УДК: 547.458

https://dx.doi.org/10.36522/2181-9637-2019-5-9

ИПАК САНОАТИ ЧИҚИНДИЛАРИДАН ХИТИН ВА ХИТОЗАН ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

Бекчанов Икром Қурвонназарович
кичик илмий ходим
Рашидова Сайёра Шарофовна
кимё фанлари доктори, профессор, академик

ЎзР ФА Полимерлар кимёси ва физикаси институти

Аннотация. *Маҳаллий хомашёлар ипак саноати чиқиндилари асосида ҳар хил физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган хитин ва хитозан олиш технологиялари ишлаб чиқилди. Хитозаннинг таркиби ва деацетилланиш даражаси 87 дан 91% гача, молекуляр массаси 60 дан 160 кДа гача ўртача намлиги 8-10% гача бўлиши аниқланди. Маҳсулот ишлаб чиқарувчи технологик тармоқни такомиллаштириш ҳисобига табиий полисахаридлар синтезининг оптимал шароитлари танланди. Олинган биополимерларнинг тузилиши ИК – спектроскопияси ва элемент анализи методлари асосида тасдиқланди ва адабиёт маълумотларига мувофиқлиги таққосланди.*

Таянч тушунчалар: *Bombyx mori тут ипак қурти гумбаги, хитин, хитозан, технология, технологик схема, комплекс қайта ишлаш.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИТИНА, ХИТОЗАНА ИЗ ОТХОДОВ ШЕЛКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бекчанов Икром Курвонназарович
младший научный сотрудник
Рашидова Сайёра Шарофовна
доктор химических наук, профессор, академик

Институт химии и физики полимеров АН РУз

Аннотация. *Разработана технология получения хитина и хитозана на основе местного сырья, отходов шелковой промышленности (куколок тутового шелкопряда Bombyx mori) с различными физико-химическими свойствами. Проведен подбор оптимальных условий синтеза природных полисахаридов с учетом наладки технологической линии по выпуску продукции. Установлен состав образцов хитозана и определена степень деацетилирования от 87 до 91%, молекулярная масса - от 60 до 160 кДа и влажность - 8-10%. Структура полученных биополимеров подтверждена методами ИК-спектроскопии и элементного анализа в сравнении с литературными данными.*

Ключевые слова: *куколки тутового шелкопряда Bombyx mori, хитин, хитозан, технология, технологическая схема, комплексная переработка.*

TECHNOLOGY DEVELOPMENT FOR PRODUCING CHITIN AND CHITOSAN FROM SILK INDUSTRY WASTE

Bekchanov Ikrom Kurvonnazarovich
Junior Researcher
Rashidova Sayyora Sharofovna
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician

Institute of Chemistry and Polymer Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Annotation. *A technology has been developed for the production of chitin and chitosan based on local raw materials, waste from the silk industry (Bombyx mori silkworm pupae) with various physicochemical properties. The optimal conditions for the synthesis of natural polysaccharides were selected taking into account the adjustment of the production line. The composition of chitosan samples was established. The degree of deacetylation was determined from 87 to 91%, the molecular weight from 60 kDa to 160 kDa, and the humidity 8-10%. The structure of the obtained biopolymers is confirmed by IR spectroscopy and elemental analysis in comparison with published data.*

Key words: *Bombyx mori silkworm pupa, chitin, chitosan, technology, technological scheme, complex processing.*

Введение

Производство природных биополимеров, в частности хитина (ХТ), хитозана (ХЗ) и материалов на их основе, в настоящее время имеет особое научно-практическое значение, поскольку в определенной степени решается задача по обеспечению потребности республики новыми, импортозамещающими препаратами. В мировой практике полимеры ХТ и ХЗ в основном получают с помощью химического, биотехнологического, физико-химического, электрохимического и других методов исследования [1, 2]. Необходимо отметить, что получение биологически активных препаратов с различными физико-химическими свойствами с использованием различных подходов является одной из актуальных задач. Поиск подходов, обеспечивающих интенсификацию технологических процессов при достижении высокого качества получаемого хитозана, является ключевым фактором в расширении прикладных аспектов применения этого биополимера, включая различные отрасли промышленности, сельское хозяйство, медицину, ветеринарию. С этой точки зрения, на основе отечественного сырья – отходов шелковой промышленности – нами осуществлена разработка технологии получения ХТ и ХЗ Bombyx mori и определены особенности данного технологического процесса.

Объекты и методы исследований

Для проведения технологического процесса по получению хитина и на его основе хитозана проведен входной контроль исходного сырья – куколок тутового шелкопряда (табл. 1).

Полученные результаты исследования соответствуют техническим требованиям государственного стандарта Узбекистана O'z DSt 2299:2011 «Отходы кокономотального производства. Технические условия».

