

Технология переработки
водных биоресурсов

УДК 664.959:664.951.81

Современные способы переработки хитинсодержащего сырья

Н.Г. Строкова, А.В. Подкорытова

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва

E-mail: chitosan@vniro.ru

Основным источником хитинсодержащего сырья (ХСС) являются отходы от переработки различных видов ракообразных — крабов, креветок, криля и др. В данной работе описаны способы получения хитина, а также его производного хитозана. Хитин — нерастворимый полимер и его не удаётся выделить из ХСС напрямую. Поэтому для его получения последовательно удаляют белковую и минеральную составляющие ХСС. Классическим способом обработки ХСС является химический, в процессе которого применяют крепкие растворы щёлочи (NaOH) и разбавленную соляную кислоту (HCl). В биотехнологическом процессе применяют ферменты различного происхождения для депротенирования ХСС с целью смягчения условий получения хитина и улучшения его качества. Известны также электрохимический и электрофизический способы получения хитина. Анализ опубликованных данных показал, что хитин, в основном, рассматривается как сырьё для производства хитозана, широко используемого в различных отраслях таких как: пищевая, косметическая, медицинская и биотехнология. Показана эффективность производства больших объёмов хитина/хитозана, позволяющих получать высокую прибыль за счёт снижения прямой производственной себестоимости и издержек производства. Установлено, что Европейский рынок в большей степени нацелен на производство высококорентабельных биополимеров хитина/хитозана с использованием инновационных сложно воспроизводимых технологий и маркетинговых продвижений.

Ключевые слова: хитин, хитозан, хитинсодержащее сырьё, панцирьсодержащие отходы ракообразных, способы получения хитина/хитозана.

ВВЕДЕНИЕ

Рыбохозяйственная отрасль России обладает огромной хитинсодержащей сырьевой базой — крабы и креветки различных видов, криль, гаммарус, пресноводные раки и др. [Глубоковский и др., 2012]. По данным ФАО¹ объёмы добычи ракообразных в Россий-

ской Федерации и их выращивание составляют ~76 тыс. т/год (рис. 1) [Статистические сведения по рыбной промышленности России 2013–2014, 2015].

В настоящее время промышленным источником хитинсодержащего сырья являются креветки различных видов, общее мировое производство которых составляет более 7,5 млн. т/год, из них 3,5 млн. т приходится на мировые уловы, остальное — аквакульту-

¹ Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН.



Рис. 1. Добыча ракообразных в Российской Федерации в 2014 г.

ра [Ramirez, 2013; Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы рыбы и нерыбных объектов промысла...», 2016; Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировое производство аквакультуры...», 2016]. Основной объём мирового производства ракообразных, в т. ч. креветок, сосредоточен в таких странах как Китай, Индия, Индонезия, Таиланд, Вьетнам, Канада, США, Гренландия, Норвегия, Малайзия и Мексика [Grand View Research, 2017]. Однако, доминирующей страной по вылову креветок, является Китай: по данным FAO общий улов ракообразных в этой стране в 2014 г. составил ~2,7 млн. т, из них ~1,3 млн. т — это различные виды креветок [Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы рыбы и нерыбных объектов промысла...», 2016].

Данные табл. 1 наиболее полно отражают действительную картину в отношении мировой доступности хитинсодержащей сырьевой базы.

На потребительском рынке большой ассортимент продукции из ракообразных представлен в виде сыро- и варёно-мороженых креветок без головы или уже очищенного мяса, а также сыро- и варёно-мороженых ходильных конечностей краба. Производство такой пищевой продукции приводит к образованию отходов (голова, карапаксы и внутренности) в промышленных масштабах: по оценке FAOStat только в странах Европы их более 750 тыс. т/год, утилизация которых является дорогостоящим процессом (до 150 долл. США за 1 т) [Grand View Research, 2017]. В России на современном этапе экономического развития пищевых предприятий вопросы переработки панцирьсодержащих отходов

Таблица 1. Мировой улов и продукция аквакультуры различных видов ракообразных, т/2014 г.

Виды ракообразных	Улов*	Аквакультура**
Креветки, шримсы	3 591 224	4 580 769,5
Крабы	1 679 627	316 849,7
Крабы королевские	55 997	—
Криль, планктонные ракообразные	316 408	—
Лангусты, омары, колючие лангусты	305 967	948,1
Пресноводные ракообразные	—	2 016 504,9

* [Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы рыбы и нерыбных объектов промысла...», 2016]

** [Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировое производство аквакультуры...», 2016]

(ПСО) становятся сверхактуальными во многом в связи с введением с 2017 г. дополнительного Экологического налога [Скляренко и др., 2016], а также — с возникновением стремления производителей в получении дополнительных прибылей за счёт внедрения комплексной переработки сырья и выпуска дополнительного ассортимента продукции с увеличенной добавленной стоимостью, но уже из отходов основного производства. Всё это стимулирует разработку усовершенствованных технологий переработки ПСО с дальнейшим получением комплекса биологически активных веществ, в т. ч. хитина и хитозана.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ХИТИНА И ХИТОЗАНА

Хитин — это структурообразующий биополимер панциря ракообразных, наружного скелета насекомых и клеточной стенки грибов. В чистом виде хитин обладает высокой физиологической активностью, однако его растворимость в высоконцентрированных минеральных кислотах (соляной, серной, азотной, фосфорной), безводной муравьиной кислоте, гексафторизопропанолу и гексафторацетоне, растворах хлорида лития и в диметилацетамиде значительно ограничивает области его применения. Производное хитина — хитозан растворяется в водных средах и некоторых органических растворителях, что определяет его более широкое применение. Особый интерес к хитозану в различных областях науки и практики обусловлен его уникальными свойствами такими как — нетоксичность, биосовместимость, сорбционность, плёнообразующая способность, биodeградируемость (от 8 сут) и широкий спектр других биологических активностей.

Хитозан — это линейный аминополисахарид. Макромолекула биополимера состоит из чередующихся звеньев-остатков 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы, соединённых β-(1→4)-гликозидной связью (рис. 2). Некоторые звенья состоят из остатков 2-ацетиламино-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы.

Функциональными группами хитозана, по которым может быть осуществлено получение различных производных полисахарида, являются первичная аминогруппа, расположенная

у второго углеродного атома (C-2), а также две гидроксильные группы, одна из которых у C-3 — вторичная, а вторая у C-6 — первичная.

По данным аналитической компании [Grand View Research, 2017] области применения этого полисахарида постоянно расширяются и уже сейчас он широко используется на Мировом рынке в различных отраслях — пищевой, косметической, сельском и водном хозяйствах, медицине и др.

Основным источником хитинсодержащего сырья являются отходы от переработки различных ракообразных — крабов, креветок и криля. Однако постоянно ведутся поиски хитинсодержащего сырья, специфичного для отдельных регионов (например, гаммарус (*Gammarus lacustris*) Балтийского моря [Григорьева, 2008] и водоёмов Западной Сибири и Приуралья [Подкорытова и др., 2010]; речные раки [Абдуллин и др., 2006], гладиус кальмара [Безродных др., 2010] и др.). При этом разрабатываются современные способы интенсификации процессов получения биополимера с новыми или улучшенными свойствами.

Как правило, хитин рассматривается как сырьё для производства хитозана. Выбор способа получения промежуточного продукта — хитина зависит от источника хитинсодержащего сырья и задаваемых физико-химических свойств конечного продукта — хитозана, а также от экономической эффективности процесса.

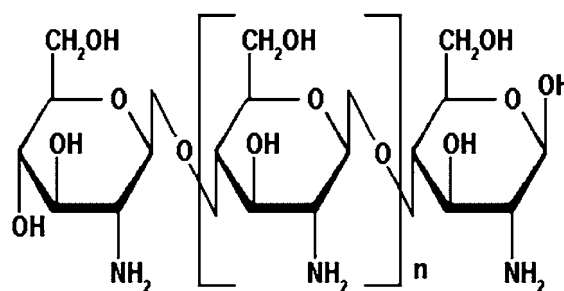


Рис. 2. Структурная формула хитозана

Свойства биополимера хитозана напрямую зависят от способа получения, степени деацетилирования, а также качества хитина, из которого его получают.

Степень деацетилирования (мольное содержание реакционноспособных функциональных

аминогрупп) и молекулярная масса хитозана являются основными характеристиками, определяющими области его применения. Степень деацетилирования (СД) в основном отвечает за растворимость полимера в разбавленных неорганических (соляной, азотной) и органических (муравьиной, уксусной, янтарной, молочной и др.) кислотах [Ravi Kumar, 2000; Cho et al., 2000]. Молекулярная масса (ММ) в случае высокомолекулярных соединений играет особую роль, так как служит мерой длины полимерной цепи и существенно влияет на реологические свойства растворов хитозана. Значения ММ для низко- и высокомолекулярного хитозанов $\sim 1-80$ кДа и >200 кДа, соответственно. Авторами многих работ [Onishi, Machida, 1999; Prasitsilp et al., 2000; Варламов и др., 2000; Chatelet et al., 2001; Гальбрайх, 2001; Zhang, Neau, 2001; Molinaro et al., 2002; Вихорева, Гальбрайх, 2002; Zeng et al., 2008; Шагдарова, 2016] установлено одновременное влияние этих характеристик хитозана на его физико-химические и биологические свойства. В табл. 2 приведены сводные данные по влиянию СД и ММ на некоторые свойства хитозана.

Хитин, из которого по реакции деацетилирования получают хитозан, как нерастворимый полимер не поддается прямому выделению из хитинсодержащего сырья. Для его получения необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие

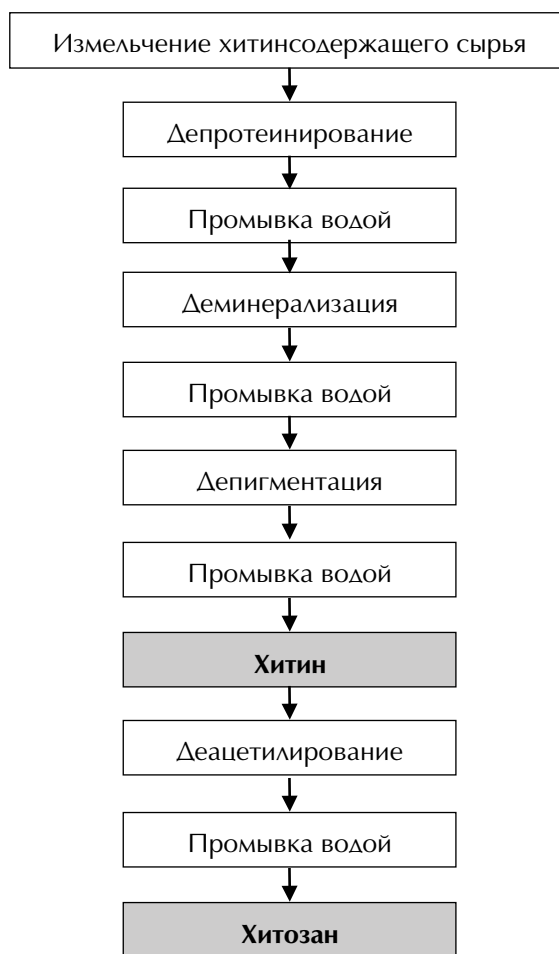


Рис. 3. Основные этапы технологического процесса получения хитина и хитозана

Таблица 2. Влияние СД и ММ на физико-химические и биологические свойства хитозана и его растворов

Параметр	Физико-химические и биологические свойства	Источники информации
СД↑ ММ↓	Растворимость при нейтральных значениях рН, радиопротекторная и антиоксидантная активность	[Варламов и др., 2000; Chatelet et al., 2001; Шагдарова, 2016]
СД↓	Кристалличность	[Гальбрайх, 2001]
СД↑ ММ↑	Вязкость растворов	[Шагдарова, 2016]
СД↓ ММ↓	Биодеградируемость	[Onishi, Machida, 1999; Zhang, Neau, 2001; Zeng et al., 2008]
СД↑	Биосовместимость и сорбционность	[Prasitsilp et al., 2000; Molinaro et al., 2002; Вихорева, Гальбрайх, 2002]
Влияние СД и ММ до конца не изучена	Антимикробная и противовирусная активности	[Чирков, 2002]
СД↑	Гемостатическая активность	
СД↑ ММ↑	Эффективность проникновения в клетку	[Шагдарова, 2016]
ММ↓	Противоопухолевая активность	

хитинсодержащего сырья, то есть перевести их в растворимое состояние и удалить/выделить (процессы депротеинирования и деминерализации, соответственно). Схема получения хитина/хитозана приведена на рис. 3.

Получение хитина. Классическим способом получения хитина является *химический*, который, чаще всего, предполагает процесс депротеинирования (ДП) осуществлять при помощи обработки измельченного хитинсодержащего сырья раствором щёлочи (NaOH), а процесс деминерализации (ДМ) — раствором соляной кислоты (HCl).

Условия депротеинирования варьируются от наиболее щадящих, например, обработка ХСС раствором NaOH с концентрацией 1 моль/л [Быков, 1997; Быков, Фурман, 1999; Дацун, Семенов, 2001; Быкова, Немцев, 2002], до достаточно жёстких — 5,0 моль/л [Roberts, 1997], предпочтительная продолжительность процесса 4–6 ч при температуре — 100 °С.

Процесс деминерализации проводится в широком диапазоне концентраций раствора соляной кислоты (0,3–2 М) при комнатной температуре в течение 16–48 ч до практически полного удаления минеральных веществ из сырья [Куприна, Водолажская, 2002].

Очевидно, что использование высококонцентрированных растворов щелочей и кислот может приводить к деградации цепи хитина и/или её частичному деацетилованию, а следовательно, к получению хитозана со сниженной молекулярной массой.

Предложена интенсификация стадии депротеинирования, где авторами [Лябин, Семенов, 2011] в качестве депротеинирующего реагента применён 10%-ный раствор натрия бикарбоната в присутствии катионных и анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих депигментирующим и обезжиривающим свойствами, что, в свою очередь, исключает применение агрессивных и токсических реагентов (раствора концентрированной щёлочи, перекисных соединений и органических растворителей). Стадия деминерализации проводилась 0,1 М раствором HCl.

Разработанный С.В. Немцевым способ деминерализации хитина предусматривает внесение в реакционную массу концентрированной

соляной кислоты при температуре 18–22 °С и непрерывном контроле рН среды с целью установления окончания реакции, которое определяют значением рН 4–4,5, не изменяющимся в течение 30 мин. Проведение деминерализации таким способом позволяет уже в течение 40–60 мин достичь полного перехода минеральной составляющей панциря в растворимое состояние и получить хитин с содержанием минеральных веществ менее 1% [Немцев, 2006].

