

154

81

На правах рукописи

Али Салем Омер

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ХИТИНА И ХИТОЗАНА ИЗ СЕПИОНА КАРАКАТИЦЫ

Специальность 05.18.04 - технология мясных,  
молочных и рыбных  
продуктов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва - 1995

АГТУ Зак. № 388 Тир. 100  
15.05.95 г.

✓

Работа выполнена в Астраханском государственном техническом университете комитете по рыболовству Р.Ф.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор Сафронова Т.М.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор А.И.Мглинец

кандидат технических наук, ст.научн.сотр. В.М.Быкова

Ведущая организация: <sup>и проектно-Качество</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт экономики <sup>и автоматизированных систем управления</sup> рыбного хозяйства (ВНИЭРХ).

Защита состоится 23.08 1995г в 11 часов на заседании диссертационного совета К 117.01.01 во Всероссийском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) по адресу: 107140, Москва, В.Красносельская, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВНИРО

Автореферат разослан 07 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук

Г.П.Ионас

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Производство природных полимеров хитина и хитозана, обладающих уникальными свойствами, относится к развивающейся области промышленной переработки гидробионтов.

Научным основам химии и технологии хитина и хитозана посвящены многочисленные работы русских ученых и ученых других стран: Богданова В.Д., Быкова В.П., Быковой В.М., Виноградова В.Д., Гамзазаде А.И., Дацуна В.М., Нудьги Л.А., Орловой Т.А., Сафроновой Т.М., Феофиловой Е.П., Hunt S., Jeuniaux C., Muzzarelli R.A.A. и др.

Исследование своеобразных функциональных свойств хитина и хитозана, их производных и сферы применения в медицине, косметической и пищевой промышленности, сельском хозяйстве, биотехнологических процессах и др. привело к увеличению спроса на эти полимеры, что в свою очередь вызвало необходимость поиска новых источников сырья.

Из массовых видов хитинсодержащего сырья исследованы панцири крабов, креветок, антарктического криля, раков, дангустов, гаммаруса и некоторых других животных и насекомых. В мировом океане широко распространены каракатицы, в том числе в водах Иемена вылавливают фараонову каракатицу.

Сепион каракатицы до настоящего времени как промышленный источник хитина не изучался.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является разработка технологии получения хитина и хитозана из сепиона каракатицы.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- изучение сепиона как потенциального хитинсодержащего сырья,
- разработка режимов основных технологических процессов получения хитина и хитозана из сепиона,



сравнительная оценка функциональных свойств хитозана, полученного из сепиона каракатицы.

Научная новизна. Изучены физические свойства и химический состав сепиона каракатицы и выявлены его особенности как хитинсодержащего сырья, состоящие в высокой степени минерализации и природной неоднородности хитиновых структур.

Установлено подобие сепионов, извлеченных из каракатицы и сепионов, собранных в море и на его побережье, как хитинсодержащего сырья.

Доказано, что хитин и хитозан сепиона по содержанию азота, вязкости растворов и характеру ИК-спектров идентичны хитину и хитозану ракообразных.

Выявлено влияние микроструктуры сепиона на характер и величину скорости процесса деминерализации и концентрацию соляной кислоты, используемой для гидролиза.

Показано многократное ускорение процесса разделения хитина и белка при щелочном гидролизе в условиях микроволнового нагрева.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований разработаны условия сбора и заготовки сырья, установлены режимы деминерализации сепиона, депротейнизации органического остатка и дезацетилирования хитина, определены очередность и кратность кислотной и щелочной обработки, условия высаждения и расходные коэффициенты при производстве преципитата из кислотных и щелочных гидролизатов.

Результаты экспериментальных исследований положены в основу рекомендаций по безотходной переработке сепионов каракатицы с целью производства хитина и хитозана.

Апробация работы. Результаты исследований доложены на Международной конференции "Технология переработки гидробионтов" (Москва, 1993) и Всероссийской конференции "Производство и применение хитина и хитозана" (Москва, 1995).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, (включая 4 главы), выводов, списка использованной литературы, содержащего 140 источников и приложения. Работа изложена

на 120 страницах машинописного текста и содержит 28 таблиц и 23 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы.

В первой главе "Каракатица как возможный источник хитина" кратко анализируются исследования в области изучения сепиона каракатицы, как объекта биологических исследований, которые нашли отражение в работах Зуева Г.В., Несиса К.Н., Нигматулина Ч.М., Филипповой Ю.А., Хромова Д.Н., Hewitt R.A., Okafor N. и др.

Анализ этих данных позволил установить присутствие хитина в опорных структурах сепиона и предложить ценность его как хитинсодержащего сырья.

В первой главе приведен обзор исследований в области технологии получения и применения хитина и хитозана, над которыми работали Артюков А.А., Богданов В.Д., Быков В.П., Быкова В.М., Виноградов В.Д., Гамзазаде А.И., Данилов С.Н., Дацун В.М., Игнатюк Л.Н., Нудьга Л.А., Орлова Т.А., Плиско Е.А., Сафронова Т.М., Феофилова Е.П., Hunt S., Jeuniaux C., Muzzarelli R.A.A. и др.

