

## ПОДХОДЫ К ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХИТОЗАНА

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

<sup>1</sup>Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I Россия (394087, г. Воронеж ул. Мичурина, 1), e-mail: [glotova-irina@yandex.ru](mailto:glotova-irina@yandex.ru)

Хитин и хитозан относятся к перспективным биodeградируемым полимерам XXI века. Возможности получения модифицированных форм, варьирования молекулярной массы, степени деацетилирования позволяют получать продукты с заданными характеристиками, широко используемые в пищевой промышленности, пищевой и сельскохозяйственной биотехнологии, медицине, ветеринарии. Расширение прикладных аспектов хитозана обуславливает необходимость совершенствования технологических подходов к его производству. Они включают расширение сырьевой базы и интенсификацию тепломассообменных процессов. Проведён анализ современных тенденций, направленных на интенсификацию процесса выделения хитина как структурного полимера ракообразных и его модификацию с получением хитозана заданной функциональности в соответствии с направлением использования. Перспективно направление, предусматривающее электрофизическую обработку панцирьсодержащего сырья гидробионтов, что обеспечивает совмещение операций измельчения и депротенирования панцирьсодержащего сырья гидробионтов с одновременным использованием щелочи на этом этапе технологического процесса. Преимуществом данного подхода является утилизация панцирьсодержащего сырья ракообразных в условиях производственной базы переработки основного сырья при общем сокращении расхода щелочи и объема сточных вод.

Ключевые слова: хитин, хитозан, технология, интенсификация, деацетилирование, электрогидравлические удары.

## APPROACHES TO INTENSIFICATION OF MASS TRANSFER PROCESSES UPON RECEIPT OF CHITOSAN

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

<sup>1</sup>FSBEIHPE Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russia (394087, Voronezh, st. Michurina, 1), e-mail: [glotova-irina@yandex.ru](mailto:glotova-irina@yandex.ru)

Chitin and chitosan are promising biodegradable polymers of the XXI century. The possibility of obtaining modified forms, of varying molecular weight, degree of deacetylation allow to obtain products with desired characteristics, widely used in food industry, food and agricultural biotechnology, medicine, veterinary. The extension applied aspects of chitosan causes the necessity of improvement of technological approaches to its production. They include the expansion of the resource base and the intensification teplomassoobmennyh processes. The analysis of the current trends towards the intensification of the process of allocation of chitin as a structural polymer crustaceans and its modification with the production of chitosan specified functionality in accordance with the direction of use. Promising direction, providing electrophysical processing of crab by-products of raw aquatic organisms that provides a combination of grinding operations and deproteinizovana crab by-products of raw aquatic organisms while excluding the use of alkali at this stage of the process. The advantage of this approach is the utilization of crab by-products of raw crustaceans in terms of the production base of processing of primary raw materials with an overall reduction of consumption of alkali and volume of wastewater.

Keywords: chitin, chitosan, technology, intensification, deacetylation, electro beats.

При разработке бионаноматериалов, соответствующих потребностям пищевой промышленности, включая барьерные технологии, косметологии, медицины, ветеринарии приоритет и перспективу имеют биodeградируемые и биосовместимые полимеры из возобновляемых сырьевых источников [1,14,16,17]. Перспективными биополимерами являются структурные полисахариды беспозвоночных – хитин и продукт его химической модификации – хитозан (поли(1–4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан). Свойства хитозана,

который представляет собой аморфно-кристаллический полимер, обусловлены специфическим строением молекул, имеющих реакционноспособные amino- и гидроксильные группы [3].

Вопросы интенсификации процессов получения структурных биополимеров – хитина и хитозана – занимают центральное место в работах отечественных и зарубежных исследователей [2, 3,5,21]. Эта тенденция отражает общемировые направления развития всех перерабатывающих отраслей, включая пищевые и фармакологические производства.

Цель работы – оценка современного состояния и разработка перспективных направлений интенсификации процессов получения хитина и хитозана, обеспечивающих снижение трудоемкости их производства, уровень физико-химических показателей качества и функциональных свойств, соответствующих требованиям пищевой промышленности, отраслей прикладной биотехнологии, производства лекарственных препаратов.

Традиционная технология получения хитозана предусматривает использование панцирьсодержащего сырья (ПСС) ракообразных, базируется на массообменных химико-технологических процессах, в которых основную роль играет перенос вещества из одной фазы в другую, и включает следующие основные этапы:

- измельчение сырья;
- удаление из сырья белковых фракций – депротеинирование;
- перевод в растворимую форму минеральных компонентов сырья – деминерализация;
- деацетилирование хитина с получением хитозана [15].