Необходимо также отметить возможность использования муравьиной, азотной, сернистой кислот в качестве альтернативы HCl. Например, автором [Muzzarelli, 1977] описан способ деминерализации 90%-ной муравьиной кислотой в течение 18 ч при комнатной температуре. Есть данные об использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты, когда крупные фрагменты панциря краба *Cancer pagurus* подвергали воздействию этой кислоты в течение 2–3 недель, а измельченный панцирь (размер частиц 1–10 мм) обрабатывали быстрее ~15 мин [Куприна, Водолажская, 2002]. Однако, содержание минеральных веществ в полученном хитине при таких условиях деминерализации составило 1,5% против требуемых 0,7% [Немцев и др., 2009].

Авторами работы [Гартман, Воробьева, 2013] получен хитин из рачка гаммаруса (*Gammarus lacustris*) путём последовательной обработки сырья 3%-ным раствором пероксида водорода, раствором хлороводородной кислоты (0,6 моль/л) и раствором натрия гидроксида (0,175 моль/л). Каждую стадию сопровождали промыванием сырья до нейтральной реакции промывных вод (рН 7). Далее выделенный хитин промывали этанолом и ацетоном под вакуумом до полного извлечения пигментов и высушивали. Выход хитина составил 6,3%, его качественные характеристики авторами не указаны.

Процесс депигментации хитина, как правило, проводят с использованием окислителей — перекиси водорода, гипохлорита натрия, перманганат калия и др. [Курченко и др., 2016; Muzzarelli, 1977]. Описан способ депигментации, исключаящий использование кислородактивных окислителей и кислых сред, основанный на применении гидросульфита натрия

с концентрацией от 0,25 до 0,5% при комнатной температуре. Данный способ позволил авторам получить хитин белоснежного цвета с сохранением концевых звеньев полимера по их утверждению [Леваньков и др., 1999].

Особого внимания заслуживает одна из первых разработанных в России технологий выделения хитина [Быков, 1997; Быков, Фурман, 1999; Дацун, Семенов, 2001] в рамках комплексной переработки криля. Процесс выделения хитина включает в себя двустадийную обработку хитинсодержащего сырья щелочными и кислотными агентами при комнатной температуре и постоянном перемешивании (табл. 3). При этом режимы и последовательность стадий депротенирования и деминерализации могут варьироваться в зависимости от качественных характеристик сырья.

После вторичной деминерализации полученный хитин очищают от красящих веществ последовательной обработкой 1%-ным раствором перманганата калия при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Далее излишки раствора перманганата калия удаляют, массу обрабатывают 2%-ным раствором щавелевой кислоты в течение 30 мин. После этого полученную массу промывают 2%-ным раствором соляной кислоты, потом водой до нейтральной реакции. Данная технологическая схема позволяет получить конечный продукт — хитин высокой степени очистки вследствие максимального удаления всех сопутствующих веществ (белки, липиды, пигменты) при достаточно щадящих режимах.

В предыдущих способах авторы не придавали значения порядку проведения стадий депротенирования и деминерализации. Однако в работе [Абдуллин и др., 2006] предложен

способ получения хитина путём проведения сначала стадии деминерализации, а затем — стадии депротенирования. Отмечено, что полученный по этой схеме продукт обладает более высоким качеством в сравнении с хитином, полученным по схеме депротенирование-деминерализация [Абдуллин и др., 2006; Курченко и др., 2016].

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что достоинством химического способа обработки хитинсодержащего сырья является получение хитина с высокими степенями депротенирования и деминерализации, а также относительная доступность и дешевизна реагентов. Однако обработка исходного сырья в агрессивных средах предполагает использование специального стойкого к коррозии оборудования, создания специализированных участков хранения и приготовления растворов кислот и щелочей. К более существенному недостатку химического способа получения хитина относится изменение качества белка и липидов, выделенных из щелочных и кислотных гидролизатов, что значительно снижает их питательную ценность и ограничивает область дальнейшего применения.

Биотехнологический процесс предусматривает использование ферментов для депротенирования хитинсодержащего сырья с целью смягчения условий получения хитина и, как следствие, улучшения его качества.

Среди всей группы биотехнологических способов получения хитина из панцирьсодержащего сырья наиболее оправданным является автопротеолиз — использование активного комплекса протеолитических ферментов самих ракообразных.

Таблица 3. Режимы процессов депротенирования и деминерализации [Строкова и др., 2010]

Стадия	Концентрация раствора NaOH/HCl, %	Соотношение ХСС и реагента	Продолжительность, мин
<i>Депротенизация NaOH</i>			
Первая	1,0–2,0	1:(3–6)	60–90
Вторая	1,0–2,0	1:(4–5)	30–60
<i>Деминерализация HCl</i>			
Первая	1,5–2,5	1:(4–6)	90–150
Вторая	1,0–1,5	1:(5–6)	30–150

Такой способ, примененный к хитинсодержащему сырью криля, протеиназы которого проявляют активность в широком диапазоне температур и рН (от 25 до 65 °С и рН от 5 до 12), описан в [Бобровская и др., 1981; Быков и др., 2001]. Стадию депротеинирования хитинсодержащего сырья криля проводили при температуре 50 °С и естественном значении рН. Степень гидролиза белка при длительности процесса 5 ч составила 68%. Увеличение продолжительности процесса до 7 ч соответственно увеличило содержание жидкой фазы до 79%. Однако, имеются сведения о присутствии в ферментном комплексе криля активных хитиназ, действие которых на хитин обуславливает деполимеризацию полимера и снижение его молекулярной массы [Петрович и др., 2008].

С целью увеличения степени гидролиза азотсодержащих веществ были предложены рациональные режимы проведения автопротеолиза, но уже смеси «крыль-панцирьсодержащие отходы»: температура 60–65 °С, время 4–5 ч, соотношение криля целого к отходам 1:2, гидромодуль 1,0. В результате такой обработки авторами был получен хитин, содержащий 12% белка и 34% минеральных веществ, что требует дополнительной обработки для извлечения белка [Роль и др., 1983].

Высокая активность собственных ферментов гаммаруса балтийского позволила авторам этой работы [Мезенова и др., 2004] применить похожий способ депротеинирования данного вида сырья. Автопротеолиз белковой части был проведен при 37–40 °С в течение 24 ч при соотношении гаммарус сушёный к воде 1:1. В результате водорастворимая фракция белков гаммаруса составила 50% от массы сушёного сырья. Полное депротеинирование полученного хитина осуществляли 4%-ным раствором щёлочи, деминерализацию — 4%-ной соляной кислотой.

Автопротеолиз гаммаруса ($\tau = 37–42$ ч; $t = 26–32$ °С; соотношение сырья к воде 1:3) описан также в работе Григорьевой Е.В., но уже с использованием консервантов — молочной кислоты или раствора компонентов алоэ, биологически активные вещества которых, по мнению автора, предотвращают микробиологическую порчу сырья, не влияя при этом на

активность ферментов. Степень депротеинизации полуфабриката хитина составила ~ 49%. Далее проводили деминерализацию 5,5–7,5%-ным раствором соляной кислоты в течение 3,5–6 ч и повторное депротеинирование ($C_{\text{NaOH}} = 4\%$; $t = 95–100$ °С; соотношение полуфабриката хитина: NaOH = 1:7). Автомом был получен хитин в виде чешуек от белого до кремового цвета, содержащий в своём составе 1,5% минеральных веществ и 9,0% воды (выход 7,5% от массы сырья) [Григорьева, 2006]. Общее содержание азота не указано.

Актуальной в настоящее время, с точки зрения переработки отходов креветок, представляется работа [Hossain, Iqbal, 2014]. Авторами предложена следующая схема получения хитина: свежемельчённые отходы креветок (головы и панцирь) подвергают автолизу при температуре 28 ± 2 °С в течение 24 ч, затем полученную смесь деминерализируют 2–4%-ным раствором HCl при температуре 28 ± 2 °С и соотношении хитинсодержащего сырья к раствору HCl 1:5 в течение 16 ч. Полученный твёрдый осадок промывают проточной водой до нейтрального значения рН. Повторную депротеинизацию проводят 4%-ным раствором NaOH при тех же температуре и соотношении хитинсодержащего сырья к раствору щелочного агента, что и на стадии деминерализации. Время реакции составляет 20 ч. Полученный хитин промывают до нейтрального значения рН и сушат. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что выход хитина, полученный по данной технологии, составил 13,1–17,4%, содержание минеральных веществ и воды — 0,4–4,3 и 8,5–9,2%, соответственно.

С точки зрения полноты депротеинирования панцирьсодержащих отходов более эффективными являются способы, предусматривающие применение ферментных препаратов микробиологического и животного происхождения. Ранее Немцевым С.В. разработана технология комплексной переработки панцирьсодержащих отходов криля с получением хитина, хитозана и белковых продуктов кормового назначения на основе применения протеолитических ферментных препаратов [Немцев, 1997; 2006]. Способ предусматривает проведение деминерализации панциря 6N соляной кислотой в те-

Таблица 4. Влияние условий депротенирования и деминерализации на качественные характеристики хитина [Hossain, Iqbal, 2014]

Условия ДП и ДМ				Содержание, %		Выход, %
НСI		NaOH		Минеральных веществ	Воды	
%	τ, ч	%	τ, ч			
2				4,25	8,50	17,36
3	16	4	20	0,48	9,23	14,02
4				0,36	9,02	13,12

чение 20–40 мин при температуре 18–22 °С, рН суспензии при этом достигает значения 3,5–4. По окончании деминерализации в суспензию вносят ферментный препарат кислой протеиназы Г10Х в количестве 0,15% к массе суспензии. Ферментализация ведут 2 ч при 60 °С и рН 4–4,5. Полученный таким образом хитин не содержит минеральных веществ, а остаточное содержание белка составляет 5–8%. Возможны варианты полного удаления остатков белка из хитина путём его промывки на конечном этапе раствором щёлочи.

Практический интерес представляют результаты исследований, в которых для выделения белковой фракции из предварительно обезжиренного гаммаруса используют щелочную протеиназу Г20Х с активностью 150 ЕД/мг в количестве 0,3% от массы суспензии (1 часть гаммаруса и 14 частей воды) [Подкорытова и др., 2010]. Авторами установлено, что ферментативный гидролиз гаммаруса рационально проводить при температуре 52 °С и рН 7–7,5 с дополнительным рН-стабилизацией на протяжении всего гидролиза (рН_{нач.} = 10,5) в течение 4 ч. Инактивацию фермента проводят при температуре 75–80 °С в течение 20 мин. Дополнительное депротенирование хитинсодержащего остатка осуществляют 5%-ным раствором гидроксида натрия в течение 4 ч при температуре 20–24 °С и соотношении сырья к раствору щёлочи — 1:10. После депротенирования реакционную смесь фильтруют, остаток промывают водой до рН 7. Деминерализацию хитинового остатка осуществляют 10%-ным раствором соляной кислоты (сырьё: соляная кислота = 1:10) в течение 4 ч при 20–24 °С. После окончания деминерализации хитин отделяют от раствора

и промывают водой до достижения рН промывной воды 6–6,5. Выход хитина при таком способе составляет 3,3% от массы сухого гаммаруса.

В работе Кубенко [Кубенко, 2014] апробировано использование таких протеолитических ферментов как пепсин и трипсин (t = 37–40 °С; τ = 4 ч) на стадии депротенирования ХСС.

Не менее ценными являются исследования [Paul et al., 2015] по получению хитина из отходов от переработки чёрной тигровой креветки (*Penaeus monodon*) с использованием выделенного теми же авторами комплекса бактериальных протеаз, продуцируемых *Paenibacillus woosongensis* ТКВ2. В работе установлено, что 4 фракции данного ферментного комплекса обладают протеазной активностью. На первой стадии процесса получения хитина авторы применяли предварительное обезжиривание ПСО креветок методом трёхкратной экстракции бинарным растворителем гексан: изопропанол = 3:2 при комнатной температуре и соотношении ПСО: растворитель = 1:10. Полученную массу отфильтровывали, осадок отделяли и сушили. Из липидного экстракта удаляли растворители под вакуумом. С целью удаления белковой фракции на 80%, депротенирование обезжиренных ПСО креветок проводили комплексом протеаз, продуцируемых *Paenibacillus woosongensis* ТКВ2 в течение 72 ч при температуре 50,05 °С, рН 8,8 и постоянном перемешивании реакционной массы (v = 101 об/мин). Соотношение сырья и ферментного субстрата = 1:8. Деминерализацию хитинового остатка осуществляли 1,25 N раствором соляной кислоты (сырьё: HCl = 1:10) в течение 6 ч при комнатной температу-

Таблица 5. Качественные характеристики хитина [Paul et al., 2015]

Внешний вид	Содержание, %					ИК*, %	СИХ**, %
	Воды	Минеральных веществ	Хитина	Белка	Жира		
белые хлопья	4,05	0,83	26,43	20,07	–	82,25	77,23

* Индекс кристалличности.

** Степень извлечения хитина.

ре. Полученный таким образом хитин обладал хорошими физико-химическими свойствами (табл. 5) и был рекомендован к использованию как самостоятельный продукт или направлен на дальнейшую модификацию, в частности получение, хитозана.

В отличие от авторов [Paul et al., 2015] в нашей работе [Строкова и др., 2012] был применён способ обезжиривания панцирьсодержащего сырья ракообразных методом сверхкритической углекислотной экстракции, которая позволяет максимально извлечь и сохранить биологическую активность отдельных веществ в липидных экстрактах, не нарушая при этом нативную природу хитина. Обезжиренное панцирьсодержащее сырье было рекомендовано направлять на выделение белковой фракции методом ферментативного гидролиза, и, далее, получать хитин и хитозан по традиционной технологии.

В обзорной работе [Куприна, Водолажская, 2002] описан процесс молочнокислой ферментации ХСС, позволивший совместить в одном процессе несколько стадий — ДП и ДМ. Предварительно измельчённый панцирь краба был инокулирован культурой, производящей молочную кислоту. В смесь добавляли источник углеводов и перемешивали. В ходе ферментативного гидролиза и синтеза молочной кислоты наблюдали снижение рН и, как следствие, растворение CaCO_3 . В это же время был растворён остаточный белок и удалён из панциря. В результате молочнокислой ферментации был получен хитин, из которого удалено около 7% белка и 35% солей кальция.

Таким образом, биотехнологический способ выделения хитина из ХСС реализуется в более мягких щадящих, с химической точки зрения, условиях, что позволяет сохранить в наибольшей степени функциональные свойства хити-

на и белка и снизить концентрации реагентов (NaOH и HCl), необходимых для дополнительной доочистки хитина. К недостаткам этого способа относятся использование дорогостоящих ферментов или штаммов бактерий и недостаточно высокая степень депротенирования.

Развитие подхода, сопряжённого с исключением использования химических реагентов на стадии депротенирования и деминерализации хитинсодержащего сырья, связано с развитием электрохимического и электрофизического способов получения хитина.