Показаны структура и свойства полимеров, их содержание в наиболее массовых видах хитинсодержащего сырья, технология получения хитина и хитозана, кратко описаны области их применения, что позволило поставить цель и сформулировать задачи исследования.

Во второй главе "Объекты и методы исследований" изложен методический подход к выполнению работы, названы объекты исследования, установлены критерии оценки и методы их определения.

В качестве объектов исследования использованы, фараонова каракатица, ее сепионы, хитин, хитозан, полуфабрикаты, преципитат.

Показатели, характеризующие объект, выбирали по нормативным документам.

В работе использовали метод математического планирования эксперимента и статистической обработки опытных данных. Досто-

верность результатов исследования характеризовалась надежностью  $R = 0,85$  и доверительным интервалом  $\Delta = \pm 10\%$ , что достигалось необходимым количеством параллельных определений.

В третьей главе "Исследование состава и свойств сепиона как хитинсодержащего сырья" приведены данные по размерно-массовому составу, физическим свойствам, строению и химическому составу сепиона.

Описание сепиона в литературе по биологии каракатиц несет информацию о присутствии в нем хитина, однако без указания на количественное содержание и качественные характеристики.

Содержание сепиона в наиболее массовых промысловых категориях фараоновой каракатицы (уловы 1992 г в Аденском заливе) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Выход сепиона и других частей тела фараоновой каракатицы, %

Индекс промысловой категории горин	Сепион		Ман- тия	Голова и щупальцы	Внутренности	Сепия
	влажный	сухой				
M	6,0	4,0	54,5	22,1	16,8	0,6
M	6,8	4,2	55,0	23,4	13,2	1,4
S	5,3	3,8	49,4	21,7	19,1	4,3
S	5,5	3,8	53,6	21,0	16,0	4,0
SS	5,8	4,0	54,5	22,2	16,4	1,1
SS	5,5	3,6	50,0	27,0	17,5	0
SS	5,2	3,4	51,9	27,2	13,6	2,0
SS	5,1	3,6	50,2	27,0	15,5	1,6
SS	5,5	3,7	48,0	26,6	15,3	3,1
Среднее	5,6	3,8	51,9	24,1	15,9	2,0

Длина исследованных сепиононов колеблется в пределах 165-250, ширина - от 70 до 100 и толщина - от 12 до 26 мм. Как и размеры сепионов, меняется масса исследуемых образцов. Пределы колебания массы отдельных экземпляров составляют 30-80 г.

Наблюдения за сепионами в процессе хранения и транспортирования показали, что они, подвергаясь механическому воздействию, повреждаются. Даже при осторожном поштучном упаковывании легко обламываются края, окаймляющие дорсальный щит сепиона. В процессе хранения наибольшее количество "лома" образуется в нижних слоях тары.

В связи с изложенным при определении насыпной массы были оценены целые сепионы, сепионы с предварительно отделенными краями и "лом", представляющий собой крайние части дорсального щита (табл. 2). Кроме того названный материал исследован в измельченном виде.

Таблица 2

Насыпная масса сепионов различной степени измельчения, кг/м<sup>3</sup>

Исследуемый материал	Неизмельченный	Измельченный до размера частиц, мм	
		4-7	1 и менее
Целые сепионы	170	260	930
Сепионы с удаленными краями	185	287	950
Края сепионов	160	210	800

Учитывая, что края, как описывается в литературе, менее кальцинированы чем основная часть сепиона, их насыпная масса

меньше в сравнении с целым сепионом и сепионом с удаленными краями.

Среднее значение плотности сухого сепиона в исследованных образцах составляет 440 кг/м<sup>3</sup>, а пределы колебания - от 400 до 520 кг/м<sup>3</sup>.

При контакте с водой сепион увлажняется, масса его увеличивается в зависимости от длительности замачивания (рис.1) на 20-70%, а плотность возрастает до 530-570 кг/м<sup>3</sup>.

Предполагая, что особенности микроструктуры могут оказывать влияние на технологию получения хитина, мы исследовали некоторые детали строения сепиона как хитиносодержащего сырья (рис.2).

Первой отделяется от сепиона пластинка, составляющая органическую основу дорсального щита, повторяя его формой и размерами. Края у влажной дорсальной пластинки утолщенные, непрозрачные, напоминают хрящевую ткань; центральная часть - тонкая, прозрачная, бесцветная, чаще всего разделена вдоль вертикальной линии симметрии на две части или имеет лишь разрыв в верхней своей половине. В высушенном виде пластинка претерпевает усадку, коробится, становится жесткой и ломкой.

При дальнейшей деминерализации от фрагмента отделяются точайшие пленки сложной конфигурации (септы), размеры которых уменьшаются к нижней части сепиона. Пленки очень легко повреждаются, поэтому в общей массе целых септ встречаются их отдельные фрагменты. При высушивании пленки претерпевают изменения, аналогичные с изменениями, прошедшими с дорсальной пластинкой. Из нижней части сепиона (конуса) на последнем периоде деминерализации выделяется плотное, утолщенное образование, состоящее из нескольких соединенных лепестков близкой к треугольной формы. После высушивания треугольные пластинки обладают перламутровым блеском, подобным блеску хитина, полученного из панциря камчатского краба и нехарактерного хитинам большинства других источников: креветке, крилю, гаммарусу.

