

## ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВОГО ХИТОЗАНА

Балабаев В.С.<sup>1</sup>, Глотова И.А.<sup>1</sup>, Измайлов В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I (394087, Воронеж, ул. Мичурина 1), e-mail: T0rer01@ya.ru

Представлен краткий обзор рынка стран-производителей хитозана и отрасли - потенциальных потребителей этого биополимера. Хитозан является перспективным компонентом для модификации рецептурного состава пищевых продуктов благодаря функционально-технологическим и биокорректирующим свойствам. Традиционная сырьевая база получения хитозана – крупка из панциря камчатского краба – отличается высокой стоимостью и ограниченностью биоресурсов. Проведена оценка технологической эффективности использования альтернативных видов сырья - панцирей раков пресноводных, креветок, отходов промышленной переработки вешенки обыкновенной для получения пищевого хитозана. Технологическими параметрами при оценке эффективности различных видов сырья служили: количество стадий при получении хитозана, общая продолжительность процесса получения хитозана и выход готового продукта. Хитозан из различных источников получали по традиционной технологии, включающей последовательные стадии депротенирования и деминерализации хитинсодержащего сырья с деацетилизацией полученного хитина. Результаты свидетельствуют, что для получения пищевого хитозана наиболее технологично использовать панцирьсодержащее сырьё креветок по сравнению с другими источниками, доступными в регионах, удаленных от бассейна вылова камчатского краба.

Ключевые слова: хитин, хитозан, полимеры, панцирьсодержащее сырьё, степень деацетилизации, деминерализация, депротенирование, вязкость, грибы рода вешенка, степень набухания.

## THE WORKABILITY OF ALTERNATIVE SOURCES OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF DIETARY CHITOSAN

Balabaev V.S.<sup>1</sup>, Glotova I.A.<sup>1</sup>, Izmailov V.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FSBEI HPE Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia (394087, Voronezh, st. Michurina 1) e-mail: T0rer01@ya.ru

A brief review of the market of producers of chitosan and industry - potential consumers of the biopolymer. Chitosan is a promising component for modification of the prescription food due to functional-technological and bio correction properties. Traditional resource base of chitosan - nibs from the shells of crab - has a high cost and limited resources. The evaluation of process efficiency in the use of alternative raw materials - shells of freshwater crayfish, shrimp, industrial waste recycling oyster mushroom for dietary chitosan. Technological parameters in assessing the effectiveness of various types of raw materials were the number of stages in the production of chitosan, the total duration of the process of chitosan and the output of the finished product. Chitosan from various sources received by traditional technology, comprising the sequential steps of deproteinization and demineralization of chitin-containing raw material obtained by deacetylation of chitin. The results show that for dietary chitosan to use the most technologically advanced crab by-products raw shrimp in comparison with other sources available in the regions remote from the pool of the king crab catch.

Keywords: chitin, chitosan, polymers, crab by-products raw materials, degree of deacetylation, demineralization, deproteinization, viscosity, fungi of the genus Pleurotus, the degree of swelling.

Возможности варьирования свойств биополимеров и проектирования на их основе пищевых добавок с детерминированными свойствами позволяют разрабатывать функциональные пищевые продукты для детерминированных групп населения с целью профилактики различных заболеваний [10].

В качестве компонента для коррекции состава и свойств пищевых систем перспективно использование хитозана. Это природный биополимер животного происхождения, получаемый преимущественно из панцирей ракообразных путем деацетилирования хитина. Помимо технологической функциональности обладает свойствами, способными регулировать физиологические функции организма человека [8,9].

На современном этапе хитозан востребован в биотехнологии, медицине, косметологии, сельском хозяйстве и пищевой промышленности [1,3,7].

Спрос на хитозан в мире увеличивается с каждым годом в связи с опережающей производством потребностью в нем. Несмотря на имеющиеся сырьевые ресурсы, Россия пока не входит в число крупных производителей хитозана (рис. 1).