Сущность технологии получения хитина электрохимическим способом заключается в проведении стадий ДП, ДМ и обесцвечивания хитинсодержащего сырья в виде водно-солевой суспензии в электролизёрах под действием электромагнитного поля, направленного потока ионов, образующихся в результате электролиза воды H^+ и OH^- ионов, а также катодной (католит) и анодной (анолит) фракции, создающих кислую/щелочную реакцию среды и её окислительно-восстановительный потенциал соответственно [Куприна, Водолажская, 2002]. По данным этих авторов анолит и католит обладают характеристиками рН, идентичными для концентрированных кислот и щелочей (рН 0–1 и 11,5–12,5, соответственно), однако по их мнению не проявляют агрессивности по отношению к живым тканям.

Сотрудниками института «Гипрорыбфлот» [Куприна и др., 2002; Маслова, 2010; Тимофеева, 2011] разработан технологический процесс получения хитина из хитинсодержащего сырья краба, креветки, речного рака и гаммаруса, в результате которого депротенирование сырья осуществляется в катодной камере, а процесс деминерализации в анодной камере

электролизёра. В качестве электролита используют растворы NaCl или Na_2SO_4 .

Согласно разработанной технологической схеме (рис. 4) хитинсодержащее сырьё измельчали и смешивали в определённом соотношении с катодной фракцией (1:6), полученной после депротеинирования в электролизёре предыдущей партии сырья, и выдерживали в течение 2,5 ч при температуре окружающей среды. Полученную суспензию нагревали до $82\text{ }^\circ\text{C}$ и термостатировали в течение 45 мин, далее фильтрованием разделяли на белковую фракцию и хитинсодержащий остаток. Последний смешивали с раствором

электролита (1%-ным NaCl) в соотношении 1:20 и направляли в катодную камеру для последующего депротеинирования. Электрохимическую обработку осуществляли при $\text{pH} \geq 12,2\text{--}12,5$, плотности тока $300\text{--}450\text{ А/м}^2$ в течение 45–60 мин при постоянном перемешивании. После обработки в катодной камере согласно [Тимофеева, 2011], к смеси добавляли 4%-ный раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) с целью дополнительного обезжиривания хитинсодержащего остатка (соотношение сырья: экстрагент = 1:10), далее нагревали до $82\text{ }^\circ\text{C}$, термостатировали в течение 20 мин и фильтровали.

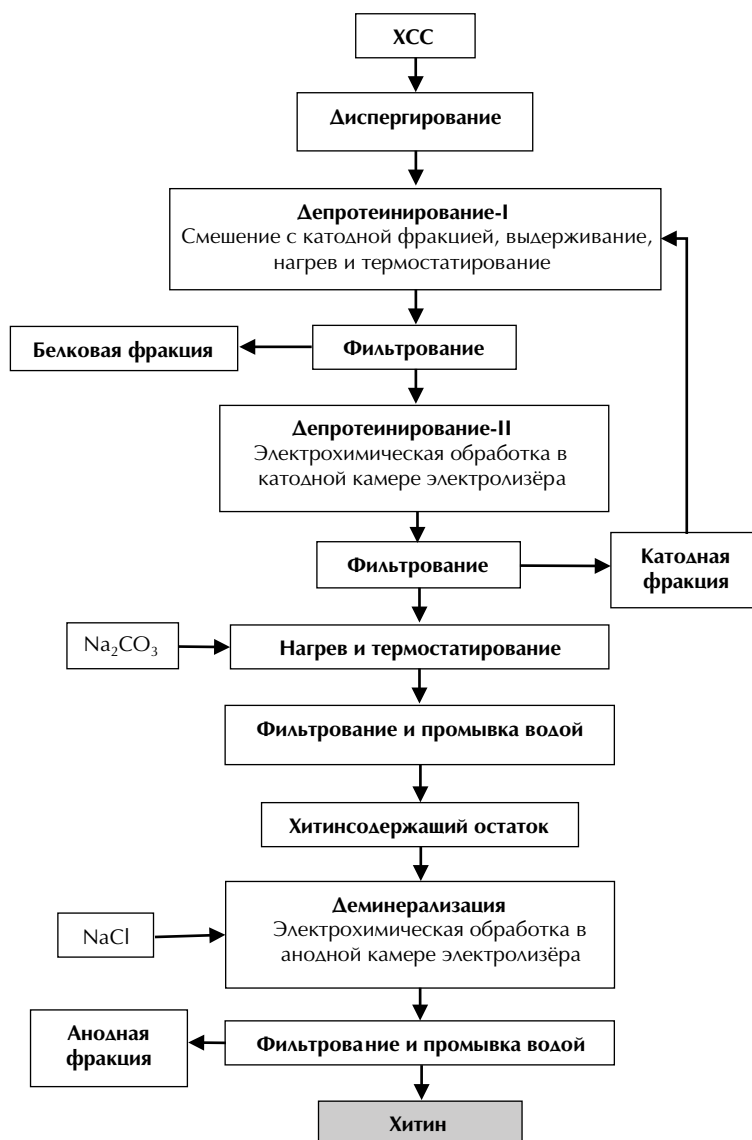


Рис. 4. Технологическая схема получения хитина электрохимическим способом [Куприна и др., 2002; Маслова, 2010; Тимофеева, 2011]

Стоит упомянуть, что при электрохимическом депротенировании щёлочерастворимая белковая фракция ХСС переходит в растворимое состояние за счёт разрыва дисульфидных $-S-S-$ связей, в случае же традиционной щелочной обработки происходит разрыв преимущественно $-C-S-$ связей, ответственных за образование побочных продуктов, исключающих возможность дальнейшего использования белка [Маслова, 2010].

Депротенированный хитинсодержащий остаток снова смешивали с раствором электролита и направляли в анодную камеру электролизёра с целью деминерализации при $pH \leq 2$ и плотности тока $300-450 \text{ А/м}^2$. После окончания процесса смесь фильтровали, выделенный хитин промывали водой до нейтральных значений pH и сушили.

Отсутствие стадии депигментации обусловлено образованием при электролизе в анодной камере ионов ClO^- , H_2O_2 и газообразного Cl_2 , обладающих обесцвечивающими и антимикробными свойствами.

Результаты исследований физико-химических свойств хитина, полученного электрохимическим способом (табл. 6), позволили авторам сделать вывод о возможности его использования во всех известных областях.

Для реализации разработанной технологии получения хитина электрохимическим способом была изготовлена опытная установка «УПХ-1.00.00.000», которая позволяла при двухсменном режиме работы перерабатывать

Таблица 6. Физико-химические характеристики хитина, полученного электрохимическим способом из хитинсодержащего сырья ракообразных [Куприна, Водолажская, 2002; Маслова, 2010; Тимофеева, 2011]

ММ, Да	66400–70200	
Степень полимеризации	330–350	
	воды	28,5
Содержание, %	минеральных веществ	0,5
	жира	7,8
	общего азота	6,1
Водоудерживающая способность, %	39,9	
Растворимость в ДМАА/LiCl, %	97,0	
Вязкость, дл/г	5,2	

до 2500 кг сушёного панцирьсодержащего сырья в год и получать в зависимости от вида сырья 300–900 кг хитина [Тимофеева, 2011].

Несомненными преимуществами электрохимического способа получения хитина является проведение в одном технологическом цикле стадий ДП, ДМ и депигментации, исключая при этом необходимость применения концентрированных щелочных и кислотных реагентов, а также образование небольшого количества, по сравнению с химической и ферментативной технологиями, сточных вод. Недостатком данного метода является отсутствие промышленных установок для его осуществления и высокая энергозатратность.

Обоснован ещё один альтернативный технический подход получения хитина с использованием электрофизической обработки хитинсодержащего сырья [Балабаев, 2016]. ХСС предварительно смешивают с водой в соотношении 1:15, стадию измельчения и депротенирования проводят одновременно под действием электрогидравлических ударов, осуществляемых сверхдлинными разрядами ($c = 0,1 \text{ мкФ}$; $U = 50 \text{ кВ}$; $\tau = 30-40 \text{ мин}$; частота тока 50 Гц). Известно, что асимметрия поля при возникновении сверхдлинных разрядов создаёт в области между электродами благоприятные условия для быстрой нейтрализации катионов H^+ и обогащения жидкости гидроксильными анионами OH^- [Юткин, 1986]. В результате чего в растворе образуется щелочная среда, при которой происходит разрыв N -гликозидной связи, за счёт которой хитин в панцире связан с белком. Стадию деминерализации проводят 2–4%-ным раствором HCl в течение 1–2 ч при температуре $20-25 \text{ }^\circ\text{C}$. После промывки и сушки получают хитин, который далее направляют на получение хитозана классическим способом. К сожалению, автором не определен процент перехода белковой фракции в жидкое состояние и содержание остаточного белка в хитине. Обзор этих данных позволил бы оценить эффективность использования электрофизической обработки хитинсодержащего сырья на стадии депротенирования и исключить необходимость включения в технологический процесс дополнительной стадии удаления белка.

Для воспроизведения обоснованного автором [Балабаев, 2016] процесса депротени-

нирования ХСС с помощью электрогидравлических ударов разработана оригинальная конструкция установки и получен патент на полезную модель [Глотова и др., 2015].

Преимуществом данного технологического решения, как и в предыдущем случае, является исключение использования щелочных агентов на стадии депротенирования, сокращение продолжительности процесса получения хитина за счёт совмещения стадий измельчения и депротенирования исходного сырья.

Получение хитозана. Первой и самой распространённой до настоящего времени модификацией хитина является реакция его деацетилирования, в ходе которой ацетамидная группа хитина (N-ацетил-2-амино-2-дезоксис-(1-4)-β-D-гликопираноза), расположенная у второго углеродного атома, превращается в первичную аминогруппу, а хитин — в хитозан (рис. 5).

Деацетилирование (ДА), как правило, проводят в условиях жёсткого химического воздействия на хитин концентрированными NaOH или KOH щёлочью (40–60%) при температуре 90–110 °C и соотношении хитинсодержащего сырья и реагента от 1:3 до 1:10. Продолжительность реакции деацетилирования варьируют от 30 мин до 5,5 ч, получают при этом хитозан с высокой степенью деацетилирования 88–98% [Быков и др., 1993; Быкова, Немцев, 2002; Куприна, Водолажская, 2002; Кириленко и др., 2005; Сливкин и др., 2009; Suneeta Kumari et al., 2017]. Известно, что реакция ДА наряду с отщеплением ацетильных групп сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, что, как было указано ранее, приводит к изменению таких физико-химических свойств полимера, как молекулярная масса, надмолекулярная структура, степень кристалличности, характеристическая вязкость и т. д. [Немцев и др., 2000].

В связи с этим во ВНИРО был разработан «холодный» способ получения хитозана из различного хитинсодержащего сырья, обеспечивающий снижение деструкции хитозана, повышение его молекулярной массы, вязкости и степени деацетилирования до 75%. Хитин при этом обрабатывали 50%-ным раствором щёлочи в соотношении хитин: раствор щёлочи 1:10–1:15. Полученную суспензию выдерживали при комнатной температуре и периодическом перемешивании в течение 20–25 сут. Однако длительность процесса деацетилирования создавала определённые трудности в его практическом применении [Быков, 2001]. С целью сокращения времени проведения реакции без потери качественных характеристик хитозана были проведены работы по модифицированию «холодного» способа деацетилирования хитина.

Авторами [Ежова, 2005; Кривошеина и др., 2005] было предложено проводить деацетилирование хитина в два этапа. Первоначально хитин обрабатывали 40%-ным раствором гидроксида натрия при 50–60 °C в течение 2–3 ч, после чего его промывали дистиллированной водой. При этом происходило набухание сухого хитина, что способствовало облегчению доступа щёлочи к ацетильным группам, а также частичное его деацетилирование. Дальнейшее деацетилирование осуществляли «холодным» способом, описанным ранее. Важным преимуществом модифицированного способа деацетилирования было существенное снижение времени проведения реакции (около 15 сут) в сравнении с «холодным» способом и одновременным получением продукта с высокой степенью деацетилирования (~80%).

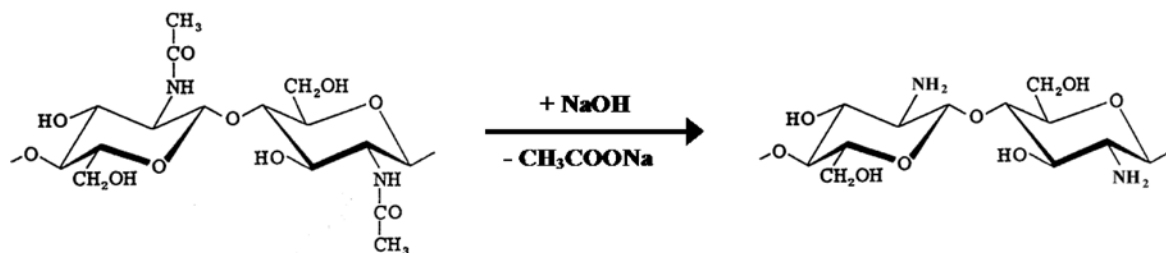


Рис. 5. Химическая реакция получения хитозана из хитина

В [Новиков, Чеботок, 2008] предварительно депротеинированное ХСС ракообразных смешивали с концентрированным 35–45%-ным раствором NaOH и выдерживали в течение 2–3 ч при температуре 15–25 °С и постоянном перемешивании. В полученную суспензию добавляли дробленый лёд до достижения концентрации щёлочи в смеси — 10–15% и оставляли до полного растворения хитина в течение 8–16 ч при температуре 0 °С. Нерастворимый осадок отделяли, а к полученному прозрачному щелочному раствору хитина добавляли расчётное количество NaOH до достижения концентрации щёлочи в растворе 50–60%. Щелочное деацетилирование хитина проводили при 95–120 °С в течение 30–120 мин. Хитозан отделяли, промывали дистиллированной водой, ацетоном и сушили при температуре не выше 60 °С. Данное техническое решение позволяло получить высокомолекулярный хитозан (ММ 280–350 кДа) со СД 77,0–79,5% и содержанием минеральных веществ 0,10–0,15%.