Естественно предположить, что пленки хитин-белкового комплекса, выделенные из сепиона фараоновой каракатицы, обладающие различными физическими свойствами (толщиной, прозрач-

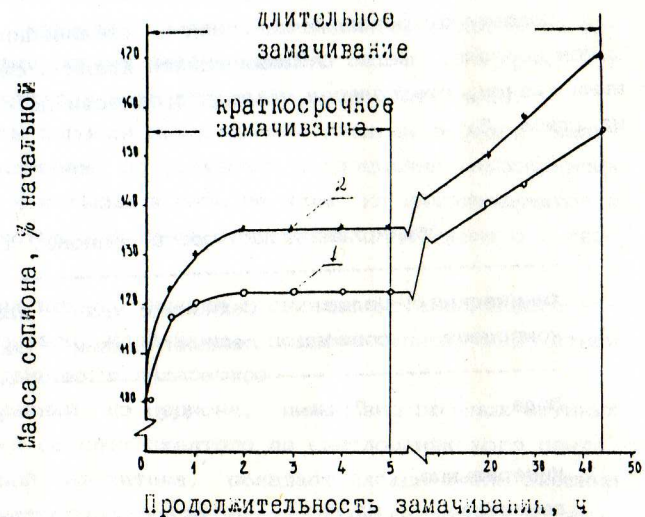


Рис. 1. Масса сепиона в процессе замачивания в воде:  
1 - целый сепион,  
2 - половинки сепиона

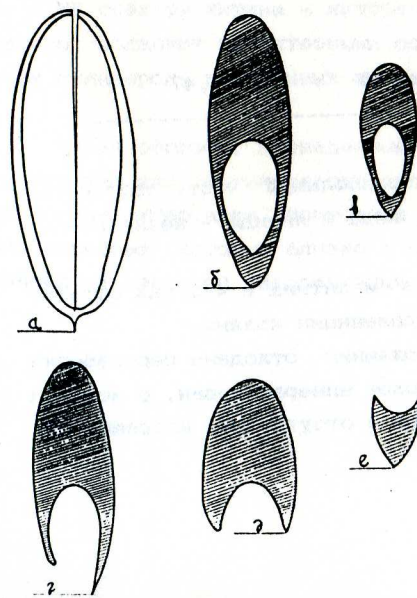


Рис. 2. Разновидности структурных элементов сепиона, содержащих хитин:  
а - дорсальная пластинка,  
б и в - пленки исчерченной зоны (септы)  
г и д - фрагменты пленки исчерченной зоны,  
е - пластинки конуса

ностью, цветом, прочностью), содержат хитин различного качества.

Содержание основных химических соединений определяли в целом сепионе, легко отламывающихся краях и сепионе с удаленными краями, предполагая их неоднородность по содержанию хитина (табл. 3)

Таблица 3

Общий химический состав сепиона, %

Химический компонент	Целые сепионы	Сепионы с удаленными краями	Края сепионов
Вода	7,40	7,01	4,95
Минеральные вещества	83,60	85,41	60,30
Белок	5,42	4,31	20,06
Липиды	0,32	не опред.	не опред.
Хитин	3,44	2,57	13,60
Соотношение хитин:белок	1,58	1,68	1,47

В целом сепионе и его частях наибольшую часть составляют минеральные вещества (80-85 %), вода и липиды - незначительную долю.

В краях сосредоточено белка и хитина в 4-5 раз больше, чем в целом сепионе и сепионе с удаленными краями.

По сравнению с панцирьсодержащими отходами переработки ракообразных сепион оказался наиболее минерализован, с меньшим содержанием хитина, белка, липидов и отсутствием красящих ве-

ществ. По содержанию основного вещества - хитина, края сепиона подобны панцирям креветок и криля. Возможного подобия по содержанию хитина внутренних раковин каракатицы и кальмара, как животных, принадлежащих к одному классу, не обнаружено.

Микроэлементы сепиона представлены главным образом кальцием, магнием и натрием. По сравнению с панцирями ракообразных отношение магния к кальцию в сепионе ниже. Из микроэлементов в наибольшем количестве в сепионе обнаружены цинк, железо и свинец.

По содержанию цинка, никеля и свинца, установленного нами, сепион фараоновой каракатицы подобен сепиону каракатицы официналис, описанному в литературе.

Хитин, выделенный из сепиона, имеет вид прочных крупных частиц или пластин от светложелтого до светлооливкового цвета. Хитозан, полученный из хитина, обладает схожим с ним внешним видом, хорошей растворимостью в органических кислотах и вязкостью растворов, близкой к вязкости хитозана, полученного из ракообразных (табл. 4).

Содержание азота в хитине сепиона составляет 5,65, в хитозане 7,01-7,62 %, что несколько ниже теоретических значений (6,89 и 8,90 % соответственно). Такие расхождения отмечаются в литературе и для хитина ракообразных.

ИК-спектры хитина и хитозана, полученных из сепиона каракатицы, обладают характерными полосами и подобны ИК-спектрам этих полимеров, выделенных из панциря крабов (рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования по оценке сепиона каракатицы как хитинсодержащего сырья позволяют отнести его к природным материалам, пригодным для получения хитина и хитозана, качество которых близко к качеству этих полимеров, выделенных из панцирей ракообразных.

