

**ЗЕЛЕННЫЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ:
ХИТОЗАН. ПРОИЗВОДСТВО И ВКЛАД В ДОСТИЖЕНИЕ ЦЕЛЕЙ
УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ООН**

Б. Ахмедов

С. Ахмедов

Авторы

АННОТАЦИЯ

В работе обсуждаются широкое применение и экономическая привлекательность хитина и хитозана. Их можно получить из отходов ракообразных, которые являются устойчивым источником, и модифицировать для конкретных целей. Повышение ценности отходов ракообразных открывает многообещающие возможности, а хитин и хитозан потенциально могут помочь в достижении Целей устойчивого развития ООН.

1 ВВЕДЕНИЕ

Хитозан представляет собой полусинтетический материал, получаемый деацетилизацией хитина и состоящий из мономеров глюкозамина (деацетилованный мономер) и N-ацетилглюкозамина (ацетилованный мономер), связанных β -,4-гликозидными связями. (Нанобиоматериалы в медицинской визуализации, 2016.)

Аминогруппы, ответственные за основное поведение и катионные свойства, имеют решающее значение для реакционной способности полимера. Степень деацетилирования, молекулярная масса, кристалличность и вязкость являются одними из основных параметров, влияющих на химические и физические свойства, а также конечную активность хитозана. Основное различие между хитином и хитозаном заключается в том, что последний растворим в кислых растворах. [1]

Биоразлагаемость, биосовместимость, нетоксичность, биолипкость и иммуностимулирующая активность — некоторые полезные свойства хитина и хитозана, которые делают их полимерами, представляющими экономический интерес. Хитин и хитозан находят применение в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, очистке сточных вод, тканевой инженерии, биомедицинской, биотехнологической, санитарной и

косметической отраслях, а также в текстильной и бумажной промышленности [1].

В настоящее время наибольшее количество хитина и хитозана поступает из отходов рыбной промышленности, содержание хитина в которых составляет 15–40%. Ежегодное промышленное производство хитина из отходов рыбного хозяйства составляет около 1×10^{11} тонн. Учитывая совокупный годовой темп роста в 15,4%, произошедший с 2016 по 2021 год, мировой рынок хитина, по оценкам, к 2022 году превысит 155 тысяч тонн. Однако этот источник имеет некоторые ограничения, связанные с его сезонной доступностью, поскольку он расположен в основном в прибрежных районах. и, как следствие, транспортные расходы и выбросы, которые придется нести для снабжения других районов. Помимо ракообразных, этот полимер структурно присутствует также в клеточной стенке грибов и особенно в экзоскелете насекомых. [1]

Цели устойчивого развития (ЦУР) Организации Объединенных Наций сыграли важную роль в продвижении устойчивых систем морепродуктов с 2015 года. С тех пор производство ракообразных увеличилось до 16,6 миллионов метрических тонн (млн тонн) ежегодно (согласно рис. 2), причем большая часть роста приходится на Азиатские страны, такие как Китай, Индонезия и Индия. Хотя ракообразные содержат около 40% мяса, 60% несъедобно, что вызывает вопросы о масштабах накопления отходов. Однако отходы ракообразных содержат хитин, биосовместимый и биоразлагаемый полимер, а также белок и минералы, которые необходимы для производства высокотехнологичных продуктов, таких как нервные проводники (например, Reaxon производства Medovent). [2]

