

II. ХАРАКТЕРИСТИКА СТРОЕНИЯ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ХИТИНА И МОДИФИКАЦИЙ

II. CHITIN/CHITOSAN. CHARACTERIZATION AND ANALYSIS

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИТИНОВОГО СЫРЬЯ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Е.С.Баташов, А.Л.Верещагин

Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И. И. Ползунова,
Бийск, E-mail:mailto:val@bti.secna.ru

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PHYSICAL CHEMISTRY PROPERTIES OF THE CHITIN RAW MATERIAL OF ALTAI KRAY

E.S.Batashov, A.L.Vereshchagin

Biysk Technological Institute of the Altay State Technical University, Biysk,
E-mail:mailto:val@bti.secna.ru

ABSTRACT

It was investigated properties of chitosan, isolated from the chitin raw material of the Altai region, *Gammarus lacustris* Sars, *Artemia* sp., *Apis mellifera*, and *Pleoroutus ostreutus* and they were compared with the analogous properties of crab chitosan production of the "East-boron".

Были исследованы физико-химические показатели качества хитозана, выделенного из хитинового сырья Алтайского края: *Gammarus (Rivulogammarus) lacustris* Sars, *Artemia* sp., *Apis mellifera*, и *Pleoroutus ostreutus* и сравнены с аналогичными показателями качества крабового хитозана производства "Восток-бор".

Цель

Целью данной работы стало изучение сырьевой базы хитинового сырья Алтайского края, получение из выбранного сырья хитозана и сравнение его физико-химических свойств.

Материалы и методы

В качестве сырья были изучены:

• рачок-бокоплав *Gammarus (Rivulogammarus) lacustris* Sars и цисты рачка *Artemia* sp., обитающих в соленых озерах Алтайского края и добывающиеся в промышлен-

ных масштабах на соленых озерах Славгородского района предприятием СП “Ар-сал”. Запасы цист только в озере Большое Яровое составляют 1000 т [1];

- подмор пчел *Apis mellifera*, который может составлять 10–20 т в год в Алтайском крае [2];

- гриб вешенка *Pleoroutus ostreutus*, производство которого составляет 50–100 т в год.

Все хитиновое сырье обрабатывалось по стандартной методике [3]. Для сравнения был взят крабовый хитозан производства “Восток – бор”.

Характеристическую вязкость полученных образцов хитозана определялась в смешанном растворителе 0,2 М CH_3COONa + 0,3 М CH_3COOH при температуре 25°C в вискозиметре Уббелодде при исходной массовой доле образца хитозана 0,5 г/дл. Молекулярную массу рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,38 \times 10^{-4} M^{0,85}$ [4]. Степень дезацетилирования образцов определяли методом потенциометрического титрования на универсальном иономере ЭВ-74 с использованием комбинированного электрода [5,6]. Степень дезацетилирования определялась по данным ИК-спектров [7] на приборе FTIR - 8300 фирмы “Shimadzu”. Морфология образцов исследовали по данным сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-840M фирмы “Jeol”). Термостабильность образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор “Shimadzu-60”). Экспериментальные данные статистически обрабатывались с помощью дисперсионного анализа с использованием стандартного пакета “STATISTICA”.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Содержание хитина, по литературным данным, составляет: в панцире крабов *Paralithodes camtschaticus* 30,0–32,0 %; в сушеном *Gammarus lacustris* 7,0–8,0 %; в сухом подморе пчел *Apis mellifera* 11,0–13,0 %; в сухой цисте *Artemia* sp. 2,5–10,5; а в сухом грибе вешенка *Pleoroutus ostreutus* 2,0–5,0 % [8-11].

Характеристики полученных образцов хитозана из различного сырья представлены в табл. 1.

Таблица 1. Качественные характеристики хитозана полученного из различного сырья

Образец хитозана из различного сырья	Содержание, %		Выход хитозана, %	Морфология образцов
	влаги	золы		
Краб <i>Paralithodes camtschaticus</i>	7,5±2,1	0,3±0,1	–	Желтые чешуйки
<i>Gammarus lacustris</i>	4,9±0,6	3,8±0,2	8,1±1,2	Серый порошок
Подмор пчел <i>Apis mellifera</i>	4,5±0,1	1,9±0,1	5,0±0,3	Темно-коричневые пластинки
Цисты <i>Artemia</i> sp.	5,7±0,8	1,8±0,4	2,6±0,7	Порошок темно-зеленого цвета
Грибы <i>Pleoroutus ostreutus</i>	10,6±1,6	0,6±1,38	2,7±0,7	Коричневый порошок