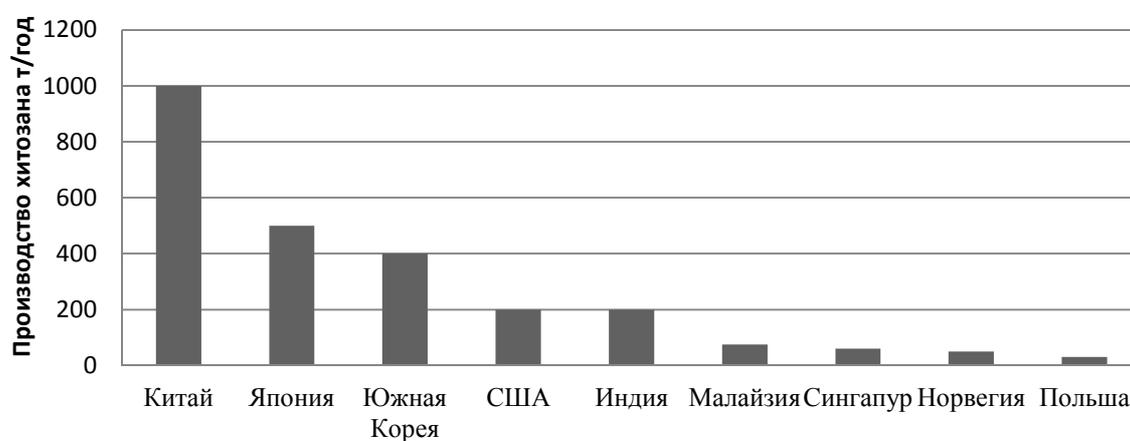


Рис. 1. Данные по объемам производства хитозана в различных странах по состоянию на 2013 год

В небольших количествах производство хитозана налажено в таких странах как Вьетнам, Таиланд, Бразилия, Куба, Аргентина и Пакистан. При текущих темпах потребления потребность в хитозане увеличится до 10000 т в год в течение пяти лет (на сегодняшний день в мире производится примерно 2800–3000 т в год).

Годовое воспроизводство хитозана составляет по приблизительным оценкам около 2,3 млрд. т, что открывает большие перспективы в увеличении объема его промышленного производства [9].

Традиционным видом сырья для получения хитина и хитозана является крупка из панциря камчатского краба, позволяющая получить хитозан с высокой степенью деацетилирования и с большим выходом готового продукта. Другими источниками являются гладиус кальмара, куколка шелкопряда, сепион каракатицы, кутикула тараканов, диатомовые водоросли, биомасса микроорганизмов, пчелиный подмор [4].

Для регионов, удаленных от традиционной сырьевой базы хитозана, перспективно использовать альтернативные источники, включающие панцири раков, креветок, отходы промышленного производства вешенки обыкновенной.

**Цель работы:** оценка технологической эффективности использования альтернативных видов сырья - панцирей раков пресноводных, креветок, отходов промышленной переработки вешенки обыкновенной для получения пищевого хитозана.

**Материалы и методы исследования.** Экспериментальные исследования проводили в условиях научно-исследовательской лаборатории кафедры технологии переработки животноводческой продукции ВГАУ, а также аккредитованной испытательной лаборатории Орехово-Зуевского филиала ФГУ «Менделеевский центр стандартизации, метрологии и сертификации».

В работе использовали панцирьсодержащее сырьё (ПСС), получаемое при промышленной переработке раков пресноводных, креветок арктических, а также хитинсодержащие промышленные отходы грибов рода вешенка.

Массовую долю гигроскопической влаги в сырье и готовых продуктах определяли путем высушивания образцов при 100-105 °С в течение 5 ч в соответствии с требованиями ГОСТ 23637 и рекомендациями [2].

Массовую долю белка в сырье и продуктах определяли методом Кьельдаля в соответствии с рекомендациями [2]. Метод определения азота основан на минерализации органических соединений с последующим определением азота по количеству образовавшегося аммиака.

Массовую долю жира в сырье определяли экстракционным методом по обезжиренному остатку в соответствии с рекомендациями [2].

Массовую долю минеральных веществ определяли после сжигания органических веществ в муфельной печи при температуре 500-700 °С в течение 5-6 ч до постоянной массы в соответствии с рекомендациями [2].

Для выделения хитина сухое измельченное сырьё смешивали с водой в соотношении 1:10, после чего в смесь порционно вносили концентрированную соляную кислоту при комнатной температуре. На стадии деминерализации контролировали изменение рН. При увеличении рН до 7 приливали следующую порцию кислоты.