Однако при получении хитозана из хитина личинок комнатной мухи современные ученые [Ai-Jun Zhang et al., 2011] остановились на более жёстких условиях проведения реакции деацетилирования, так называемым «холодным»

способом. Для этого хитин с размером частиц 0,085 мм выдерживали в 50%-ном растворе NaOH (соотношение раствора щёлочи к хитину — 22,5 мл/г) в течение 12 ч при комнатной температуре, а далее полученную смесь нагревали до 125 °С в течение 6 ч. После завершения процесса деацетилирования хитозан отфильтровывали и промывали водой до нейтрального значения рН. Примеси удаляли путём фильтрации предварительно растворённого хитозана в 1%-ном растворе уксусной кислоты через нейлоновую сетку с диаметром ячеек 0,050 мм. Необходимо отметить, что данный способ получения хитозана позволил оптимизировать общую продолжительность процесса деацетилирования хитина не только за счёт времени протекания самой реакции, но и за счёт удаления промежуточной стадии — промывки водой. Из данных табл. 7 видно, что полученный хитозан обладает высокими физико-химическими показателями согласно Chinese Fishery Trade Standard SC/T3403–2004 для пищевого хитозана.

Особо следует отметить, что Chinese Fishery Trade Standard SC/T3403–2004 в принципе не нормирует такие важные для хитозана показатели качества как степень деацетилирования и молекулярная масса/вяз-

Таблица 7. Качественные характеристики и показатели безопасности хитозана, полученного авторами*, в сравнении со стандартными (Chinese Fishery Trade Standard SC/T3403–2004**)

Качественные характеристики и показатели безопасности	Хитозан			
	*полученный [Ai-Jun Zhang et al., 2011]	**промышленный [SC/T3403–2004]	**пищевой [SC/T3403–2004]	
Цвет	белый	белый или желтовато-коричневый		
Внешний вид	порошок	порошок или хлопья		
Размер частиц, мм	0,245	не нормируется		
рН	6,96	6,5–8,5		
Степень деацетилирования, %	83,1	не нормируется		
Вязкость, МПа	347	не нормируется		
Массовая доля влаги, %	2	≤12	≤10	
Содержание	минеральных веществ, %	0,13	≤2,0	≤0,5
	нерастворимых частиц, %	0	≤1,0	
	Pb, мг/кг	1,63	≤10	
	As, мг/кг	0,41	не нормируется	≤0,5
Общее микробное число в 1 г	не определяли		≤1000	

кость раствора, отвечающие за его основные физико-химические и биологические свойства (см. данные табл. 7). Известно, что молекула хитозана, имея положительный заряд протонированных при $\text{pH} \leq 4,0$ первичных аминогрупп ($\text{NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_3^+$) способна связывать ионы тяжёлых металлов и радионуклидов, а также отрицательно заряженные молекулы липидов, делая их недоступными для усвоения, выводит из организма. Таким образом, чем выше СД (больше количество первичных аминогрупп в молекуле хитозана), тем лучшими для пищевого использования свойствами (сорбционными, липолитическими, антиоксидантными и др.) он обладает. Необходимо отметить и то, что загущающие, эмульгирующие и стабилизирующие способности растворов хитозана являются не менее важными для применения в пищевых продуктах и зависят от молекулярной массы биополимера.

С целью снижения степени деполимеризации получаемого хитозана постоянно ведутся разработки по смягчению условий реакции деацетилирования хитина. Так, в работе [Hossain, Iqbal, 2014] описано проведение реакции деацетилирования в высококонцентрированном растворе щёлочи (60%), но при достаточно низкой температуре -65°C в течение 20 ч. Соотношение хитина к раствору щелочного агента = 1:10. По окончании реакции хитозан промывали до нейтрального значения pH и сушили в течение 4 ч при $65 \pm 5^\circ\text{C}$. В результате был получен полимер с высокими ММ ($1,05 \cdot 10^6$ Да) и СД (81,24%) (табл. 8).

В рамках классического технологического подхода авторами [Гартман, Воробьева, 2013] произведена замена хитинсодержащего сырья крабов и креветок на хитин из рачка гаммаруса. Деацетилирование последнего также проводили 50%-ным раствором гидроксида натрия при температуре $120-130^\circ\text{C}$ в течение одного часа в инертной среде. Для окончательной очистки

хитозан промывали этанолом и ацетоном, далее высушивали на воздухе. Хитозан, полученный по вышеуказанному способу, представляет собой мелковолокнистые частицы розового цвета без запаха. Средняя ММ — $1,38 \cdot 10^6$ Да, СД — 89,5%, массовые доли белка и минеральных веществ — 0,05 и 0,69%. Выход хитозана по хитину составил 79,8%. Стоит также отметить, что данный продукт образует вязкие растворы (17,9 Дл/г), обладает выраженными сорбционными свойствами по отношению к метиленовому синему, являющемуся маркером низко- и среднемолекулярных токсинов, модели лекарственных средств ($21,6 \pm 0,50 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом, полученные в работе [Гартман, Воробьева, 2013] результаты позволяют рассматривать данный способ получения хитозана рациональным, а самого рачка-бокоплава гаммаруса как перспективное хитинсодержащее сырьё.

Вышеизложенные способы получения хитозана гетерогенным процессом гидролиза ацетамидных групп хитина в концентрированном растворе щёлочи при повышенной температуре в данной работе уже были обсуждены.

Тем не менее, С.В. Немцев [1997; 2006] считает целесообразным получение хитозана из хитина, активированного однократным замораживанием-размораживанием в 1–2%-ном щелочном растворе. Хитин суспензировали и замораживали при температуре минус 30°C в течение 20–24 ч. По окончании криообработки суспензию размораживали и нагревали до температуры $18-20^\circ\text{C}$, разливали тонким слоем (1–1,5 см) на поддоне и выдерживали в течение 18–24 ч при комнатной температуре для желирования. Полученный гель подвергали термообработке при $70-75^\circ\text{C}$ в течение 3–5 ч, измельчали и промывали дистиллированной водой до pH 7. Кривохитозан не электризовался при измельчении, обладал высокими молекулярной массой (280 кДа),

Таблица 8. Показатели качества хитозана [Hossain, Iqbal, 2014]

СД, %	ММ, Да	Вязкость, Дл/г	Содержание, %		Растворимость, %	Выход, %
			воды	минеральных веществ		
81,24	$1,05 \cdot 10^6$	13,20	7,96	0,27	97,65	15,4

СД (80–95%) и образовывал высоковязкие растворы.

Известны условия экстразионного деацетилирования твёрдого хитина, в условиях которого увеличение избытка щёлочи приводит к повышению степени деацетилирования хитозана и растворимости получаемых продуктов [Акопова, 2013]. В результате оптимизации условий проведения процесса автором установлено, что для прохождения реакции деацетилирования с практически 100%-ным выходом достаточным является 5-кратный мольный избыток NaOH, тогда как в известных суспензионных способах получения хитозана используют не менее 10 молей NaOH на 1 моль хитина. При этом время, затрачиваемое на твердофазный синтез сопоставимого по степени деацетилирования продукта, сокращается с десятков часов до 10–20 мин. Температура синтеза существенно влияет на выход продукта. При её увеличении от 25 до 200 °С (при одинаковом мольном соотношении) СД возрастает от 38 до 98%. Таким образом, температурный интервал 180–200 °С и пятикратный молярный избыток NaOH являются оптимальными параметрами проведения твердофазного процесса для получения хитозана с хорошими качественными характеристиками (СД 90–95%; ММ — 50–80 кДа растворимость в 0,1М HCl — 98,0%) в использованном автором экструдере. Введение различных добавок, в частности воды, NaBH_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в реакционную смесь при твердофазном синтезе приводит к росту СД полимера и одновременному снижению ММ во всех случаях, что является положительным аспектом при получении привитых сополимеров хитозана. По мнению авторов [Чернышенко, 2007; Акопова, 2013], низкая ММ (~50 кДа) будет способствовать диспергированию и растворению жёсткоцепного полисахарида в нехарактерных для него растворителях даже при небольшой длине привитых цепей.

Ещё один способ получения хитозана из хитинсодержащего сырья гаммаруса азовского, отличный от традиционного, разработан [Кубенко, Раздорожная, 2012; Кубенко, 2014]. В работе рассмотрена возможность замены раствора гидроксида натрия на раствор гидроксида аммония с получением в качестве

продуктов реакции летучих компонентов [Кубенко и др., 2012]. С целью осуществления данного процесса хитиновое сырьё подвергают щелочному гидролизу обработкой аммиака под давлением до 6 МПа, при этом образуется основание NH_4OH , которое под давлением приобретает высокие щелочные свойства (рН среды 12–14). Процесс щелочного гидролиза продолжается в течение 60 мин при температуре до 85 °С. При снижении давления до атмосферного остаточное количество паров аммиака из продукта отгоняют с помощью диоксида углерода, далее промывают и сушат. Автором очень подробно исследованы органолептические и физико-химические показатели полученного хитозана. Эти данные обобщены нами, систематизированы и представлены в виде табл. 9.

Тем не менее, отдельным направлением в хитин/хитозановых исследованиях является изыскание способа получения хитозана, растворимого при нейтральных значениях рН и обладающего при этом более высокой биологической активностью по сравнению с высокомолекулярным хитозаном. Снижение

Таблица 9. Качественные характеристики хитозана [Кубенко, 2014]

Наименование	Хитозан	
<i>Органолептические показатели</i>		
Внешний вид	мелково-локнистые частицы	
Цвет	розовый	
<i>Физико-химические показатели</i>		
СД, %	94,4	
ММ, кДа	320	
Содержание, %	воды	10
	минеральных веществ	0,2
Растворимость, %	1%-ной молочной кислоте	99,7
	2%-ном растворе уксусной кислоты	99,2
	5%-ном растворе лимонной кислоты	98,9
	10%-ном растворе лимонной кислоты	99,7

молекулярной массы полимера путём его деполимеризации — один из подходов к повышению его растворимости. В данном направлении проведено много исследований, где деполимеризация исходного хитозана проводилась с помощью химических реагентов или ферментов [Варламов и др. 2000; Фролова, 2012; Долгопятова и др., 2016].

Предложенный Варламовым В.П. и др. способ получения низкомолекулярного хитозана (НМХ) заключается в том, что 1–2%-ный раствор хитозана при рН 4,5–5,5 инкубируют в присутствии комплекса хитинолитических ферментов при температуре 40–50 °С в течение 20–60 мин. Полученную реакцию массу выдерживают в течение 3–7 мин на кипящей водяной бане, далее охлаждают до 20–22 °С, фильтруют и фракционируют методом хроматографии или с помощью мембранных технологий, выделяя при этом фракции хитозана с ММ от 8 до 12 кДа. Продукт диализуют против воды и высушивают. Полученный таким образом полимер водорастворим до 50 мг в 1 мл воды [Варламов, 2000].

В последнее время отдают предпочтение химическому гидролизу хитозана, основными преимуществами которого являются низкая степень полидисперсности получаемых фракций, отсутствие в них белковых примесей и низкая стоимость используемых реактивов.

Предложен способ получения низкомолекулярного хитозана, включающий растворение высокомолекулярного хитозана в 1%-ной уксусной кислоте и добавление к нему раствора пероксида водорода (0,5–1,5% к общей массе раствора) в присутствии каталитических количеств оксида марганца (IV). Полученную смесь выдерживали при температуре 18–50 °С в течение 30 мин, далее добавляли водный раствор аммиака, доводя тем самым рН реакционной смеси до 6,9–7,0. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и ацетоном, затем высушивали. Таким образом, получали хитозан со СД 90% и ММ от 1 до 27 кДа [Купреев и др., 2011].

В работе проведены исследования, направленные на разработку параметров технологического процесса перекисного гидролиза хитозана с молекулярной массой 350 кДа и степенью

деацетилирования 79,3%. Технология получения хитозана с ММ 25–50 кДа включает стадии гидролиза предварительно аморфизованного высокомолекулярного хитозана 0,2%-ной перекисью водорода при температуре 45 °С в течение 1,5–2 часов, отделения низкомолекулярного хитозана на фильтре, растворения при рН 5,5 и лиофильного или распылительного высушивания [Фролова, 2012].

Молекулярная масса хитозана 20 кДа достигнута путём гидролиза хитозана с ММ 500 кДа и СД 86% раствором 6 М соляной кислоты при 90 °С в течение 3 ч [Шагдарова и др., 2013; Шагдарова, 2016]. Полученную смесь оставляли на 12 ч при комнатной температуре, образовавшийся осадок отфильтровывали, суспендировали в дистиллированной воде, нагревали до полного растворения (70–80 °С). Далее раствор охлаждали до 6 °С, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и высушивали. Выход НМХ составил 45–50%, растворимость — 6 мг/мл в 0,1 М ацетатном буфере (рН 5,6) при температуре 23 °С.

Т. Васильевой с соавторами были исследованы условия контролируемой деполимеризации хитина и хитозана с использованием неравновесной низкотемпературной электронно-пучковой плазмы, которая генерировалась инъекцией в газ непрерывного до релятивистского электронного пучка. Когда электронный пучок проходит через газ, происходит ионизация, возбуждение и диссоциация его молекул, вследствие чего нарабатываются радикалы и другие химически активные частицы в сверхвысоких концентрациях, которые не могут быть достигнуты в обычных равновесных условиях. Если ввести в плазму порошок хитина или хитозана, то эти частицы вместе с электронами первичного пучка способны вызвать необходимые превращения биополимерных молекул. При этом температура частиц порошка во время обработки остаётся на уровне комнатной, что исключает термическую деструкцию полисахаридов. Разработанный метод позволяет получить низкомолекулярные водорастворимые хитоолигосахариды (ММ 800–2000 Да) с выходом 95% в течение 2 мин, тогда как химический гидролиз обычно занимает несколько часов [Vasilieva et al., 2017; Научная Россия].

Ещё одно направление, позволяющее придать растворимость хитозану в воде с образованием нейтральных растворов, — его химическое модифицирование, в т. ч. путём присоединения такого гидрофильного ПАВ, как олигоэтиленоксидсульфокислота (ОСК) [Строкова, 2009; Строкова и др., 2010]. Реакцию хитозана с ОСК осуществляют смешением твёрдой навески полимера с водным раствором сульфокислоты, взятых в количествах, обеспечивающих молярное соотношение сульфо- и аминогрупп от 0,7 до 1,5 (рис. 6).

Все полученные растворы производных хитозана нейтральны и бесцветны, обладают прозрачностью, высокой вязкостью, которая как у всех неньютоновских жидкостей резко снижается при увеличении скорости сдвига.

Присоединение модификатора ОСК к полимерной цепи хитозана не только улучшает растворимость полимера в водных растворах, но и повышает поверхностную активность последних, что важно для их практического использования, например, в косметических средствах, эмульсионных пищевых продуктах типа майонеза, а также в пенных технологиях отделки текстильных материалов.

Согласно данным, полученным Н.Г. Строковой с соавторами [Строкова и др., 2010], растворы ацетата хитозана не обладают поверхностной активностью, в то время как растворы олигоэтиленоксидсульфоната хитозана (ОСХ) при тех же концентрациях компонентов имеют более низкое (более чем на 10 мН/м) поверхностное натяжение 58 мН/м. Поверхностная активность растворов ОСХ повышается при увеличении в них содержания ОСК, однако стабильность пен, получаемых

из растворов с избыточным содержанием олигосульфокислоты, снижается. Увеличение молекулярной массы хитозана ведёт к повышению стабильности пен.