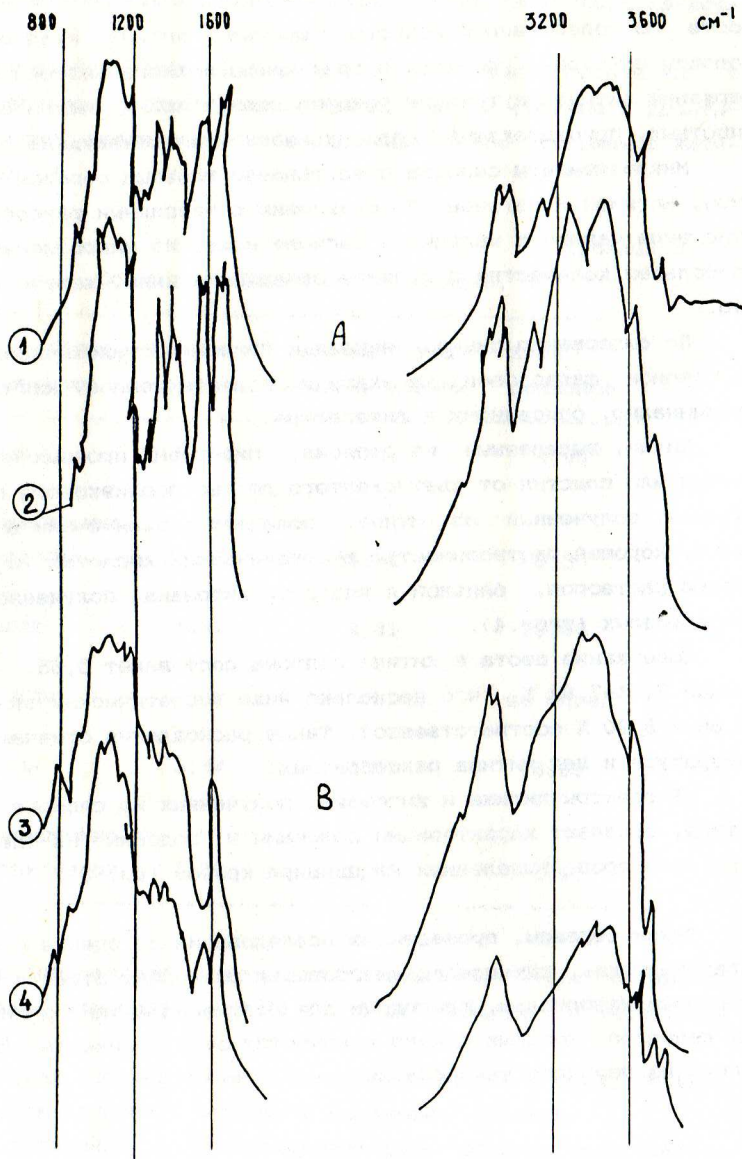


Рис. 3. Ик - спектры хитина (А) и хитозана (В), полученных из сепиона каракатицы (1,3) и панциря краба (2,4)

Таблица 4

Свойства хитозана, полученного из различных источников сырья

Источник сырья	Кинематическая вязкость, сСт	Степень деацетилирования, %
Сепион фараоновой каракатицы	57	74
Панцирь камчатского краба	93	78
Панцирь антарктического криля	54	88
Панцирь гаммаруса	56	не опред.

В четвертой главе "Обоснование технологии получения хитина и хитозана из сепиона" устанавливаются режимы основных технологических процессов, условия использования гидролизатов, дается оценка качества полученной продукции.

Отнеся сепион к наиболее высокоминерализованным видам хитинсодержащего сырья, мы установили процесс деминерализации как обоснованно первый в технологической схеме получения хитина.

Режим деминерализации устанавливали для целых и измельченных сепионов.

О динамике процесса деминерализации судили по содержанию минеральных веществ в обрабатываемом материале на различных промежуточных участках (рис.4). Соляная кислота 2%-ной концентрации снижает содержание минеральных веществ в полуфабрикаты хитина.

типа до 58, а 4%-ный - до 17 %, что недостаточно для деминерализации. Использование соляной кислоты 6%-ной концентрации позволяет достичь статочного содержания минеральных веществ в хитине менее 1 %, что отвечает периоду полного растворения видимой минеральной части сепиона.

Деминерализация сепиона в 4%-ной кислоте проходит в начале при более низкой скорости, затем она возрастает и вновь уменьшается. Процесс в 6%-ной кислоте характерен ростом скорости после начального периода и последующей ее стабилизацией до конца деминерализации.

Такое изменение скорости деминерализации сепиона, вероятнее всего, связано с отделением дорсальной пластинки, совпадающим с окончанием первого периода, и улучшением доступа реагента к фрагменту.

