

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ БІОПЛАСТИКУ З КУТИКУЛЯРНИХ ПОКРИВІВ КОМАХ

О.В. Гуца, В.В. Мірутенко

Methods of bioplastic producing from insects' cuticular. – Hutsa O., Mirutenko V. – Today, the biggest environmental problem of mankind is the pollution of the environment with plastic waste. The reason is that polyethylene is resistant to biological destruction under natural conditions, which in turn causes the accumulation of plastic products in the environment. Therefore, to prevent an environmental catastrophe, we offer technology for the production of bioplastics from the chitin of beetles. This method offers a new way to produce objects with complex shapes and establishes chitosan as a viable bioplastic that can potentially be used instead of existing non-degradable plastics for commercial production. The process of making bioplastics from beetles consists of four stages: demineralization, deproteinization, deacetylation, plasticization. We used Colorado potato beetles as raw materials. Demineralization of pre-dried and ground material was performed by adding concentrated nitric acid followed by heating. After that, the washed and dried raw materials in the process of deproteinization were treated with sodium hydroxide, resulting in pure chitin. To obtain chitosan, deacetylation of the obtained chitin with 50% sodium hydroxide was performed by heating the mixture. At the last stage, chitosan is dissolved in a solution of acetic acid, followed by drying.

Key words: bioplastic, chitin, chitosan, insects.

Address: Uzhhorod National University, Faculty of Biology, st. Voloshyna, 32, Uzhhorod, Ukraine. e-mail: hutsa.oleksandra@student.uzhnu.edu.ua; vladyslav.mirutenko@uzhnu.edu.ua

Методика отримання біопластику з кутикулярних покривів комах. – Гуца О., Мірутенко В. – Сьогодні однією з найбільших екологічних проблем людства є забруднення навколишнього середовища пластиковими відходами. Причиною є те, що поліетилен стійкий до біологічної деструкції в природних умовах, а це у свою чергу спричинює накопичення виробів із пластмас у навколишньому середовищі. З метою зменшення об'єму пластикових відходів, що накопичуються у навколишньому середовищі, ми вдосконалили методику отримання хітозану з кутикулярних покривів твердокрилих з подальшим виготовленням біопластику. Пропонований метод може стати альтернативним при виробництві полімерних виробів зі складними формами та встановлює хітозан, як життєздатний біопластик, який потенційно може бути використаний замість існуючих нерозкладаних пластмас для комерційного виробництва. Процес виготовлення біопластику з жуків складається з чотирьох стадій: демінералізація, депротейнізація, деацетилювання, пластифікація. В якості сировини ми використовували колорадських жуків. Демінералізацію попередньо висушеного і подрібненого матеріалу проводили додаванням концентрованої азотної кислоти з подальшим нагріванням. Після цього промити і висушену сировину в процесі депротейнізації обробляли гідроксидом натрію, в результаті чого отримали чистий хітин. Для отримання хітозану провели деацетилювання отриманого хітину 50% гідроксидом натрію з нагріванням суміші. На останньому етапі хітозан розчиняють розчином оцтової кислоти з подальшим висушуванням.

Ключові слова: біопластик, хітин, хітозан, комахи.

Адреса: Ужгородський національний університет, біологічний факультет, вул. Волошина, 32, Ужгород, Україна; e-mail: hutsa.oleksandra@student.uzhnu.edu.ua; vladyslav.mirutenko@uzhnu.edu.ua

Вступ

У даний час однією з найбільших екологічних проблем людства є забруднення довкілля пластиковими відходами. Однак, пластмаси надзвичайно широко використовуються у повсякденному житті, і як результат – кількість пластикових відходів постійно зростає. Значна стійкість пластмас до біологічної деструкції в природних умовах спричинила накопичення пластикових виробів, що вже були у вжитку, у навколишньому

середовищі. Так полімерна упаковка від харчових і нехарчових товарів є практично на всіх підприємствах торгівлі. Обсяги накопичення упаковки на підприємствах торгівлі складають від 0,5–3,0 до 50–150 кг/добу. А розкладається така упаковка від 30 до 200 років (Krutko et al. 2014).

Незважаючи на нагальну потребу у стійких матеріалах для масового виробництва комерційних продуктів та неймовірну різноманітність природних біологічно

розкладаних матеріалів з бажаними структурними властивостями, використання регенованих біоматеріалів у сучасній техніці залишається вкрай обмеженим. Одним із таких природних потенційно привабливих матеріалів є хітин – найпоширеніша органічна сполука на планеті після целюлози.

Метою даної роботи є відпрацювання методики отримання хітину і хітозану з природної сировини з подальшим виготовленням біопластику. Даний спосіб пропонує новий шлях для виробництва об'єктів зі складними формами та дає можливість використання хітозану як біопластика, що потенційно може бути використаний замість існуючих нерозкладаних пластмас для комерційного виробництва. Актуальність наших досліджень полягає у тому, що альтернативне виготовлення біопластику з хітину комах дозволить зменшити хімічне навантаження на довкілля.

