

I. ПОЛУЧЕНИЕ ХИТИНА, ХИТОЗАНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

I. PRODUCTION CHITIN, CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES

СВОЙСТВА ХИТОЗАНА ИЗ РАЗНОГО СЫРЬЯ

В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артёменко, Г.П. Овчинникова, Е.В. Пчелинцева

Саратовский Государственный технический университет, Саратов,
E-mail: abvallius@mail.ru

PROPERTIES OF THE CHITOSAN FROM DIFFERENT RAW MATERIAL

V.F. Abdullin, S.E. Artemenko, G.P. Ovchinnikova, E.V. Pchelintseva

Saratov State Technical University, Saratov, E-mail: abvallius@mail.ru

ABSTRACT

This article is devoted to development of chitosan technology from the river crayfish. Some properties of raw material, chitin and chitosan is investigated by modern methods of research. Comparative characteristics of properties of chitosan from the river crayfish and from crabs which testify about their close chemical nature and molecular structure are presented.

Хитозан – самое известное и изученное производное хитина. Непрерывно происходит расширение области применения этого полисахарида, который уже сейчас достаточно широко используется в пищевой, химической, косметической промышленности, сельском хозяйстве, ветеринарии, медицине, а также в качестве наполнителя для различных полимеров.

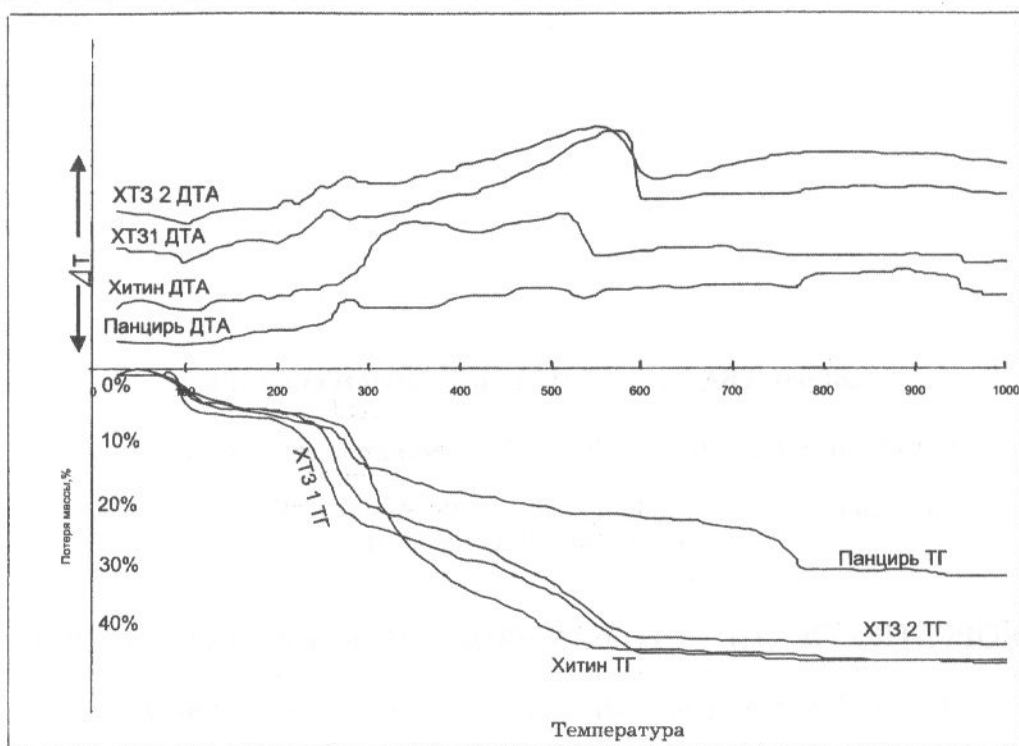
В настоящее время основным источником сырья для получения хитозана является панцирь различных ракообразных (крабов, криля, креветок, кальмаров, омаров, лангустов) и другое хитинсодержащее сырье [1]. Нами предлагается использовать в качестве сырья панцирь речного рака, что значительно расширяет сырьевые возможности регионов, удаленных от моря, для масштабного производства и существенно снижает стоимость конечного продукта.

Технология получения хитозана из панциря речного рака складывается из нескольких стадий: измельчение хитинсодержащего сырья, деминерализация, депротенирование и деацетилирование [2].

Несомненный интерес представляет сравнительная характеристика свойств хитозана из панциря речного рака и крабового хитозана. В свою очередь это поможет лучше узнать характер влияния вида сырья и условий его “обитания” на свойства хитозана. Кроме того, полученные результаты помогут более качественно оптимизировать процессы на пути от хитозана к готовому продукту.

В качестве объектов исследования взяты следующие образцы: панцирь речного рака, хитин, хитозан, полученный по разработанной технологии (ХТЗ 1), и

крабовый хитозан, получаемый на ЗАО "Биопрогресс" (ХТЗ 2). Для исследования поведения этих объектов в политермическом режиме использовали термогравиметрический метод (рисунок).