Процесс деминерализации считали завершённым при рН 3-3,5, не изменяющемся в течение 30 мин. Экспериментально установлено, что суммарное количество кислоты, вносимой на стадии деминерализации, соответствует раствору соляной кислоты с массовой долей 4-4,5 %. Промежуток времени, в течение которого происходило порционное внесение кислоты, составил 60-65 мин [8]. Далее деминерализованное ПСС промывали водопроводной

водой до pH 6,5-7,0.

Для удаления белковых фракций (депротеинирования) из деминерализованного ПСС использовали раствор гидроксида натрия массовой долей 5 % при 100 °С в течение 1,5 ч. Обработанное щелочью хитинсодержащее сырье охлаждали до температуры окружающей среды и промывали дистиллированной водой до pH 7,0 при гидромодуле 1:6. Полученный хитин промывали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

Затем проводили деацетилирование хитина. К сухому хитину приливали раствор гидроксида натрия с массовой долей 50 % и нагревали на водяной бане в течение 2 ч. Твердый остаток отделяли от жидкой фракции центрифугированием и промывали дистиллированной водой до pH 7,0. Полученный хитозан промывали водным раствором этанола с объемной долей 20 % и ацетоном до обесцвечивания, повторно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе [8].

Качество полученного хитозана устанавливали по комплексу показателей. Содержание нерастворимых веществ устанавливали по ТУ 15-16-14-93, минеральных веществ – по ГОСТ 7636.

Степень деацетилирования устанавливали методом потенциометрического титрования на универсальном ионнометре ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода.

Молекулярную массу хитозана определяли вискозиметрически по стандартной методике. Измерения проводили при 25<sup>0</sup>С в капиллярном вискозиметре Уббелодде, диаметр которого равен 0,54 мм. Расчет молекулярной массы проводили по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [6].

Определение остаточного белка в хитозане проводили по методике ГФ XII, ч.1, ОФС 42-0053-07 «Определение белка колориметрическим методом с биуретовым реактивом» [2].

Кинетику набухания хитозана исследовали в соответствии с рекомендациями [8].

Технологические свойства хитозана определяли по стандартным методикам. Ситовой анализ проводили по ОФС 42-0136-09, ГФ XII, ч.2, последовательно используя набор сит с диаметром отверстий 7,1;5,6;5,0;4,5;3,5;3,0;2,5;1,0;0,25 мм. Насыпной объем порошков определяли по методике ОФС 42-0137-09 на вибрационном уплотнителе порошков модели 545р-АК-3 ЖЗТО [6].

Результаты исследования и их обсуждение. Процессу выделения хитина и хитозана предшествовал анализ общего химического состава сырья, включающий определение массовой доли белков, жиров, углеводов, влаги и золы (таблица 1). С целью определения общего химического состава грибов рода вешенка и панциря раков пресноводных в сравнении с ПСС креветок готовили средние пробы в количестве 3 % от партии.

**Таблица 1**

Общий химический состав панциря рака, креветки и грибов рода вешенка

Объект исследования	Массовая доля, %				
	влаги	белка	жира	углеводов	зола
Рак (ПСС)	64,54	11,43	0,45	-	13,97
Креветка (ПСС)	73,43	8,37	2,12	-	8,98
Грибы вешенка	89,22	1,67	0,52	6,78	0,81

Следующим этапом исследования было определение массовой доли хитина в сырье животного и растительного происхождения (таблица 2). Хитин относится к нерастворимым полимерам, поэтому для его выделения из плодового тела грибов, панциря крабов и креветок необходимо последовательное и полное удаление белковой и минеральной частей сырья – депротеинирование (ДП) и деминерализация (ДМ).

**Таблица 2**

Содержание хитина в ПСС ракообразных и плодовых телах грибов рода вешенка

Объект исследования	Массовая доля хитина, %
Рак (панцирь)	9,61
Креветка (панцирь)	7,18
Грибы вешенка	0,52

Выделение хитозана из различных сырьевых источников проводили в соответствии с традиционной технологической схемой, включающей стадии измельчения исходного сырья, депротеинирования, деминерализации и деацетилирования полученного хитина [4].

