

# Х И М И Я

УДК 543.226:547.995.12

## ВЛИЯНИЕ ВОЗРАСТА АККЛИМАТИЗИРОВАННОГО КАМЧАТСКОГО КРАБА (*Paralithodes camtchaticus*) НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕГО ХИТИН-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА

© 2008 г. Д.С. Загорская<sup>1</sup>, В.Ф. Урьяш<sup>2</sup>, С.В. Немцев<sup>1</sup>, Н.Ю. Кокурина<sup>2</sup>, Н.П. Ковачева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (ВНИРО), Москва

<sup>2</sup> НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

ltch@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 23.05.2008

Проведен дифференциальный термический анализ в области 80–650 К и определены температуры физических переходов в образцах хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки. Выявлено влияние стадий развития краба на физико-химические свойства хитин-белкового комплекса.

*Ключевые слова:* камчатский краб, хитин-белковый комплекс, физико-химические свойства.

### Введение

Камчатский краб – один из наиболее ценных видов среди промысловых ракообразных. Своими исключительными вкусовыми качествами, высокой пищевой ценностью и громадными размерами он по праву заслуживает названия «королевского краба» [1]. Кроме того, панцирь ракообразных является сырьем для получения такого ценного природного полимера, как хитин. При комплексном использовании панциря добываемых ракообразных решается и острая экологическая проблема – уменьшение загрязнения районов промысла ракообразных отходами их переработки [2]. В связи с изложенным, чрезвычайно важно как с научной, так и с прикладной точек зрения изучить физико-химические свойства хитина, полученного из панциря камчатского краба на разных стадиях его линочного цикла.

### Экспериментальная часть

В качестве метода исследования использовали дифференциальный термический анализ (ДТА) [3–5]. Эксперимент в области 80–650 К проводили в атмосфере гелия на приборе, конструкция которого разработана в лаборатории термохимии НИИ химии Нижегородского уни-

верситета [6]. Эталонном служил кварц. Масса образца и эталона составляла ~0.25–0.35 г. Температуру образца и разницу температур между образцом и эталоном измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0.5 К. Скорость нагрева в опытах была 5 К/мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для проверки работы установки для ДТА на ней были определены температура плавления ( $T_{пл}$ ) эталонного *n*-гептана и температура стеклования ( $T_c$ ) очищенного глицерина. Полученные нами результаты совпали с соответствующими надежными литературными данными для *n*-гептана [7] с погрешностью 0.2 К, для глицерина [8] – 1 К.

Изучено семь образцов хитин-белкового комплекса (таблица), изготовленных во ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» (Москва). Образец № 1 получен из экзувия (сброшенного в результате линьки панциря). Подпанцирная пленка не отделялась. Образец № 4 – из панциря через ~1 сутки после линьки (экзоскелета). Стадия послелиньки. Панцирь мягкий, эластичный. Образец № 2 получен из панциря через ~4–5 недель после линьки. Стадия послелиньки. Образец № 3 – из панциря через ~8 недель после линьки. Панцирь твердый. Наполнение мышцами слабое. Стадия

межлиньки. Образец № 5 получен из панциря на ранней стадии межлиньки. Панцирь твердый наполненный. Образец № 6 – из панциря на поздней стадии межлиньки. Образец № 7 получен из панциря на ранней стадии предлиньки. Они были деминерализованы. Белковая компонента панциря не отделялась. В них остались также пигменты – каротиноиды (астоксантин, ксантоксантин). Проведенные нами эксперименты показали, что в воздушно-сухих образцах содержалась сорбированная вода в количестве от 6.6 до 10.5 мас. % (таблица). Ее испарение проявлялось на термограммах в виде эндотермического пика при  $T_{исп}(H_2O) = 394-401$  К (рис. 1).