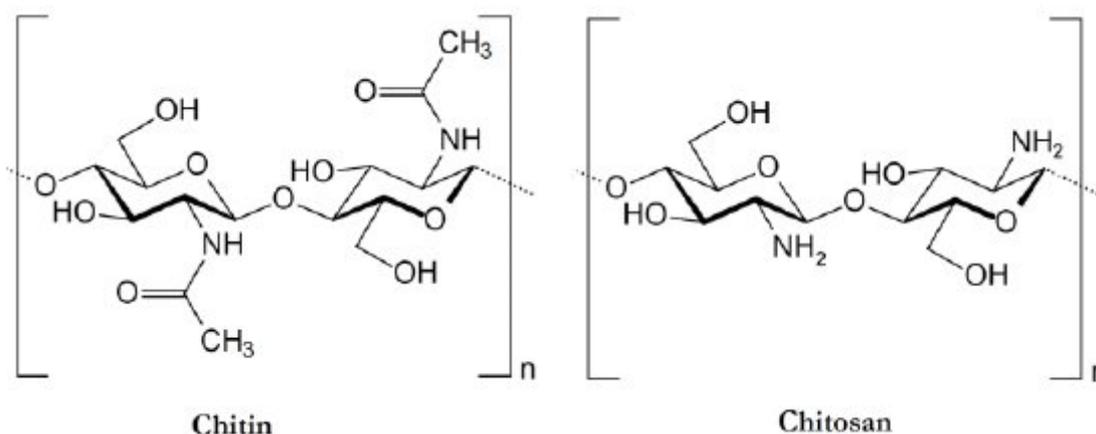


Рисунок 1. Химическая структура хитина и хитозана

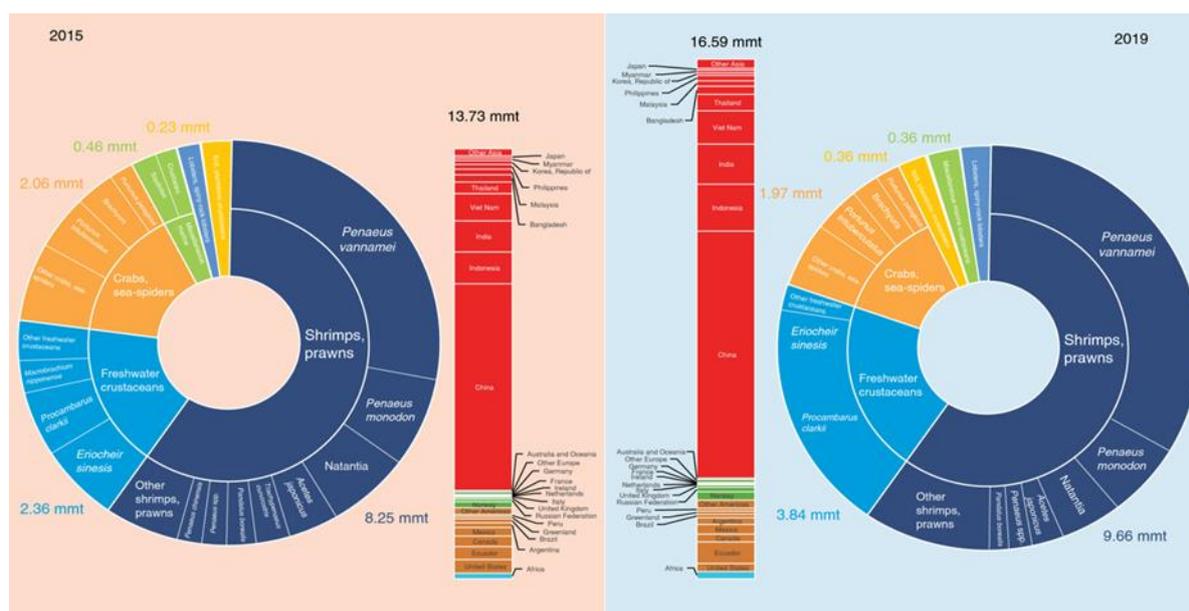


Рисунок 2. Мировое производство ракообразных в 2015 и 2019 гг. (<https://www.fao.org/fishery/statistics/global-production>)

