

УДК 615.011.4:661.123:547.458:595.3

ПОЛУЧЕНИЕ ХИТИНА И ХИТОЗАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКИХ УДАРОВ

Глотова И.А., Яровой М.Н., Шахов С.В., Балабаев В.С., Измайлов В.Н.

*Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж,
e-mail: glotova-irina@yandex.ru*

Хитозан востребован в различных отраслях промышленности. Для расширения прикладных аспектов применения этого полимера необходим поиск подходов, обеспечивающих интенсификацию технологических процессов при достижении высокого качества получаемого хитозана. Разработан альтернативный технический подход, предусматривающий совмещение стадий измельчения и депротенирования и исключение использования раствора щелочи на стадии депротенирования за счет использования электрогидравлических ударов, осуществляемых с помощью сверхдлинных разрядов. Предложена принципиально новая установка для получения хитина и хитозана, описан принцип её работы. В ходе исследования осуществлен и обоснован подбор оптимальных параметров работы данной установки. Исследованы показатели качества полученного хитозана. Хитозан, полученный с помощью электрогидравлической обработки, соответствует по своим физико-химическим показателям хитозану, полученному с использованием щелочных реактивов.

Ключевые слова: хитин, хитозан, электрогидравлические удары, степень деацетилирования, деминерализация, депротенирование

OBTAINING OF CHITIN AND CHITOSAN USING ELECTRO-HYDRAULIC SHOCK

Glotova I.A., Yarovoy M.N., Shakhov S.V., Balabaev V.S., Izmaylov V.N.

*Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh,
e-mail: glotova-irina@yandex.ru*

Chitosan is highly demanded in various industries. For the expansion of the applied aspects of the use of this polymer is necessary to search for approaches that promote the intensification of technological processes in achieving a high quality of chitosan. We have developed the alternative technical approach based on the combination of crushing and deproteinizing stages, and the eliminating the use of alkali at the stage of deproteinization through the use of electro-hydraulic shock. It is carried out using extra-long bits. We introduced an innovative plant for producing chitin and chitosan, and described the principle of its operation. We have implemented and justified the selection of optimal operating parameters of this installation. We investigated indicators of quality of the resulting chitosan samples. Chitosan, obtained using electrohydraulic processing corresponds to the physico-chemical parameters of chitosan, obtained by using alkaline reagents.

Keywords: chitin, chitosan, electro-shocks, the degree of deacetylation, demineralization, deproteinizing

Поиск подходов, обеспечивающих интенсификацию технологических процессов при достижении высокого качества получаемого хитозана, является ключевым фактором в расширении прикладных аспектов этого биополимера, включая различные отрасли промышленности, сельское хозяйство, медицину, ветеринарию [2, 12, 15].

Цель работы – расширение сырьевой базы для получения хитозана за счет утилизации отходов промышленной переработки ракообразных и упрощение процесса получения хитозана.

В работе использовали панцирьсодержащее сырьё (ПСС), получаемое при промышленной переработке раков пресноводных и креветок арктических.

Качество полученного хитозана устанавливали по комплексу показателей [5, 7, 11, 13]. Содержание нерастворимых веществ устанавливали по ТУ 15–16–14–93, минеральных веществ – по ГОСТ 7636.

Молекулярную массу хитозана определяли вискозиметрически. Метод заключается в измерении времени истечения опреде-

ленного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Навеску хитозана предварительно диспергировали в янтарной кислоте. Измерения проводили при 20°C в капиллярном вискозиметре Уббелоде, диаметр которого равен 0,54 мм. Расчёт молекулярной массы проводили по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [2].

Степень деацетилирования устанавливали методом потенциометрического титрования на универсальном ионметре ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода. Метод базируется на титровании хлористого водорода, связанного с молекулой хитозана. Исследования осуществлялись путем титрования раствора хитозана раствором гидроксида натрия [4].

Определение КМАФАМ (количества мезофильных аэробов и факультативных анаэробов) и БГКП производилось согласно методике [6].

Разработан альтернативный технический подход предусматривающий совмещение стадий измельчения и депротенирования, исключение использования

раствора щелочи на стадии депротенирования за счет использования электрогидравлических ударов, осуществляемых с помощью сверхдлинных разрядов [1, 8, 9, 10].

Электрогидравлический удар (ЭГУ) позволяет преобразовывать электрическую энергию в механическую без промежуточных механических звеньев. При осуществлении ЭГУ внутри объема жидкости, находящейся в сосуде, под действием специально сформированного импульсного электрического искрового разряда вокруг зоны его образования возникают сверхвысокие гидравлические давления, способные совершать полезную механическую работу и сопровождающиеся комплексом физических и химических явлений.