Термическую камеру с образцом и эталоном охлаждали жидким азотом до 80 К со скоростью  $\sim 20$  К/мин. Затем нагревали со скоростью 5 К/мин до  $\sim 415$  К (1-й прогрев), чтобы зарегистрировать эндотермический пик испарения сорбированной воды (рис. 1, кривая 1). Нагрев прекращали, образец охлаждали со скоростью 5 К/мин до комнатной температуры и одновременно непосредственно в термической камере откачивали испарившуюся сорбированную воду. После этого тигель с образцом извлекали из термической камеры, взвешивали на аналитических весах и определяли количество воды, содержащейся в воздушно-сухом образце. Затем образец помещали в эксикатор над

Таблица

**Физико-химические свойства и средние температуры физических переходов в хитин-белковом комплексе, выделенном из панциря камчатского краба на разных стадиях линочного цикла**

Образец	№ 4	№ 2	№ 3	№ 5	№ 6	№ 7	№ 1
Стадии линьки	Послелинька		Межлинька			Предлинька	Линька
$T_{исп}(H_2O)$ , К	394	398	394	398	401	399	396
Содержание $H_2O$ , мас. %	8.5	9.8	10.5	7.3	6.7	6.6	9.5
$T_{\beta}$ , К	334	358	339	337	335	323	354
$T_{c1}$ , К	386	391.5	384	390	390	396	386.5
$T_{c2}$ , К	417.5	416	417	410	409.5	418	410.5
$T_{дестр1}$ , К	500	487	488	488.5	487.5	497.5	497.5
$T_{дестр2}$ , К	564.5	518	547	573	572	568	539
Потеря массы безводного образца, мас. %	16.1	22.2	25.4	30.6	38.3	23.9	13.6
Вид образца после разложения	Не осомлился	Осомлился	Осомлился	Не осомлился	Не осомлился	Не осомлился	Осомлился

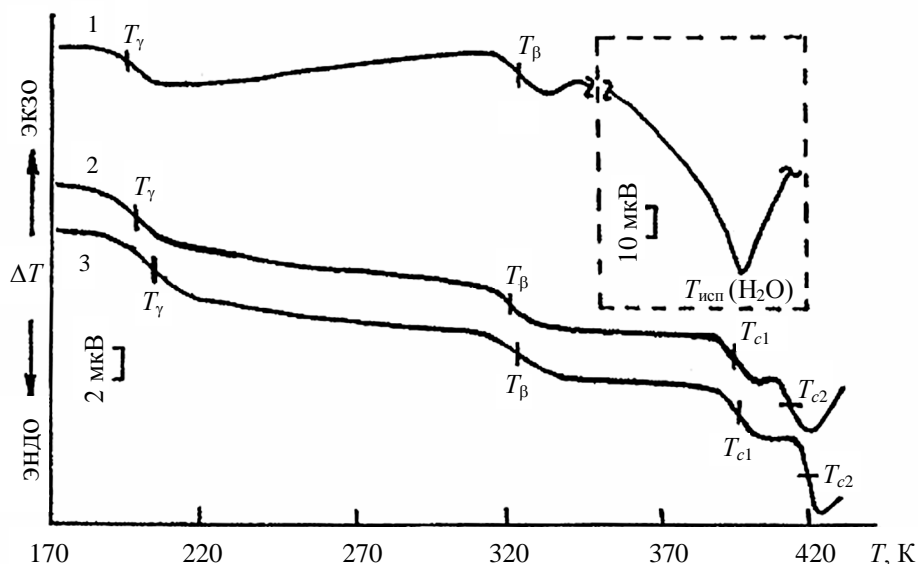


Рис. 1. Термограммы образца № 7 хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на ранней стадии предлиньки: 1 – прогрев 1; 2 – прогрев 2; 3 – прогрев 3

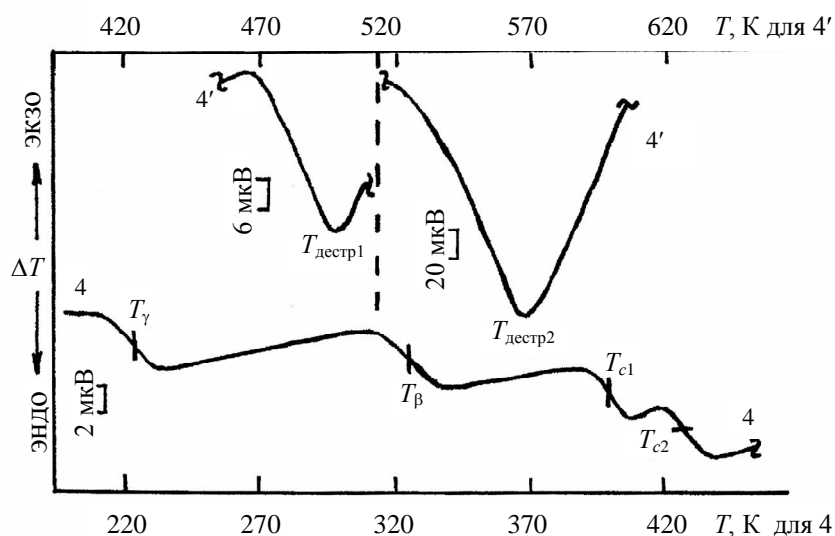


Рис. 2. Термограмма образца № 7 хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на ранней стадии предлиньки, при четвертом прогреве

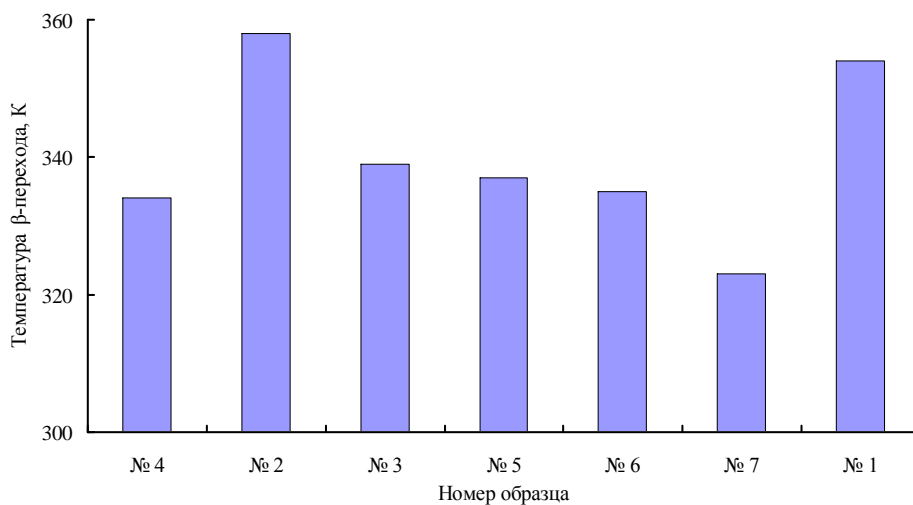


Рис. 3. Температура β-перехода в образцах хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки

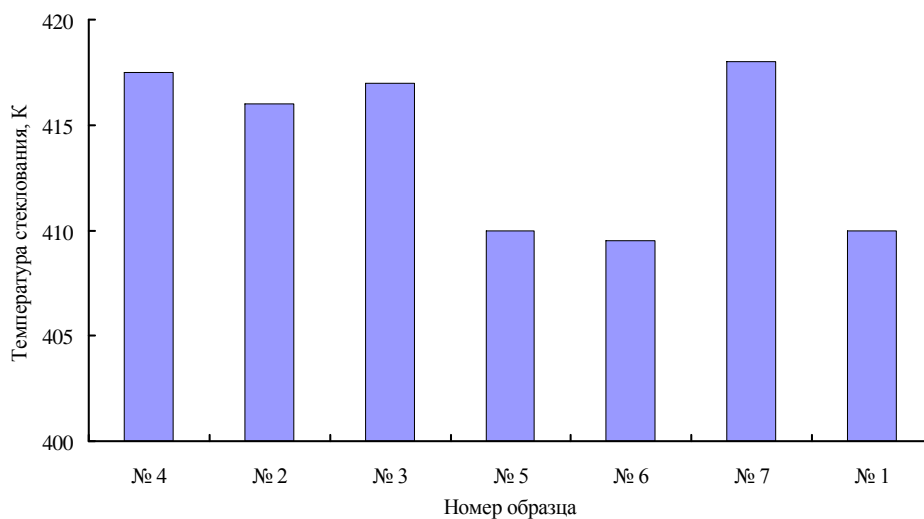


Рис. 4. Температура ( $T_{c2}$ ) в образцах хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки

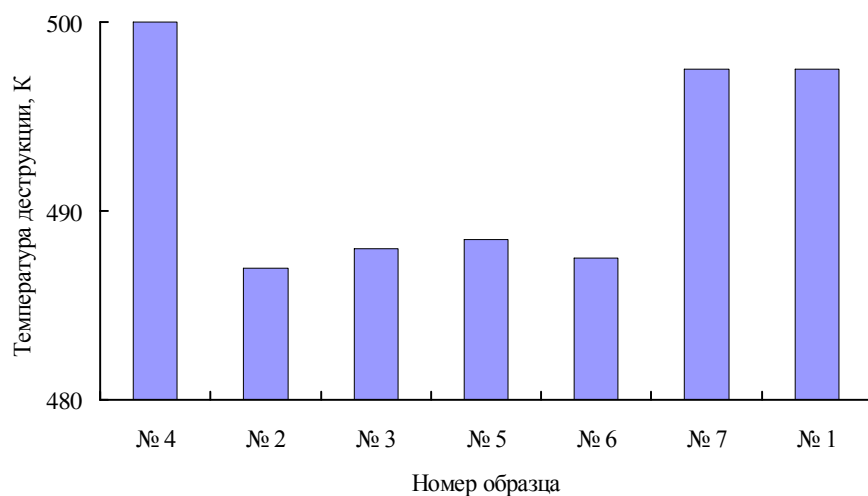


Рис. 5. Температура пика деструкции ( $T_{дестр1}$ ) в образцах хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки

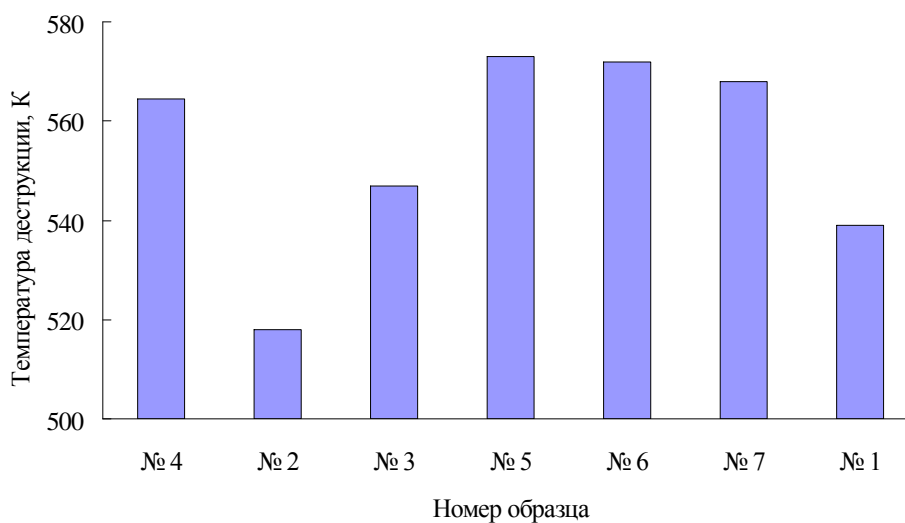


Рис. 6. Температура пика деструкции ( $T_{дестр2}$ ) хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки

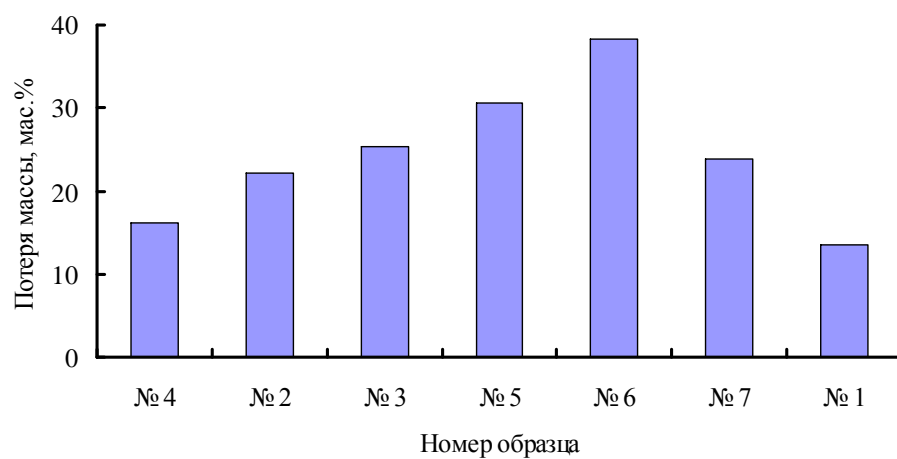


Рис. 7. Потеря массы после деструкции безводного образца хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на разных стадиях линьки

CaCl<sub>2</sub>. На следующий день сухой образец загружали в термическую камеру и повторяли эксперимент, нагревая его до ~435 К (2-ой прогрев). Аналогичным образом осуществляли 3-й прогрев. В последнем 4-ом прогреве образцы нагревали до 625 К (рис. 2) и определяли потерю массы по отношению к обезвоженному образцу.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 в качестве примера представлены термограммы образца № 7. Полученные усредненные результаты и некоторые физико-химические характеристики изученных образцов представлены в таблице.

Как видно из полученных экспериментальных результатов, у обезвоженных образцов хитин-белкового комплекса проявлялись релаксационные переходы ( $\beta$ , стеклование 1 и 2) аналогичные изученным ранее образцам хитина, выделенного из различных источников [9–12]. Температура  $\beta$ -перехода ( $T_\beta$ ), связанного с либрацией пиранозных кольца вокруг гликозидных связей, изменяется не монотонно (таблица, рис. 3). Она достигает максимального значения 354–358 К у образцов № 1 и 2, а минимального – 323 К у № 7. Для других образцов она примерно одинакова: 334–339 К.

У некоторых воздушно-сухих образцов при первом прогреве перед эндотермическим пиком испарения сорбированной воды проявляется релаксационный переход эндотермического характера при 319–321 К. Это, по-видимому, также  $\beta$ -переход. Проведенные ранее [9–12] исследования влияния воды на физические переходы хитина показали, что она не оказывает существенного влияния на  $T_\beta$ .

У изученных образцов проявились два температурных интервала расстеклования (таблица). Такое поведение хитина связано с наличием в нем микрообластей различной степени упорядоченности (высоко- и слабоупорядоченных) [9–12]. Аналогичным образом ведут себя другие изученные нами полисахариды [13–17]. Температура первого стеклования ( $T_{c1}$ ), относящегося к процессу в аморфных микрообластях, изменяется не сильно (таблица). Температура  $T_{c1}$  наибольшая у образца № 7. Изменение температуры второго стеклования ( $T_{c2}$ ), за которое ответственны упорядоченные микрообласти полимера, показано на рис. 4. Как видно из рис. 4, у образцов после линьки (№ 4 и 2) и первого образца межлиночного периода (№ 3) температура второго стеклования  $T_{c2} = 417$  К одинаковая, затем она понижается у образцов № 5 и № 6 до 410 К,

повышается у образца № 7 до 427 К и вновь понижается до 410 К в момент линьки (обр. № 1).

В последнем четвертом прогреве образцы были нагреты до 625 К. При этом они разлагались. Как и ранее изученные образцы хитина [10–12, 18], хитин-белковый комплекс разлагался в две стадии с поглощением энергии (рис. 2, кривая 4'; таблица). Гистограммы температур деструкции изученных образцов представлены на рис. 5 и 6.

После разложения образцы взвесили и определили убыль их массы по сравнению с безводными образцами (таблица). Наблюдалось закономерное изменение массы образцов (рис. 7). Кроме того, после извлечения образцов они выглядели по-разному. Некоторые из них (№ 2, 3 и 1) осмолялись, а другие (№ 4, 5, 6 и 7) – нет (таблица).

Следует отметить, что у некоторых образцов проявился релаксационный переход при температурах  $< 273$  К ( $T_{пер}$ ) (таблица, рис. 1). Его можно классифицировать как  $\gamma$ -переход ( $T_\gamma$ ). Аналогичный процесс мы наблюдали у регенерированных крабовых хитина и хитозана с пониженной молекулярной массой [18]. В данном случае он может быть связан с влиянием белковой компоненты, которая присутствует в образцах хитин-белкового комплекса.

### Заключение

Проведенные исследования показали существенные различия физико-химических характеристик хитин-белкового комплекса, выделенного из панциря краба на различных стадиях линочного цикла. Возможно в дальнейшем их можно будет использовать для объективной оценки соответствующего этапа в развитии краба.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту № 07-04-13561офи\_ц и в рамках государственной темы ФИ326 НИИ химии ННГУ (2006–2010 гг.) «Изучение термодинамических основ и направленный синтез современных полимерных и композиционных материалов, а также наноразмерных систем с заданным комплексом свойств»**

### Список литературы

1. Павлов В.Я. Жизнеописание краба камчатского (*Paralithodes camtschaticus*). М.: Изд-во Москва, 2003. 110 с.
2. Немцев С.В. Автореферат дис. ... д-ра технич. наук. М.: ФГУП ВНИРО, 2006. 54 с.
3. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.

5. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки. М.: Мир, 1966. 571 с.
6. Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А. // Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. / Горький: Изд-во ГГУ, 1978. № 7. С. 88–92.
7. Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E., Ball A.L. // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1954. V. 53. P. 39–143.
8. Ahlberg J.E., Blanchard E.R., Lundberg W.O. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 539–551.
9. Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицин В.П. и др. // Журн. химической термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. С. 88–93.
10. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Маслова В.А. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Н. Новгород: ННГУ, 1998. № 1. С. 165–170.
11. Урьяш В.Ф. Термодинамика хитина. В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 119–129.
12. Урьяш В.Ф. Дис. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: НИИ химии ННГУ, 2005. 390 с.
13. Uryash V.F., Maslova V.A., Chizhikova V.A. // Biomater.-Liv. Syst. Inter. 1994. T. 2. P. 71–77.
14. Груздева А.Е., Урьяш В.Ф., Карякин Н.В. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Н. Новгород: ННГУ, 2000. № 1. С. 139–145.
15. Урьяш В.Ф., Карякин Н.В., Груздева А.Е. // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 61–69.
16. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 796–804.
17. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1383–1389.
18. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н. и др. // Вестник Нижегородского университета им.

**INFLUENCE OF THE AGE OF ACCLIMATIZED KAMCHATKA CRAB (*Paralithodes camtschaticus*)  
ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ITS CHITIN PROTEIN COMPLEX**

*D.S. Zagorskaya, V.F. Uryash, S.V. Nemtsev, N.Yu. Kokurina, N.P. Kovacheva*

Differential thermal analysis has been carried out in the range of 80–650 K and the temperatures of physical transitions have been determined for the samples of a chitin-protein complex separated from a crab shell at different molting stages. The influence of the crab development stages on physicochemical properties of the chitin-protein complex has been revealed.

Н.И. Лобачевского. Н. Новгород: ННГУ, 2007. № 3.  
С. 98–104.