

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТИН-ХИТОЗАНОВЫХ БИОСОРБЕНТОВ

Канд. техн. наук Г. В. Маслова, канд. техн. наук Е. Э. Куприна, Н. А. Щедрина – Гипрорыбфлот
Кандидаты техн. наук А. К. Богерук, В. Г. Ежов – А/О “Рыботекс”

Хитин-хитозановые биосорбенты могут быть представлены в виде хитина, хитозана и их производных. Хитин представляет собой полисахарид (поли-N-ацетил-D-глюкозаамин), сходный по физико-химическим свойствам с целлюлозой, но отличается от нее наличием ацетамидной группы, которая придает этому биополимеру ценные свойства. Хитин встречается в организмах многих животных и растений, преимущественно у ракообразных, насекомых и в грибах, занимая по распространению второе после целлюлозы место среди органических веществ.

Первый промышленный выпуск хитина осуществлен в Японии фирмой “Киова Ойл” в 1972 г. В настоящее время Япония, США, Норвегия, Италия и другие страны выпускают более 4 тыс. т хитина и хитозана в год. Широкое применение хитина и его производных обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. Уникальность этих биополимеров, особенно хитозана, заключается прежде всего в их избирательной сорбционной способности. Так, хитозан не сорбирует ионы калия, натрия, кальция, магния, но образует прочные комплексы с металлами переменной валентности (тяжелыми и редкоземельными) – ртутью, кадмием, свинцом, медью, никелем и т.п. Производные хитозана сорбируют радиоактивные элементы, в то же время сами радиационностойки и не разрушаются под воздействием γ -излучения.

Биополимеры хитин-хитозанового комплекса инертны, нетоксичны, обладают влаго- и воздухопроницаемостью, антибактериальной, противомикробной, противовирусной активностью, биосовместимы с тканями живых организмов, биодеградируемы.

Известно более 15 производных хити-

на и хитозана, которые в качестве сорбентов, флокулянтов и иммобилизованных сред используются в бумажной, текстильной, пищевой, косметической отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биотехнологии; применяются для улучшения экологической обстановки, очистки водопроводной воды, промышленных стоков и т.п. Об интересе к хитину и хитозану свидетельствует периодическое проведение международных конференций и симпозиумов, на которых рассматриваются широкие аспекты данной проблемы, а также образование в 1992 г. Европейского хитинового общества.

Несмотря на значительное число фундаментальных исследований, эти биополимеры пока еще не нашли должного применения прежде всего из-за несовершенства существующих технологий их получения, конкуренции со стороны синтетических аналогов, обладающих более регулируемой при синтезе структурой и свойствами, а иногда и более низкой себестоимостью.

Поэтому изыскания нетрадиционных способов получения хитина и хитозана с наиболее полной утилизацией всех компонентов хитинсодержащего сырья представляют научный и практический интерес.

В панцирьсодержащем сырье хитин прочно связан с белками и минеральными веществами. Получение хитина основано на последовательном выделении белковых веществ и минеральных компонентов, переводе их в растворимое состояние с последующим удалением растворов. Для получения хитина, отвечающего требованиям международного стандарта, необходимо достаточно полное удаление белковой и минеральной составляющих панциря.

Анализ литературных данных показы-

вает, что наиболее распространенные способы получения хитина и хитозана в отечественной и зарубежной практике – химические, основанные на использовании кислот и щелочей, и методы с применением ферментных препаратов и протеолитических бактерий.

Однако эти способы имеют ряд недостатков. Так, обработка в агрессивных средах при высокой температуре (химический способ) приводит к ухудшению качества готового продукта – деградации хитина, снижению вязкости его растворов; требует повышенных мер предосторожности при хранении и работе с концентрированными кислотами и щелочами, ухудшает экологическую ситуацию. Выделившийся при этом белок подвергается гидролизу, расщепляется аминокислоты, что ограничивает или исключает его применение для пищевых и кормовых целей.

Ферментативный способ благодаря более мягким режимам обработки позволяет в большей степени сохранить функциональные свойства хитина и белка по сравнению с кислотнo-щелочным. Однако методы с применением ферментов и протеолитических бактерий требуют больших затрат времени, дорогостоящих препаратов, тщательной работы по культивированию штаммов бактерий и т.п.

Специалистами Гипрорыбфлота и акционерного общества “Рыботекс” разработана новая безреагентная технология переработки панцирьсодержащих гидробионтов.

По предлагаемой технологии панцири морских (краба, langуста, креветки, криля) и пресноводных (гаммаруса) ракообразных обрабатывают электрохимическим способом. При этом депротенирование и деацетилирование проводят в катодной зоне, а деминерализацию – в анодной зоне установки. Электрические и

технологические параметры регулируются в зависимости от вида и состояния обрабатываемого сырья и требований к качеству готовых продуктов. Электрохимическая обработка сырья в катодной и анодной зонах установки при одновременном воздействии pH среды, температуры, электрического тока, редокс-потенциала обеспечивает получение биосорбентов хитин-хитозанового комплекса с широким диапазоном физико-химических характеристик. Так, содержание золы колеблется в пределах от 0,2 до 0,01 %, степень деацетилирования – от 0,2 до 0,95, степень полимеризации – от 400 до 900, молекулярная масса – от 45000 до 300000 у.е., растворимость в 2 %-ной уксусной кислоте составляет 98,5 – 99,0 %.