Из полученных образцов переосаждением был получен микрокристаллический хитозан по методике [12]. Выход микрокристаллического хитозана (МКХ) составил для *Gammarus lacustris* 42,4 %, для цист *Artemia* sp. – 17,0 %, для подмора пчел *Apis mellifera* – 15,3 %, для краба *Paralithodes camtschaticus* – 54,1 % (для гриба вешенка *Pleoroutus ostreutus* выход микрокристаллического хитозана был менее 1% – при подщелачивании наблюдалось только помутнение раствора).

Показатели процесса термораспада изученных образцов хитозана представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты термического анализа хитозана полученного из различного сырья

Исходное сырье	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_2, \text{Дж/г}$
Краб <i>Paralithodes camtschaticus</i>	75,2	120,5	304,5	-225,4
МКХ краба <i>Paralithodes camtschaticus</i>	148,5	126,9	291,6	-133,0
<i>Gammarus lacustris</i>	70,6	73,0	323,1	-26,4
МКХ <i>Gammarus lacustris</i>	100,6	322,6	302,7	-184,1
Цисты <i>Artemia</i> sp.	83,7	108,5	298,0	-69,8
МКХ цист <i>Artemia</i> sp.	88,2	93,8	285,1	-102,8
Подмор пчел <i>Apis mellifera</i>	118,6	18,9	—	—
МКХ подмора пчел <i>Apis mellifera</i>	128,1	54,2	—	—
Гриб <i>Pleoroutus ostreutus</i>	86,4	138,9	313,1	-133,9

Как видно из табл. 2, для всех образцов хитозана характерно присутствие двух пиков: эндотермического (70,6–148,5 $^\circ\text{C}$), соответствующего потере адсорбционной воды, и экзотермического (285,1–313,1 $^\circ\text{C}$), который можно отнести к растеклованию хитозана. Исключением является хитозан и МКХ из подмора пчел, у которых присутствует только эндотермический пик, что связано со структурой и составом молекулы полимера.

Дальнейшим этапом стало определение физико-химических свойств исследуемых образцов природных полимеров (табл. 3).

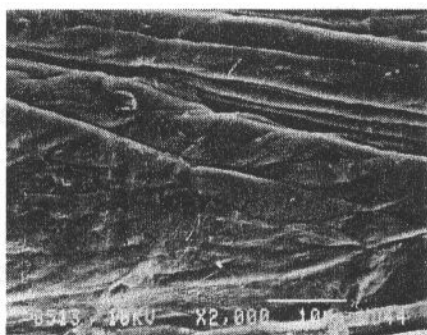
Таблица 3. Сравнительная характеристика физико-химических свойств исследуемых образцов хитозана

Исходное сырье	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	Молекулярная масса, кДа	Степень дезацетилирования (потенциометрически), %	Степень дезацетилирования (ИК-метод), %
Краб <i>Paralithodes camtschaticus</i>	4,2	188,2	76,8 \pm 2,6	87,8 \pm 0,7
<i>Gammarus lacustris</i>	0,62	19,8	60,4 \pm 3,6	78,0 \pm 5,8
Подмор пчел <i>Apis mellifera</i>	0,24	6,5	38,9 \pm 5,1	80,1 \pm 2,7
Цисты <i>Artemia</i> sp.	0,74	24,4	75,0 \pm 11,4	78,4 \pm 5,8
Грибы <i>Pleoroutus ostreutus</i>	0,15	3,7	63,4 \pm 4,4	87,3 \pm 2,9

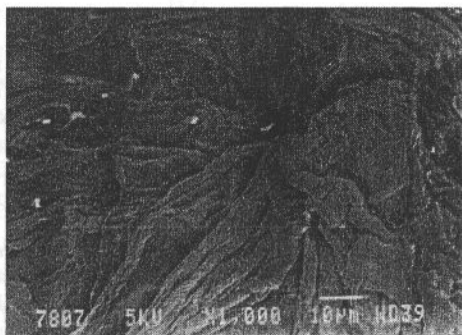
Различия в определении степени дезацетилирования, полученные потенциометрически и ИК-спектрофотометрически, возможно, связаны с различиями в структуре полимера. Для хитозана из грибов вешенки *Pleoroutus ostreutus* это различие обусловлено выделением хитозанглюканового комплекса, что приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения валентных колебаний ОН-групп при 3450 см^{-1} . В случае образца хитозана из подмора пчел *Apis mellifera* различие, возможно, связано с выделением комплекса хитозана с меланинами (продуктами полимеризации аминокислот).

