

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОЛИГОМЕРОВ ХИТИНА В ПРИСУТСТВИИ NaCl

*Е.Э. Куприна, Г.В. Маслова, Е.В. Бачище*

Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт  
по развитию и эксплуатации флота «ГИПРОРЫБФЛОТ»,  
Санкт-Петербург, e-mail: Kuprina36@grf.spb.ru

## ELECTROCHEMICAL METHOD FOR OBTAINING WATER-SOLUBLE OLIGOMERS OF CHITIN IN THE PRESENCE OF NaCl

*E.E. Kuprina, G.V. Maslova, E.V. Bachische*

Giprorybflot Research and Design Institute for Fishing Fleet, St. Petersburg, Russia,  
e-mail: Kuprina36@grf.spb.ru

### ABSTRACT

We have proposed to obtain water soluble oligomers of chitin by means of its electrolytic treatment inside both membrane and non membrane electrolyzers being effected by mild acting system of oxidizers that has special composition being formed in the result of low mineralized water media electrolyses and under the effect of preset electric field voltage. Obtaining of the system of oxidizers excluding halogenation is achieved by controlling the concentration and type of electrolytes, parameters of electrochemical treatment and use of halogen free salts. The identity of the obtained water soluble chitins and their high molecular predecessors structures have been shown in the paper.

В связи с возникновением на отечественном рынке интереса к водорастворимым олигомерам хитина — хитинолигосахаридам (ХОС) из-за наличия у них противораковой активности, бактериостатических и других свойств [5,6], а также технологичности нами была осуществлена попытка разработки электрохимического способа их получения. Одна из разработанных технологических схем представлена на рис. 1.

Как известно, деструкция полисахаридов может проходить как по гидролитическому механизму, так и по окислительному пути, причем последний эффективен только если окисление завершается разрывом —С—О—С— гликозидной связи между мономерными звеньями исходного хитина [1, 2]. Существующие способы деструкции хитина подразумевают использование концентрированных кислот или ферментов дороги, экологически опасны или многостадийны [5].

Предпосылкой для разработки нового способа получения ХОС был установленный нами эффект снижения молекулярной массы хитина (ММ), при соблюдении определенных условий при получении хитина электрохимическим способом, разработанным в институте «Гипрорыбфлот» (патенты см. рис. 2).

При деминерализации хитинсодержащего сырья путем его обработки в анодной камере диафрагменного электролизера было отмечено существенное снижение молекулярной массы хитина, особенно при выдерживании суспензии в анолите после электролиза или использовании для обработки активированного обезжириванием сырья. Молекулярная масса при этом снижалась в 3–4 раза — до величины 20000–30000 у.е. (хитинэл пищевой II на рис. 1). Однако дальнейшего её снижения и получения ХОС достичь не удалось.

Кроме этого, в образцах хитина отмечалось повышенное содержание адсорбированного хлора, например в водной вытяжке из него  $C_{a.x.}$  составило 150 мг/л. Поэтому был осуществлен поиск нового способа электрохимической деструкции, исключаящего адсорбирование хлора.

Целью работы была разработка технологии получения водорастворимых ХОС электрохимическим способом в маломинерализованных водных средах и условий, обеспечивающих безопасность получаемых продуктов.