Предлагаемая технология по сравнению с существующими позволяет максимально использовать все компоненты обрабатываемого сырья и обеспечивает более мягкие щадящие условия получения таких ценных продуктов, как белок, липиды, хитин и хитозан. Исключается также необходимость использования кислот и щелочей; существенно снижается расход пресной воды, так как отпадает необходимость многократных промывок получаемых продуктов после каждой стадии обработки; достигается интенсификация технологического процесса; повышается износоустойчивость технологического оборудования вследствие отсутствия агрессивных сред, и производство становится экологически безопасным.

Для получения хитин-хитозановых биосорбентов электрохимическим способом в качестве сырья можно использовать пресноводного рачка-гаммаруса, механизированная добыча которого делает этот вид ракообразных одним из перспективных источников сырья. При использовании гаммаруса не требуется больших затрат на добычу и транспортировку сырья из отдаленных районов Мирового океана. Запасы его велики и вылов не сопряжен с нарушением биологического равновесия в водоемах – добывают гаммарус предпочтительно в мелких, часто высыхающих прудах и озерах, непригодных для разведения рыбы. Относительно высокое содержание панциря у гаммаруса (25–30 %) и малая толщина облегчают диспергирование, депротеинирование и деминерализацию, а требуемая степень очистки продуктов достигается быстрее, чем при переработке панциря криля, краба и других ракообразных.

Для получения биосорбентов хитин-хитозанового комплекса электрохимическим способом создана установка (модуль) оригинальной конструкции, которая вместе с типовым оборудованием представляет собой технологическую линию (см. рисунок). Один модуль обеспечивает производство 3 т хитина в год. В зависимости от наличия сырья и потребности в готовом продукте производительность линии можно изменять путем включения в нее требуемого количества модулей.

Проведены также исследования по использованию продуктов, и прежде все-

го хитина и хитозана, полученных из гаммаруса электрохимическим способом с учетом их специфики, в различных отраслях народного хозяйства.

Известно, что хитинсодержащие сорбенты наиболее широко применяются для очистки сточных вод от загрязнения различной природы. На ее долю приходится 70–90 % всего производимого в мировой практике хитина и хитозана.

Исследования по очистке сточных вод от загрязнения ионами тяжелых металлов и металлов переменной валентности показали, что полученный электрохимическим способом хитозан обладает высокой сорбционной способностью, которая, например, для Cr^{3+} составляет 20 мг/г.

Проведены испытания хитина и хитозана в качестве энтеросорбента в медицинской практике, а также как средства профилактики инфекционных заболеваний у животных.

Биохимические, гистологические и морфологические исследования на животных показали, что хитин как энтеросорбент представляет собой нетоксичный препарат с хорошими сорбционными свойствами и обладает лечебным действием при эндогенных токсикозах различной природы. Отмечено, что хитин и хитозан благодаря биосовместимости с живыми тканями, биоинертности и бактериостатичности перспективны для широкого применения в медицинской практике.

Введение растворов хитозана внутримышечно и внутривенно сельскохозяйственным животным, например поросятам, повышает неспецифическую резистентность организма к инфекциям, способствуя оздоровлению, увеличению прироста и их выживаемости.

В работе по определению оптимальных условий получения хитозана, исследованию его физико-химических параметров участвовали специалисты Института высокомолекулярных соединений (ИВС) АН РФ. Испытания хитина и хитозана в медицинской практике выполнены на базе Института усовершенствования врачей и Военно-медицинской академии им. С. М. Кирова (г. Санкт-Петербург).

Технология и оборудование электрохимической обработки гидробионтов экспонировались на выставке "Инрыбпром-95", защищены авторскими свидетельствами на изобретения и патентами Российской Федерации.

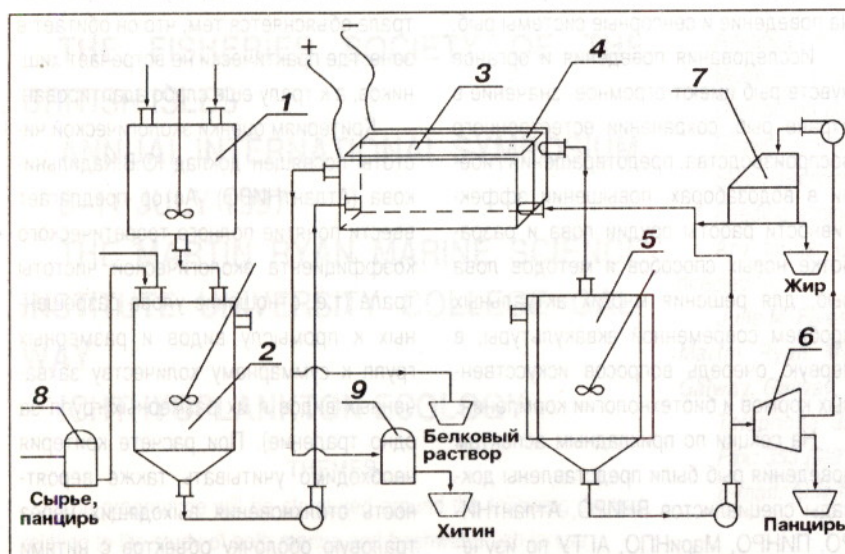


Схема технологической линии производства хитин-хитозановых биосорбентов электрохимическим способом:

1, 2, 5 – баки (реакторы); 3, 4 – катодная и анодная зоны модульной установки; 6 – центрифуга; 7 – сепаратор; 8, 9 – фильтры