Важным фактором интенсификации массообменных процессов при получении хитозана из ПСС ракообразных является степень измельчения сырья. Однако варьирование только данного фактора [8, 11, 12] как в отношении ПСС, так и извлеченного из него хитина не может обеспечить стабильное качество продукта, идентифицируемое по степени деацетилирования хитозана (табл. 1), если процесс деацетилирования происходит в условиях жесткого химического взаимодействия.

**Таблица 1**

Примеры варьирования параметров механической и химической обработки сырья при получении хитозана по классической технологической схеме

Степень измельчения источников получения хитозана, мм	Условия реакции деацетилирования	Степень деацетилирования хитозана, %	Источник информации
2,0-4,0	Массовая доля водного раствора щелочи 60 %, температура 90-110 °С, продолжительность 1-2 ч	до 88	[8]
0,84-2,00	Массовая доля водного раствора	91 - 98	[11]

	щелочи 50-60 %, температура 98 °С, продолжительность 3,5-5,5 ч		
0,05-0,2	Массовая доля водного раствора щелочи 50 %, температура 96-98 °С, продолжительность 30-40 мин	88 - 92	[12]

Основанием для выбора степени деацетилирования в качестве интегрального показателя, характеризующего качество получаемого хитозана, являются известные закономерности, устанавливающие взаимосвязь между условиями реакции деацетилирования (концентрация щелочного раствора, температура и продолжительность обработки хитинсодержащего сырья), и степенью нарушения нативной структуры полимера за счет разрыва гликозидных связей. Это, в свою очередь, приводит к изменению таких физико-химических свойств полимера, как молекулярная масса, особенности надмолекулярной структуры, степень кристалличности, характеристическая вязкость и т.д. [4]. Например, способность к растворению в разбавленных растворах органических и неорганических кислот, например, в водном растворе уксусной кислоты, реализуется при условии, что степень деацетилирования хитозана превышает 50 % [20]

Классический подход к получению хитозана состоит в депротеинировании измельченного до определенной степени хитинсодержащего сырья слабым раствором щелочи с последующей деминерализацией в растворе соляной кислоты. При этом не обеспечивается депигментация хитина, в связи с чем возникает необходимость обработки выделенного хитина с использованием токсичных химических реагентов, в частности, пероксида водорода, с промывкой метанолом, после чего производят деацетилирование гидроксидом натрия [2]. К недостаткам данного способа относятся также достаточно низкая степень деацетилирования хитозана (70-85%) и длительность процесса выделения хитина из белково-минерального комплекса.

При получении хитозана из измельченного панциря ходильных конечностей камчатского краба применяют двукратную чередующуюся обработку сырья растворами соляной кислоты и гидроксида натрия с массовой долей 4 %. Полуфабрикат промывают после каждой операции до нейтральной реакции промывных вод, после чего обрабатывают раствором гидроксида натрия с массовой долей 50 % при 100 °С в течение 30 мин. Жесткие условия деацетилирования сочетаются с обработкой жидким азотом без доступа кислорода воздуха [10]. При этом существенными недостатками способа являются ограниченность сырьевых источников бассейном вылова камчатского краба, сложность и дороговизна технического обеспечения процесса, а также его длительность.

В рамках классического технологического подхода авторами [9] произведена замена ПСС камчатского краба на рачок гаммарус. При получении хитозана из рачка гаммарус также производят двухстадийную обработку исходного сырья разбавленным водным

раствором гидроксида натрия. На первой стадии используют раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. На второй стадии применяют тот же реагент, но в виде раствора с массовой долей 3 %. Далее проводят обработку сырья раствором соляной кислоты с последующей промывкой. Для деацетилирования хитина используют водный раствор гидроксида натрия с массовой долей 50 % при температуре 120-130 °С в течение 1-2 ч.

Как и предыдущие варианты технологических решений, реализующих традиционный подход к выделению хитина из различных видов панцирьсодержащего сырья ракообразных и его химическую трансформацию в хитозан, рассмотренный способ имеет аналогичные недостатки. Двухстадийная обработка сырья гидроксидом натрия на этапе депротенирования увеличивает расход щелочи и общую продолжительность процесса получения хитозана, а сырьевая база данного способа ограничена в связи с отсутствием широкого промышленного производства рачка гаммарус.

