



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **20184** (13) **U**  
(51) **МПК (2006)**  
**A23B 4/00**  
**A01F 25/00**  
**C08B 37/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХІТОЗАНУ ЯК КОНСЕРВАНТА ДЛЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

1

2

(21) u200607685  
(22) 10.07.2006  
(24) 15.01.2007  
(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.  
(72) Кавиршин Олександр Павлович

(73) Федоров Станіслав Анатолійович  
(57) Застосування нейтрального 0,07-1,5% водного розчину хітозану як консерванта для збереження продуктів харчування тваринного походження.

Корисна модель відноситься до харчової промисловості і може бути використана при обробці продуктів харчування тваринного походження перед збереженням.

Відомий «Спосіб підготовки м'яса і м'ясопродуктів до збереження» [Авт. св. СРСР №1608852, МПК5 A23B4/10, бюл. №43, 1990р., ДСК], що передбачає їхнє занурення у водний розчин мурашиної кислоти, у який вводять полівінілпірролідон чи полівініловий спирт у кількості 1-4мас.% від отриманої суміші.

Недоліком відомого способу є його обмежена функціональна застосовність тільки для м'ясопродуктів.

Відомий «Спосіб збереження м'яса» [Авт. св. СРСР №1677891, МПК5 A23B4/10, бюл. №34, 1991р., ДСК], що передбачає обробку м'яса водним розчином повареної солі і витримку в охолоджену середовищі, причому розчин повареної солі використовують з концентрацією солі 5-8г/л, підданий електрохімічному впливу в анодній камері діафрагмового електролізера до значення рН 0,8-1,2 і окислювально-відновного потенціалу 1150-1250мВ, а обробку м'яса розчином проводять протягом 5-10хв.

Недоліком відомого способу є його обмежена функціональна застосовність тільки для м'ясопродуктів і тривалий час обробки.

Відомий «Спосіб заморожування дрібноштучних харчових продуктів» [Авт. св. СРСР №1667793, МПК5 A23B4/06, F25D17/06, бюл. №29, 1991р.], що передбачає одночасний вплив на них холодним повітрям, подаваним під шар продукту зі швидкістю вище першої критичної для приведення його в псевдозріджений стан, і дрібно-дисперсним

кріоагентом, що розпорошується під шар продукту протягом 5-17 с, а далі припиняють вплив повітрям і кріоагентом до досягнення поверхнею продукту температури, рівної температурі охолодного повітря, а потім подають на продукт холодне повітря зі швидкістю нижче першої критичної.

Недоліком відомого способу є складність його відтворення в реальних виробничих умовах.

Відомий «Спосіб холодильної обробки харчових продуктів» [Авт. св. СРСР №1369708, МПК4 A23B4/06, бюл. №4, 1988р.], що передбачає заморожування їх за допомогою одночасного впливу охолодного середовища і вібраційних коливань, причому перед заморожуванням продукт зрошують рідким азотом і одночасно впливають вібраційними коливаннями до досягнення температури на поверхні продукту від 0 до -3°C, а при заморожуванні як охолодне середовище використовують повітря з температурою від -25°C до -40°C, при цьому вплив на продукт вібраційними коливаннями в період обробки здійснюють з частотою від 5 до 50Гц і амплітудою  $(0,1...4,0) \times 10^{-5} \text{м}$ .

Недоліками відомого способу є складність його відтворення в реальних виробничих умовах, а також необхідність роботи з небезпечною речовиною - рідким азотом.

Відомий «Спосіб охолодження неупакованих м'ясних туш» [Авт. св. СРСР №1661549, МПК5 F25D13/00, A23B4/06, бюл. №25, 1991р.], що включає завантаження туш у герметичну камеру і її вакумування, при цьому поверхню туш воложать водою чи водним розчином консерванта, чергують зволоження з вакумуванням у будь-якій послідовності і кратності, причому перед останнім циклом

(19) **UA** (11) **20184** (13) **U**

вакумування поверхню туш покривають зволоженою гіроскопічним матеріалом.