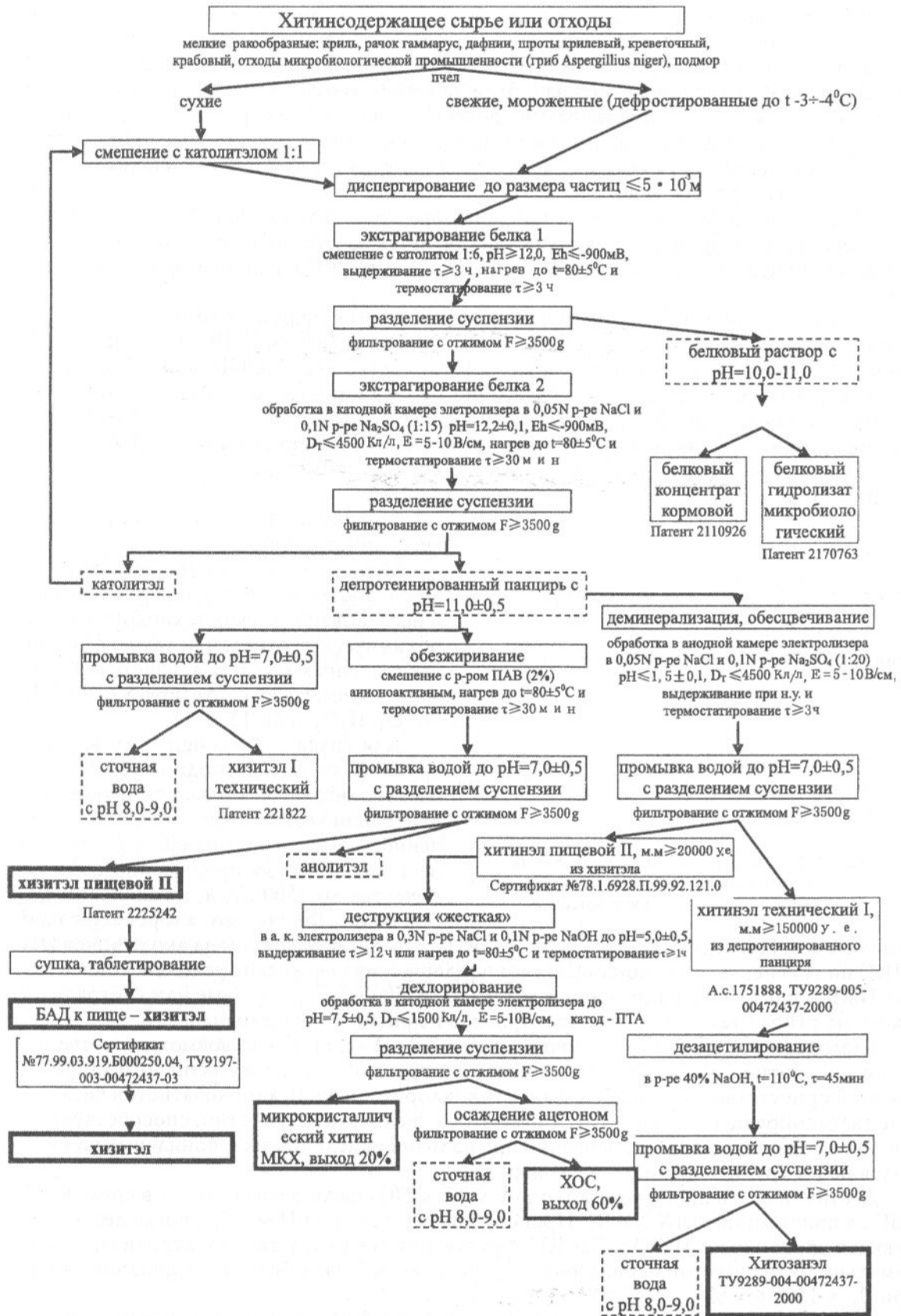


Рис. 1. Схема получения хитина, хитин-минеральных комплексов и ХОС электрохимическим способом

**Объекты и методы исследования:** для получения олигомеров использовался хитин различных ракообразных, полученный из депротенированного панциря, дополнительно обезжиренный раствором ПАВ – Хизитэл II, получаемый в соответствии с рис. 1. Обработка необезжиренного хитина (содержащего более 20% липидов) была менее эффективна, видимо, из-за экранирования реакционноспособных групп последнего и сопровождалась окислением липидов и их превращением в воскоподобные продукты.

Для увеличения доступности реакционных центров перед деструкцией хитин целесообразно активировать любым из известных способов.

Для получения ХОС нами была выбрана обработка хитина в анодной камере электролизера, при которой деструкция осуществляется за счет окислителей, синтезируемых на аноде при электролизе  $O$ ,  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_2$  и др., рН и поляризующего действия поля.

Для выделения ХОС раствор пропускали через стеклянную колонку ( $d = 3\text{ см}$ ,  $h = 21\text{ см}$ ), заполненную набухшим в  $0,1\text{ М}$   $CH_3COOH$  сефадексом G-10, объем сефадекса  $150\text{ мл}$ . В качестве элюента использовался  $0,1\text{ М}$  раствор  $CH_3COOH$ , скорость элюции  $90\text{ мл/ч}$ . На выходе из колонки обессоленный раствор ХОС собирался в коллектор фракций. Концентрацию ХОС во фракциях оценивали по величине оптической плотности раствора при  $\lambda = 215\text{ нм}$  на спектрофотометре СФ-26 (кювета сравнения  $0,1\text{ М}$   $CH_3COOH$ ). Осаждение ХОС из раствора осуществлялось с помощью ацетона по методике [5] (рис. 2).

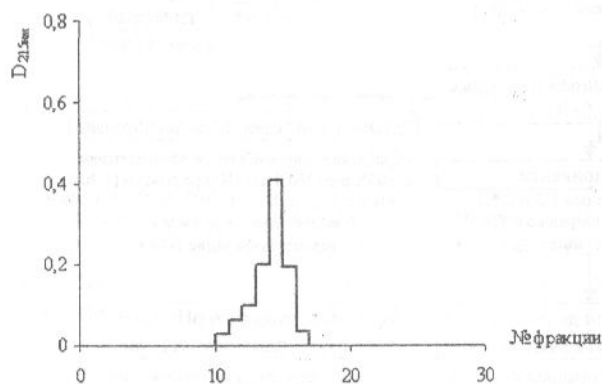


Рис. 2. Хроматограмма ХОС, полученных электрохимическим способом из хитина ракообразного гаммаруса

Молекулярную массу определяли вискозиметрически.

Механизм деструкции органики при ее обработке в электролизерах известен и исследован в рамках технологии электрохимической отбели целлюлозы и очистки сточных вод и реализуется за счет электрохимически синтезируемых  $O$ ,  $OH$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  и др. [2, 3, 4].