Проведенные многочисленные экспериментальные исследования показали, что для получения хитина из куколок шелкопряда необходима реализация многостадийных процессов, заключающаяся в последовательности экстракции, щелочной и кислотной обработки исходных куколок тутового шелкопряда, отбелки полученной массы, сушки.

Таблица 1

Результаты испытаний куколок тутового шелкопряда

№	Наименование показателя	Значение	Фактически
1.	Наличие посторонних примесей	Не допускается	Посторонних примесей нет
2.	Наличие гнилых, заплесневелых куколок и живых экземпляров кожееда	Не допускается	Не наблюдается
3.	Влажность, %	9,0	5,588
4.	Кондиционная масса куколок тутового шелкопряда (партию отходов принимают по кондиционной массе)	Расчет на 1 кг фактической массы	1,0323 кг

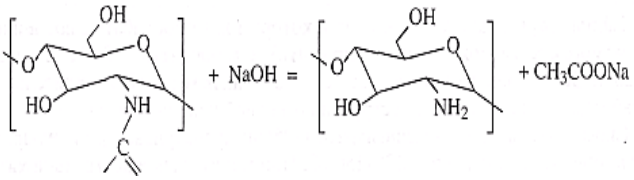
На практике возможно получение хитина без щелочной или кислотной обработки, однако в данном случае выхода хитина примерно в два раза меньше. Это обуславливает проведение сравнительного изучения процессов выделения хитина, в результате чего установлен оптимальный способ получения данного природного полисахарида [3].

Результаты и их обсуждение

Выявлено, что при щелочной обработке существенное влияние на выход хитина оказывает гидроксид калия (KOH), несмотря на то, что время обработки кислотой характеризуется минимальной величиной. Особо важным моментом является процесс отбелки, который может также существенно уменьшить выход хитина.

Нами получен хитин из тутового шелкопряда Bombyx mori. Образцы хитина охарактеризованы с помощью элементного анализа, при этом определено содержание азота – в пределах от 6,54-6,89 %, что совпадает с теоретическим значением азота (6,26%).

Получение хитозана проводится согласно следующей реакции:



В основе получения хитозана лежит реакция деацетилирования или реакция отщепления от структурной единицы хитина-N-ацетил-D-глюкозамина ацетильной группировки [4].

Разработана технологическая схема получения ХТ и ХЗ, согласно которой куколки подаются в измельчитель (1), после него в измельченном виде ссыпаются в загрузочный бункер (2), который снабжён ворошителем (3) для предотвращения слеживания исходного продукта (рис. 1).

Далее секторным дозатором (4) материал подается на ленточный транспортёр (5), который, двигаясь по горизонтали, распределяет сырье по диффузорам (7-1, 7-2, 7-3). Диффузоры снабжены откидным днищем, над ним находится решетка. Твердый материал распределяется над решеткой. Выгрузка материала происходит через ложное днище. Из бункера-хранилища с помощью насоса (12) прокачивается вода через диффузоры. Вода подогревается в хранилище бункера через обогревающую рубашку, в которой циркулирует водяной пар с температурой 120-130 ^{0}C, что обеспечивает нагрев воды до определенной температуры.

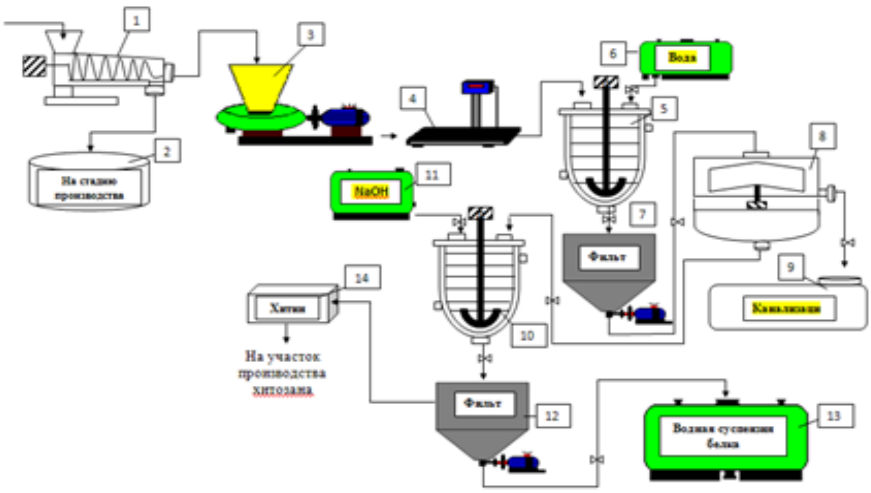


Рис. 1. Технологическая схема получения хитина Bombyx mori

После этого проводится промывка водой через насос (13). После выделения белка кипячением воды с помощью циркуляции насосами (12) и (13) через диффузоры обеспечивается депротеинирование. После окончания промывки насосы (13) и (14) выключаются, из бункера хранилища, снабженного обогревающей рубашкой, через которую циркулирует водяной пар и нагревается содержимое бункера до некоторой температуры (содержимым является раствор NaOH), в диффузоры прокачивается раствор NaOH, в результате чего происходит окончательное депротеинирование.