Недоліком відомого способу є складна і високозатратна технологія підготовки продукту до збереження.

Відомий «Спосіб охолодження і заморожування продуктів» [Авт. св. СРСР №163508, МПК5 А23В4/06, бюл. №10, 1991р., ДСК], що передбачає вплив на них іонізованим холодоагентом, причому іонізацію холодоагента виконують впливом на нього електричним зарядом, періодично змінюючи знак останнього, при цьому тривалість імпульсів складає 15...60сек.

Недоліком відомого способу є необхідність постійного контролю технологічних режимів обробки при їхній безупинній зміні.

[Відомий «Спосіб Ващенко стерилізації об'єктів» Патент Російської Федерації №2045150, МПК6 А01F25/00, бюл. №28, 1995р.], що включає розміщення об'єктів у камері, створення в ній тиску газом у межах 2-50кГс/см<sup>2</sup>, витримання при цьому тиску 5-30хв, зниження тиску до атмосферного протягом 1-10с і витримання об'єктів протягом 3-10хв.

Недоліками відомого способу є низька технологічність і висока вартість устаткування, обумовлені необхідністю створення тиску в замкнутому обсязі, а також великі тимчасові витрати на проведення способу.

Відомий спосіб збереження морської риби, що передбачає заморожування риби до -30°C, витримку при цій температурі протягом 48 годин, підвищення температури збереження до -18°C і витримку продукту протягом ще 48 годин. [«Путассу до нашого столу». Журн. «Техніка і наука», №5, 1987р.].

Недоліком відомого способу є тривалий час підготовки продукту до збереження.

[Відомий «Склад для покриття м'яса і м'ясних продуктів» Авт. св. СРСР №1614167, МПК5 А23В4/10, бюл. №46, 1990р., ДСК], що містить моногліцериди, ацетильовані моногліцериди, консервант на основі сорбинової кислоти і воду, при цьому додатково містить суміш калієвих і натрієвих солей пальмітинової і стеаринової кислот, а моногліцериди й ацетильовані моногліцериди узяті у визначеному співвідношенні.

Недоліком відомого складу є його вузька функціональність, у зв'язку з чим можливо його ефективне використання тільки для запобігання усушки м'яса і м'ясопродуктів.

[Відомий «Спосіб збереження м'яса і м'ясопродуктів» Авт. св. СРСР №1695865, МПК5 А23В4/10, бюл. №45, 1991р.], що передбачає нанесення плівкоутворювального складу і холодильну обробку, причому як плівкоутворювальний склад використовують 1% водний розчин низькомокетоксильованого пектину.

Пектин - природний високополімер, що представляє собою ланцюг залишків галактуронової кислоти, з'єднаних між собою  $\alpha=1 \rightarrow 4$  - глікозидними зв'язками, карбоксильні групи яких частково етерифіційовані метанолом. При цьому низькомокетоксильований пектин чи пектинова кислота містить велику кількість вільних карбоксильних груп, за допомогою яких відбувається желатобудування

з багатьма металами-іонами.

Недоліком відомого способу є його функціональна обмеженість, що не дозволяє використовувати його для збереження інших харчових продуктів, наприклад, свіжої і замороженої риби, тому що відомий спосіб заснований на взаємодії СООН-груп низькомокетоксильованого пектину з іонами металу самого м'яса з утворенням міцної плівки.

Хітозан є продуктом дезацетилювання хітину - другого (після целюлози) по поширеності в природі полісахарида. В даний час спостерігається «вибуховий» характер інтересу до цього продукту, через перспективність використання біоспільних і біоруйнованих матеріалів на основі хітозану в медицині, текстильній і поліграфічній промисловості, як сорбенти.