Деминерализацию измельченного сепиона проводили в 6%-ной соляной кислоте, устанавливая продолжительность процесса до полного растворения минеральной части. Деминерализация измельченного сепиона, как и других видов хитинсодержащего сырья, сопровождается выделением углекислого газа и вспениванием содержимого, но отличается бурным течением этого процесса. Во избежание возможного выбрасывания реакционной смеси или выноса частиц материала из зоны реакции мы проводили начальный период деминерализации, внося реагент небольшими дозами (ориентировочно в течение 40 мин). По окончании бурного выделения пузырьков кислоту вносили в количестве, обеспечивающем pH реакционной смеси 1-1,5. При этом отношение материал:реагент составляло 1: 11. Деминерализация заканчивалась через 24 ч.

В литературе сообщается об использовании нагретой до 50-60 °C соляной кислоты для поэтапного извлечения минеральных веществ с целью изучения их состава. Мы использовали этот прием для возможного ускорения деминерализации. Соляную кислоту 6%-ной концентрации нагревали до 60 °C и соединяли с измельченным сепионом в таких количествах и таким способом, как и при деминерализации измельченного сепиона кислотой без подогрева.

По сравнению с активностью выделения углекислого газа при деминерализации в кислоте комнатной температуры (18±2 °C), наг-

ревание приводит к сокращению длительности периода бурного и умеренного газообразования. Однако, в итоге окончание деминерализации как при комнатной, так и при повышенной температуре заканчивается практически через 24 ч.

Полагая, что производство хитина и хитозана из неизмельченных сепионов может найти свое место в промышленности, мы изыскивали возможности сокращения длительности процесса деминерализации. С этой целью использовали несколько технологических приемов. Во-первых, деминерализовали половины сепионов, самопроизвольно разделившиеся по борозде в хранении, рассчитывая на более быстрое проникновение соляной кислоты через поверхность разлома. Во-вторых, сепионы предварительно замачивали в воде до увеличения массы на 50% и затем деминерализовали, также предполагая облегчение доступа реагента к материалу.

Оба испытанных варианта дали одинаковый результат: начало процесса проходило более интенсивно, опережая снижение содержания минеральных веществ в контрольном образце (целый сухой сепион) на 10-20% по времени. Затем по истечении 1,5-2,0 сут деминерализация опытных и контрольного образцов проходила с одинаковой скоростью и заканчивалась в одни и те же сроки.

Для ускорения процесса деминерализации нами был использован известный и эффективный способ ускорения многих аналогичных процессов - воздействие ультразвуком.

В эксперименте использовали ультразвуковую установку УЗУ-0,25-МК. В процессе эксперимента контактную поверхность вибратора устанавливали непосредственно на сепион, находящийся в растворе соляной кислоты.

В местах контакта на поверхности сепиона образуются углубления, величина которых зависит от продолжительности работы установки. Например, обработка в течение 40 мин приводит к образованию лунки глубиной 3-4 мм. Замечено, что растворение минеральных веществ под контактом протекает быстро, но после оголения очередного ряда хитиновых пластин ультразвуковое воздействие становится мало эффективным. Сопоставление ультразвуковой обработки с деминерализацией, протекающей без внешнего воздействия, показывает, что продолжительность процесса может быть уменьшена на 10-15 %.



Таким образом, наиболее эффективным из исследованных нами способов ускорения процесса деминерализации является измельчение сепиона. В этом случае процесс ускоряется в 4-6 раз.

Органический остаток, образующийся после деминерализации, является материалом для дальнейшей обработки на пути выделения хитина из сепиона. Учитывая результаты исследования сепиона, указывающие на относительно низкий уровень в нем белка по отношению к хитину и подтверждающее положение о том, что такие пропорции характерны для высокоминерализованных хитиновых источников, а также данные о режимах депротеинизации панцирьсодержащих отходов переработки ракообразных, мы выбрали пределы параметров депротеинизации органического остатка. Концентрация растворов гидроокиси натрия была испытана в пределах 1-6 %, продолжительность - 10-90 мин. Температуру выбирали в соответствии с литературными данными, которая в преобладающем большинстве случаев составляет 100 °С. Процесс осуществляли при постоянном перемешивании; соотношение материал:реагент принимали равным 1:(3-5).

Находили влияние выбранных переменных на содержание азота в щелочном гидролизате (рис.5). Максимальное и одинаковое в течение всего периода гидролиза количество азота содержится в гидролизате с 6%-ной гидроокисью натрия (2,3%), близкое к нему количество азота накапливается в гидролизате с 1 %-ной гидроокисью натрия (2,2 %) через 90 мин гидролиза. Количество остаточного белка, определенное в хитине, полученном при 90 мин гидролиза органического остатка в 1- и 6 %-ном растворах гидроокиси натрия, составляет соответственно 0,12 и 0,10 % к сухому хитину. Полученные данные позволяют в качестве приемлемого рекомендовать режим гидролиза органического остатка сепиона концентрацию гидроокиси - 1 %, продолжительность гидролиза - 90 мин.