Кроме того, из растворов производных хитозана сформованы плёнки, обладающие высокими эластическими свойствами (разрывное удлинение 30–40%) и достаточной для использования в качестве раневых покрытий прочностью (разрывное напряжение ~ 10–20 МПа).

Таким образом, анализ рассмотренного в данном разделе материала показал, что способы получения биополимеров хитина/хитозана включают одинаковые стадии (депротенирование, деминерализация, депигментация, деацетилирование, в случае с НМХ — гидролиз), но отличаются последовательностью и параметрами, а хитин и хитозан, в свою очередь, значительно разнятся по качественным характеристикам.

Интенсификация технологического процесса в основном происходит на стадиях депротенирования и деминерализации хитинсодержащего сырья за счёт вывода из цикла химических реагентов. Практически полное протекание реакции деацетилирования хитина возможно только в присутствии высококонцентрированного щелочного агента и требует достаточно жёстких в той или иной степени условий.

Технологические параметры биохимического, электрохимического и электрофизического воздействия позволяют получить хитин/хитозан со структурой наиболее близкой к природной, сохраняя при этом физико-химические и биохимические свойства таких ценных компонентов ПСО ракообразных как белки,

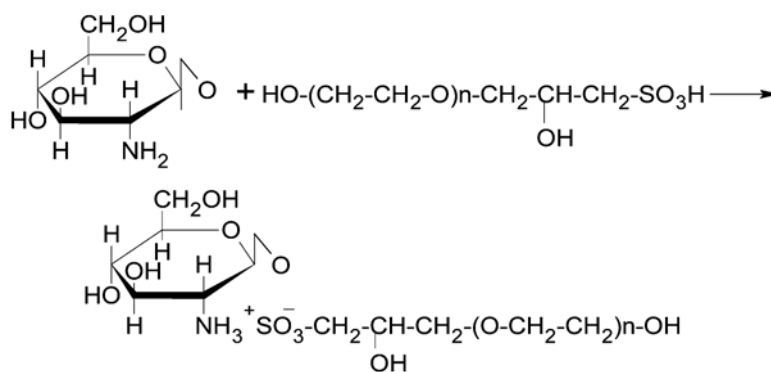


Рис. 6. Химическая реакция взаимодействия хитозана с олигоэтиленоксидсульфокислотой

Таблица 10. Предприятия, производящие хитин и хитозан в России: их современный статус

Предприятие	Местонахождение	Мощность, кг/год	Статус	Продукция	Комментарии
Рыболовецкий колхоз им. В.И. Ленина	п-ов Камчатка, бухта Сероглазка	2000 (при мощности установки 10 т/год)	Ликвидированы	Хитозан	Производства остановлены в связи с отсутствием очистных сооружений и проблемами с энергообеспечением
Партизанский химико-фармацевтический завод [Российская фармацевтика]	г. Партизанск, Приморский край	12000		Хитин, хитозан	
Крабokonсервный завод	о. Попова, Приморский край	1000	Действует	Хитозан	Установка эксплуатируется эпизодически, производя ограниченные партии хитозана по заказу ТИБОХ и ТИНРО
Химико-фармацевтический завод	г. Махачкала	600			В 80-е гг. лабораторными методами производил до 50 кг хитозана ежемесячно для нужд медицинского управления ВМФ
«Восток-Бор» [Хитин и хитозан]	г. Дальнегорск, Приморский край	5000	Ликвидирован		Оказалось нерентабельным
Центр научно-экспериментальных производств на базе ВНИРО	г. Москва	100		Хитин, хитозан	Установка использовалась для проведения лабораторных исследований
ЗАО «Сонат» [Албулов и др., 2010; У истоков отрасли]		–		Хитозан, БАД на его основе	
ООО «Биопрогресс» (организован на базе ФГБНУ ВНИТИБП РАСХН) [Албулов и др., 2010; Биопрогресс]	МО, п. Биопрогресс	–	Действуют	Хитозан (пищевой кислоторастворимый, низкомолекулярный пищевой водорастворимый); 2–3%-ные гелевые растворы на основе высокомолекулярного хитозана в уксусной кислоте; сукцинат хитозана водорастворимый; хитозансодержащие БАД (Хитан, Полихит, Фитохитодез, Ламихит, Фукохит); Биопестицид «Агрохит»	Работает с 1991 г
ООО «Хитозановые технологии» [Хитозановые технологии]	Саратовская область	1200		Хитозан и ассортимент продукции на его основе	С 2010 г. производят хитозан из отходов от переработки крабов, креветок, речных раков, из гаммаруса и хитиновых оболочек личинок мух

содержащие комплекс незаменимых аминокислот, и липиды, обогащенные жирными кислотами омега-3, каротиноиды (астаксантин, сантаксантин, β -каротин и другие ксантофиллы [Goodwin, 1984]). Именно поэтому выбор более щадящих способов получения хитина/хитозана является основополагающим для повышения эффективности использования хитинсодержащего сырья путём разработок его рациональной комплексной безотходной переработки с получением кормовых продуктов, ферментов, биологически активных веществ морского происхождения и препаратов на их основе, обладающих широким спектром фармакологических свойств.

Такое многообразие способов получения биополимеров хитина/хитозана влечёт за собой вопрос о реальном уровне их технологического освоения и собственно производства целевого продукта, особенно на территории Российской Федерации. Анализ электронных ресурсов показал, что в нашей стране рынок хитозана представлен в виде биологически активных добавок (БАД) к пище, которые производятся, в основном, не из российского сырья (Китай, США и др.). Данный факт косвенно подтверждает отсутствие крупномасштабных предприятий, способных производить конкурентоспособный по ценовым показателям, так называемый хитин/хитозан-полуфабрикат, на основе которого в дальнейшем разрабатываются БАД, пищевая, косметическая и сельскохозяйственная продукция.

В нашей стране, начиная с 80-х гг., был предпринят ряд попыток организовать промышленное производство хитина/хитозана (табл. 10).

В странах Европы и Азии предприятия по производству хитозана и его производных развиты в значительно большей степени.

Так, немецкая компания Herpe Medical Chitosan GmbH [НМС⁺] занимается производством и продажей хитина/хитозана и их производных (карбоксиметил хитозан, ацетат хитозана, гидрохлорид хитозана, олигохитозан и др.) для косметической и фармацевтической промышленности, а также ведёт научно-исследовательскую деятельность в области хитинологии. Компания работает по системе менеджмента качества в соответствии со стандартами ISO 9001:2008 и 13485:2012.

Таблица 11. Спецификация на хитозан и олигохитозан от компании Herpe Medical Chitosan GmbH [НМС⁺]

Показатель	Хитозан	Олигохитозан
СД, %	68–93	≥ 75
ММ, кДа	10–700	≥ 5
Вязкость 1%-ного раствора в 1%-ной уксусной кислоте (20 °С), МПа·с	7–3250	–
Содержание, %		
минеральных веществ		≤ 1
основного вещества		≥ 90
нерастворимых веществ		≤ 2
рН 1%-ного водного раствора (20 °С)	–	3–7

Из данных табл. 11 видно, что компания производит широкий, по основным качественным характеристикам, ассортимент хитозана (более 120 продуктов).

Herpe Medical Chitosan GmbH предлагает покупателям не только высококачественный хитозан, но и сопровождение проекта от идеи до промышленной реализации конечного продукта, используя знания, инновационные технологии и оборудование.

В Тайланде на базе завода по переработке морепродуктов располагается предприятие, занимающееся получением хитина/хитозана и его производных из образующихся панцирьсодержащих отходов ракообразных [Chitosanlab]. Производство мощностью 240 т/год перерабатывает отходы согласно схеме, приведённой на рис. 7. Качество производимой продукции подтверждается сертификатами HASSP и GMP.

На сайте компании доступны характеристики не всех указанных на схеме продуктов (табл. 12).

Таким образом, исходя из вышеизложенного и, опираясь на данные рис. 8, можно сделать вывод, что азиатские страны, имеющие доступ к сырьевым источникам и дешёвым производственным ресурсам, ориентированы на производство низкорентабельного полуфабриката хитина/хитозана со стандартными качественными характеристиками, используемого для производства пищевых добавок,

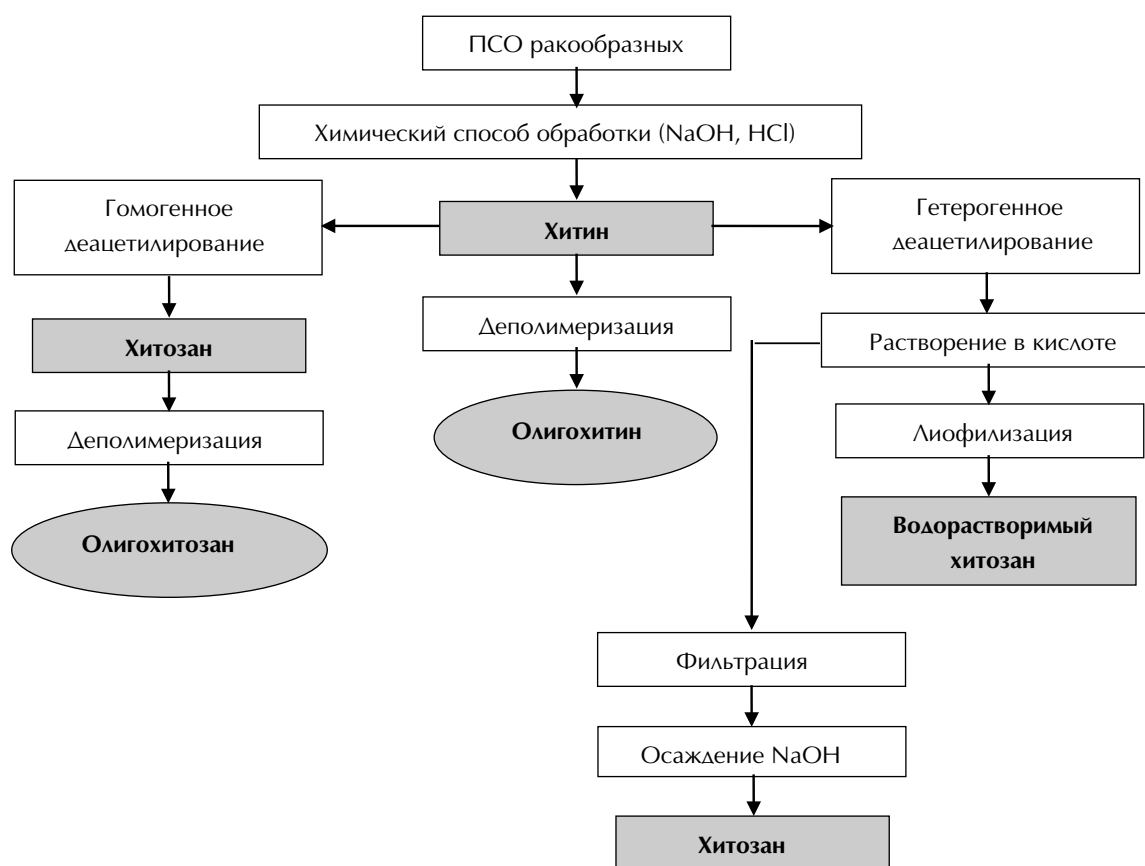


Рис. 7. Схема производства хитина, хитозана и хитоолигомеров [Chitosanlab]

Таблица 12. Качественные характеристики хитина, хитозана и олигохитозана компании Chitosanlab

Показатель	Хитин	Хитозан	Олигохитозан
СД, %	–	≥90	≥72
ММ, Да	не указано		≤5000
Вязкость 1%-ного раствора в 1%-ной уксусной кислоте (20 °С), сПз	–	5–5000	–
Содержание, %	минеральных веществ	≤1	1–2
	воды	≤10	8–10
	белка	≤1	0,2–1
Растворимость, %	–	≥99	

в водоподготовке, в качестве добавок в текстильной и бумажной отраслях. Большие объёмы производства такого хитина/хитозана позволяют получать высокую прибыль за счёт снижения прямой производственной себестоимости и издержек производства. Европейский рынок в большей степени нацелен на производство высокорентабельных биополимеров хитина/хитозана с использованием инноваци-

онных сложно воспроизводимых технологий и маркетинговых продвижений.

На основании обзора литературы российских технологий переработки хитинсодержащего сырья в хитин и хитозан можно говорить о реальной перспективе создания технологий уникальных специализированных продуктов для экспорта. При этом развивая концепцию безотходных технологий совместно с государ-

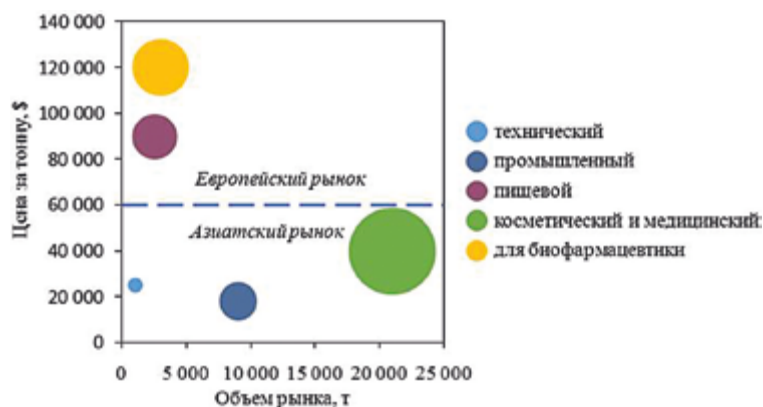


Рис. 8. Распределение производства хитозана различного качества на Европейском и Азиатском рынках [Ensymm]

ственной поддержкой по утилизации отходов от переработки ракообразных на пищевую продукцию возможно получение биополимеров массового потребления, способных конкурировать по качественным и ценовым показателям на международном рынке.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдуллин В.Ф., Артёменко С.Е., Овчинникова Г.П., Пчелинцева Е.В. 2006. Свойства хитозана из разного сырья // Материалы 8-й Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: Изд-во ВНИРО. С. 7–10.
- Акопова Т.А. 2013. Твердофазный синтез, структура, свойства и перспективы применения материалов на основе полисахарида хитозана. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М.: ФГБУН «ИСПМ» РАН. 46 с.
- Албулов А.И., Фролова М.А., Буханцев О.В., Быкова В.М., Немцев С.В., Комаров Б.А. 2010. Хитозансодержащие биологически активные добавки к пище в рационализации питания населения // Рыбпром. № 2. С. 25–28.
- Балабаев В.С. 2016. Обоснование и разработка технологии пищевых хитозановых композиций с использованием CO₂-экстрактов фитосырья. Дисс. ... канд. техн. наук. Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГАУ им. Петра I» МГТУ. 237 с.
- Безродных Е.А., Тихонов В.Е., Lopez-Llorca L.V. 2010. Выделение хитина из отходов морепродуктов и получение из него хитозана // Рыбпром. № 2. С. 17–22.
- Биопрогресс. Доступно через: <http://bioprogress.ru>. 30.05.2017.
- Бобровская Н.Д., Кардашев А.В., Вайтман Г.А. 1981. Об изучении протеолитических и липолитических ферментов криля // Технология переработки криля: сборник научных трудов. М.: ВНИРО. С. 16–20.
- Быков В.П. 1997. Технология рыбных продуктов: труды. М.: ВНИРО. 208 с.
- Быков В.П., Быкова В.М., Кривошеина Л.И., Головкова Г.Н., Шуст К.В., Шевцов В.В., Картинцев А.В., Ежова Е.А. 2001. Антарктический криль: справочник / Под ред. Быковой В.М. М.: Изд-во ВНИРО. 207 с.
- Быков В.П., Быкова В.П., Сафронова Т.М., Кривошеина Л.И., Немцев С.В., Недосекова Т.М., Новиков А.В., Ермишева О.Э., Кадыров Э.К., Сныткин И.И. 1993. Способ переработки мелких ракообразных с получением хитозана. Пат. 2000066 РФ. Бюл. № 33–36.
- Быков В.П., Фурман Д.И. 1999. Получение хитозана из гаммаруса // Материалы 5-й Конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: ВНИРО. С. 18–21.
- Быкова В.М., Немцев С.В. 2002. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука. С. 7–43.
- Варламов В.П., Ильина А.В., Банникова Г.Е., Немцев С.В., Ильин Л.А., Чертков К.С., Андрианова И.Е., Платонов Ю.В., Скрябин К.Г. 2000. Способ получения низкомолекулярного хитозана для противолучевых препаратов. Пат. 2188829 РФ. Бюл. № 25.
- Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. 2002. Пленки и волокна на основе хитина и его производных // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука. С. 254–279.

- Гальбрайт А.С. 2001. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал. Т. 7. № 1. С. 51–56.
- Гартман О.Р., Воробьева В.М. 2013. Технология и свойства хитозана из рачка гаммарус // Фундаментальные исследования. № 6. С. 1188–1192.
- Глотова И.А., Яровой М.Н., Шахов С.В., Балабаев В.С., Измайлов В.Н. 2015. Устройство для получения хитозана из панцирьсодержащего сырья ракообразных. Пат. 159385 РФ. Бюл. № 4.
- Глубоковский М.К., Тарасюк С.Н., Зверькова Л.М., Семеняк Л.В., Мурзов Н.Н., Петрова Н.В., Бражник С.Ю., Скакун В.А. 2012. Сырьевая база Российского рыболовства в 2012 году (районы Российской юрисдикции): Справочно-аналитические материалы. М.: Изд-во ВНИРО. 511 с.
- Григорьева Е.В. 2008. Обоснование переработки гаммаруса балтийского моря (*Gammarus lacustris*) методами биотехнологии. Дисс. ... канд. техн. наук. Калининград: ФГОУ ВПО «КГТУ». 207 с.
- Дацун В.М., Семенов Б.Н. 2001. Биологически активные вещества. Технология продуктов из гидробонтов / Под ред. Сафроновой Т.М., Шендерюка В.И. М. 448 с.
- Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Кучина Ю.А., Слюдова А.Е. 2016. Гетерогенный кислотный гидролиз хитина и хитозана из морских ракообразных // Известия Уфимского научного центра РАН. № 3 (1). С. 26–28.
- Ежова Е.А. 2005. Обоснование и разработка технологии пищевого хитозана и препаратов на его основе. Автореф. дисс... канд. техн. наук. М. ВНИРО. 24 с.
- Кириленко Ю.К., Фролов В.Г., Нагапетян Р.А., Коломиец Т.В., Байков А.М., Бутузов И.Н. 2005. Способ получения хитозансодержащего волокна. Патент 2258102 РФ. Бюл. № 22.
- Кривошеина Л.И., Быкова В.М., Ежова Е.А., Глазун О.И., Панов К.Н. 2005. Способ получения хитозана из хитина ракообразных. Патент 2246880 РФ. Бюл. № 6.
- Кубенко Е.Г. 2014. Разработка технологии получения хитозана из гаммаруса азовского и его использование при производстве растительно-рыбных пищевых продуктов. Дисс. ... канд. техн. наук. Краснодар: ФГБОУ ВПО «КГТУ». 143 с.
- Кубенко Е.Г., Касьянов Г.И., Алтуньян С.В., Касьянов Д.Г. 2012. Устройство для получения хитозана. Патент 120547 РФ. Бюл. № 27.
- Кубенко Е.Г., Раздорожная Е.Е. 2011. Совершенствование технологии получения хитозана из панциря азовского гаммаруса // Материалы международной научно-технической интернет-конференции «Инновационные технологии в мясной, молочной и рыбной промышленности». Краснодар: ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет». С. 37–39.
- Купреев Н.И., Быковский Д.В., Кузнецов В.А., Ваел Шехта Матвалли Эльсайед Елизаб. 2011. Способ получения низкомолекулярного хитозана. Патент 2417088 РФ. Бюл. № 12.
- Куприна Е.Э., Водолажская С.В. 2002. Способы получения и активации хитина и хитозана // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука. С. 44–63.
- Куприна Е.Э., Тимофеева К.Г., Водолажская С.В. 2002. Особенности получения хитинсодержащих материалов электрохимическим способом // Журнал прикладной химии. № 5. С. 840–846.
- Курченко В.П., Буза С.В., Петрашкевич Н.В., Буткевич Т.В., Ветошкин А.А., Демченков Е.Л., Лодыгин А.Д., Зуева О.Ю., Варламов В.П., Бородин О.И. 2016. Технологические основы получения хитина и хитозана из насекомых // Труды БГУ. Т. 11. Ч. 1. С. 110–126.
- Леваньков С.В., Купина Н.М., Блинов Ю.Г. 1998. Способ безотходной комплексной переработки хитинсодержащего сырья. Патент 2123269 РФ. Бюл. № 25.
- Леваньков С.В., Купина Н.М., Блинов Ю.Г. 1999. Использование ферментов в технологии комплексной переработки отходов производства краба и получения поверхностно-активированных хитина и хитозана // Материалы пятой конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: Изд-во ВНИРО. С. 44–46.
- Лябин М.П., Семенов П.С. 2011. Совершенствование технологии получения хитозана // Вестник ВолГУ. Серия 11. № 2. С. 17–21.
- Маслова Г.В. 2010. Теоретические аспекты и технология получения хитина электрохимическим способом // Рыбпром. № 2. С. 17–22.
- Мезенова О.Я., Лысова А.С., Григорьева Е.В. 2004. Совершенствование технологии хитина/хитозана из балтийского гаммаруса с применением автоэнзимолита // Материалы международной научной конференции «Инновации в науке и образовании». Калининград: КГТУ. С. 100.
- Научная Россия. Доступно через: <https://scientificrussia.ru/articles/v-mfti-pridumali-kak-ekologichno-proizvodit-veshchestvo-hhi-veka>. 05.06.20107.
- Немцев С.В. 1991 // Материалы 3-ей Всесоюзной конференции «Совершенствование производства хитина и хитозана из панцирьсодержащих отходов крыла и пути их использования». М.: ВНИРО. С. 7–15.

- Немцев С.В. 1997. Разработка комплексной технологии хитина и хитозана из панцирьсодержащего сырья криля с применением ферментных препаратов и криоактивации. Автореф. дисс... канд. техн. наук. М.: ВНИРО. 25 с.
- Немцев С.В. 2006. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных. М.: Изд-во ВНИРО. 134 с.
- Немцев С.В., Албулов А.И., Фролова М.А. 2009. Изменение № 1 к ТУ 9289–067–00472124–03 «Хитозан пищевой». М.: Изд-во ВНИРО. 6 с.
- Немцев С.В., Гамзазаде А.И., Рогожин С.В., Быкова В.М., Быков В.П. 2000. Деацетилирование хитина в гомогенных условиях // Прикладная биохимия и микробиология. Т. 38. № 6. С. 609–615.
- Новиков В.Ю., Чеботок Е.Н. 2008. Способ получения хитозана из панцирей ракообразных. Патент 2332081 РФ. Бюл. № 24.
- Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировое производство аквакультуры в 2010–2014 гг. (по материалам ФАО)». 2016 / Под ред. Глубоковского М.К. М.: Изд-во ВНИРО. 215 с.
- Обзор в цифрах «Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы рыбы и нерыбных объектов промысла за 2010–2014 гг. (по материалам ФАО)». 2016 / Под ред. Глубоковского М.К. М.: Изд-во ВНИРО. 148 с.
- Петрович Ю.А., Григорьянц Л.А., Гурин А.Н., Гурин Н.А. 2008. Хитозан. Структура и свойства. Использование в медицине и стоматологии // Стоматология № 4. Т. 87. С. 72–77.
- Подкорытова А.В., Строкова Н.Г., Семикова Н.В., Литвиненко А.И., Козлов О.В. 2010. Гамма-рус — перспективный источник биологически активных веществ // Рыбпром. № 4. С. 60–63.
- Роль Л.Н., Ярочкин А.П., Ерошкина М.Я. 1983 // Тезисы докладов Первой всесоюзной научно-технической конференции по производству и использованию хитина и хитозана из панциря криля и других ракообразных. Владивосток: Дальрыбвтуз. С. 40–42.
- Российская фармацевтика. Доступно через: <http://pharmpractice.ru/13924>. 31.05.2017.
- Склярченко С.А., Шаров В.И., Баландин Г.В. 2016. Некоторые аспекты биоэкономики и экобиополитики в проблематике утилизации отходов пивоварения // Биоэкономика и экобиополитика. № 1 (2). С. 201–207.
- Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Кулинцов П.И., Болгов А.А. 2009. Способ получения хитозана из хитина. Патент 2358553 РФ. Бюл. № 17.
- Статистические сведения по рыбной промышленности России 2013–2014. 2015. М.: Изд-во ВНИРО. 77 с.
- Строкова Н.Г. 2009. Получение и исследование свойств водорастворимых производных хитозана с длинноцепочечными заместителями. Автореф. дисс... канд. хим. наук. М.: ГОУ «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина». 16 с.
- Строкова Н.Г., Вихорева Г.А., Чернухина А.И., Владимиров Л.В., Шишкина И.Ю., Гальбрайт Л.С. 2010. Синтез и поверхностные свойства водных растворов производных хитозана и этиленоксид-сульфокислот // Высокомолекулярные соединения. Серия А. Т. 52. № 7. С. 1–7.
- Строкова Н.Г., Подкорытова А.В., Семикова Н.В., Коробицын В.С., Кирдяева О.П. 2012. Экстракция каротиноидно-липидных комплексов из панцирьсодержащих отходов ракообразных // Известия ТИПРО. Т. 171. С. 1–11.
- Строкова Н.Г., Сорокоунов И.М., Панов К.Н., Подкорытова А.В. 2010. Развитие технологии получения хитина/хитозана и его практического использования во ВНИРО // Рыбпром. № 2. С. 13–16.
- Тимофеева К.Г. 2011. Технология получения биологически активных хитин-минеральных препаратов из ракообразных электрохимическим способом. Автореф. дисс... канд. техн. наук. ОАО «ГИПРО-РЫБФЛОТ». 26 с.
- У истоков отрасли. Доступно через: <http://www.birzhaplus.ru/birzha/?48968>. 31.05.2017.
- Фролова М.А. 2012. Промышленные технологии производства биологически активных веществ из сырья природного происхождения. Автореф. Дисс... докт. биол. наук. Целково: ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности» Российской академии с. — х. наук. 50 с.
- Хитин и хитозан. Доступно через: <http://vostokbor.com/about>. 31.05.20107.
- Хитозановые технологии. Доступно через: <https://hitozanovye-tehnologii.tiu.ru>. 30.05.2017.
- Чернышенко А.О. 2007. Твердотельный синтез хитозана и получение материалов на его основе. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГТУ им. Косыгина. 16 с.
- Чирков С.Н. 2002. Противовирусные свойства хитозана. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрыбина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука. С. 327–338.
- Шагдарова Б.Ц. 2016. Получение алкилированных и ацилированных производных хитозана и исследование их биологических свойств. Дисс. ...канд. биол. наук. М.: ФГУ ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН Институт биоинженерии. 135 с.

- Шагдарова Б.Ц., Левов А.Н., Варламов В.П. 2013. Получение низкомолекулярного хитозана и его производных // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 15. № 3. С. 1694–1696.
- Юткин Л.А. 1986. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение. 253 с.
- Ai-Jun Zhang, Qi-Lian Qin, Huan Zhang, Hong-Tuo Wan g, Xuan Li, Lin Miao, Yi-Jun Wu. 2011. Preparation and characterisation of food-grade chitosan from housefly larvae // Czech J. Food Sci. Vol. 29. № 6. P. 616–623.
- Chatelet C., Damour O., Domard A. 2001. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films // Biomaterials. Vol. 22. № 3. P. 261–268.
- Chitosanlab. Доступно через: <https://chitosanlab.com/en/>. 05.06.2017.
- Cho Y.W., Jang J., Park C.R., Ko S. — W. 2000. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins // Biomacromolecules. Vol. 1. № 4. P. 609–614.
- Ensymm. Доступно через: <http://ensymm.com/>. 07.06.2017.
- Goodwin T.W. 1984. The Biochemistry of the Carotenoids, second ed. Chapman and Hall, London.
- Grand View Research. 2017. Chitosan market analysis and segment forecasts to 2025. USA. P. 32.
- НМС+. Доступно через: <https://www.gmp-chitosan.com/en/>. 05.06.2017.
- Hossain M.S., Iqbal A. 2014. Production and characterization of chitosan from shrimp waste // J. Bangladesh Agril. Univ. № 12 (1). P. 153–160.
- Molinaro G., Leroux J., Damas J. 2002. Biocompatibility of thermosensitive chitosan-based hydrogels: an in vivo experimental approach to injectable biomaterials // Biomaterials. Vol. 23. № 13. P. 2717–2722.
- Muzzarelli R. 1977. Textile finishes // Chitin. Oxford: Pergamon Press. P. 228–238.
- Onishi H., Machida Y. 1999. Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice // Biomaterials. Vol. 20. № 2. P. 175–182.
- Paul T., Halder S.K., Das A., Ghosh K., Mandal A., Payra P., Barman P., Mohapatra P.K.D., Pati B.R., Mondal C.K. 2015. Production of chitin and bioactive materials from Black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) shell waste by the treatment of bacterial protease cocktail // Biotech. № 3. P. 483–493.
- Prasitsilp M., Jenwithisuk R., Kongsuwan K., Damrongchai N., Watts P. 2000. Cellular responses to chitosan in vitro: the importance of deacetylation // J. Mater. Sci. Mater. Med. Vol. 11. № 12. P. 773–778.
- Ramirez A. 2013. Innovative uses of fisheries by-products // Globefish research programme. V. 110. 63 p.
- Ravi Kumar M.N. 2000. A review of chitin and chitosan applications // Reactive and Functional Polymers. Vol. 46. № 1. P. 1–27.
- Roberts G.F.A. 1997 // Advances in chitin science. 7th ICCS. France, 3–5 September 1997. Lyon. P. 22–31.
- SC/T3403–2004 Chinese Fishery Trade Standard.
- Suneeta Kumari, Sri Hari Kumar Annamareddy, Sahoo Abanti, Pradip Kumar Rath. 2017. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells // International journal of biological macromolecules. V. 104. P. B. P. 1697–1705.
- Vasilieva T., Sigarev A., Kosyakov D., Ul'yanovskii N., Anikeenko E., Chuhchin D., Ladesov A., Aung Myat Hein, Miasnikov V. 2017. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes // Carbohydrate Polymers. V. 163. P. 54–61.
- Zeng L., Qin C., Wang W., Chi W., Li W. 2008. Absorption and distribution of chitosan in mice after oral administration // J. Carbohydr. Polym. Vol. 71. № 3. P. 435–440.
- Zhang H., Neau S.H. 2001. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation // Biomaterials. Vol. 22. № 12. P. 1653–1658.

Поступила в редакцию 27.11.2017 г.
Принята после рецензии 01.12.2017 г.

Aquatic bioresources processing technologies

Modern ways for processing of chitin-containing raw materials

N.G. Strokova, A.V. Podkorytova

Russian Federal Research Institute of Fishery and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

The main source of chitin-containing raw material (CCRM) is waste from processing of various types of crustaceans — crabs, shrimps, krill, etc. The work describes methods of obtaining chitin and its derivative chitosan. Chitin, as an insoluble polymer, can't be separated from CCRM directly: you need to remove consistently the protein and mineral components of CCRM for chitin obtaining (deproteinization (DP) and demineralization (DM) processes, respectively). Chemical treatment is the standard way for CCRM treatment which includes the DP process with a solution of alkali (NaOH), and the DM process with a solution of hydrochloric acid (HCl). The biotechnological process involves the use of enzymes of various origins for deproteinization of CCRM to mitigate the conditions for chitin obtaining and for improving its quality. Electrochemical and electrophysical methods are the alternative way for chitin producing. Analysis of literature data showed that chitin is mainly considered as a raw material for the production of chitosan, widely used in various industries such as food, cosmetic, medical and biotechnology. The efficiency of the production of large amounts of chitin/chitosan, which allows to get high profit by reducing direct production costs and production costs. It is established that the European market is largely aimed at the production of high value-added biopolymers chitin/chitosan using innovative difficult reproducible technology and marketing advances.

Keywords: chitin, chitosan, chitin-containing raw material, shell containing wastes of crustaceans, methods of obtaining chitin/chitosan.

REFERENCES

- Abdullin V.F., Artemenko S.E., Ovchinnikova G.P., Pchelintseva E.V.* 2006. Svoystva khitozana iz raznogo syr'ya [Properties of chitosan from different raw materials] // Materialy vos'moj mezhdunarodnoj konferentsii «Sovremennye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana». M.: Izd-vo VNIRO. S. 7–10.
- Akopova T.A.* 2013. Tverdogaznyj sintez, struktura, svoystva i perspektivy primeneniya materialov na osnove polisakharida khitozana [Solid-phase synthesis, structure, properties and prospects of application of materials based on polysaccharide chitosan]. Avtoref. diss. ... dokt. khim. nauk. M.: FGBUN «ISPM» RAN. 46 s.
- Albulov A.I., Frolova M.A., Bukhantsev O.V., Bykova V.M., Nemtsev S.V., Komarov B.A.* 2010. Khitozansoderzhashchie biologicheski aktivnye dobavki k pishche v ratsionizatsii pitaniya naseleniya [Chitosan containing biologically active food supplements in rationalization of nutrition] // Rybprom. № 2. S. 25–28.
- Balabaev V.S.* 2016. Obosnovanie i razrabotka tekhnologii pishchevykh khitozanovykh kompozitsij s ispol'zovaniem CO₂-ekstraktov fitosyr'ya [Substantiation and development of technology for food chitosan compositions with use of CO₂-extracts of vegetative raw materials]. Diss. ... kand. tekhn. nauk. Voronezh: FGBOU VO «VGAU im. Petra I» MGTU. 237 s.
- Bezrodnikh E.A., Tikhonov V.E., Lopez-Llorca L.V.* 2010. Vydelenie khitina iz otkhodov moreproduktov i poluchenie iz nego khitozana [The extraction of chitin from seafood waste and receive from it chitosan] // Rybprom. № 2. S. 17–22.
- Bioprogress.* Dostupno cherez: <http://bioprogress.ru>. 30.05.2017.
- Bobrovskaya N.D., Kardashev A.V., Vajtman G.A.* 1981. Ob izuchenii proteoliticheskikh i lipoliticheskikh fermentov krilya [The study of proteolytic and lipolytic enzymes of krill] // Tekhnologiya pererabotki krilya: sbornik nauchnykh trudov. M.: VNIRO. S. 16–20.
- Bykov V.P.* 1997. Tekhnologiya rybnykh produktov: Trudy [Technology of fish products]. M.: VNIRO. 208 s.
- Bykov V.P., Bykova V.M., Krivosheina L.I., Golovkova G.N., Shust K.V., Shevtsov V.V.,*

- Kartintsev A.V., Ezhova E.A.* 2001. Antarkticheskiy kriel': spravochnik. / pod red. Bykovej V.M. M.: Izd-vo VNIRO. 207 s.
- Bykov V.P., Bykova V.P., Safronova T.M., Krivosheina L.I., Nemtsev S.V., Nedosekova T.M., Novikov A.V., Ermisheva O. Eh., Kadyrov Z.K., Snytkin I.I.* 1993. Sposob pererabotki melkikh rakoobraznykh s polucheniem khitozana [A method of treatment small crustaceans with obtaining chitosan]. Patent 2000066 RF. Byul. № 33–36.
- Bykov V.P., Furman D.I.* 1999. Poluchenie khitozana iz gammarusa // Materialy pyatoy konferentsii «Novye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana». M.: Izd-vo VNIRO. C. 18–21.
- Bykova V.M., Nemtsev S.V.* 2002. Syr'evye istochniki i sposoby polucheniya khitina i khitozana [Raw materials sources and methods of obtaining of chitin and chitosan] // *Khitin i khitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie* / pod red. Skryabina K.G., Vikhorevoj G.A., Varlamova V.P. M.: Nauka. S. 7–43.
- Varlamov V.P., Il'ina A.V., Bannikova G.E., Nemtsev S.V., Il'in L.A., Chertkov K.S., Andrianova I.E., Platonov Yu.V., Skryabin K.G.* 2000. Sposob polucheniya nizkomolekulyarnogo khitozana dlya protivoluchevykh preparatov [A method of obtaining low molecular weight chitosan for radioprotective medicine]. Patent 2188829 RF. Byul. № 25.
- Vikhoreva G.A., Gal'brajkh L.S.* 2002. Plenki i volokna na osnove khitina i ego proizvodnykh // *Khitin i khitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie* [Films and fibers based on chitin and its derivatives] / Pod red. Skryabina K.G., Vikhorevoj G.A., Varlamova V.P. M.: Nauka. S. 254–279.
- Gal'brajkh L.S.* 2001. Khitin i khitozan: stroenie, svojstva, primenenie [Chitin and chitosan: structure, properties, application] // *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. T. 7. № 1. S. 51–56.*
- Gartman O.R., Vorob'eva V.M.* 2013. Tekhnologiya i svojstva khitozana iz rachka gammarus [Chitosan technology and from crustacean gammarus and it's properties] // *Fundamental'nye issledovaniya. № 6. S. 1188–1192.*
- Glotova I.A., Yarovoj M.N., Shakhov S.V., Balabaev V.S., Izmajlov V.N.* 2015. Ustrojstvo dlya polucheniya khitozana iz pantsir' soderzhashchego syr'ya rakoobraznykh [An equipment for producing chitosan from shell containing wastes of crustaceans]. Patent 159385 RF. Byul. № 4.
- Glubokovskij M.K., Tarasyuk S.N., Zver'kova L.M., Semenyak L.V., Murzov N.N., Petrova N.V., Brazhnik S.YU., Skakun V.A.* 2012. Syr'evaya baza Rossijskogo rybolovstva v 2012 godu (rajony Rossijskoj yurisdiksii) [Raw material base of the Russian fishery in 2012 (areas of the Russian jurisdiction): reference and analytical materials]: Spravochno-analiticheskie materialy. M.: Izd-vo VNIRO. 511 s.
- Grigor'eva E.V.* 2008. Obosnovanie pererabotki gammarusa baltijskogo morya (*Gammarus lacustris*) metodami biotekhnologii [Rationale processing of gammarus crustacean's of the Baltic sea (*Gammarus lacustris*) methods of biotechnology]. Diss. ... kand. tekhn. nauk. Kaliningrad: FGOU VPO «KGTU». 207 s.
- Datsun V.M., Semenov B.N.* 2001. Biologicheski aktivnyye veshchestva. Tekhnologiya produktov iz gidrobiontov [Biologically active substances. Technology products from hydrobionts] / pod red. Safronovoj T.M., Shenderyuka V.I. M.— 448 s.
- Dolgopyatova N.V., Novikov V.YU., Konovalova I.N., Kuchina Yu.A., Slyudova A.E.* 2016. Geterogennyj kislotnyj gidroliz khitina i khitozana iz morskikh rakoobraznykh [Heterogeneous acid hydrolysis of chitin and chitosan from marine crustaceans] // *Izvestiya Ufmskogo nauchnogo tsentra RAN. № 3 (1). S. 26–28.*
- Ezhova E.A.* 2005. Obosnovanie i razrabotka tekhnologii pishchevogo khitozana i preparatov na ego osnove [Substantiation and development of technology for food of chitosan and preparations on its basis]. Avtoref. diss... kand. tekhn. nauk. M. Izd-vo VNIRO. 24 s.
- Kirilenko Yu.K., Frolov V.G., Nagapetyan R.A., Kolomiets T.V., Bajkov A.M., Butuzov I.N.* 2005. Sposob polucheniya khitozansoderzhashchego volokna [Method of production a chitosan containing fiber]. Patent 2258102 RF. Byul. № 22.
- Krivosheina L.I., Bykova V.M., Ezhova E.A., Glazunov O.I., Panov K.N.* 2005. Sposob polucheniya khitozana iz khitina rakoobraznykh [Method of obtaining chitosan from the chitin of shellfish]. Patent 2246880 RF. Byul. № 6.
- Kubenko E.G.* 2014. Razrabotka tekhnologii polucheniya khitozana iz gammarusa azovskogo i ego ispol'zovanie pri proizvodstve rastitel'no-rybnykh pishchevykh produktov [Technology development of obtaining chitosan from gammarus crustacean's of the Azov and its use in the production of vegetable and fish food]. Diss. ... kand. tekhn. nauk. Krasnodar: FGBOU VPO «KGTU». 143 s.
- Kubenko E.G., Kas'yanov G.I., Altun'yan S.V., Kas'yanov D.G.* 2012. Ustrojstvo dlya polucheniya khitozana [Producing chitosan installation]. Patent 120547 RF. Byul. № 27.
- Kubenko E.G., Razdorozhnaya E.E.* 2011. Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya khitozana iz pantsirya azovskogo gammarusa [Improvement of technology of chitosan from shell of gammarus crustacean's of the Azov] // *Materialy mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy internet-konferentsii «Innovatsionnye tekhnologii v myasnoj, molochnoj i rybnoj promyshlennosti».* Krasnodar: FGBOU VPO «Kubanskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet». S. 37–39.
- Kupreev N.I., Bykovskij D.V., Kuznetsov V.A., Vael Shekhta Matvalli Ehl'sajed Elazab.* 2011. Sposob polucheniya nizkomolekulyarnogo khitozana [A method of producing low-molecular chitosan]. Patent 2417088 RF. Byul. № 12.
- Kuprina E.EH., Vodolazhskaya S.V.* 2002. Sposoby polucheniya i aktivatsii khitina i khitozana [Methods of