Технологические возможности электрогидравлического удара обеспечиваются за счет сверхдлинных разрядов в проводящих жидкостях путем предельного уменьшения активной, то есть соприкасающейся с жидкостью, площади положительного электрода при одновременном увеличении активной площади отрицательного электрода.

В воде, при наличии ионов H^+ и OH^- основная роль в процессе разряда принадлежит иону OH^- . Количество электронов, срывающихся с ионов OH^- и вливающих затем в канал разряда, определяют его наличие и его длину. В то же время ион H^+ (или гидроксоний H_3O^+) не принимает участия в росте каналов и с этой точки зрения бесполезен для всего процесса разряда.

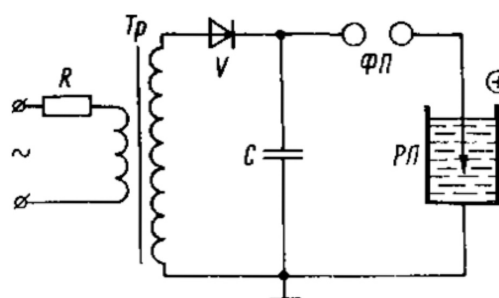
При резком уменьшении активной, соприкасающейся с водой поверхности положительного электрода (путем максимальной его изоляции по всей длине, кроме переднего конца) и одновременном резком увеличении активной поверхности отрицательного электрода в воде между электродами возникает значительная асимметрия поля и, как следствие этого, — особая ионная атмосфера (преимущественно одного знака), способствующая интенсивному прорастанию стримера в жидкости. Такая асимметрия поля создает в области между электродами благоприятные условия для быстрой нейтрализации ионов H^+ и обогащения жидкости ионами OH^- . Ионы H^+ легко разряжаются на обширный отрицательный электрод, тогда как минимальная поверхность положительного электрода затрудняет образование новых ионов H^+ . В результате происходит резкое уменьшение общего числа ионов H^+ в объеме между электродами. pH жидкости в этом объеме сдвигается в щелочную область. В то же время ионы OH^- , легко получая новые заряды от обширного отрицательного элек-

трода, насыщают межэлектродное пространство и активно разряжаются, но не на сам, почти весь изолированный положительный электрод, а преимущественно на растущий от положительного электрода канал. Между электродами возникает отрицательный объемный заряд из ионов OH^- , легко отдающий свои электроны в растущий канал искрового разряда. Количественный сдвиг ионного равновесия в сторону преобладания ионов OH^- соответствует закону Кольрауша [14].

Для воспроизведения электрогидравлических ударов внутри объема смеси, состоящей из ПСС ракообразных и воды в соотношении 1:15, использована установка, включающая источник питания с конденсатором в качестве накопителя электрической энергии (рисунок).

Напряжение на конденсаторе повышается до значения, при котором происходит самопроизвольный пробой воздушного формирующего промежутка, и вся энергия, запасенная в конденсаторе, мгновенно поступает на рабочий промежуток в жидкости, где и выделяется в виде короткого электрического импульса большой мощности. Далее процесс при заданных емкости и напряжении повторяется с частотой, зависящей от мощности питающего трансформатора.

Установка, воспроизводящая электрогидравлические удары, в зависимости от значений её основных параметров — напряжения (U) и емкости (c), имеет три основных режима работы: жесткий — $U > 50$ кВ; $c < 0,1$ мкФ; средний — 20 кВ $< U < 50$ кВ; $0,1$ мкФ $< c < 1,0$ мкФ; мягкий — $U < 20$ кВ; $c > 1,0$ мкФ. Средняя длительность разряда составляет на жестких режимах $0,00001$ – $1,0$ мкс, на средних — $0,1$ – $100,0$ мкс и на мягких — $10,0$ – 10000 мкс. Частота тока на установке 50 Гц.



Электрическая схема установки для воспроизведения электрогидравлических ударов:

R — зарядное сопротивление;
 Tr — трансформатор; V — выпрямитель;
 $ФП$ — формирующий искровой промежуток;
 $РП$ — рабочее пространство; C — конденсатор

Жесткий режим обработки панцирьсодержащего сырья на установке, воспроизводящей электрогидравлические удары, приводит к разрыву межмолекулярных связей хитозана, уменьшению молекулярной массы, изменению надмолекулярной структуры, степени кристалличности и к снижению вязкости его растворов, что ограничивает возможности использования получаемого хитозана в пищевой промышленности.