2 ПРОИЗВОДСТВО

Общепринятый. Процесс деацетилирования превращает хитин в хитозан путем удаления ацетильных групп из аминокетильных групп в молекуле хитина, что обнажает группы $-NH_2$. Процент звеньев N-ацетилглюкозамина называется степенью ацетилирования (DA), и если в результате процесса деацетилирования образуется полимер с $> 50\%$ звеньев N-ацетилглюкозамина, его называют хитином; если он ниже, его называют хитозаном. Процесс деацетилирования влияет на физические, химические и механические свойства хитина/хитозана, а также на их классификацию и пригодность для конкретных применений. Щелочное деацетилирование с использованием NaOH при высокой температуре обычно используется в промышленности для получения хитозана в виде хлопьев, мелкого порошка, шариков или волокон. Однако этот процесс может привести к образованию хитозана с различной степенью деацетилирования и широким молекулярно-массовым распределением, что изменяет структурные свойства хитина. Следовательно, удовлетворительное деацетилирование достигается концентрированным NaOH или KOH (40–50%) при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$. Обычно щелочное деацетилирование требует

большого количества энергии; большие количества раствора щелочи производят хитозан с различным DDA и широким распределением Mw. [3] Альтернативные более экологически чистые процедуры. Более мягкие методы экстракции, такие как микроволновая экстракция, комбинированный паровой взрыв и глубокие эвтектические растворители в сочетании с микроволнами, а также методы ферментативного деацетилирования, также были разработаны как многообещающие и экологически чистые процессы производства хитозана. Например, деацетилирование хитина с помощью микроволновой печи с использованием гидроксида натрия увеличило эффективность деацетилирования более чем на 90% за 3 часа по сравнению с 21 часом при обычной обработке щелочью. Также было показано, что паровой взрыв способствует деацетилированию хитозана. [3]

Хитин можно депротенировать и деацетилировать с помощью различных протеаз и деацетилаз. Хитиндеацетилазы в основном происходят из бактерий, грибов и некоторых насекомых и демонстрируют различную каталитическую эффективность. Хитинолитические гидролизующие ферменты подразделяются на эндо- и экзохитиназы, способные полностью гидролизовать хитин. Большинство бактериальных деацетилаз хитозана предпочтительно действуют на низкомолекулярный хитозан, а полученные из *Rhizobium spp.* и *Vibrio cholerae*, как известно, эффективно продуцируют хитозаны. Ферменты, такие как целлюлазы и лизоцимы, также способны гидролизовать хитозан. Процесс ферментативного деацетилирования имеет тенденцию производить гомогенный хитозан, но в настоящее время он промышленно неосуществим из-за высокой стоимости ферментов. Хитиндеацетилазы неэффективны в деацетилировании нерастворимого хитина, поэтому необходима предварительная обработка хитина. [3]

Адаптация хитозана для конкретных применений. Реактивные amino- и гидроксильные группы хитозана делают его универсальным материалом, который можно модифицировать и использовать для различных применений, что показано на рис. 3. В обширной литературе обобщены различные реакции, нацеленные на каждую функциональную группу. Эти реакции включают ацилирование, алкилирование, карбоксиметилирование, N-фосфометилирование, присоединение по Михаэлю, кватернизацию, карбоксиалкилирование, гидроксильное фосфорилирование, сульфатирование и сополимеризацию. Например, реакции замещения четвертичного аммония, направленные на аминогруппы, приводят к

образованию гидрофильных производных хитозана, которые обладают превосходной растворимостью, антибактериальными, гемостатическими, антикоагулянтными, гидрогелиевыми, пленкообразующими, усилителями абсорбции жидкости и свойствами генного вектора. Реакции, направленные на гидроксильную группу, требуют начальной защиты аминогруппы для обеспечения противогрибковой активности, создания гибких пленок, высокой растворимости в воде и свойств хелатирования металлов. Хитозан также можно модифицировать посредством сульфирования, тиолирования и фосфорилирования хитозана для создания пленок, гидрогелей и наночастиц для биомедицинских и пищевых применений. Хотя модификация группы С3-ОН может быть сложной задачей из-за стерических препятствий, ее можно модифицировать химически посредством метилирования, ацилирования и сульфатирования. Такие методы, как привитая сополимеризация/сшивание, радиационно-индуцированная модификация и ферментативная модификация, используются для адаптации и расширения применения хитозана. В этих методах используются свободно радикальные инициаторы, сшивающие молекулы и радиация для введения функциональных молекул в основную цепь хитозана или создания производных хитозана с уникальными свойствами. В целом, хитозан предлагает широкий спектр возможностей для различных промышленных применений, и исследователи разработали множество стратегий, позволяющих адаптировать его к конкретным потребностям. [3]

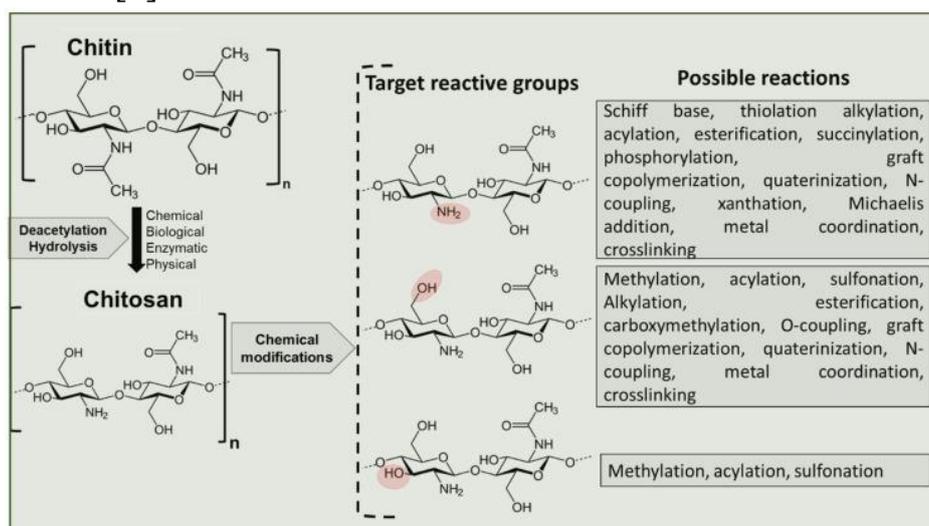


Рисунок 3. Целевые функциональные группы молекул хитозана (-ОН, -NH₂) для химической модификации.

3 Путь к целям ООН в области устойчивого развития

Ожидается, что мировое потребление морепродуктов вырастет на 36–74% в течение следующих 30 лет. Однако прогресс в достижении задачи 12.3 ЦУР по проблемам пищевых потерь и пищевых отходов был медленным: к 2022 году было достигнуто лишь 15% запланированного прогресса. финансируемые Европой и США, например, с 2000 по 2015 год исследовательские проекты, посвященные темам хитина и хитозана, в Европе получили почти 15 миллионов евро в виде грантов. После 2015 года стоимость грантов увеличилась и в итоге достигла 55 миллионов евро. Хотя современные технологии производства хитозана страдают от таких проблем, как низкая чистота, воспроизводимость, устойчивость и высокая стоимость, переход от хитозана первого поколения к хитозану второго поколения открыл многообещающие возможности для отходов ракообразных на различных товарных рынках, включая агрохимикаты и водоочистку. агентов, рыночная стоимость которых в совокупности составляет более 90 миллиардов долларов. Доходы, полученные от этих рынков, могут быть реинвестированы в исследования для решения проблем, с которыми сталкиваются современные технологии производства хитозана. Кроме того, третье поколение хитозана, полученное с помощью биотехнологии, имеет потенциал для передового применения в таких областях, как биомедицинская инженерия и тканевая инженерия, причем только рынок биомедицинской инженерии оценивается примерно в 250 миллиардов долларов США. Разработанный хитозан со степенью ацетилирования 5% потенциально может устранить дефекты периферических нервов - состояние, от которого ежегодно страдают около 300 000 человек в Европе. Хитозан и его производные, полученные на основе нанотехнологий, также предлагают многообещающие применения в таких областях, как автономные наносистемы, электрические устройства на биологической основе и наночастицы, нацеленные на опухоли. Исследование взаимосвязей на молекулярном уровне между характером ацетилирования и различными свойствами хитозана имеет важное значение для будущих исследований в этой области. Если промышленность и общественность повысят осведомленность, спрос на продукты, полученные из хитина, будет расти, что будет способствовать технологическому прогрессу в повышении ценности отходов ракообразных. Однако уменьшение аллергенного или вирусного загрязнения хитозана, полученного из отходов, имеет решающее значение для производства

сложных биоматериалов для использования в фармацевтической и медицинской промышленности. Настало время переосмыслить ценность отходов ракообразных и развивать заводы по биопереработке ракообразных для поддержки будущих продовольственных систем, одновременно снижая проблемы устойчивости и здоровья человека в соответствии с ЦУР ООН. [2]

Необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью изучить потенциал хитина в достижении Целей устойчивого развития (ЦУР). Хотя крупномасштабное использование отходов ракообразных для производства сыпучих продуктов, таких как упаковка и агрохимикаты, может иметь последствия для окружающей среды, количественная оценка этого воздействия на циклы углерода и азота может помочь смягчить это воздействие. В настоящее время химически полученный хитин или хитозан (второго поколения) является единственным коммерчески доступным источником, используемым в массовых продуктах. Использование хитин-нанофибрилл в упаковке пищевых продуктов оценивалось в проекте СНТОРАСК (с фондом в 1 миллион евро), в котором сообщалось, что замена невозобновляемых материалов пленками на основе хитина может привести к значительному сокращению выбросов CO₂ (12 миллионов метрических тонн в год). Хитин потенциально может стать азотсодержащим агрохимикатом, который сможет заменить аммиак, полученный нефтехимическим путем, на долю которого приходится 0,5% мировой потребности в аммиаке. Однако роль хитина в сокращении выбросов углерода и азота не охватывает всю его устойчивую ценность, особенно если учитывать экономические, экологические и социальные (здоровье) факторы. Хотя необходимо учитывать проблемы аллергенности, переход от пленок на основе полипропилена к пленкам на основе хитина в пищевой упаковочной промышленности может оказать положительное влияние на канцерогенное воздействие, что приведет к снижению количества смертей на 72% по сравнению с полипропиленовыми пленками. Коммерциализация препаратов на основе хитозана также могла бы предотвратить выброс значительного количества токсичных пестицидов в экосистему. [2]

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, хитин и хитозан представляют собой универсальные полимеры с различными свойствами, которые делают их экономически

привлекательными и полезными во многих отраслях промышленности, включая пищевую, сельское хозяйство, очистку сточных вод, тканевую инженерию, биомедицину, биотехнологию, санитарии, косметику, текстильную и бумажную промышленность. Хитозан получают деацетилированием хитина и отличается от него растворимостью в кислых растворах. Крупнейшим источником хитина и хитозана в настоящее время являются отходы рыбной промышленности, которая имеет ограничения, связанные с сезонной доступностью, местоположением и транспортными расходами. Однако отходы ракообразных содержат хитин — биосовместимый и биоразлагаемый полимер, который можно использовать в высокотехнологичных продуктах, таких как нервные проводники. Растущий спрос на устойчивые системы морепродуктов также способствовал росту индустрии ракообразных и потенциалу производства хитина и хитозана.

Производство хитозана включает деацетилирование хитина, в результате которого удаляются ацетильные группы и обнажаются аминогруппы. Степень ацетилирования влияет на свойства хитина/хитозана, а щелочное деацетилирование обычно используется в промышленности, но может привести к различной степени деацетилирования и широкому молекулярно-массовому распределению. Были разработаны альтернативные, более экологичные процедуры, включая методы микроволновой экстракции и ферментативного деацетилирования. Хитозан можно модифицировать для конкретных применений посредством различных реакций, направленных на его реакционноспособные амино- и гидроксильные группы, включая ацилирование, алкилирование, карбоксиметилирование и сополимеризацию. Эти модификации могут привести к получению производных хитозана с такими свойствами, как растворимость, антибактериальная и противогрибковая активность, а также гидрогелиевые и пленкообразующие свойства, что делает его универсальным материалом для различного промышленного применения.