- preparation and activation of chitin and chitosan] // *Khitin i khitozan. Poluchenie, svoystva i primeneniye* / pod red. Skryabina K.G., Vikhorevoj G.A., Varlamova V.P. M.: Nauka. S. 44–63.
- Kuprina E. Eh., Timofeeva K.G., Vodolazhskaya S.V. 2002. Osobennosti polucheniya khitinsoderzhashchikh materialov ehlektrokhimicheskim sposobom [Specificity of obtaining of chitin-containing materials by electrochemical method] // *Zhurnal prikladnoy khimii*. № 5. S. 840–846.
- Kurchenko V.P., Buga S.V., Petrashkevich N.V., Butkevich T.V., Vetoshkin A.A., Demchenkov E.L., Lodygin A.D., Zueva O. Yu., Varlamov V.P., Borodin O.I. 2016. Tekhnologicheskie osnovy polucheniya khitina i khitozana iz nasekomykh [Technological bases of obtaining of chitin and chitosan from insects] // *Trudy BGU*. T. 11. CH. 1. S. 110–126.
- Levan'kov S.V., Kupina N.M., Blinov Yu.G. 1998. Sposob bezotkhodnoy kompleksnoy pererabotki khitinsoderzhashchego syr'ya [The way waste complex processing of chitin-containing raw material]. Patent 2123269 RF. Byul. № 25.
- Levan'kov S.V., Kupina N.M., Blinov Yu.G. 1999. Ispol'zovanie fermentov v tekhnologii kompleksnoy pererabotki otkhodov proizvodstva kraba i polucheniya poverkhnostno-aktivirovannykh khitina i khitozana [The use of enzymes in technology of integrated processing of production waste of the crab and receiving a surface-activated chitin and chitosan] // *Materialy pyatoy konferentsii «Novye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana»*. M.: Izd-vo VNIRO. S. 44–46.
- Lyabin M.P., Semenov P.S. 2011. Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya khitozana [Improvement of technology of chitosan obtaining] // *Vestnik VolGU*. Seriya 11. № 2. S. 17–21.
- Maslova G.V. 2010. Teoreticheskie aspekty i tekhnologiya polucheniya khitina ehlektrokhimicheskim sposobom [Theoretical aspects and technology of obtaining chitin electrochemical method] // *Rybprom*. № 2. S. 17–22.
- Mezenova O. Ya., Lysova A.S., Grigor'eva E.V. 2004. Sovershenstvovanie tekhnologii khitina/khitozana iz baltiyskogo gammarusa s primeneniem avtoehnzimoliza [Improvement chitin/chitosan technology from gammarus crustacean's of the Baltic with the use of autolysis] // *Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Innovatsii v nauke i obrazovanii»*. Kaliningrad: KGTU. S. 100.
- Nauchnaya Rossiya. Dostupno cherez: <https://scientificrussia.ru/articles/v-mfti-pridumali-kak-ekologichno-proizvodit-veshchestvo-hhi-veka>. 05.06.20107.
- Nemtsev S.V. 1991 // *Materialy tret'ej vsesoyuznoy konferentsii «Sovershenstvovanie proizvodstva khitina i khitozana iz pantsir'soderzhashchikh otkhodov krilya i puti ikh ispol'zovaniya»*. M.: VNIRO. S. 7–15.
- Nemtsev S.V. 1997. Razrabotka kompleksnoy tekhnologii khitina i khitozana iz pantsir'soderzhashchego syr'ya krilya s primeneniem fermentnykh preparatov i kriokivatsii [Development chitin and chitosan comprehensive technologies from shell containing raw materials of krill with the use of enzyme preparations and cryo activation]. Avtoref. diss... kand. tekhn. nauk. M.: VNIRO. 25 s.
- Nemtsev S.V. 2006. Kompleksnaya tekhnologiya khitina i khitozana iz pantsirya rakoobraznykh [Comprehensive technology for obtaining chitin and chitosan from crustacean shell]. M.: VNIRO. 134 s.
- Nemtsev S.V., Albulov A.I., Frolova M.A. 2009. Izmeneniye № 1 k TU 9289–067–00472124–03 «Khitozan pishchevoj». M.: VNIRO. 6 s.
- Nemtsev S.V., Gamzazade A.I., Rogozhin S.V., Bykova V.M., Bykov V.P. 2000. Deatsetilirovaniye khitina v gomogennykh usloviyakh [Deacetylation of chitin in homogeneous conditions] // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. T. 38. № 6. S. 609–615.
- Novikov V. Yu., Chebotok E.N. 2008. Sposob polucheniya khitozana iz pantsirej rakoobraznykh [Method of obtaining chitosan from crustacean shells]. Patent 2332081 RF. Byul. № 24.
- Obzor v tsifrah «Statistika mirovogo rybolovstva: Mirovoe proizvodstvo akvakul'tury v 2010–2014 gg. (po materialam FAO) ». 2016 / pod red. Glubokovskogo M.K. M.: Izd-vo VNIRO. 215 s.
- Obzor v tsifrah «Statistika mirovogo rybolovstva: Mirovye ulovy ryby i nerybnykh ob'ektov promysla za 2010–2014 gg. (po materialam FAO) ». 2016 / Pod red. Glubokovskogo M.K. M.: Izd-vo VNIRO. 148 s.
- Petrovich Yu.A., Grigor'yants L.A., Gurin A.N., Gurin N.A. 2008. Khitozan. Struktura i svoystva. Ispol'zovanie v meditsine i stomatologii [Chitosan. Structure and properties. Use in medicine and dentistry] // *Stomatologiya* № 4. T. 87. S. 72–77.
- Podkorytova A.V., Strokova N.G., Semikova N.V., Litvinenko A.I., Kozlov O.V. 2010. Gammarus — perspektivnyy istochnik biologicheski aktivnykh veshchestv [Gammarus is a promising source of biologically active substances] // *Rybprom*. № 4. S. 60–63.
- Rol' L.N., Yarochkin A.P., Eroshkina M. Ya. 1983 // *Tezisy dokladov Pervoy vsesoyuznoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii po proizvodstvu i ispol'zovaniyu khitina i khitozana iz pantsirya krilya i drugikh rakoobraznykh*. Vladivostok: Dal'rybvtuz. S. 40–42.
- Rossiyskaya farmatsevtika. Dostupno cherez: <http://pharmapractice.ru/13924>. 31.05.2017.
- Sklyarenko S.A., Sharov V.I., Balandin G.V. 2016. Nekotorye aspekty bioehkonomiki i ehkobiopolitiki v problematike utilizatsii otkhodov pivovareniya [Some aspects of the bioeconomy and ekobiopolitiki in brewing waste disposal problems] // *Bioehkonomika i ehkobiopolitika*. № 1 (2). S. 201–207.
- Slivkin A.I., Lapenko V.L., Kulintsov P.I., Bolgov A.A. 2009. Sposob polucheniya khitozana iz khitina [Method of obtaining chitosan from chitin]. Patent 2358553 RF. Byul. № 17.
- Statisticheskie svedeniya po rybnoy promyshlennosti Rossii 2013–2014. 2015. M.: VNIRO. 77 s.
- Strokova N.G. 2009. Polucheniye i issledovaniye svoystv vodorastvorimykh proizvodnykh khitozana s dlinnotsepochechnymi zamestitelyami [Obtaining and research properties of water-soluble derivatives of chitosan

- with long-chain substituents]. Avtoref. Diss... kand. khim. nauk. M.: GOU «Moskovskij gosudarstvennyj tekstil'nyj universitet imeni A.N. Kosygina». 16 s.
- Strokova N.G., Vikhoreva G.A., Chernukhina A.I., Vladimirov L.V., Shishkina I. Yu., Gal'brajkh L.S.* 2010. Sintez i poverkhnostnye svojstva vodnykh rastvorov proizvodnykh khitozana i ehilenoksidul'fokislot [Synthesis and surface properties of aqueous solutions of chitosan derivatives and ethylene oxide sulfonic acids] // *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A.T.52. № 7. S. 1–7.*
- Strokova N.G., Podkorytova A.V., Semikova N.V., Korobitsyn V.S., Kirnyaeva O.P.* 2012. Ekhstraktsiya karotinoidno-lipidnykh kompleksov iz pantsir'soderzhashchikh otkhodov rakoobraznykh [Carotenoid-lipid complexes extraction from shell containing wastes of crustaceans] // *Izvestiya TINRO. T. 171. S. 1–11.*
- Strokova N.G., Sorokoumov I.M., Panov K.N., Podkorytova A.V.* 2010. Razvitie tekhnologii polucheniya khitina/khitozana i ego prakticheskogo ispol'zovaniya vo VNIRO [Evolution of the technology of chitin/chitosan obtaining and its practical use in VNIRO] // *Rybprom. № 2. S. 13–16.*
- Timofeeva K.G.* 2011. Tekhnologiya polucheniya biologicheskii aktivnykh khitin-mineral'nykh preparatov iz rakoobraznykh ehlektrokhimicheskim sposobom [The technology of obtaining biologically active chitin-mineral preparations of crustaceans electrochemical method]. Avtoref. diss... kand. tekhn. nauk. OAO «GIPRORYBFLOT». 26 s.
- U istokov otrasli [At the origins of the industry].* Dostupno cherez: <http://www.birzhaplus.ru/birzha/?48968>. 31.05.2017.
- Frolova M.A.* 2012. Promyshlennye tekhnologii proizvodstva biologicheskii aktivnykh veshchestv iz syr'ya prirodnogo proiskhozhdeniya [Industrial technologies of biologically active substances production from native raw materials]. Avtoref. Diss... dokt. biol. nauk. Shchelkovo: GNU «Vserossijskij nauchno- issledovatel'skij i tekhnologicheskij institut biologicheskoy promyshlennosti» Rossijskoj akademii sel'sko-khozyajstvennykh nauk. 50 s.
- Khitin i khitozan.* Dostupno cherez: <http://vostokbor.com/about>. 31.05.20107.
- Khitozanovye tekhnologii.* Dostupno cherez: <https://hitozanovye-tehnologii.tiu.ru>. 30.05.2017.
- Chernyshenko A.O.* 2007. Tverdotel'nyj sintez khitozana i poluchenie materialov na ego osnove [Solid-state synthesis of chitosan and production of materials on its basis]. Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk. M.: MGTU im. Kosygina. 16 s.
- Chirkov S.N.* 2002. Protivovirusnye svojstva khitozana [Chitosan antiviral properties] // *Khitin i khitozan. Poluchenie, svojstva i primeneniye / pod red. Skryabina K.G., Vikhorevoj G.A., Varlamova V.P. M.: Nauka. S. 327–338.*
- Shagdarova B. Ts.* 2016. Poluchenie alkilirovannykh i atsilirovannykh proizvodnykh khitozana i issledovanie ikh biologicheskikh svojstv [Obtaining alkylated and acylated chitosan derivatives and investigation of their biological properties]. Diss. ...kand. biol. nauk. M.: FGU FISTS «Fundamental'nye osnovy biotekhnologii» RAN. Institut bioinzhenierii. 135 s.
- Shagdarova B. Ts., Levov A.N., Varlamov V.P.* 2013. Poluchenie nizkomolekulyarnogo khitozana i ego proizvodnykh [The preparation of low molecular weight chitosan and its derivatives] // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossijskoj akademii nauk. T.15. № 3. S. 1694–1696.*
- Yutkin L.A.* 1986. Ehlektrogidravlicheskij ehffekt i ego primeneniye v promyshlennosti [Electrohydraulic effect and its application in industry]. L.: Mashinostroenie, Leningr. otdeleniye. 253 s.
- Ai-Jun Zhang, Qi-Lian Qin, Huan Zhang, Hong-Tuo Wang, Xuan Li, Lin Miao, Yi-Jun Wu.* 2011. Preparation and characterisation of food-grade chitosan from housefly larvae // *Czech J. Food Sci. Vol. 29. № 6. P. 616–623.*
- Chatelet C., Damour O., Domard A.* 2001. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films // *Biomaterials. Vol. 22. № 3. P. 261–268.*
- Chitosanlab.* Dostupno cherez: <https://chitosanlab.com/en/>. 05.06.2017.
- Cho Y.W., Jang J., Park C.R., Ko S. — W.* 2000. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins // *Biomacromolecules. Vol. 1. № 4. P. 609–614.*
- Ensymm.* Dostupno cherez: <http://ensymm.com/>. 07.06.2017.
- Goodwin T.W.* 1984. *The Biochemistry of the Carotenoids*, second ed. Chapman ad Hall, London.
- Grand View Research.* 2017. Chitosan market analysis and segment forecasts to 2025. USA. P. 32.
- HMC⁺.* Dostupno cherez: <https://www.gmp-chitosan.com/en/>. 05.06.2017.
- Hossain M.S., Iqbal A.* 2014. Production and characterization of chitosan from shrimp waste // *J. Bangladesh Agril. Univ. № 12 (1). P. 153–160.*
- Molinaro G., Leroux J., Damas J.* 2002. Biocompatibility of thermosensitive chitosan-based hydrogels: an in vivo experimental approach to injectable biomaterials // *Biomaterials. Vol. 23. № 13. P. 2717–2722.*
- Muzzarelli R.* 1977. *Textile finishes // Chitin.* Oxford: Pergamon Press. P. 228–238.
- Onishi H., Machida Y.* 1999. Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice // *Biomaterials. Vol. 20. № 2. P. 175–182.*
- Paul T., Halder S.K., Das A., Ghosh K., Mandal A., Payra P., Barman P., Mohapatra P.K.D., Pati B.R., Mondal C.K.* 2015. Production of chitin and bioactive materials from Black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) shell waste by the treatment of bacterial protease cocktail // *Biotech. № 3. P. 483–493.*
- Prasitsilp M., Jenwithisuk R., Kongsuwan K., Damrongchai N., Watts P.* 2000. Cellular responses to chitosan in vitro: the importance of deacetylation // *J. Mater. Sci. Mater. Med. Vol. 11. № 12. P. 773–778.*

- Ramirez A. 2013. Innovative uses of fisheries by-products // Globefish research programme. V. 110. 63 p.
- Ravi Kumar M.N. 2000. A review of chitin and chitosan applications // Reactive and Functional Polymers. Vol. 46. № 1. P. 1–27.
- Roberts G.F.A. 1997 // Advances in chitin science. 7th ICCS. France, 3–5 September 1997. Lyon. P. 22–31.
- SC/T3403–2004 Chinese Fishery Trade Standard.
- Suneeta Kumari, Sri Hari Kumar Annamareddy, Sahoo Abanti, Pradip Kumar Rath. 2017. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells // International journal of biological macromolecules. V. 104. P. B. P. 1697–1705.
- Vasilieva T., Sigarev A., Kosyakov D., Ul'yanovskii N., Anikeenko E., Chuhchin D., Ladesov A., Aung Myat Hein, Miasnikov V. 2017. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes // Carbohydrate Polymers. V. 163. P. 54–61.
- Zeng L., Qin C., Wang W., Chi W., Li W. 2008. Absorption and distribution of chitosan in mice after oral administration // J. Carbohydr. Polym. Vol. 71. № 3. P. 435–440.
- Zhang H., Neau S.H. 2001. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation // Biomaterials. Vol. 22. № 12. P. 1653–1658.

TABLE CAPTIONS

- Table 1.** World catch and aquaculture production of *Crustacean* spp., t/2014
- Table 2.** Effect of DM and MM on the physico-chemical and biological properties of chitosan and its solutions
- Table 3.** Modes of deproteinization and demineralization processes
- Table 4.** Influence of deproteinization and demineralization conditions on the qualitative characteristics of chitin
- Table 5.** Qualitative characteristics of chitin
- Table 6.** Physicochemical characteristics of chitin obtained by electrochemical method from chitin-containing crustacean raw materials
- Table 7.** Qualitative characteristics and safety indicators of chitosan obtained by the authors* in comparison with standard (Chinese Fishery Trade Standard SC/T3403–2004**)
- Table 8.** Quality indicators of chitosan
- Table 9.** Qualitative characteristics of chitosan
- Table 10.** Enterprises producing chitin and Chitosan in Russia: their modern status
- Table 11.** Specification for Chitosan and oligohitozan from the company Heppe Medical Chitosan GmbH [HMC⁺]
- Table 12.** Qualitative characteristics of Chitosanlab chitin, chitosan and oligochitosan

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1.** Production of crustaceans in Russian Federation in 2014
- Fig. 2.** Structural formula of chitosan
- Fig. 3.** The main stages of the technological process of chitin and chitosan obtaining
- Fig. 4.** Technological scheme of chitin obtaining by electrochemical method
- Fig. 5.** Chemical reaction for obtaining chitosan from chitin
- Fig. 6.** Chemical reaction of chitosan interaction with oligoethylene oxide-sulphonic acid
- Fig. 7.** The scheme of chitin, chitosan and chito oligomers production [Chitosanlab]
- Fig. 8.** Distribution of chitosan production of different quality in the European and Asian markets