Одним з важливих у практичному відношенні компонентів морських рослин і тварин є полісахариди - високомолекулярні з'єднання, побудовані з елементарних ланок моносахаридів, з'єднаних між собою глікозидними (ацетальними) зв'язками. Цей клас біополімерів відноситься до числа найбільш розповсюджених у природі органічних сполук. З полісахаридів, зокрема, складаються клітинні стінки морських водоростей (вміст полісахаридів нерідко складає до 80% сухої ваги цих рослин). Можливість утворення такими водорослевими полісахаридами, як альгінова кислота (основний компонент клітинної стінки бурих водоростей) і агар (суміш полісахаридів, виділювана з червоних водоростей), густих концентрованих розчинів і гелів (студнів) є причиною їхнього широкого застосування в харчовій і текстильній промисловості, медицині і біотехнології.

В даний час світове виробництво хітину і його похідних складає близько 3000т у рік. У той же час великі запаси хітиновмісної сировини роблять принципово можливим суттєве збільшення обсягів виробництва цих полімерів. Підвищена увага до питань раціонального використання природних ресурсів, рішення екологічних проблем, у тому числі шляхом розширення використання біодеградуємих (що руйнуються наявними в навколишньому середовищі мікроорганізмами) полімерів, до яких відноситься хітин, а також широкі можливості використання хімічних перетворень хітину для одержання різноманітних по будівлі і властивостям матеріалів роблять цей полімер одним із самих цікавих і перспективних видів сировини для різних областей застосування.

Для розчинів хітозану, як і інших полімерів, характерна суттєва залежність в'язкості від концентрації (при збільшенні концентрації розчину хітозану в 1-2%-ном розчині оцтової кислоти з 2 до 4% в'язкість розчину збільшується приблизно в 30 разів). Поява в кожній елементарній ланці макромолекули вільної аміногрупи додає хітозану властивості поліелектроліту, одним із яких є характерний для розчинів поліелектролітів ефект поліелектролітного набрякання - аномального підвищення в'язкості розведених розчинів (з концентрацією нижче 1г/л) при зменшенні концентрації полімеру.

Як уже вказувалося, хітин і хітозан по своїй будівлі близькі до целюлози - одного з основних волокноутворюючих природних полімерів. Приро-

дно тому, що, як і целюлоза, ці полімери і їхні похідні володіють волокно- і плівкоутворювальними властивостями. Завдяки біосполученості з тканинами людини, низької токсичності, здатності підсилювати регенеративні процеси при загоєнні ран, біодеградуємості такі матеріали становлять особливий інтерес для медицини.

При лікуванні гнійних і опікових ран широке застосування придбали ферменти, ефективність використання яких може бути підвищена за рахунок їхнього включення в структуру волокон і губок. Такі полімери, як хітин, хітозан, карбоксиметилхітин, завдяки широкому набору функціональних груп забезпечують можливість утворення між полімером-носієм і ферментом зв'язків різної міцності, що створює передумови для регулювання активності і стабільності ферменту, швидкості його дифузії в ран.

У медицині для лікування і профілактики тромбозів використовується природний антикоагулянт крові - гепарин, який по хімічній будівлі є змішаним полісахаридом. Найбільш близький його структурний аналог - сульфат хітозану також володіє антикоагулянтною активністю, що зростає при збільшенні ступеня сульфатування. Можливість реалізації синергічного ефекту (посилення активності гепарину при введенні домішок сульфату хітозану) робить це з'єднання перспективним для створення лікарських препаратів антикоагулянтної й антисклеротичної дії.

Ще одна можливість використання хітину, хітозану і їхніх похідних (карбоксиметилхітину, карбоксиметилхітозану, суцільнілхітозану) - створення біодеградуємих носіїв фармацевтичних препаратів (антибіотиків, антівірусних, протиопухлевих і антиалергенних препаратів) у вигляді плівок (мембран). Застосування таких плівок створює умови для виділення лікарських засобів, забезпечуючи ефект пролонгування їхньої дії.