Ожидается, что в ближайшие 30 лет мировое потребление морепродуктов значительно увеличится. Однако прогресс в достижении цели ЦУР по сокращению потерь и порчи пищевой продукции был медленным. Повышение ценности отходов ракообразных щедро финансируется Европой и США. Переход от хитозана первого поколения ко второму открыл многообещающие возможности для отходов ракообразных на различных товарных рынках. Третье поколение хитозана, полученное с

помощью биотехнологий, имеет потенциал для передового применения в таких областях, как биомедицинская инженерия и тканевая инженерия. Необходимы исследования, чтобы полностью изучить потенциал хитина в достижении ЦУР. Хитин потенциально может стать азотсодержащим агрохимикатом, который сможет заменить аммиак, полученный нефтехимическим путем. Использование пленок на основе хитина в упаковке пищевых продуктов может привести к значительному снижению выбросов CO₂ и канцерогенного воздействия. Коммерциализация препаратов на основе хитозана могла бы предотвратить выброс значительного количества токсичных пестицидов в экосистему.

Согласно последним достижениям, по нашему мнению, хитин и хитозан соответствуют 6 следующим критериям лучших химических веществ Министерства энергетики США из 9:

1. Значительное внимание (фонд ЕС и США)
2. Широкие технологии (биохимия, тканевая инженерия, наноматериалы и т. д.)
3. Заменители нефтехимии (пищевая упаковка, замена на полипропилен)
4. Расширение масштабов производства (агрохимикаты и средства для очистки воды общей рыночной стоимостью 90 миллиардов долларов США).
5. Возобновляемое сырье (Отходы рыбной промышленности)
6. Существующий коммерческий продукт (агрохимикаты)

Следовательно, необходимо провести дальнейшие исследования, чтобы увеличить объемы, чему препятствует сезонная доступность сырья, и продвинуть свою платформу настолько, чтобы конкурировать с существующими веществами, полученными из бензина. Необходимо пересмотреть значение использования отходов ракообразных в качестве ценного ресурса для поддержки будущих продовольственных систем посредством биоперерабатывающих заводов не только для экономической устойчивости, но и для решения проблем устойчивости и здоровья человека. Сосредоточение внимания на этой теме обеспечит превращение этого важного продукта отходов продовольственной системы в полезный ресурс в соответствии с целями ЦУР Организации Объединенных Наций [2].

5 ЛИТЕРАТУРА

Информация и ссылки, использованные в докладе, были взяты из следующих источников:

- [1] Triunfo, M., Tafi, E., Guarnieri, A., Moretto, G., Zanella, M., & Gasco, L. (2022). Characterization of chitin and chitosan derived from *Hermetia illucens*, a further step in a circular economy process. *Scientific Reports*, 12(1), 6613. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10423-5>
- [2] Amiri, H., Aghbashlo, M., Sharma, M., Alavi Nikje, M., Rajaeifar, M. A., Taherzadeh, M. J., & Abbaspourrad, A. (2022). Chitin and chitosan derived from crustacean waste valorization streams can support food systems and the UN Sustainable Development Goals. *Nature Food*, 3(6), 822-828. <https://doi.org/10.1038/s43016-022-00591-y>
- [3] de Queiroz Antonino, R. S. C. M., Lia Fook, B. R. P., de Oliveira Lima, V. A., de Farias Rached, R. Í., Lima, E. P. N., da Silva Lima, R. J., Peniche Covas, C. A., & Lia Fook, M. V. (2017). Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone). *Marine Drugs*, 15(5), 141. <https://doi.org/10.3390/md15050141>