Матеріал та методика

В ряді публікацій описано кілька способів отримання хітозану з хітину покривів членистоногих, переважно морських ракоподібних (Chow, Khor 2002; Skrjabin et al. 2002; Auzely, Rinaudo 2003; Nemtsev et al. 2004; Bezrodnyh et al. 2010; Hismatullina 2010; Fernandez, Ingber 2014; Soldatova 2015; Fathanah et al. 2015; Phtijarova et al. 2017; Bravo-Anaya et al. 2019). Однак, описані методики є складними і дорогавартісними. Крім того, одним з основних реактивів, який в них застосовується, є соляна кислота. Слід зазначити, що остання є прекурсором, стосовно якого встановлені заходи контролю, і застосування її є дуже обмеженим.

Виходячи з цих причин, ми дещо змінили описані методики, спростивши їх, і використавши замість соляної нітратну кислоту. Також було відпрацьовано декілька методик виготовлення біопластику з отриманого хітозану.

Матеріалом, а саме сировиною, для нашої роботи були колорадські жуки, які були зібрані влітку 2021 року на присадибній ділянці. Загальна маса зібраних жуків – 500 г. Після збору комах було висушено.

Отримання біопластику з вихідної сировини проводилося в декілька етапів:

1. Демінералізація – процес вилучення мінеральних солей з хітинового покриву тіла комах.

2. Депротейнізація – процес вилучення білків з хітинового покриву комах.

3. Деацетилювання – процес видалення ацетильної групи з перетворенням хітину в хітозан.

4. Пластифікація – процес отримання біопластику з хітозану.

Результати

Хітин у складі кутикулярних покривів твердокрилих наявний не в чистому вигляді, а у вигляді різних комплексних сполук. Тому для виділення хітину у чистому вигляді необхідно провести процеси демінералізації і депротейнізації.

Демінералізацію проводили наступним чином: відібрану пробу масою 40 г поміщали у порцеляновий стакан, додавали 420 мл 50% розчину нітратної кислоти. Суміш нагрівали при температурі 80°C протягом двох годин, постійно перемішуючи. Під дією нітратної кислоти нерозчинні у воді сполуки кальцію переходять у розчинні, зокрема карбонат кальцію – у нітрат кальцію, і можуть бути видалені із суміші разом з фільтратом. Після виварювання відфільтрований матеріал світлого кольору промивали дистильованою водою до отримання нейтрального значення рН, після чого перемістили на фільтрувальний папір і залишили сохнути при кімнатній температурі.

Для проведення депротейнізації до висушеної сировини масою 3,7 г додали 100 мл 32% гідроксиду натрію. Отриману суміш нагрівали у порцеляновому стакані при температурі 80-90°C протягом 70 хв., постійно перемішуючи. В ході процесу відбувалося потемніння реакційної маси, обумовлене взаємодією білків з гідроксидом натрію. В результаті отримали хітин, що був світло-коричневого кольору. Його промивали дистильованою водою до отримання нейтрального рН і залишили сохнути при кімнатній температурі.

Для отримання хітозану до отриманого хітину масою 2,7 г додали 200 мл 50% гідроксиду натрію. Дану суміш нагрівали у порцеляновому стакані при температурі 120°C протягом 90 хв., постійно перемішуючи. Реакційна суміш темніла, що було викликано розкладанням залишкового білка в сильно лужному середовищі. Після нагрівання отриманий хітозан промивали дистильованою водою до отримання нейтрального значення рН і залишили сохнути при кімнатній температурі.

Для отримання біопластику отриманий хітозан масою 1 г розділили на три порції по 0,35 г у кожній. До першої порції додали 4 мл

9% столового оцту. Після цього отриману суміш підігрівали до повного розчинення хітозану в оцті. До отриманої рідини додали 0,2 мл гліцеролу. Після чого суміш залили у форму і залишили сохнути. До другої порції хітозану додали 4 мл 9% оцту і підігрівали до повного розчинення хітозану. До отриманої суміші додали 0,07 г крохмалю, перелили у форму і залишили сохнути. До третьої порції хітозану також додали 4 мл 9% оцту. Отриману суміш нагрівали до розчинення хітозану, після чого залили у форму і залишили сохнути.

В усіх трьох варіантах ми отримали прозорий біопластик коричневого кольору. (Рис. 1). Але біопластик №1 виявився більш пластичний за варіанти №2 і №3. Це, вочевидь, зумовлено тим, що у першому варіанті додали

гліцерол, який відіграв роль пластифікатору. З цього можна зробити висновок, що міцність і щільність біопластику можна регулювати шляхом додавання різної кількості пластифікатору – гліцерину.

Також можна помітити що біопластик №2 за міцністю не відрізняється від біопластику №3. Виходячи з цього можна зробити висновок, крохмаль ніяк не впливає на механічні властивості отриманого біопластику.

