульфоксид

частично встраивается в структуру этих меланинов, меняя их конформацию. При этом достигается максимальная доступность функциональных группировок, отвечающих за антиоксидантную активность, но резко уменьшается количество центров связывания ионов тяжелых металлов.

В целом надо отметить, что меланины чаги, полученные разными способами, имеют высокую антиоксидантную активность и обладают разной сорбционной способностью.

Сорбционная способность является важным показателем, дающим основание рекомендовать меланины чаги, полученные с помощью водной экстракции, для включения в состав пищевых продуктов функционального назначения при их разработке. В дальнейшем полученные пищевые продукты можно вводить в рационы диетического и лечебно-профилактического питания населения.

Выводы

1. Сорбционная способность меланинов сильно зависит от экстрагента, используемого в экстракции чаги.

2. Наилучший сорбирующий эффект наблюдается у меланинов чаги, полученных экстрагированием водой – Фунги Б12 и Фунги Б12/Б.

3. Наиболее эффективным сорбентом является меланин чаги Фунги Б12/Б, поскольку его структурная организация позволяет сорбировать ионы меди как в высоких, так и в низких концентрациях.

4. Меланины чаги, полученные с помощью водной экстракции, обладают высокой сорбционной способностью и являются перспективными источниками антиоксидантов.

5. Рекомендуются использовать меланины чаги в фармацевтической и пищевой промышленности для создания на их основе лекарственных препаратов, пищевых и биологически активных добавок, а также пищевых продуктов функциональной лечебно-профилактической направленности.

Литература

1. Г. Бриттон, *Биохимия природных пигментов*. Мир, Москва, 1986, С. 259-279.
2. В.А. Барабой, *Успехи современной биологии*, **121**, 1, 36-46 (2001).
3. I.I. Azarko, A.V. Bakulin, E.I. Kozlova, V.P. Kurchenko, L.V. Ajayeva, *Proc. 6 Int. conf. NEET. Zakopane, Poland*, 2009. P. 101.
4. В.Г. Бабицкая, В.В. Щерба, Н.В. Иконникова, *Прикладная биохимия и микробиология*, **36**, 4, 439-444 (2000).

5. И.М. Хрулева, А.А. Берлин, *Изв. АН СССР. Серия биол. науки*, **3**, 438-442 (1973).
6. P.A. Riley, *J. Biochem. Cell Biol*, **29**, 11, 1235-1239 (1997).
7. M.W. Johanson, K. Soderhall, *Parasitology Today*, **5**, 171-176 (1989).
8. А.А. Аверьянов, Н.В. Гужова, В.В. Мочалов, *Биохимия*, **52**, 9, 1539-1546 (1987).
9. М.А. Сысоева, О.Ю. Кузнецова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **1**, 244-250 (2005).
10. О.Ю. Кузнецова, М.А. Сысоева, *Химия растительного сырья*, –2005.–№ 1.–С.41-47.
11. О.Ю. Кузнецова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2013. – Т.16. – №11. – С. 207-210.
12. R.V. Fogarty, J.M. Tobin *Enzyme and Microbial Technology*, **19**, 311-317 (1996).
13. Н.В. Сушинская, *Вестник Белорусского государственного университета*, **3**, 33-36 (2004).
14. Д.А. Новиков *Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем: труды БГУ*, **1**, 105-114 (2006).
15. О.В. Королева, Н.А. Куликова, *Прикладная биохимия и микробиология*, **43**, 1, 69-76 (2007).
16. О.Ю. Кузнецова, *Всероссийская молодежная научная школа «Биоматериалы и нанобиоматериалы: Актуальные проблемы и вопросы безопасности»* (Казань, 18-22 июня 2012). Тезисы докладов. Казань, 2012. С. 32.
17. О.Ю. Кузнецова, *Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология»* (Казань, 10-12 октября 2012) Сборник материалов. Казань, 2012. – с. 89.
18. О.Ю. Кузнецова, *Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология»* (Казань, 10-12 октября 2012) Сборник материалов. Казань, 2012. – с. 90.
19. Патент на изобретение РФ № 2450817 (2012).
20. Заявка на патент на изобретение РФ рег.№2012147688. Положительное решение о выдаче патента от 25 июля 2013.
21. Муравьева Д.А. *Фармакогнозия*. Медицина, Москва, 1981. 714 с.
22. *Государственная фармакопея СССР*. 11-е изд., доп. М., 1987. – 389 с.
23. Абдуллин И.Ф., *Заводская лаборатория*. 2002. Т. 68. №9. С. 12-15.
24. Абдуллин И.Ф., *Журнал аналитической химии*. 2002. Т.57. №6. С. 666-670.
25. М.А. Сысоева и др. // Дисс. на соиск. уч. ст. док. хим. наук, Казанский гос. ун-т, Казань, 2009. – 293 с.
26. М.А. Сысоева, О.Ю. Кузнецова, *Химия растительного сырья*, **4**, 29-34 (2004).
27. О.Ю. Кузнецова, Дисс. канд. хим. наук. – Казань, 2004. 158 с.
28. Патент на изобретение РФ № 2343930 (2009).