Известное техническое обеспечение классического подхода к получению хитина и хитозана реализуется с помощью устройства, в котором технологические операции обработки исходного ПСС жидкими реагентами и операции очистки, обезвоживания и сушки объединены в едином реакционном пространстве, что способствует получению готового продукта надлежащего качества [13]. Предложенное авторами [13] устройство для получения полисахарида типа хитина или хитозана представляет собой реактор для технологической обработки исходного твердого сырья как минимум одним жидким реагентом, выполненный в виде установленной на основании емкости с рубашкой. В реакторе смонтирован съемный перефорированный контейнер для загрузки обрабатываемого сырья с возможностью вращения относительно центральной вертикальной оси реактора.

Поиск подходов, обеспечивающих интенсификацию технологических процессов при достижении высокого качества получаемого хитозана, является ключевым фактором в расширении прикладных аспектов этого биополимера, включая различные отрасли промышленности, сельское хозяйство, медицину, ветеринарию.

В качестве приоритетных следует выделить технологические решения и их техническую реализацию, обеспечивающие снижение расхода агрессивных реагентов на стадии депротенирования ПСС. Это обеспечивается заменой раствора гидроксида натрия на раствор гидроксида аммония с получением в качестве продуктов реакции летучих компонентов [7]. Снижение токсичности продуктов и производств при данном технологическом подходе позволило Е.Г. Кубенко, Г.И. Касьянову предложить и реализовать комплексную схему переработки панцирьсодержащего сырья, отличительной особенностью которой является включение полученной белково-углеводной части в состав комбикормов.

Развитие подхода, сопряженного с исключением использования щелочи на стадии депротеинирования хитозансодержащего сырья, связано с использованием электрофизических методов его обработки, в частности, на основе кавитационных гидроударных импульсных колебаний [18].

Кроме того, данный подход потенциально способен обеспечить проведение реакции деацетилирования в гомогенных условиях. Получение хитозана в гетерогенных условиях приводит к блочному распределению деацетилированных и ацетилированных звеньев в молекуле [19], что неблагоприятно влияет на свойства конечного продукта, такие как растворимость, вязкость растворов, пленкообразующая и гранулоформирующая способности, токсичность, способность к биоразложению в природной среде.

Известные технические решения касаются устройств, позволяющих интенсифицировать различные физико-химические, гидромеханические, тепломассообменные процессы, в частности, измельчения, смешения и гомогенизации в системах «жидкость-жидкость», «жидкость-твердое тело».

Эффективность диспергирования и гомогенизации материалов достигается путем увеличения мощности гидроудара и времени воздействия кавитации [6].

Однако данное техническое решение не учитывает специфику процессов получения хитозана из хитина, предусматривающих стадию депротеинирования, для осуществления которой необходима щелочная среда. Необходима разработка альтернативных технических подходов для совмещения стадий измельчения и депротеинирования, исключения использования раствора щелочи на стадии депротеинирования за счет целенаправленного использования комплекса физических и химических явлений; расширения прикладной сферы электрогидравлических ударов на процессы рециклинга вторичного хитозансодержащего сырья при переработке гидробионтов.

Начало растворимости частично деацетилированного в гомогенных условиях хитина в воде соответствует его СД около 50 %, а в разбавленных растворах уксусной кислоты – начиная с СД около 28 % [20]. Хитозан, полученный в гомогенных условиях, практически не электризуется при измельчении, его растворы проявляют реологические свойства, близкие к свойствам ньютоновских жидкостей, обладают пониженной способностью к агрегации и имеют относительно низкую вязкость при высокой молекулярной массе [5].

Приоритет и перспективу имеет изыскание режимов обработки хитинсодержащего сырья, которые обеспечивали бы проведение деацетилирования в гомогенных условиях при полностью разрушенной кристаллической структуре хитина и хитозана, так как гомогенное деацетилирование приводит к равномерному деацетилированию N-ацетилированных звеньев

по всей длине молекулы и получению однородного по степени деацетилирования хитозана [21], что положительно влияет на его физико-химические свойства.

Необходим комплексный подход к решению проблемы интенсификации химико-технологических процессов получения хитозана, предусматривающий разработку инновационных экологически безопасных технологических подходов к рециклингу ресурсов переработки гидробионтов с соответствующим техническим обеспечением.