Характеристику физико-химических свойств хитозанов, полученных по общей технологической схеме из различных источников, иллюстрируют данные, представленные в таблице 3. По физико-химическим свойствам полученные продукты деацетилирования хитина идентифицированы как соответствующие требованиям к пищевому хитозану (ТУ9289-067-00472124). Как следует из данных, представленных в таблице 3, хитозан из панциря креветки обладает физико-химическими свойствами, аналогичными со свойствами хитозана других ракообразных, при этом образует в растворе уксусной кислоты с массовой долей 2 % более вязкие растворы, а также при одинаковых условиях получения отличается более высокой степенью деацетилирования.

**Таблица 3**

Сравнительная характеристика физико-химических свойств хитозанов из различных источников

Показатели	Допустимые значения для хитозана пищевого (ТУ9289-067-	Источники хитозана		
		ПСС креветок	ПСС раков пресноводных	Биомасса грибов рода вешенка

	00472124)			
Характеристическая вязкость (в 2 % р-ре уксусной кислоты), дл/г	Не нормируется	11,56	10,7	10,15
Молекулярная масса, кДа	Не нормируется	56,0	52,0	43,0
Степень деацетилирования, %	Не менее 75%	78±1,0	76±1,0	75±1,0
Зольность, %	Не более 0,7	0,4-0,45	0,4-0,5	0,1
рН 1%-ного раствора в 2%-ной CH <sub>3</sub> COOH	Не более 7,5	5,9	6,0	6,5
Остаточный белок, %	Не более 0,1	0,05-0,1	0,01-0,05	0,04
Массовая доля влаги, %	Не более 10	9-10	8-10	8-9
Внешний вид	Чешуйки размером 1-3 мм	Чешуйки размером 1-2 мм	Чешуйки размером 1-2 мм	Порошок с размером частиц 0,1-0,2 мм
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Не нормируется	0,25-0,40	0,15-0,40	0,6-0,7

С целью определения условий использования полученного хитозана в пищевых системах в качестве гидроколлоида исследовали набухаемость полученных хитозанов в воде (рис. 2).

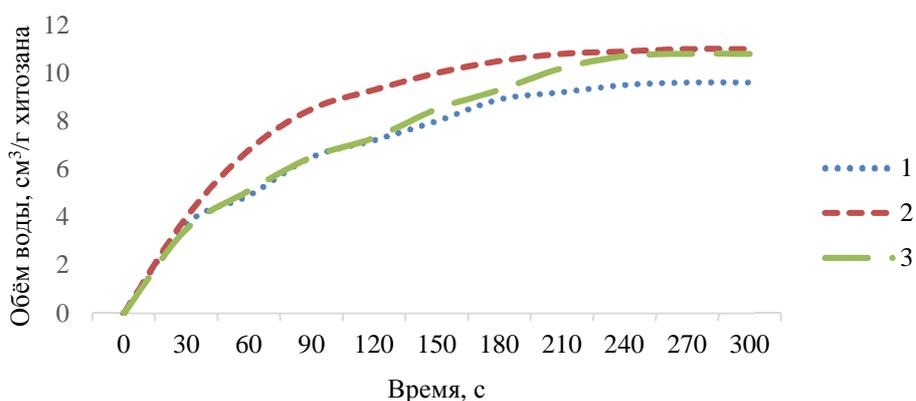


Рис. 2. Динамика набухания хитозана из различных источников: 1 – грибы рода вешенка; 2 – ПСС креветок; 3 – ПСС раков пресноводных

Данные функциональные свойства хитозана из ПСС креветок позволяют рассматривать его как перспективный функционально-корректирующий компонент пищевых продуктов. Внесение хитозана в воду, которая химически не взаимодействует с ним, обеспечивает быстрое набухание полимера, причем каждая частичка хитозана набухает отдельно от других

и полученная масса (золь) является однородной (не содержит комочков). Установлено, что хитозан из панциря креветки обладает быстрой набухаемостью: поглощение воды составило 10,9 см<sup>3</sup>/г в течение 4-5 мин. Факт, что хитозан из ПСС креветок является гидроколлоидом, определяет его потенциальную функциональность при переработке на пищевые цели продукции животноводства в отраслях мясной, рыбной и молочной промышленности. Высокие показатели набухаемости позволяют исключить в технологическом процессе предварительную гидратацию хитозана [3].