Установление режима деацетилирования хитина проводили в следующих пределах параметров: температуры от 105 до 120 °С, продолжительности от 1,0 до 2,5 ч. Соотношение хитин:гидроокись натрия принято как 1:10, концентрация гидроокиси - 50 %. Деацетилирование проводили при постоянном перемешивании. Качество хитозана, полученного по различным режимам деацетили-

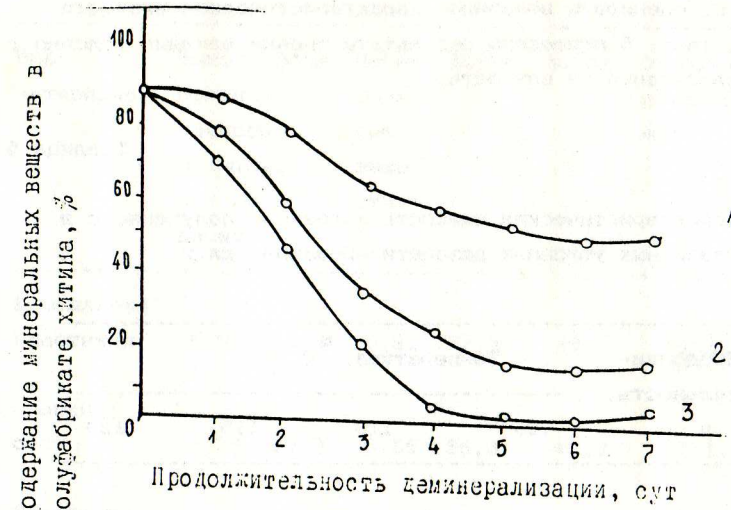


Рис. 4. Динамика процесса деминерализации оссиона на ракатицы в щелочной среде различной концентрации: 1 - 2%, 2 - 4%, и 3 - 6%.

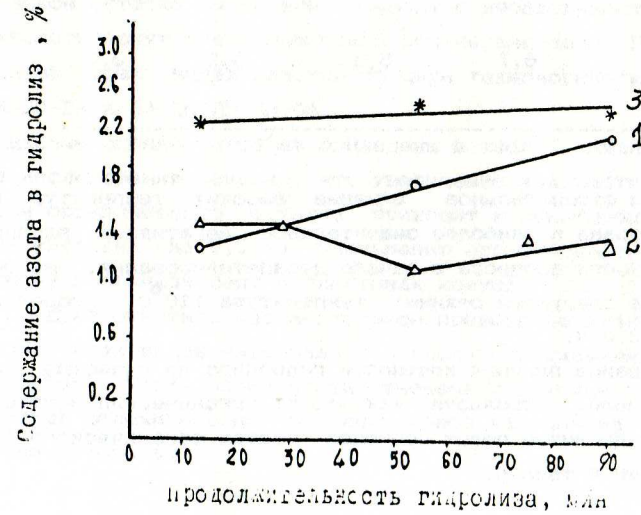


Рис. 5. Содержание азота в щелочных гидролизатах по времени гидролиза: 1 - 1%, 2 - 3%, 3 - 6%.

рования, оценивали величиной характеристической вязкости

В табл. 5 приведены результаты оценки влияния условий деацетилирования на вязкость.

Таблица 5

Характеристическая вязкость хитозана, полученного в различных условиях деацетилирования, дл/г

Продолжительность, ч	Температура, °C			
	105	110	115	120
1,0	5,5	2,7	7,2	5,7
1,5	5,6	5,2	5,8	5,7
2,0	6,7	7,7	3,2	3,0
2,5	6,7	5,2	5,2	3,0

Учитывая отрицательное влияние высоких температур на качество хитозана и наиболее значительное негативное влияние продолжительности процесса в начале деацетилирования, мы остановились на следующем режиме: температура 110°C, продолжительность - 2,0 ч.

Исследование влияния кратности гидролиза на качество хитозана проводили, используя как объект органический остаток, полученный гидролизом целых сепионов. Состав органического остатка приведен в табл.6.

Таблица 6

Химический состав органического остатка, %

Вид материала	Выход органического остатка, % к сепиону	Бюла	Минеральные вещества	Хитин	Белок	Отношение хитин:белок
Дорсальная пластинка	5,90	11,6	0,92	37,8	49,7	1:1,3
Пленки септ	3,78	12,2	5,65	36,3	45,9	1:1,4
Пластинки конуса	0,61	11,7	2,33	43,4	42,6	1:1

Анализируя данные по содержанию минеральных веществ в органическом остатке мы пришли к выводу о необходимости введения в технологическую схему повторной деминерализации. Работу проводили на трех видах пластин по двум технологическим схемам: 1) ДМ-ДП-ДА и 2) ДМ-ДП-ДМ-ДА.

Данные оценки хитозана приведены в табл.7. Анализ результатов исследования показал, что увеличение кратности деминерализации органического остатка приводит к некоторому снижению выхода хитозана (на 0,2 %), уменьшению его зольности, особенно заметному в пленках септ и пластинах конуса.

Следует отметить незначительное превышение вязкости хитозана для всех видов материала с большим содержанием минеральных веществ. Такая особенность отмечена и другими авторами и поясняется положительным влиянием ионов кальция на вязкостные свойства хитозана.