Результаты микроскопического исследования представлены на рисунке.

Из приведенных данных по исследованию морфологии образцов можно предположить, что наиболее близким по строению к крабовому хитозану можно считать хитозан, полученный из цист *Artemia* sp.



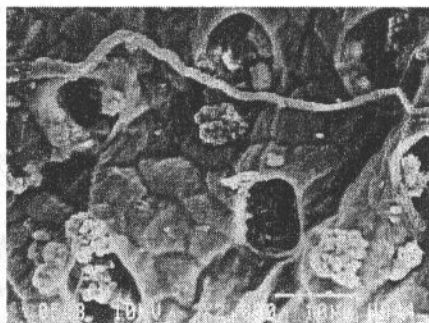
a



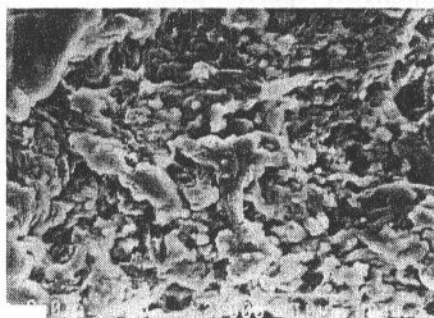
б



в



г



д

Фотографии образцов хитозана из различных видов сырья:

- a – хитозан краба *Paralithodes camtsi*;
 б – хитозан цист *Artemia sp.*; в – хитозан *Gammarus lacustris*;
 г – хитозан пчел *Apis mellifera*;
 д – хитозан *Pleoroutus ostreutus*

Выводы

1. На основании проведенных анализов и сравнения физико-химических свойств образцов хитозана установлено, что наиболее близким к хитозану, полученному из панциря краба, можно считать хитозан, полученный из цист *Artemia sp.*
2. Оптимальным источником хитинового сырья в Алтайском крае для применения в сельском хозяйстве можно считать цисты *Artemia sp.*

ЛИТЕРАТУРА

1. www.regioninfo.ru/kp/2000/08_09_2000_6.shtml
2. Иванов А.В., Смирнов И.В., Раевский В.М., и др. Получение хитозана из пчел // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Материалы Шестой Междунар. Конф. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. С. 97–103.
3. Галицин В.П., Цветков В.Г., Иванов А.В., Гартман О.Р. Способ получения хитозана. Пат. РФ № 2065447. Заявл. 30.11.1992 г., опубл. 20.08.1996 г.
4. Гамзагаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыхова Э.В., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В. Исследование гидродинамических свойств растворов хитозана // Acta Polymerica. 1985. Т. 36. № 8. С. 420–424.

5. *Bodek K.H.* // Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research. 1995. V. 52. P. 33–37.
6. *Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н.* // Журнал общей химии. 1973. Т. 43. № 12. С. 2752–2756.
7. *Sabnis Sh., Block L.H.* Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan // Polymer Bulletin. 1997. V. 39 P. 67–71.
8. *Грезе И.И.* О количестве хитина и кальцита в панцирях бокоплавов (Amphipoda, Gammaridea) // Зоол. журн. 1967. Т. 46. Вып. 11. С. 1655–1658.
9. *Немцев С.В., Зуева О.Ю. Зуева, М.Р. Хисматуллин и др.* Пчела как потенциальный источник хитозана // Новые достижения в исследовании хитина и хитозана: Материалы Шестой Международной конференции. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. 398 с.
10. *Frank M. Greco, Marianne P. Fitzpatrick, Wendy S. Graffam, Ph. D., Dennis A. Thoney, Ph. D.* Preliminary Evaluation of Selected Nutrient Composition of Two Life Stage of *Artemia salina* Before and After Feeding an Enriched *Torula Yeast* Product // www.brineshrimpdirect.com.
11. *Цапалова И.Э., Позняковский В.М.* Экспертиза грибов. Новосибирск: Сиб.унив. изд-во, 2002. 382 с.
12. *Струшчук Х., Некрашевич А., Вжешиневска-Тошук К.* Способ получения микрокристаллического хитозана. Пат. РФ № 2046800. Заявл. 02.07.1990 г., опубл. 27.10.1995 г.