Деминерализацию сырья обеспечивает нагрев соляной кислоты до 85-95 0С в бункере хранилища через обогревающую рубашку, в которой циркулирует водяной пар с заданной температурой. После этого также проводится промывка водой через насос (13).

Хитин выгружается на ленточный транспортер (9), где осуществляется измерение массы продукта, который после этого поступает в реактор. Реактор также имеет решетку, откидное днище и тихоходную мешалку якорного типа. Из бункера хранилища (10), снабженного обогревающей рубашкой, в которой циркулирует горячий водяной пар, в реактор нагнетается концентрированный раствор NaOH, предварительно нагретый до определенной температуры. Из бункеров (8-1, 8-2, 8-3) в реактор подаются: азот – для предотвращения термоокислительной деструкции и перекись водорода – для получения светло-окрашенного хитозана.

Выделенный образец хитина после тщательной сушки представляет собой порошкообразный продукт (табл. 2). Для подтверждения состава и структуры хитина провели элементный и ИК-спектроскопический анализы (табл. 3).

Таблица 2

Результаты испытания хитина

№	Наименование показателей	Характеристика и норма	Фактически	Соответствие требованиям НД
1.	Внешний вид	частицы различной формы и размеров	частицы различной формы и размеров	соответствует
2.	Цвет	от прозрачного до слегка желтоватого	светло коричного цвета	соответствует
3.	Массовая доля влаги %, не более	15	4,13	соответствует
4.	Массовая доля минеральных веществ, % не более	5	1,47	соответствует
5.	Размер частиц, мм	5-10	0,1-16	размеры частиц хитина немного больше
6.	pH 1% водной суспензии	6-9	6,4	соответствует
7.	Содержание азота,%	5,5-7	6,61	соответствует

По характерным полосам поглощения ИК-спектроскопическими исследованиями был определен хитин (табл. 3) [5].

Промытый и отжатый хитин опять загружается в реактор для щелочного гидролиза. В реактор через дозатор поступает подготовленный раствор щелочи.

Таблица 3

Наличие характерных полос поглощения

Характерные полосы см-1	Группы в цепи	Характерные полосы см-1	Группы в цепи
хитин крабов		**хитин *Bombyxmori***	
3500,3300,	OH	3500,3300	OH-,NH
2940	CH	2960	CH- CH2-
1700-1500	C=O, NH	1690-1590	C=O, NH
1401	OH, CH_2	1400	OH, CH2-
1370	CH_2	1320	CH2-
1130-1110	CH_2-C-C, C-O	1170	C-C, C-O

Необходимым моментом является соотношение твердой фазы к раствору, а также температура процесса, при которой получают готовый продукт. По истечении указанного времени реакционную смесь сливают из реактора в центрифугу, где осуществляется промывка до нейтральной среды. Согласно проведенным исследованиям, представлена технологическая схема по получению хитозана (рис. 2) [6].

Готовый продукт хитозан выгружают и переносят в сушильную камеру, где сушат при определенной температуре. Далее упакованный продукт следует на склад готовой продукции.