Для создания щадящих условий деструкции хитина в анодной камере для электролиза использовались низкие концентрации электролитов до  $0,3\text{ N}$ , ограниченное время электролиза и соответственно количество пропущенного электричества до  $1500\text{ Кл/л}$ , а также лимитированное количество хлорсодержащих

окислителей. Последнее достигалось преимущественным разрядом на аноде ионов  $OH^-$  и  $H_2O$  по сравнению с  $Cl^-$  ионами за счет поддержания следующих условий: концентрация  $NaCl \leq 0,085\text{ N}$ , потенциал анода  $\psi \leq 1,6\text{ В}$ ,  $i \leq 500\text{ А/м}^2$ , щелочные или нейтральные значения рН за счет проведения электролиза в присутствии щелочи.

Благодаря поддержанию щелочных значений рН исключалась возможность галогенирования хитина, так как в соответствии с диаграммой состояния активного хлора последний присутствовал в анолите в виде гипохлорит иона или хлорноватистой кислоты, а не галогенирующего агента  $Cl_2$ . Кроме этого, щелочь, как известно, способствует гидролизу гликозидной связи, особенно при наличии окисленных карбонильных или карбоксильных групп в пиранозном кольце [1].

Деструкция с наибольшим выходом ХОС  $\leq 60\%$  была осуществлена в среде  $0,30\text{ N}$   $NaCl$ , в присутствии  $0,1\text{ N}$   $NaOH$ . Процесс завершался при рН  $6,5-7,5$ , когда деструктирующая способность  $HClO$  и  $NaClO$ , образующихся в результате электролиза, — максимальны. В технологии использовалась кратковременная обработка в анодной камере при  $D_T \leq 1500\text{ Кл/л}$ .

Для реализации глубокой деструкции, сопровождающейся распадом структуры частиц хитина с выделением из них микрокристаллического хитина (МКХ), использовался прием выдерживания в течение  $24\text{ ч}$  и нагрева суспензии в анолите после его обработки в анодной камере при нейтральных или щелочных значениях рН (см. рис. 1).

В результате разделения суспензии были получены ХОС и микрокристаллический хитин (см. рис. 1) с выходом 60 и 20% соответственно.

На рис. 2 представлена диаграмма, характеризующая фракционный состав ХОС, полученного электрохимическим способом. Работа выполнена в лаборатории физической химии полиэлектролитов ИВС РАН.

Из диаграммы следует, что ХОС представлены преимущественно фракцией № 15 и имеют узкое молекулярно-массовое распределение. высокомолекулярные фракции в образце отсутствуют. Все фракции были усреднены и выпарены на ротационном испарителе при температуре 37 °С и давлении 20 мм рт.ст. для дальнейшего исследования.

С целью определения молекулярной массы высушенный образец был растворен в 1%-ном  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии 0,1N раствора  $\text{NaCl}$  и известным вискозиметрическим методом определена и рассчитана средняя молекулярная масса, которая составила 5000 у.е. Это важно в практическом отношении, так как известно, что только ХОС с молекулярной массой от 5000 до 7000 у.е. обладают выраженной антимикробной и противоопухоловой активностью [5].

При реализации жесткой деструкции для дехлорирования раствор ХОС обрабатывался в катодной камере электролизера. Это не приводило к удорожанию технологии, так как эта камера эксплуатировалась в холостом режиме. В результате полученные образцы отвечали требованиям безопасности, установленным для полисахаридов, и в соответствии со стандартом ИСО растворы содержали менее 25 мг/л адсорбированного органикой хлора — АОХ.

Таким образом, получен ХОС из хитина электрохимическим способом в присутствии  $\text{NaCl}$  в щелочной среде, однако, по нашему мнению, наиболее перспективна «бесхлорная» деструкция хитина в среде, не содержащей  $\text{NaCl}$ , за счет активного кислорода, образующегося при электролизе, что является предметом дальнейших исследований. Результаты получения олигомеров ХОС электрохимическим способом опубликованы в [6, 7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. химия древесины и целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1978. 367 с.
2. Туманова Т.А., Флис И.Г. Физико-химические основы отбелки целлюлозы: химические и физико-химические свойства хлора и его кислородных соединений.— М.: Легкая промышленность, 1972. 262 с.
3. Электрохимическая деструкция органических соединений / И.А. Кузьменко, И.П. Слаго, Г.С. Зеннин и др. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, вып. 5. С. 1159–1162.
4. Медриш Г., Тейшева А.А., Басин Д.А. Обеззараживание природных и сточных вод с использованием электролиза.— М.: Стройиздат, 1982. 80 с.
5. Максимов В.И., Круглов А.Г., Савченко С.И. Новый субстрат для скрининговых измерений хитинолитической активности // Биотехнология, 1992. № 4. С. 60–64.
6. Куприна Е. Э., Бачище Е. В. Электрохимическая деструкция хитина при электролизе воды в присутствии щелочи // Химическая промышленность. СПб, 2006. № 7. С. 322.
7. Kuprina E., Batschische E. Electrochemical method for obtaining water-soluble oligomers of chitin // Book of abstracts of 10<sup>th</sup> International Conference on Chitin & Chitosan, 6–9 September 2006. Le Corum-Montpellier – France, 2006. P. 84.