Утворення комплексів полімерними лігандами з різними металами знаходить усе більш широке застосування в аналітичній хімії, хроматографії, біотехнологічних процесах. Полімерні комплексоутворювачі, у тому числі хітин, хітозан і їхні похідні, наприклад карбоксиметиллові ефіри, можуть розглядатися як реальна альтернатива традиційним методам очищення стічних вод промислових підприємств від з'єднань металів, використовуваних для нанесення захисних покриттів (нікель, хром, цинк), а також від таких металів, як ртуть і кадмій, здатних акумулюватися живими організмами. Наявність електрондонорних аміно- і гідроксильних груп, широкі можливості введення різних іоногенних груп кислотного й основного характеру роблять похідні хітину і хітозану дуже перспективними для використання в хроматографії при поділі й очищенні біологічно активних з'єднань (нуклеїнових кислот і продуктів їхнього гідролізу, стероїдів, амінокислот).

У фотографічних процесах, зв'язаних зі швидким проявом зображення, використовують такі важливі характеристики хітозану, як його плівкоутворювальні властивості, поведінка в системах, що містять желатин і комплекси срібла, що забезпечує відсутність поперечної (у шарах плівки) дифузії барвника, оптичні характеристики полімеру.

Дуже перспективне використання хітозану в паперовій промисловості: завдяки більшій міцності при водних обробках іонних зв'язків, що утворюються при нанесенні хітозану на целюлозне волокно при формуванні паперу, у порівнянні з існуючими в звичайному папері водневими зв'язками помітно зростає міцність паперового листа, особливо в мокрому стані. При цьому одночасно поліпшуються й інші важливі властивості (опір продавлюванню, зламу, стабільність зображення).

Останнім часом усе більша увага приділяється дослідженням процесів утворення, вивченню властивостей і можливостей практичного застосування особливого класу продуктів хімічних перетворень полімерів - інтерполімерних комплексів. Ці з'єднання, що утворюються при взаємодії макромолекул протилежно заряджених поліелектролітів, характеризуються високою гідрофільністю, що дозволяє використовувати їх як ефективні флокулянти, структуроутворювачі, а у вигляді плівок як напівпроникні мембрани і покриття, у тому числі в медицині.

Через деякі хвороби і травми виділення сльози утруднене, і око залишається без природного змащення й омивача. Так виникає синдром "сухого ока", коли слизувата оболонка пересихає і дратується. Подібний ефект виникає, якщо на довгий термін ізолювати слизувату оболонку ока від сльози, наприклад, контактною лінзою. Для зняття синдрому "сухого ока" застосовують, в основному, імпортовані препарати, що імітують натуральну сльозу, "Mucine plus" і "Tears naturale". Але вони виготовлені на основі синтетичних полімерів.

Найбільш точно моделює властивості природної сльози хітозан, полімер природного походження, що одержують з панцирів крабів. Він не тільки прекрасно розтікається, але і має протизапальну активність, антівірусну й антибактеріальну дію. На основі цього полімеру створений новий препарат "Штучна сльоза".

Він являє собою прозору безбарвну рідину, що нагадує природну сльозу. Але головне, що відрізняє його від закордонних побратимів, це здатність хітозану розкладатися під дією лізоциму сльози з утворенням речовин, що прискорюють загоєння поверхневих ушкоджень ока. Препарат успішно випробуваний у клініці Інституту очних хвороб ім. Краснова.

Вільні первинні аміногрупи хітозану додають йому полікатіонні, хелатуючі й інші властивості, а також здатність розчинятися в розведених кислотах. У медицині, сільському господарстві, харчовій і косметичній промисловості хітозан часто використовується у вигляді його солей з деякими органічними кислотами. Водорозчинні карбоксиметиллові ефіри полісахаридів мають здатність до волокно- і плівкоутворення, до іонного обміну і комплексоутворення. Вони виявляють високу фізіологічну активність і не токсичні.

Усі вищевказані приклади свідчать про широкі можливості хітозану, у т.ч. і про можливість використання хітозану для обробки харчових продуктів перед збереженням.