Поведение объектов исследования в политермическом режиме

Термоаналитическое исследование панциря раков показывает, что в интервале температур 80–180°C наблюдается потеря массы в 5–6%, определяемая по кривой ТГ. Убыли массы соответствует небольшой экзотермический эффект на кривой ДТА. Вероятно, этот процесс связан с удалением влаги из образца. Отсутствие горизонтальной площадки в указанном интервале температур указывает на то, что безводный образец нестабилен в политермическом режиме. Дальнейшее нагревание (выше 180°C) приводит к деструкции продукта и окислению выделяющихся органических продуктов разложения. Данным процессам соответствуют экзотермические эффекты с максимумами по кривой ДТА при 280 и 480°C. Процесс окисления органической составляющей панциря заканчивается к 600°C. Убыль массы составляет около 25%. Выше этой температуры происходит процесс разложения карбонатов кальция и магния. Общая убыль массы составляет 35%.

Процесс термического разложения хитина можно разделить на четыре ступени:

- 1) в интервале температур 80–150°C с убылью массы в 5–6% и эндотермическим эффектом при 130°C;
- 2) в интервале температур 270–390°C наклонная площадка отвечает стабильному существованию безводного соединения;
- 3) в интервале температур 270–390°C степень наклона кривой ТГ к горизонтали говорит о значительной скорости данного процесса, который сопровождается экзотермическим эффектом при 360°C. В указанном интервале температур, очевидно, происходит разрыв связей и окисление продуктов термолитиза;
- 4) выше 400°C происходит изменение угла наклона кривой ТГ к горизонтали, что говорит об уменьшении скорости процесса. Данному процессу соответствует экзотермический эффект с максимумом при 520°C, который связан с окислением свободного углерода, который образуется при нагревании хитина. Общая убыль

массы к 600°C составляет 47%. Выше этой температуры на термоаналитических кривых не отмечены никакие эффекты.

Термоаналитические кривые хитозанов аналогичны кривым хитина:

1) при 80–140°C – процесс дегидратации с убылью массы равной 5–6%. Этому процессу соответствует эндотермический эффект при 110°C;

2) наклонная площадка безводного соединения 140–230°C. Эффектов нет;

3) в интервале температур 230–300°C экзотермический эффект с максимумом при 280°C. Очевидно, происходит разрыв связей и окисление продуктов разложения. Убыль массы составляет 12–13%;

4) в интервале 300–600°C происходит окисление углерода и твердых продуктов разложения. Экзотермический эффект при 560°C, которому соответствует убыль массы 45–46%.

Проведенные исследования термогравиметрическим методом свидетельствуют о термической неустойчивости объектов исследования. На термоаналитических кривых отсутствуют эффекты, соответствующие фазовым переходам материалов. Убыль массы всех образцов составляет не более 30-50%, что говорит о присутствии большого количества минеральных примесей.

Для изучения элементного состава минеральной части, содержащейся в полупродуктах и в конечном хитозане, был применен метод атомного эмиссионного спектрального анализа (ЭСА). Для проведения ЭСА были взяты усредненные пробы от каждого из объектов. Пробы озоляли в печи при температуре 300°C в течение 4 ч. Озоленные пробы растирали до консистенции пудры в агатовой ступке, перемешивали с угольным порошком в соотношении 2:1 и помещали в углубления угольных электродов. От каждого из исследуемых объектов регистрировали параллельные спектры. Результаты расшифровки качественного и полуквантитативного ЭСА приведены в таблице, где

“+” – элемент по данной линии обнаружен, линия нормального почернения;

“сл” – элемент присутствует в следовых количествах;

“–” – элемент по данной линии не обнаружен;

“осн” – элемент составляет основу минеральной части исследуемого объекта.

Количество знаков “+” соответствует относительному содержанию элементов.

Относительное количественное содержание элементов

Элемент	Длина волны	Объект			
		панцирь	хитин	ХТЗ 1	ХТЗ 2
B	2496,8	+	+	+	+
Si	2516,1	+	Сл	Сл	+
P	2554,9	–	–	–	–
Mn	2576,1	От+3 до+4	–	–	–
Fe	2598,4	От сл до +	–	Сл	Сл
Mg	2802,7	Осн	Осн	Осн	Осн
Mo	3170,0	–	–	–	–
Cu	3247,5	+	–	–	–
Ag	3280,7	–	–	–	–
Na	3302,4	+3	Сл	Сл	Сл
Ti	3349,0	+3	+3	От+3до+4	+3
Al	3082,8	Сл+	Сл+	Сл+	Сл+
Zn	3345,0	–	–	–	–
Ca	3933,7	Осн	Осн	Осн	Осн

Согласно исследованиям по сорбционным свойствам хитина и хитозана, описанных в [1], Na, Ca, Mg, B, Al, Si, Mn и Ti сорбируются очень плохо либо вообще не сорбируются. Очевидно, эти элементы накапливались в панцире ракообразных в течение их жизнедеятельности за счет обмена веществ, осуществляемого

го белковыми тканями, связанных в комплексе с хитином. При этом Na, Ca, Mg, B, Al, Si и Ti очень прочно связаны с хитином панциря, поскольку не удаляются полностью (в отличие от Mn) в ходе всего технологического процесса. Сорбционная активность хитина и хитозана по отношению к Cu и Fe значительно выше, но присутствие этих элементов непостоянное — возможно, это обусловлено попаданием их в материалы на стадиях технологического процесса вместе с химическими реагентами.

Таким образом, представленные результаты исследования по свойствам хитозана из речного рака и свойствам промышленного хитозана из панцирей крабов свидетельствуют о их близкой химической природе и молекулярной структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хитин* и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина. М.: Наука, 2002. 365 с.
2. *Заявка* №2005119540 РФ. Способ получения хитозана / В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артеменко, Г.П. Овчинникова, 2005.