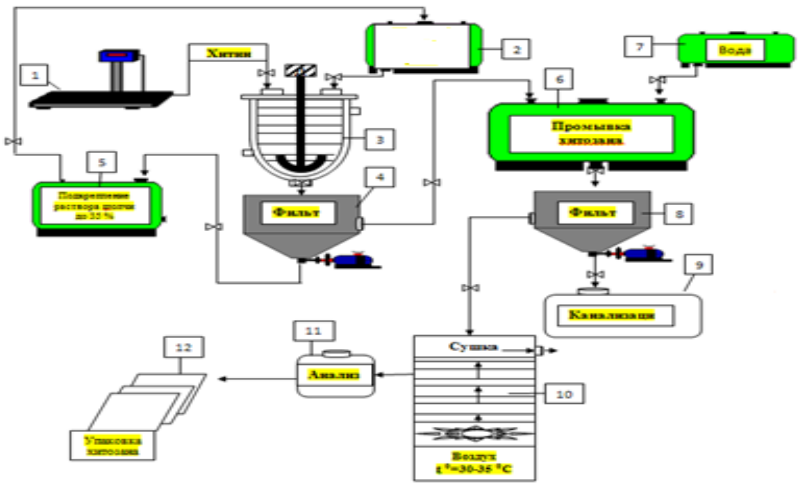


Рис. 2. Технологическая схема получения хитозана Bombyx mori

Таблица 4

Результаты испытания хитозана

№	Наименование показателя	Значение	
		Хитозан для применения в сельском хозяйстве	**Фактически**
1.	Внешний вид	Сыпучая масса или порошок без комков, с частицами неправильной формы	
2.	Цвет	Кремовый, допускаются желтоватый, серый и коричневатый оттенки	Кремовый
3.	Массовая доля влаги %, не более	12	5,37
4.	Массовая доля минеральных веществ %, не более (Зольность)	2	0,5
5.	Размер частиц, mm	10	9
6.	Содержание азота*, % не менее	6,8	7,53
7.	Содержание белка	-	отсутствие
8.	Растворимость в 2%-ной уксусной кислоте, не менее	85	94,13

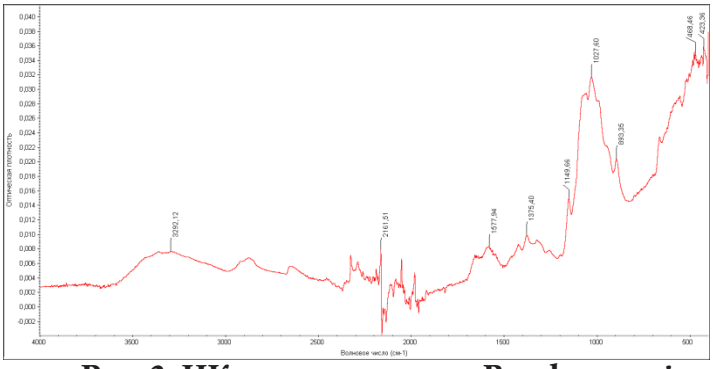


Рис. 3. ИК-спектр хитозана Bombyx mori

Для подтверждения полученного образца хитозана проведены физико-химические исследования (табл. 4) [7].

Проведены ИК-спектроскопические исследования полученного хитозана (рис. 3).

Обнаружено, что в ИК-спектре хитозана присутствуют пики поглощения в области 3292 см-1, соответствующие (O-H) и (N-H), 2161 см-1 (C-H), 1597 см-1 (C=O), 1149 см-1 (C-O) и (C-N), 1027 и 893 см-1 (C-O) группам [8].

Выводы

1. Таким образом, комплекс проведенных исследований по разработке технологии получения природных полисахаридов на основе местного сырья предусматривает однократное проведение стадий деминерализации и депротеинирования, что отличает предлагаемый способ от других известных методов.

2. Способ получения отличается высокой эффективностью процессов, низкими трудо- и энергозатратами (процесс может быть легко автоматизирован). Он обеспечивает достаточно высокое качество конечного продукта.

3. Доступность реагентов, грамотное аппаратурное оформление и организация нейтрализации кислотно-щелочных стоков с последующей регенерацией и рециклом отходов могут повлиять на себестоимость продукта, существенно снижая ее.

4. Особенно актуален такой подход при организации крупнотоннажного производства. Способ позволяет получать хитозан со степенью деацетилирования до 87-91%, молекулярной массой – от 60 до 160 кДа и влажностью – 8-10%.

Источники и литература

1. Ying Q., Xingmei L., Ning S., Rogers R.D. Dissolutionor extraction of crustaceans hellsusingionicliquidsto ob tain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers // Green Chem. – 2010. – №6. – Pp. 968-971.

2. Скрябин К.Г, Михайлов С.Н., Варламов В.П. Хитозан // М.: Центр «Биоинженерия», 2013. – С. 18.

3. Способ комплексной безотходной переработки хитинсодержащего сырья : пат. РУз IAP 20130270 / С.Ш. Рашидова, Ф.И. Рузиев, Н.Р. Вохидова, О.Б. Кличева, И.К. Бекчанов.

4. Rinaudo M. Chitin and chitosan Properties and applications // Prog. Polym. Sci. – 2006. – №31. – Pp. 603-632.

5. Балабаев В.С., Антипова Л.В. Хитин и хитозан – материалы XXI века // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 6. – С. 130.

6. Бекчанов И.К., Рашидова С.Ш. Почва, климат, удобрение и урожай: актуальные проблемы и перспективы. – М.:2018. – С. 388-392.

7. Хитозан куколок тутового шелкопряда : TSh 88.2-13:2011.

8. Kozo O., Toshifumi Y., Kenji O. Three D structures of chitosan // Int. J. Biol. Macromol. – 2004. – V. 34. – Pp. 1-8.

Рецензент:
Тошболтаев М., д.т.н., проф., заместитель директора по научной работе и инновациям Научно-исследовательского института механизации сельского хозяйства.