Також у ході досліджень було виявлено що всі варіанти зразків отриманого біопластику розкладаються у природних умовах протягом приблизно 4-х тижнів (швидкість розкладання залежить від товщини зразка).



Рис. 1. Отриманий біопластик: 1– з додаванням гліцеролу, 2– з додаванням крохмалю, 3 – без додавання пластифікаторів.

Fig. 1. The obtained bioplastic: 1– with the addition of glycerin, 2– with the addition of starch, 3 – without the addition of plasticizers.

Висновки

В ході проведених досліджень було отримано хітозан з кутикулярних покривів комах, зокрема колорадських жуків. З початкової сировини масою 40 г було отримано 1,5 г біопластику. За фізичними властивостями отриманий матеріал подібний до традиційного пластику, але на відміну від нього він

розкладається протягом декількох тижнів і при розкладанні не завдає шкоди довкіллю.

Ми не ставили за мету обґрунтувати доцільність промислового виробництва біопластику з покривів комах. Однак, дана методика може стати перспективною в майбутньому, наприклад для отримання харчового пластику, за умов вирощування деяких видів комах, що мають великі розміри і

в той же час швидко розмножуються, з метою їх подальшої переробки задля отримання біопластику.

Подяки

Ми висловлюємо вдячність співробітникам кафедри ботаніки УжНУ – доценту Ярославі Гасинець, завідувачці лабораторією Віолети

Мірутенко та кафедри генетики, фізіології рослин та мікробіології УжНУ – доценту Михайлу Вакеричу, старшому лаборанту Мар'яні Маркович за технічну допомогу в проведенні досліджень, а також доценту кафедри органічної хімії Михайлу Сливці за консультаційну допомогу.

- AUZELY, R., RINAUDO, M. (2003) Controlled chemical modifications of chitosan characterization and investigation of original properties. *Macromolecular Bioscience*, 3: 562–565. DOI: 10.1002/mabi.200300018
- BRAVO-ANAYA, L.M., FERNÁNDEZ-SOLIS, K.G., ROSSELGONG, J., NANO-RODRÍGUEZ, J.L.E., CARVAJAL, F., RINAUDO, M. (2019) Chitosan LM-DNA polyelectrolyte complex: influence of chitosan characteristics and mechanism of complex formation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126: 1037–1049.
- CHOW, K.S., KHOR, E. (2002) New flourinated chitin derivatives: Synthesis, characterization and cytotoxicity assessment. *Carbohydrate Polymers*, 47: 357–363. DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00190-4
- FATHANAH, U., LUBIS, M.R., MOULANA, R. (2015) Biopolymer from starch and chitosan as bioplastic material for food packaging. *Proceedings of the 5th Annual International Conference Syiah Kuala University*. Banda Aceh, Indonesia, September 9-11, 2015. Available at: <https://media.neliti.com/media/publications/172998-EN-biopolymer-from-starch-and-chitosan-as-b.pdf>
- FERNANDEZ, J.G., INGBER, D.E. (2014) Manufacturing of large-scale functional objects using biodegradable chitosan bioplastic. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299: 932–938. DOI: 10.1002/mame.201300426
- BEZRODNYH, E.A., TIHONOV, V.E., LOPEZ LLORKA, L.V. (2010) Vydelenie hitina iz othodov moreproduktov i poluchenie iz nego hitozana. *Rybprom*, 2 (in Russian).
- HISMATULLINA, N.Z. (2010) *Prakticheskaja apiterapija*. EksLibrum, Perm (in Russian).
- KRUTKO, E.T., PROKOPCHUK, N.R., GLOBALA, A.Y. (2014) *Tehnologija biorazlagaemyh polimernyh materialov*. BGTU, Minsk (in Russian).
- NEMTSEV, S.V., ZUEVA, O.Yu., HISMATULLIN, M.R., ALBULOV, A.I., VARLAMOV, V.P. (2004) Poluchenije hitina i hitozana iz medonosnyh pchel. *Prikladnaja biohimija i mikrobiologija*, 40(1): 46-50 (in Russian).
- SKRJABIN, K.G., VIHOREVA, G.A., VARLAMOV, V.P. (2002) *Hitin i hitozan. Poluchenije, svojstva i primenenije*. Nauka, Moscow (in Russian).
- SOLDATOVA, S.Ju. (2015) Rozrabotka tehnologiji poluchenija hitozana iz pantsyrsoderzhashchego syrja. *Vestnik NVGU*, 1: 24-31 (in Russian).
- IHTIJAROVA, G.A., NURITDINOVA, FM., AHADOV, M.Sh., SAFAROVA, M.A. (2017) Novaja tehnologija poluchenija vosproizvodimyh biopolimerov hitina i hitozana iz podmora pchel. *Himija i himicheskaja tehnologija*, 4: 31-33 (in Russian).