### Список литературы

1. Балабаев С.В. Технологичность альтернативных сырьевых источников для получения хитозана/ С.В. Балабаев, И.А. Глотова, В.Н. Измайлов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: [www.science-education.ru/121-18600](http://www.science-education.ru/121-18600)
2. Гамзададе А.И., Складар А.И., Рогожин С.В. Некоторые особенности получения хитозана// ВМС. Том (А) XXVIII, 1985, с. 6
3. Гартман О.Р., Воробьева В.М. Технология и свойства хитозана из рачка гаммарус// Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–5. – С. 1188-1192.
4. Деацетилирование хитина в гомогенных условиях / С.В.Немцев, А.И. Гамзададе, С.В. Рогожин, В.М. Быкова, В.П. Быков // Прикл. биохим. и микробиол. - 2000. - Т.38, №6. - С. 609-615.
5. Лябин М.П. Совершенствование технологии получения хитозана / М.П. Лябин, П.С. Семенов // Вестник ВолГУ. Серия 11. – 2011. - №2 (2). – С.17-21.
6. Патент РФ на полезную модель № 74084. Кавитационный гидроударный диспергатор/ В.Г. Мозговой, А.М. Алтухов, Анушенков А.Н.; Заявл. 26.02.2008; Оpubл. 20.06.2008.
7. Патент РФ на полезную модель № 120547. Устройство для получения хитозана/ Е.Г. Кубенко, Г.И. Касьянов, С.В. Алтуньян, Д.Г. Касьянов; Заявл. 19.06.2012.; Оpubл. 27.09.2012.
8. Патент РФ № 2000066 МПК А 23 L 1/33. Способ переработки мелких ракообразных с получением хитозана/ Быков В.П., Быкова В.П., Сафронова Т.М., Кривошеина Л.И., Немцев С.В., Недосекова Т.М., Новиков А.В., Ермишева О.Э., Кадыров З.К., Сныткин И.И. Заявл. 23.06.1992; Оpubл. 07.09.1993.
9. Патент РФ № 2065447 МПК С 08 В 37/08. Способ получения хитозана / Голицин В. П., Цветков В.Г., Иванов А.В., Гартман О.Р. Заявка: 92009141/04, Заявлено 30.11.1992. Опубликовано: 20.08.1996.
10. Патент РФ № 2147590 МПК С 08 В 37/08 Способ получения хитозана / Сафронова Т.М., Игнатюк Л.Н., Максимова С.Н. Заявка: 98117100/04; Заявлено 15.09.1998. Опубликовано 20.04.2000.

11. Патент РФ № 2258102 МПК D 01 F 4/00, C 08 B 9/00 Способ получения хитозансодержащего волокна/ Кириленко Ю.К., Фролов В.Г., Нагапетян Р.А., Коломиец Т.В., Байков А.М., Бутузов И.Н. Заявка: 2004116363/04; Заявлено 01.06.2004. Опубликовано 10.08.2005.
12. Патент РФ № 2358553 МПК A 23 L 1/33 Способ получения хитозана из хитина/ Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Кулинцов П.И., Болгов А.А. Заявка: 2007131895/13; Заявлено 22.08.2007. Опубликовано 20.06.2009.
13. Патент РФ № 93037988 МПК C 08 B 37/08 Способ получения полисахарида типа хитина или хитозана из естественного сырья и реактор для его осуществления / Полтавец А.Н., Стадников В.Л., Кадоло О.В. Заявка: 93037988/26, Заявлено 05.08.1993. Опубликовано 20.06.1997.
14. Федосов П.А. Хитозан как полимер будущего и перспективы его применения в медицине// APRIORI. Серия: Естественные и технические науки. 2014. № 4. С. 11.
15. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение/под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
16. Хитозан для фармации и медицины/ Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А., Суслина С.Н., Беленова А.С.// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 214-232.
17. Хитозансодержащие биологически активные добавки к пище в рационализации питания населения/ Албулов А.И., Фролова М.А., Буханцев О.В., Быкова В.М., Немцев С.В., Комаров Б.А.// Рыбпром: технологии и оборудование для переработки водных биоресурсов. 2010. № 2. С. 25-28.
18. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1986. - 253 с.
19. Aiba S.-i. Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. // Int. J. Biol. Macromol. - 1991. - Vol.13, No.1. - P.40-44.
20. Cho Y.W. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. // Y.-W.Cho, J. Jang, C.R.Park, S.-W.Ko // Biomacromolecules. - 2000. - Vol.1, No.4. - P. 609-614.
21. Shahabi M. Chitosan Preparation from Persian Gulf Shrimp Shells and Investigating the Effect of Time on the Degree of Deacetylation / M. Shahabi Viarsaghl, M. Janmaleki, H. Reza Falahatpisheh1, J. Masoumi // Journal of Paramedical Sciences (JPS). – 2009. – Vol. 1. – P. 2–7.

**Рецензенты:**

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

Калашников Г.В. д.т.н., доцент, профессор кафедры машин и аппаратов химических производств ФБГОУ ВПО Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж.