

УДК [604.2:577.114]:[664.959.5:639.28]

М. Д. Мукатова, Н. А. Киричко, Е. Н. Романенкова

Качественные характеристики хитина и хитозана, полученных из панцирьсодержащих отходов речных раков

M. D. Mukatova, N. A. Kirichko, E. N. Romanenkova

Quality features of chitin and chitosan produced from crayfish crust-containing waste

Аннотация. Апробирован способ получения хитина из панцирьсодержащего сырья речных раков с использованием деминерализации 8%-й соляной кислоты и ферментативного депротенирования протосубтилином ГЗх активностью 70 ед./г (доза 8 %); при этом выход хитина составил 8–9 %. Получен из высокоочищенного хитина хитозан (молекулярная масса 48,7 кДа, степень деацетилирования 85 %), растворимый в 1%-м растворе молочной кислоты.

Abstract. The method for producing chitin from crust-containing raw material of crayfish using demineralization of 8 % hydrochloric acid and enzymatic deproteinizing by protosubtilin GZh 70 units/g has been tested; the output of chitin is 8–9 %. Chitosan (molecular weight 48,7 kDa, deacetylation degree 85 %) soluble in 1 % solution of lactic acid has been produced from high-purity chitin.

Ключевые слова: хитин, хитозан, панцирьсодержащее сырье, речные раки, деминерализация, депротенирование.
Key words: chitin, chitosan, crust-containing raw material, crayfish, demineralization, deproteinizing.

Введение

Одним из важнейших достижений мирового научно-технического прогресса в области изыскания новых перспективных биополимеров является изучение, создание и внедрение в практику технологии получения хитина и его производных: хитозана, глюкозамина.

Исходным хитинсодержащим сырьем служит панцирь промысловых крабов Дальневосточного региона, креветок океанических и раков, при разделывании которых образуются панцирьсодержащие отходы (ПСО), которые названы панцирьсодержащим сырьем (ПСС). Панцирь ракообразных играет роль внешнего скелета и построен из трех основных элементов: хитина, играющего роль каркаса, минеральной части (карбоната кальция), придающей панцирю необходимую прочность, и белков в виде хитин-белкового комплекса (ХБК), делающих его живой тканью. В состав панциря кроме ХБК входят липиды, пигментные вещества, представленные каротиноидами типа астаксантина, астацина и криптоксантина [1].

В Волжско-Каспийском регионе ведется промысел речных раков. Кроме того, имеются прудовые хозяйства по выращиванию пресноводных креветок (гигантских) и раков, которые в настоящее время реализуются в живом виде без глубокой переработки, что не позволяет заготавливать ПСС в производственных условиях в качестве вторичного сырья, по этой причине оно переходит в категорию бытовых отходов, загрязняющих окружающую среду. Ранее проведенные исследования по переработке речных раков показали, что выход пищевой части (мяса) составляет порядка 12 %, ПСС (технического сырья) – 36,1 % и кормовых отходов – 24,4 %, из которых возможен выпуск пищевой, технической (хитина) и кормовой продукции [2], [3].

Для заготовки ПСС необходимо использовать глубокую переработку ракообразных, что позволяет фракционировать их на части тела и устанавливать их соотношение после термической обработки. ПСС, состоящее из карапакса, ходильных ножек, при заготовке в качестве технического сырья подвергается сушке, измельчению и хранится при температуре окружающей среды до переработки в хитин, из которого получают хитозан [3].

Известно, что хитин представляет собой аминополисахарид, по химической структуре близкий к целлюлозе; он является нерастворимым полимером и не поддается выделению из природных источников напрямую, без последовательного отделения всех составляющих (минеральных, белковых), от степени удаления которых зависит его качество. Известные способы получения хитина из ПСС ракообразных можно разделить на химические, ферментативные, их комбинации и электрохимический. В большинстве случаев при получении хитина ПСС подвергается двухстадийной очистке от содержащихся в нем минеральных (демминерализация) и белковых (депротенизация) веществ с целью повышения степени его очистки от природных примесей. Некоторые способы предусматривают отделение из ПСС липидной фракции, содержащей пигменты (каротиноиды), с целью получения высокоочищенного и обесцвеченного хитина, который посредством деацетилирования концентрированной щелочью преобразуется в хитозан [1], [3], [4].

В России, как и в других странах, отсутствует единый стандарт, унифицирующий свойства хитозана, однако в зависимости от способа очистки использованного хитина существует деление на следующие виды:

технический, промышленный, пищевой и медицинский. При этом такое деление зависит от растворимости и нерастворимости хитозана в разбавленных растворах органических кислот (уксусной, молочной и яблочной) и его характеристик: вязкости, молекулярной массы, степени деацетилирования (СДА). Наиболее ценным для практического применения является хитозан, имеющий повышенную СДА, низкую молекулярную массу и хорошую растворимость. Он находит применение благодаря свойствам структурообразователя, может использоваться как эффективный и селективный сорбент [1], [5], [6]. На основе растворимого в воде хитозана получают средство для защиты семян растений¹ и т. д. [6], [8]. Изыскание шадящих условий проведения основных реакций (деминерализации, депротеинирования) для получения хитина из ПСС речных раков и деацетилирования его с целью повышения качественных характеристик хитозана не перестает быть актуальной проблемой.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались заготовленное ПСС, состоящее из карапакса, панциря шейки (ПСС-КС), и смесь измельченных клешней, ходильных ножек, отделенных белковых веществ механическим способом (на гидросепараторе) (ПСС-КП), хитин, хитозан. Панцирьсодержащее сырье для получения хитина было заготовлено в соответствии с ТИ "Заготовка ПСС" к ТУ 9289-009-00471704-05 "Панцирьсодержащее сырье". Заготовленное ПСС в высушенном виде хранилось при температуре 25 °С.

Отбор средних проб ПСС для физико-химических исследований и подготовка их к анализам осуществляли в соответствии с ГОСТ 31339-2006. Химические показатели ПСС, хитина, хитозана (массовые доли воды, белка, минеральных веществ, липидов) устанавливали согласно ГОСТ 7636. Содержание хитина в исследуемом сырье определяли по нижеприведенной методике.

Определение массовой доли хитина осуществляли посредством последовательного выдерживания пробы ПСС в концентрированных растворах кислоты, щелочи, промывки, сушки и установления массовой доли полученного осадка.

Молекулярную массу хитозанов определяли методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра (диаметр капилляра 0,82 мм) [6]. Капиллярную вискозиметрию растворов хитозанов использовали при определении характеристической вязкости η , определяющей повышение вязкости растворителя при введении в него полимера. Вязкость растворов хитозана измеряли при $25 \pm 0,05$ °С в диапазоне концентраций 0,025–0,1 г/Дл [7].

Степень деацетилирования хитозана определяли методом кондуктометрического титрования [6]. Содержание нерастворимых веществ в хитозане устанавливали согласно ТУ 15-16-14-93. Динамическую вязкость раствора хитозана с массовой долей 1 % в 1%-м растворе уксусной и молочной кислот определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 (диаметр капилляра 2,37 мм). Для определения плотности хитозана использовали объемно-массовый метод, который основан на измерении объема вспомогательной жидкости, вытесненной твердым веществом.

Результаты исследований и их обсуждение

Химический состав заготовленного ПСС приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ПСС, заготовленного при разделывании речных раков

Объект исследования	Содержание, %				
	воды	азотистых веществ ОА·6,25	минеральных веществ	липидов	хитина
ПСС-КП (измельченные клешни и ходильные ножки)	13,2	25,9	32,03	4,4	20,5
ПСС-КС (измельченные карапакс и панцирь шейки)	11,5	19	31,2	2,8	20,5

Согласно данным табл. 1, ПСС из заготовленного сырья содержит 20,5 % хитина и некоторое количество липидов (2,8–4,4 %), окрашенных каротиноидами, придающими сырью ярко-оранжевый цвет, поэтому возникает необходимость проведения обесцвечивания ПСС на первом этапе его обработки. Установлено высокое содержание в ПСС минеральных (31–32 %) и азотистых (порядка 26 %) веществ, указывающее на необходимость последовательного проведения процессов деминерализации и депротеинирования ПСС при

¹ Способ получения хитина : пат. 2269913 Рос. Федерация. № 2004138042/13 ; заявл. 24.12.04 ; опубл. 20.02.06. Бюл. № 5. 6 с.; Биостимулятор роста сельскохозяйственных растений из хитина ракообразных и способ получения биостимулятора роста сельскохозяйственных растений из хитина ракообразных : пат. 2504953 Рос. Федерация. № 2012101021/13 ; заявл. 11.01.12 ; опубл. 27.01.14, Бюл. № 3. 9 с.

получении хитина. Повышенное содержание азотистых веществ в ПСС-КП (на 6 %) связано с тем, что ходильные ножки содержат трудноотделяемую мышечную ткань. С учетом этого была выбрана нижеследующая технологическая схема получения хитина из указанных видов сырья (рис. 1).

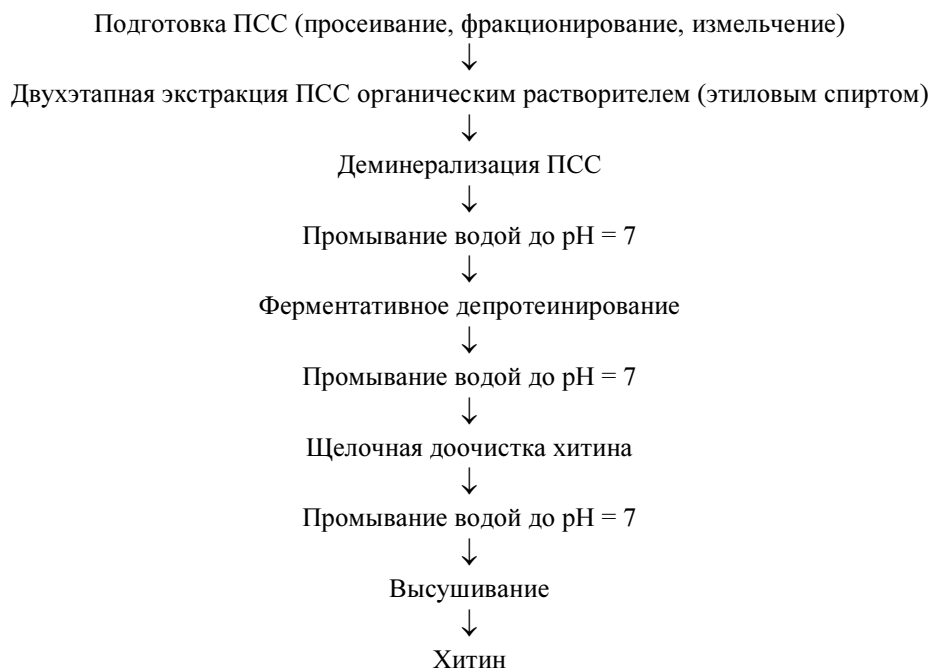


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения хитина из ПСС речных раков

Подготовка смеси двух видов ПСС заключалась в просеивании через сито с диаметром отверстий 1-2 мм, фракционировании для отделения свободных белковых примесей, измельчении до размеров частиц не более 3 мм.

Измельченное ПСС обесцвечивалось посредством двухстадийной экстракции липидной фракции органическим растворителем (96%-м этиловым спиртом) при соотношении сырья и растворителя (ГМ) 1:3, температуре 60–70 °С в течение 4 ч и с понижением температуры до 25 °С в течение 48 ч. Повторная экстракция осуществлялась 70%-м этиловым спиртом при тех же температурах и продолжительности с изменением кратности, соотношения сырья и растворителя (ГМ) 1:2. Обесцвеченное ПСС бледно-розового цвета подвергалось сушке конвективным способом при циркуляции воздуха, температура которого составляла 27–30 °С, до остаточного содержания воды 9,8 %.

Упаривание спиртовых экстрактов под вакуумом на ротационном испарителе при температуре 75–78 °С позволило извлечь из сырья 0,24 % каротиноидов, растворяющихся в растительном масле или рыбном жире. Масляные экстракты каротиноидов различной концентрации возможно использовать в качестве биологически активных веществ (БАВ), т. е. натуральных красителей пищевых продуктов. Обесцвеченное ПСС позволило получить из него неокрашенный хитин и растворимый из него хитозан.

Деминерализация является важной стадией при производстве хитина, так как содержание золы определяет вязкостные и другие физико-химические характеристики как хитина, так и получаемого из него хитозана [6].

Одноступенчатая деминерализация ПСС осуществлялась 8%-м раствором соляной кислоты при ГМ 1:4, температуре 20–25 °С в течение 3 ч. Обработанное ПСС промывалось до значения pH = 6–6,5, что обеспечило остаточное содержание минеральных веществ (менее 1 %). Для отделения белковых веществ очищенное от минеральных примесей ПСС было направлено на депротеинирование. Депротеинирование проводилось ферментным препаратом протосубтилином ГЗх активностью 70 ед./г (расчетная доза 8 %), который был внесен с учетом пересчета содержания воды в обрабатываемом сырье влажностью 80,3 % на влажность 9,5 % (т. е. с учетом того, что после деминерализации процесс сушки не осуществлялся), поэтому ГМ составил 1:3. Процесс проводился при температуре 40 °С в течение 18 ч. После депротеинирования образец подвергался промыванию до значения pH = 6–6,5, стеканию, доочистке из-за остаточного содержания белковых веществ (5 %) с целью снижения уровня оставшихся примесей ниже 1,0 %. Щелочная доочистка деминерализованного и депротеинированного образца хитина из ПСС осуществлялась 3%-м раствором щелочи при ГМ 1:4 (на влажное сырье), температуре 95 °С в течение 1–1,5 ч. Затем образец хитина промывался до pH = 7, высушивался конвективным способом при циркуляции воздуха, температура которого составляла 37 °С, до остаточной влажности не более 10 %. Качественные показатели очищенного хитина из ПСС после щелочной доочистки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Качественные показатели хитина, полученного из ПСС речных раков

Показатель	Хитин из ПСС-КС
Внешний вид	Хлопья
Цвет	Светло-кремовый
Массовая доля, %, не более:	
– воды	7,06
– хитина	91,4
– минеральных веществ	0,7
– белковых веществ	0,16

Согласно данным табл. 2, полученный хитин из ПСС содержит примеси в виде минеральных (0,7 %) и белковых (0,16 %) веществ и соответствует требованиям ТУ 9289-010-00471704-05. Выход очищенного хитина составил 8 %. Таким образом, проведение одноступенчатой деминерализации 8%-й соляной кислотой, ферментативного депротенирования протосубтилином ГЗх активностью 70 ед./г (доза 8 %) с последующей доочисткой хитина от белковых примесей раствором щелочи позволяет получить хитин с низким содержанием белковых и минеральных примесей (высокоочищенный биополимер).

Как известно, при обработке хитина концентрированными растворами щелочей (40–50 %) происходит отщепление ацетильных групп и образование его производного растворимого полимера D-глюкозамина – хитозана. Процесс обычно проводится при высоких температурах (100–140 °С), причем хитозан образуется довольно быстро, поскольку в гетерогенных условиях реакция деацетилирования протекает преимущественно в аморфных частях полимера. Однако дальнейшее развитие реакции замедляется из-за малой доступности гидролизуемых ацетамидных групп в кристаллических частях полимера [1], [4], [6]. Для получения хитозана деацетилирование очищенного хитина из ПСС проводилось по двум вариантам: 1) без предварительного его измельчения 40 %-м раствором гидроксида натрия при температуре 90–95 °С и ГМ 1 : 15 в течение 5 ч; 2) с предварительным его измельчением 45 %-м раствором гидроксида натрия при тех же параметрах. Реакция деацетилирования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, так как хитозан представляет собой полидисперсный по молекулярной массе полимер D-глюкозамина, содержащий 5–15 % ацетамидных групп, а также 1 % групп, соединенных с аминокислотами и пептидами [6]. Промывка хитозана с предварительным измельчением осуществлялась водопроводной водой на сите диаметром отверстий 0,1 мм, сушка – в естественных условиях при температуре 25 °С. Выход хитозана из хитина составил 70 %. Качественные характеристики хитозана приведены в табл. 3.

Таблица 3

Качественные характеристики хитозана, полученного из хитина при переработке речных раков

№ п/п	Показатель	Опытные образцы хитозана	
		не измельченного, обработанного 40 %-м гидроксидом натрия	измельченного, обработанного 45 %-м гидроксидом натрия
1	Внешний вид	Чешуйки кремового цвета	Порошок кремового цвета
2	Размер частиц, мкм: – порошок – чешуйки	– 1 000–3 000	160 –
3	Массовая доля воды, %	6,43	7,0
4	Массовая доля веществ, нерастворимых в 1 %-й уксусной кислоте, %	Наблюдалось интенсивное гелеобразование	11,4
5	Динамическая вязкость раствора хитозана (1 %) в 1 %-м растворе уксусной кислоты, Па·с/сПз	0,1/100	0,28/279,5
6	Массовая доля остатка после прокаливания, %	0,2	0,2
7	Показатель активности водородных ионов pH	7,9	7,1
8	СДА, %	65	85 %
9	Молекулярная масса, кДа	–	48,7
10	Массовая доля протеинов, %, не более	0,07	0,11

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что хитозан, полученный из хитина без предварительного измельчения, представляет собой чешуйки кремового цвета достаточно крупного размера (до 3 000 мкм), при этом практически не растворяется в 1%-й уксусной кислоте, образуя значительное гелеобразование при степени деацетилирования 65 %, что подтверждает результаты исследований, проведенных С. В. Немцевым, касающихся полной растворимости в органической кислоте хитозана с СДА более 70 % [6].

СДА – важнейшая характеристика хитозана, определяемая как отношение количества звеньев D-глюкозамина к N-ацетил-D-глюкозамину, характеризует растворимость хитозана в растворе органической кислоты [6].

Хитозан, полученный из высокоочищенного хитина с предварительным измельчением, представляет собой порошок кремового цвета (молекулярная масса 48,7 кДа, степень деацетилирования 85 %), растворяющийся в 1%-й уксусной кислоте.

Таким образом, молекулярная масса хитозана может быть снижена на разных этапах переработки, на что влияют вид ПСС, степень очистки хитина в процессе его получения, степень измельчения и условия деацетилирования.

Содержание белковых примесей в виде протеинов в хитозане не превышает 0,11 % (табл. 3). Проанализировав данные результаты, можно сделать вывод о том, что предварительное измельчение высокоочищенного хитина из панциря речных раков перед деацетилированием с применением 45 % раствора гидроксида натрия позволяет больше отделить ацетильные группы, тем самым повысить степень деацетилирования и растворимость хитозана в 1%-м растворе органической кислоты.

Была исследована растворимость хитозана, имеющего молекулярную массу 48,7 кДа и СДА 85 %, в воде, 1%-м растворе молочной кислоты. Установлена полная нерастворимость хитозана в воде, что, по-видимому, связано с достаточно высокой молекулярной массой полимера (48,7 кДа), так как водорастворимым хитозан становится при деполимеризации его состояния, имеющего молекулярную массу не более 10 кДа, СДА 80 % [6]. Определено, что хитозан, молекулярная масса которого составляет 48,7 кДа, полностью растворился в 1%-м растворе молочной кислоты, что, вероятно, связано с его высокой СДА (85 %), так как известно, что хитозан в органических кислотах хорошо растворяется при СДА более 70 % [1], [6].

Таким образом, проведенные исследования указывают на возможность получения растворимого в органических кислотах хитозана с молекулярной массой, превышающей 10 кДа, из высокоочищенного хитина, полученного посредством обработки ПСС речных раков.

Заключение

Выявлено, что ПСС-КП и ПСС-КС речных раков содержат хитин (20,5 %), минеральные (31–32 %) и белковые (19–26 %) вещества при уровне содержания липидов до 4,4 %.

Доказана возможность получения хитина из ПСС посредством проведения двухступенчатой экстракции природного красителя (каротиноидов), одноступенчатой деминерализации 8%-й соляной кислотой и ферментативного депротеинирования протосубтилином ГЗх активностью 70 ед./г (доза 8 %) с последующей щелочной доочисткой; выход составил 8-9 % хитина, содержащего минеральные (0,7 %) и белковые (0,16 %) примеси, что соответствует требованиям технической документации ТУ 9289-010-00471704-05.

Проверен способ получения хитозана из предварительно измельченного высокоочищенного хитина, представляющего собой порошок кремового цвета, растворяющийся в 1%-й уксусной кислоте и имеющий молекулярную массу 48,7 кДа, степень деацетилирования порядка 85 % и содержащий минеральных примесей не более 0,2 %, белковых – не более 0,11 %.

Установлена возможность замены 1%-го раствора уксусной кислоты, ранее рекомендованного для растворения хитозана, на органическую кислоту (молочную) 1%-й концентрации, в которой его растворимость равнозначна с первой.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность министерству образования и науки Астраханской области, предоставившему грант НГ-1.7-2014 на проведение научных исследований.

Библиографический список

1. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М. : Наука, 2002. 368 с.
2. Утеушев Р. Р. Размерно-массовые характеристики ракообразных Волго-Каспийского региона и пути их рационального использования // Вестник АГТУ. 2004. № 2. С. 102–107.
3. Утеушев Р. Р., Мукатова М. Д. Рациональная технология переработки панцирьсодержащих отходов речных раков // Сб. докладов 2-й Всеросс. науч.-техн. конф.-выставки "Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства для их реализации". М., 2004. Ч. I. С. 66–71.
4. Дацун В. М., Семенов Б. Н. Биологически активные вещества // Технология продуктов из гидробионтов / под ред. Т. М. Сафроновой, В. И. Шендерюка. М., 2001. С. 466–485.

5. Биологически активные вещества пресноводных ракообразных: способы получения и перспективы применения / Мукатова М. Д. [и др.] // Вестник АГТУ. Сер. Рыбное хозяйство. 2009. № 2. С. 109–113.
6. Немцев С. В. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных. М. : ВНИРО, 2006. 133 с.
7. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана / Скляр А. М. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23 А. № 6. С. 1396.
8. Боева Т. В., Мукатова М. Д., Киричко Н. А. Биостимулятор на основе низкомолекулярного хитозана из панциря раков для предпосевной обработки семян арбуза // Вестник АГТУ. Сер. Рыбное хозяйство. 2011. № 2. С. 133–136.