Таблица 7

Состав и свойства хитозана в зависимости от кратности процесса деминерализации

Вид материала	Технологическая схема	Вода, %	Минеральные вещества, %	Кинематическая вязкость, сСт	Степень деацетилирования, %	Выход хитозана, % к сепиону
Дорсальная пластинка	ДМ-ДП-ДА	10,0	0,50	129	80	1,92
	ДМ-ДП-ДМ-ДА	9,8	0,49	111	84	1,94
Пленки септ	ДМ-ДП-ДА	10,4	0,77	69	74	1,41
	ДМ-ДП-ДМ-ДА	10,1	0,10	62	85	1,20
Пластинки конуса	ДМ-ДП-ДА	9,4	1,23	90	70	0,25
	ДМ-ДП-ДМ-ДА	8,4	0,61	79	85	0,23

Таким образом, по данным, приведенным в табл. 7 можно заключить, что при необходимости вырабатывать хитозан с лимитированным содержанием минеральных веществ, следует использовать двухкратную деминерализацию.

Был исследован качественный и количественный состав макро- и микроэлементов хитина и хитозана.

Сравнительная оценка минеральных веществ хитина, полученного из разных пластин сепиона, позволяет отметить их близкое сходство по качественному набору макроэлементов. Качественный и количественный состав микроэлементов в хитине разных участков сепиона различен. Хитин дорсальной пластинки не содержит кобальта и никеля, а хитин септ не содержит кобальта, но никель

содержит, хотя и в низкой концентрации. Наиболее существенно два вида хитина отличаются по содержанию свинца и железа. Железа, как и других микроэлементов, больше в хитине септ (в 3,7 раза), свинца - в 17 раз, меди - в 6 раз, цинка и марганца примерно в 1,5 раза.

В общем уровень содержания и качественный состав макро- и микроэлементов в хитине и хитозане, выделенных из различных частей сепиона, сходен.

Экспериментально установлено, что при производстве хитина из сепиона образуется ансмально большое количество кислотного гидролиза в сравнении с производством хитина из панцирьсодержащих отходов ракообразных.

В связи с этим для получения преципитата полностью использовали щелочной гидролизат и необходимое для его нейтрализации количество солянокислого гидролизата.

Оставшуюся часть солянокислых гидролизатов, в отличие от существующих схем, использовали для получения минеральных веществ путем выпаривания в естественных условиях, что приемлемо для климата Йемена. Выход минерального порошка составляет 5-7% массы гидролизата.

Получение преципитата проводили по известному методу с использованием гидроксида кальция. Кислотные и щелочные гидролизаты брали двух видов: от переработки сепиона без краев и от переработки краев, учитывая разницу между ними в содержании белка.

Таблица 8

Химический состав преципитата, %

Вид материала	Вода	Минеральные вещества	NaCl	Азотистые вещества (Nx5,25)
Сепион без края	16	58,5	38,1	19,4
Края сепиона	15	48,3	21,9	28,0

Состав преципитатов, полученных из различных частей сепиона различается по содержанию белка и минеральных веществ (табл. 8). Высокое содержание поваренной соли делает кормовой продукт неприемлемым в сухом виде, но он может быть использован как кормовая добавка.

Макроэлементы магний и натрий содержатся в обоих видах преципитата практически в одинаковом количестве, а содержание кальция несколько выше в преципитате, полученном из гидролизатов края.

Установлены выходы хитина и хитозана из целого и измельченного сепиона (3,0 и 2,3 %), а также сепионов, собранных на берегу моря и сепионов, извлеченных из каракатицы при разделении. Выход полимеров из сепионов, извлеченных при разделении каракатицы, выше, чем у собранных сепионов (различие 15-17%). Подобное явление было отмечено для панцирей камчатского краба, собранных при производстве консервов и панцирей, хранившихся в естественных условиях выбросов на побережье (различие 60%).

Вязкость растворов выше в 2 раза в хитозане из сепиона, извлеченного при разделении каракатицы; хитозан из "лежащих" панцирей в 5 раз менее вязкий. Полученные данные позволяют отнести сепионы, собранные на берегу, к полноценному хитинсодержащему сырью.

Проведенные исследования позволили разработать технологические схемы заготовки сепиона и его переработки на хитин и хитозан (рис.6), где предусматривается возможность производства хитина и хитозана трех уровней качества в зависимости от количества повторностей процессов деминерализации и депротенизации.

Разработаны рекомендации по безотходному использованию сепиона каракатицы.