Увеличение емкости или снижение напряжения в случае мягкого режима обработки панцирьсодержащего сырья не обеспечивает энергию воздействия, достаточную для разрыва связей между белком и хитином в его структуре, а также приводит к недостаточной степени его измельчения, что не позволяет одновременно с измельчением осуществить процесс депротенирования хитозана.

Экспериментальным путем установлено, что обработку ПСС ракообразных целесообразно проводить при среднем режиме работы электрогидравлической установки, при котором обеспечивается разрыв N-гликозидной связи, за счет которой хитин в ПСС связан с белком. В результате происходит удаление белковой составляющей (депротенирование). Одновременно достигается степень измельчения ПСС ракообразных, при которой процесс деацетилирования хитина протекает равномерно во всем объеме смеси.

Использование других режимов установки по воспроизведению ЭГУ приводит к получению хитозана более низкого качества, с более низкой молекулярной массой и неоднородного по степени деацетилирования (СД), что ограничивает его возможность применения в пищевой промышленности.

Предлагаемый режим обработки позволяет проводить деацетилирование в гомогенных условиях при полностью разрушенной кристаллической структуре хитина и хитозана. Гомогенное деацетилирование приводит к равномерному деацетилированию N-ацетилированных звеньев по всей длине молекулы и получению однородного по степени деацетилирования хитозана, что положительно влияет на его физико-химические свойства [3, 10].

Таким образом, разработан альтернативный технический подход предусматривающий совмещение стадий измельчения и депротенирования, исключение использования раствора щелочи на стадии депротенирования за счет использования электрогидравлических ударов, осуществляемых с помощью сверхдлинных разрядов. Предложена принципиально новая установка для по-

лучения хитина и хитозана, описан принцип её работы. В ходе исследования осуществлен и обоснован подбор оптимальных параметров работы данной установки. Исследованы показатели качества полученного хитозана. Хитозан, полученный с помощью электрогидравлической обработки не уступает по своим физико-химическим показателям хитозану, полученного с использованием щелочных реактивов. При этом возможна организация процесса получения хитозана на производственной базе предприятий по переработке ракообразных.

Список литературы

1. Балабаев В.С. Разработка технологии получения новых бионаматериалов на основе структурных полимеров ракообразных / В.С. Балабаев, И.А. Глотова, В.Н. Измайлов // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – №3–3. – С. 346–347.
2. Гартман О.Р. Технология и свойства хитозана из рачка гаммарус / О.Р. Гартман, В.М. Воробьева // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6–5. – С. 1188–1192.
3. Деацетилирование хитина в гомогенных условиях / С.В. Немцев, А.И. Гамзазаде, С.В. Рогожин, В.М. Быкова, В.П. Быков // Прикл. биохим. и микробиол. – 2000. – Т.38, № 6. – С. 609–615.
4. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина / Ю.А. Кучина, Н.В. Долгопятова, В.Ю. Новиков, В.А. Сагайдачный, Н.Н. Морозов // Вестник МГТУ, том 15. – 2012. – №1. – С. 107–113.
5. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федуллина. – СПб.: СПбГУПА, 2007. – 54 с.
6. МУК 4.2.1890–04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 04.03.2004. – 10 с.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х т.) / М. Отто Т. 1. – М.: Техносфера, 2003. – С. 256–257.
8. Патент 159385 Российская Федерация. Устройство для получения хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных / И.А. Глотова, М.Н. Яровой, С.В. Шахов, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов; Заявл. 06.08.2015.; Опубл. 10.02.2016.
9. Подходы к интенсификации химико-технологических процессов при получении хитозана [Электронный ресурс] / И.А. Глотова, В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов, Л.П. Чудинова // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2 URL: www.science-education.ru/122-20602 (дата обращения: 30.08.2017).
10. Разработка установки для получения хитина и хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных / В.С. Балабаев, В.Н. Измайлов, И.А. Глотова, М.Н. Яровой, С.В. Шахов // Материалы междунауч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов «Инновационные технологии и технические средства для АПК» – Воронеж, 2015. – С. 319–323.
11. СанПиН 2.3.2.1078–01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.
12. Соловцова О.В. Влияние структуры полимеров на основе хитозана и целлюлозы на их адсорбционные свойства. / О.В. Соловцова: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 26 с.
13. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. / Б.Н. Тарасевич // Справочные материалы. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.
14. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин – Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1986. – 253 с.
15. Cho Y.W. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. // Y.-W.Cho, J. Jang, C.R.Park, S.-W.Ko // Biomacromolecules. – 2000. – Vol.1, No.4. – P. 609–614.