References

1. Hitin i hitozan: poluchenie, svoystva i primeneniye [Chitin and chitosan: Preparation, properties and applications] / pod red. K. G. Skryabina, G. A. Vihorevoy, V. P. Varlamova. M. : Nauka, 2002. 368 p.
2. Uteushev R. R. Razmerno-massovye harakteristiki rakoobraznykh Volgo-Kaspiyskogo regiona i puti ih ratsionalnogo ispolzovaniya [Size-mass characteristics of crustaceans in the Volga-Caspian region and way of their rational usage] // Vestnik AGTU. 2004. N 2. P. 102–107.
3. Uteushev R. R., Mukatova M. D. Ratsionalnaya tehnologiya pererabotki pantsirsoderzhaschih othodov rechnyh rakov [Rational technology of processing of crust-containing raw material of crayfish] // Sb. dokladov 2-y Vseross. nauch.-tehn. konf.-vystavki "Vysokoeffektivnye pischevye tehnologii, metody i sredstva dlya ih realizatsii". M., 2004. Ch. I. P. 66–71.
4. Datsun V. M., Semenov B. N. Biologicheski aktivnye veschestva [Biologically active substances] // Tehnologiya produktov iz gidrobiontov / pod red. T. M. Safronovoy, V. I. Shenderyuka. M., 2001. P. 466–485.
5. Biologicheski aktivnye veschestva presnovodnykh rakoobraznykh: sposoby polucheniya i perspektivy primeneniya [Biologically active substances of fresh-water crustacean: Methods of extraction and prospects of use] / Mukatova M. D. [i dr.] // Vestnik AGTU. Ser. Rybnoe hozyaystvo. 2009. N 2. P. 109–113.
6. Nemtsev S. V. Kompleksnaya tehnologiya hitina i hitozana iz pantsirya rakoobraznykh [Complex technology of chitin and chitosan from crustaceans]. M. : VNIRO, 2006. 133 p.
7. Issledovanie reologicheskikh svoystv razbavlennykh i umerenno kontsentrirrovannykh rastvorov hitozana [The study of rheological properties of dilute and moderately concentrated solutions of chitosan] / Sklyar A. M. [i dr.] // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1981. T. 23 A. N 6. P. 1396.
8. Boeva T. V., Mukatova M. D., Kirichko N. A. Biostimulyator na osnove nizkomolekulyarnogo hitozana iz pantsirya rakov dlya predposevnoy obrabotki semyan arbuza [Biostimulator on the basis of low-molecular chitosan taken from crayfish shell for presowing processing of water-melon seeds] // Vestnik AGTU. Ser. Rybnoe hozyaystvo. 2011. N 2. P. 133–136.

Сведения об авторах

Мукатова Марфуга Дюсембаевна – ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", инновационно-исследовательская лаборатория "Пищевая биотехнология и БАВ" управления науки АГТУ, д-р техн. наук, профессор кафедры "Технология товаров и товароведение"; e-mail: nilpt@mail.ru

Mukatova M. D. – FSEI HPE "Astrakhan State Technical University", Innovative Research Laboratory "Food Biotechnology and BAS", Dr of Tech. Sci., Professor of "Technology Products and Merchandising" Department; e-mail: nilpt@mail.ru

Киричко Наталья Александровна – ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", инновационно-исследовательская лаборатория "Пищевая биотехнология и БАВ" управления науки АГТУ, канд. техн. наук, доцент; e-mail: n_a_kirichko@mail.ru

Kirichko N. A. – FSEI HPE "Astrakhan State Technical University", Innovative Research Laboratory "Food Biotechnology and BAS", Cand. of Tech. Sci., Associate Professor; e-mail: n_a_kirichko@mail.ru

Романенкова Елена Николаевна – ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", инновационно-исследовательская лаборатория "Пищевая биотехнология и БАВ" управления науки АГТУ; e-mail: golikova_86@mail.ru

Romanenkova E. N. – FSEI HPE "Astrakhan State Technical University", Innovative Research Laboratory "Food Biotechnology and BAS"; e-mail: golikova_86@mail.ru