Технологическую эффективность использования ПСС раков, креветок, отходов промышленной переработки грибов рода вешенка для получения пищевого хитозана оценивали по следующим показателям: количество стадий при получении хитозана, общая продолжительность процесса получения хитозана и выход готового продукта (таблица 4).

**Таблица 4**

Оценка технологической эффективности различных видов сырья для получения хитозана

Технологические параметры	Вид используемого сырья		
	Креветки	Раки	Грибы
Количество стадий при получении хитозана	3	4	5
Общая продолжительность процесса получения хитозана, ч	5	6,5	7
Выход хитозана, % к массе сырья	5,03	4,91	0,45

Результаты свидетельствуют, что для получения пищевого хитозана наиболее технологично использовать ПСС креветок по сравнению с другими источниками. Это является актуальным для регионов, территориально удаленных от традиционных и новых бассейнов вылова камчатского краба.

### **Заключение**

Установленная идентичность физико-химических свойств хитозана, полученного в аналогичных условиях из ПСС креветки и рака пресноводного, свидетельствует об их схожей химической природе и молекулярной структуре. Хитозан, полученный из грибов рода вешенки, отличается по следующим показателям: характеристическая вязкость (в 2 % р-ре уксусной кислоты), молекулярная масса, степень деацетилирования, в первую очередь, за счет образования с хитином хитин-глюкановых комплексов (ХГК).

Технологические показатели характеризуют хитозан из ПСС креветки как полиморфную систему с доминирующей фракцией частиц 1-2 мм, влажностью не более 10 %, с плохой сыпучестью и очень малой насыпной массой.

Показатели вязкости раствора хитозана в растворе уксусной кислоты с массовой долей 2 % и способность к набуханию в водной среде позволяют рассматривать его как

перспективный функциональный компонент пищевых продуктов, в том числе для профилактики алиментарнозависимых заболеваний.

Таким образом, ПСС креветок можно перерабатывать в условиях, совместимых с условиями пищевых, в том числе рыбоперерабатывающих предприятий с получением пищевого хитозана в виде дополнительной товарной продукции.

### Список литературы

1. Албулов, А.И. Хитозан в косметике: Хитин, его строение и свойства [Текст] / А.И. Албулов, А.Я. Самуйленко, М.А. Фролова // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – С.360-363.
2. Антипова Л.В. Методы исследования мяса и мясных продуктов/ Л.В. Антипова, И.А. Глотова, И.А. Рогов. – М.: Колос, 2004. – 571 с.
3. Балабаев В.С. Хитозан как функционально-корректирующий компонентв рецептурах мясных фаршевых изделий / В.С. Балабаев, И.В. Линник, Е.Ю. Копылова // Материалы V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум» <http://www.scienceforum.ru/2013/309/5940>.
4. Быкова, В.М. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана: Хитин, его строение и свойства [текст] / В.М. Быкова, С.В. Немцев // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – С.7-23.
5. Гальбрайх, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение [текст] / Л.С. Гальбрайх // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, № 1. – С. 51-56.
6. Гартман О.Р., Воробьева В.М. Технология и свойства хитозана из рачка гаммарус / О.Р. Гартман, В.М. Воробьева // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6-5. – С. 1188-1192.
7. Горностай В.Н.Рациональное использование ракообразных при производстве новых видов продукции с функциональными свойствами. – дисс. кандидата технических наук. – Воронеж, 2007. – 211 с.
8. Корниенко Т.С. Лабораторный практикум по коллоидной химии / Т.С. Корниенко, С.И. Гаршина, Т.В. Мастюкова. – Воронеж: ВГТА, 2001. – 176 с.
9. Скрябин, Г.А. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение [Текст] / под ред.К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
10. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] [http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat\\_main/rosstat/ru/statistics/population/poverty/#\\_](http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/population/poverty/#_)

**Рецензенты:**

Панов С.Ю., д.т.н., декан факультета экологии и химической технологии, зав. кафедрой «Машины и аппараты химических производств» ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж;

Глазков С.С., д.т.н., доцент, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г. Воронеж.