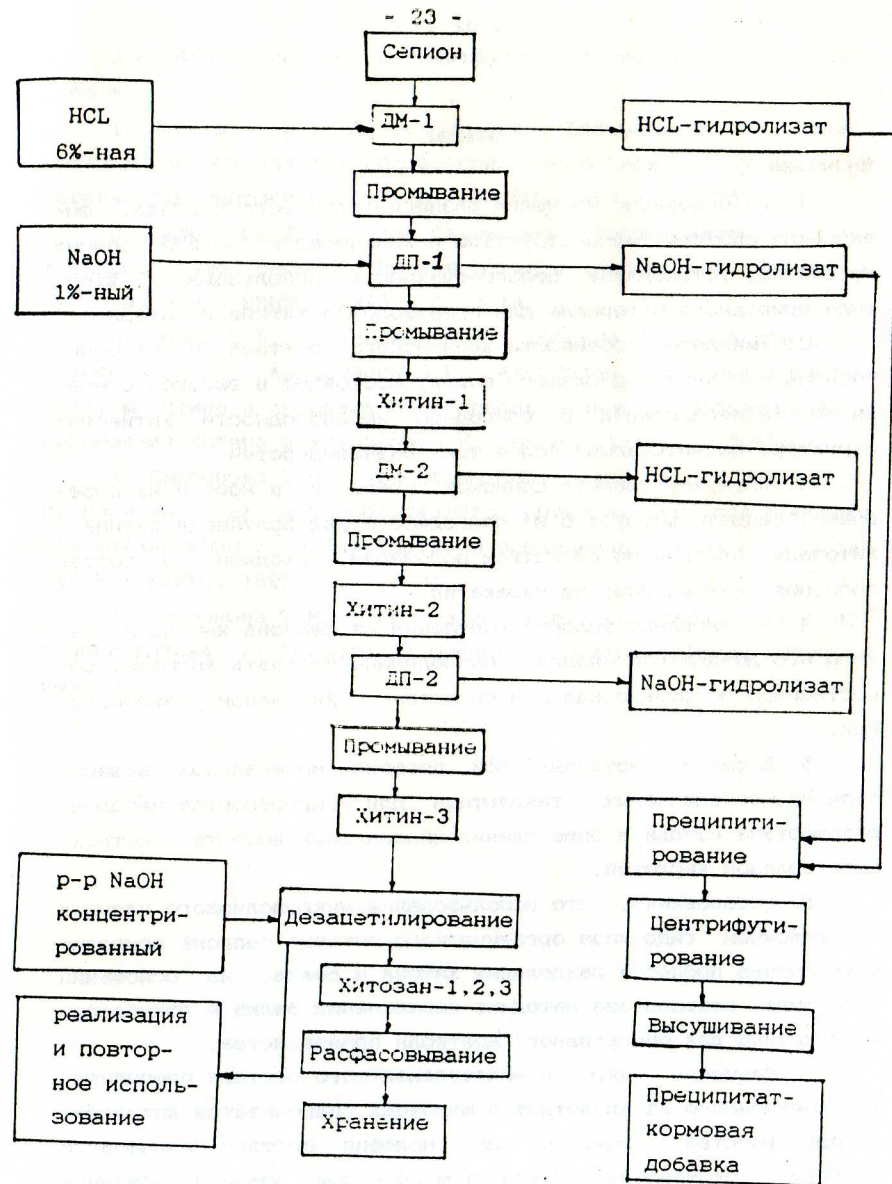


Рис.6. Технологическая схема производства хитина и хитозана из сепиона: ДМ-деминерализация, ДП-депротенизация.

### Выводы

1. На основании изучения размерно-массового состава, физических свойств, макроструктуры и химического состава сепиона каракатицы установлена целесообразность использования этого вида природного материала для производства хитина и хитозана.

2. Выявлены особенности химического состава и строения сепиона как хитинсодержащего сырья, состоящие в высокой степени его минерализации и природной неоднородности хитиновых структур, насчитывающих более трех разновидностей.

3. Изучение свойств сепионов, собранных в море и на побережье, свидетельствует о их пригодности для получения хитина и хитозана, близких по свойствам полимерам, входящих в состав сепионов, извлеченных из каракатиц.

4. Установлены условия выделения из сепиона хитина и режимы его дезацетилирования, позволяющие получать хитозан, сопоставимый по функциональным свойствам с хитозаном ракообразных.

5. В связи с установленной потерей минеральных веществ сепиона, определяемых стандартным для гидробионтов методом, разработана методика определения минеральных веществ экстракцией соляной кислотой.

6. Установлено, что использование микроволнового нагрева при щелочном гидролизе органического остатка сепиона приводит к ускорению процесса разделения хитина и белка, на основании чего была разработана методика определения белка в полуфабрикате хитина для оперативного контроля производства.

7. Изучение макро- и микроэлементного состава преципитата, полученного из кислотных и щелочных гидролизатов хитинового производства, выявило их подобие составу сепиона и позволило рекомендовать в качестве кормовой добавки домашним животным и птице.

8. На основе полученного экспериментального материала разработаны рекомендации по безотходной переработке сепионов каракатицы с целью производства хитина и хитозана.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Немцев С.В., Али Салем Омер. Технологические особенности хитиновых пластин головоногих моллюсков // Технология переработки гидробионтов. - М.: ВНИРО, 1994. - С. 125-126.

2. Сафронова Т.М., Али Салем Омер. Сепион каракатицы как хитинсодержащее сырье // Производство и применение хитина и хитозана. - М.: ВНИРО, 1995. - С.12-14.

3. Попов В.В., Пепеляев Ю.В., Нольде Т.В., Быков В.П., Сафронова Т.М., Кривошенна Л.И., Али Салем Омер. Инфракрасные спектры хитина и хитозана и их использование // Производство и применение хитина и хитозана. - М.: ВНИРО, 1995. - С.20-23.

4. Сафронова Т.М., Али Салем Омер, Дацун В.М., Игнатюк Л.И. Влияние вида хитинсодержащего сырья на характер процесса деминерализации // Производство и применение хитина и хитозана. - М.: ВНИРО, 1995. - С. 29-31.

5. Сафронова Т.М., Али Салем Омер. Каракатица - как источник хитина // Технология рыбных продуктов. Труды ВНИРО (в печати).