Однак дотепер невідоме використання хітозану як консерванта для збереження продуктів харчування тваринного походження, зокрема, свіжої і

замороженої риби.

Задачею дійсної корисної моделі є розширення функціональних можливостей хітозану за рахунок використання його як консерванта для збереження продуктів харчування тваринного походження з досягненням технічного результату - збільшення терміну збереження при спрощенні технології підготовки продукту до збереження.

Поставлена задача виконується шляхом застосування нейтрального 0,07-1,5% водного розчину хітозану як консерванта для збереження продуктів харчування тваринного походження, зокрема, свіжої і замороженої риби.

Сутність корисної моделі полягає в тому, що продукти перед збереженням обробляють 0,07-1,5% нейтральним водним розчином хітозану шляхом зрошення чи занурення оброблюваного продукту, наприклад, риби розсипом чи блоків замороженої риби, потім продукт подають на дозаморозку (блоки замороженої риби) чи на укладання і наступну заморозку (свіжа риба).

Технічний результат, що досягається, полягає в збільшенні терміну збереження при спрощенні технології підготовки продукту до збереження.

Між суттєвими ознаками технічного рішення, що заявляється, і досягаємим з їхньою допомогою технічним результатом існує наступний причинно-наслідковий зв'язок.

Дійсно, у технічному рішенні, що заявляється, застосування 0,07-1,5% нейтрального водного розчину хітозану як консерванта дозволяє збільшити терміни збереження в 1,5-2 рази в порівнянні з традиційними способами підготовки продуктів харчування тваринного походження до збереження, а також значно спростити технологію підготовки цих продуктів до збереження, тому що процес нанесення консерванта полягає в зрошенні чи зануренні оброблюваного продукту, зокрема риби розсипом чи блоків замороженої риби в 0,07-1,5% нейтральний водний розчин хітозану, потім продукт подають на дозаморозку (блоки замороженої риби) чи на укладання і наступну заморозку (свіжа риба).

Розчин хітозану повинний бути нейтральним, щоб не відбувалися процеси окислювання на поверхні продукту - окислювання жирів, білків, ліпідів і т.д.

Концентрація розчину хітозану у воді обрана в межах 0,07-1,5% тому, що оброблювані продукти мають різні фізико-хімічні показники.

Наприклад, хек обробляють у 0,1-0,3% розчині хітозану у воді; ставриду - у 0,8-1% розчині хітозану у воді - у даному випадку різний вміст хітозану обумовлено різним вмістом жирів і різним ступенем окислюваності продукту в процесі збереження.

Після обробки продукту розчином хітозану на поверхні оброблюваного продукту утвориться хітозанова плівка, що захищає продукт від уличення на його поверхню різного роду мікроорганізмів бактеріального і грибового походження.

У той же час доступ кисню не припиняється, тобто продукт «дихає».

При наявності хітозанової плівки товщиною 1мкм на продукті, що зберігається, не відбуваються процеси сублімації вологи як на поверхні, так і з

поверхні продукту, що зберігається, як з його маси, так і в його масу.

Безпосередньої хімічної взаємодії хітозану з оброблюваним і продуктом, що потім зберігається, не відбувається, тобто хітозан інертний до продукту.

Хітозан, як природний біополімер, володіє до того ж відомими антибактерицидними властивостями.

За рахунок нейтралізації мікрофлори на оброблюваній поверхні і призупинення окисних процесів на поверхні продукту значно збільшуються терміни збереження і збільшуються терміни схоронності харчової цінності продукту.

Проведений заявником аналіз рівня техніки, що включає пошук по патентних і науково-технічних джерелах інформації, з виявленням джерел, що містять інформацію про аналоги технічного рішення, що заявляється, дозволяє установити, що заявником не виявлені аналоги, що характеризуються всією сукупністю ознак, ідентичною всім суттєвим ознакам технічного рішення, зазначеним у формулі корисної моделі, що заявляється.

Тому можна стверджувати, що корисна модель, що заявляється, відповідає умові охороноздатності за критерієм «новизна».

Крім того, корисна модель промислово застосовна, тому що технічне рішення, що заявляється, дозволяє використовувати його як консервант при збереженні продуктів харчування тваринного походження, зокрема, свіжої і замороженої риби.

Можливість здійснення корисної моделі, що заявляється, підтверджується описом, що нижче приводиться, його практичної реалізації.

Сутність технічного рішення, що заявляється, полягає в наступному.

Для реалізації корисної моделі можливе використання будь-якого устаткування для обробки харчових продуктів.

Окремо розчиняють хітозан у воді до потрібної концентрації в залежності від оброблюваного продукту.

Наприклад, перед тривалим збереженням шляхом заморозки продукту в брикеті, цей продукт обробляють розчином хітозану.

Обробку продукту хітозаном проводять шляхом зрошення чи занурення продукту в розчин.

Після обробки продукту розчином хітозану, на поверхні оброблюваного продукту утвориться хітозанова плівка - антибактерицидна біополімерна плівка товщиною 0,1-1мкм, що захищає продукт від уличення на його поверхню різного роду мікроорганізмів бактеріального і грибового походження.

У той же час доступ кисню не припиняється, тобто продукт «дихає».

Розчин хітозану у воді з концентрацією 0,07-1,5% утворить на поверхні продукту біополімерну плівку товщиною близько 7мкм, однак навіть при наявності хітозанової плівки товщиною близько 1мкм на продукті, що зберігається, у ньому не відбуваються процеси сублімації вологи на його чи поверхні маси, а також і з поверхні продукту, що зберігається, і з його маси.

Безпосередньої хімічної взаємодії хітозану з оброблюваним і продуктом, що потім зберігається,

не відбувається, тобто хітозан інертний до продукту.

Хітозан, як природний біополімер, володіє до того ж відомими антибактерицидними властивостями.

Розчин хітозану повинний бути нейтральним, щоб не відбувалися процеси окислювання на поверхні продукту - окислювання жирів, білків, ліпідів і т.д., крім того, розчин хітозану повинний бути нейтральним, щоб оброблювана поверхня продукту не олужувалась. Цим досягається схоронність якості оброблюваного продукту.

Концентрація розчину хітозану у воді обрана в межах 0,07-1,5% тому, що оброблювані продукти мають різні фізико-хімічні показники.

Наприклад, хек обробляють у 0,1-0,3% розчині хітозану у воді; ставриду - у 0,8-1% розчині хітозану у воді - у даному випадку різний вміст хітозану обумовлено різним вмістом жирів і різним ступенем окислюваності продукту в процесі збереження.

При цьому товщина плівки хітозану, що утворюється в процесі обробки, складає: для хека - 0,1-0,2мкм, а для ставриди - 0,8-1мкм.

Корисна модель, що заявляється, може бути використана для обробки будь-яких продуктів біл-

кового, тваринного походження.

Після обробки продукту розчином хітозану термін збереження цього продукту збільшується приблизно в 1,5-2 рази.

За рахунок нейтралізації мікрофлори на оброблюваній поверхні і призупинення окисних процесів на поверхні продукту значно збільшуються терміни збереження і збільшуються терміни схоронності харчової цінності продукту.

Конкретні цифри по термінах залежать від якості продукту, хімічного складу і фізичних властивостей продукту.

Таким чином, застосування технічного рішення, яке заявляється, дозволяє збільшити терміни збереження продукту і спростити технологію підготовки продукту до збереження за рахунок використання водного розчину хітозану як консерванта.

З огляду на усе вищевикладене, можна зробити висновок, що задача, поставлена в дійсній корисній моделі - розширення функціональних можливостей хітозану для збереження продуктів харчування тваринного походження - виконується з досягненням технічного результату - збільшення терміну збереження при спрощенні технології підготовки продукту до збереження.