

SAT-LCR-P-2-BFT(R)-09

CHITOSAN – OBTAINING AND APPLICATION

Martina Pencheva, PhD Student

Agrarian and Industrial Department

“Angel Kanchev” University of Ruse

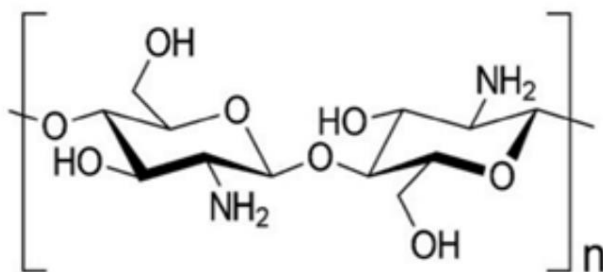
E-mail: mypencheva@uni-ruse.bg

Abstract: Chitosan is obtained by deacetylation of chitin, which is found in the covers of shells, crustaceans, on the wings of beetles, crickets, bees and other insects, where it performs structural support functions. The amount of chitin that is annually synthesized in the biosphere is estimated at $10^{10} - 10^{12}$ tons. Marine crustaceans alone synthesize 10 billion tons per year, which means that the stock is a renewable and virtually inexhaustible resource. Another alternative source of chitin and nutrients are various types of edible insects, for example crickets, beetle larvae and mealworms. Today, interest in chitosan is related to its diverse properties: antioxidant activity, selective binding to heavy metals and organic compounds, ability to form films and membranes, many modified products can be obtained from it. Therefore, it is widely used in the food industry, medicine, agriculture, military industry, cosmetics and other fields.

Key words: chitosan, isolation, properties, application.

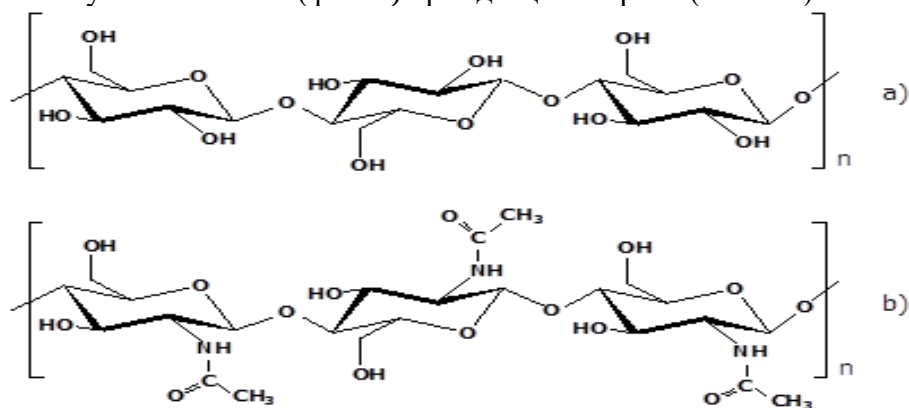
ВЪВЕДЕНИЕ

Хитозанът принадлежи към полизахаридите. Неговата молекула (фиг. 1) съдържа голям брой свободни аминогрупи, което ѝ позволява да свързва водородни йони и да придобива излишък от положителен заряд. Поради това хитозанът притежава свойството да обменя аниони. Той е слабо разтворим във вода, но в същото време се разтваря доста добре в разтвори на киселини, като солна и сярна.



Фиг. 1. Химична структура на хитозан.

Хитозанът се получава от хитин (фиг. 2) чрез деацетилиране (схема 1).



Фиг. 2. Химична структура на а) целулоза; б) хитин.

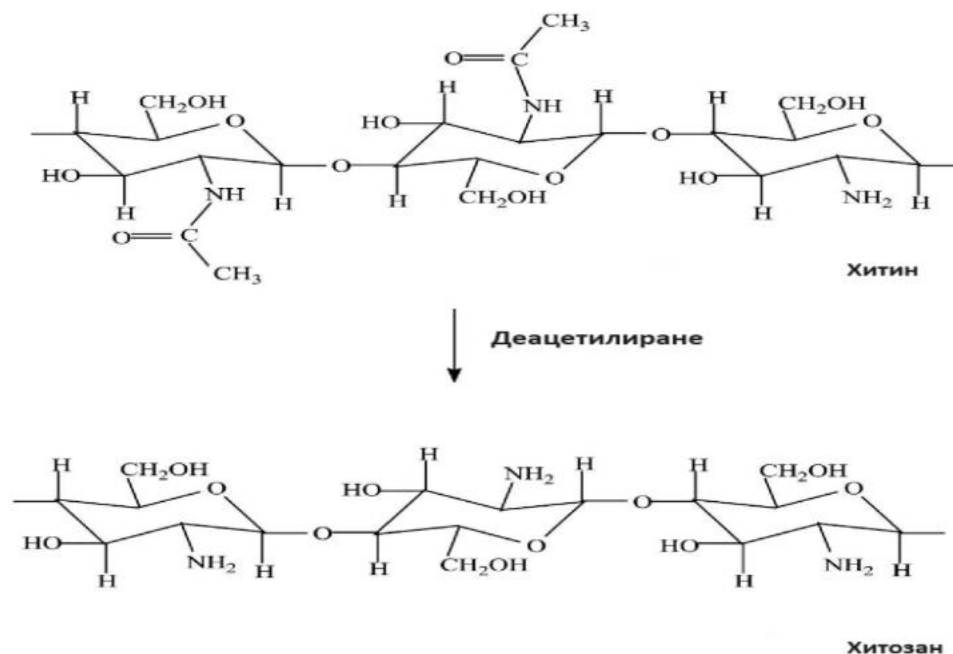


Схема 1. Изолиране на хитозан от хитин.

Хитинът е азотсъдържащ полизахарид, представляващ животински аналог на целулозата. Изграден е от 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозни единици. Отделните мономерни в макромолекулата на хитина са свързани с β -(1 $\rightarrow$ 4) гликозидни връзки и образуват линеен полимер.

Целта на настоящия кратък обзор е химична и биологична характеристика на хитозан, неговото получаване и приложение.

ИЗЛОЖЕНИЕ

В биосферата могат да бъдат открити множество източници на хитин. Количеството, което ежегодно се синтезира в биосферата, се оценява на $10^{10} - 10^{12}$ тона. Само морските ракообразни синтезират 10 млрд. тона годишно, което означава, че запасите са възобновим и практически неизчерпаем ресурс. Съдържа се във външния скелет на раци, насекоми, както и в някои видове гъби, водорасли, дрожди и др., където изпълнява структурно-опорни функции (Arbia, W., Arbia, L., Adour, L., & Amrane, A., 2013).

През последните години много проучвания подчертават, че насекомите, гъбите, коралите и яйцата на ракообразни в покой могат да бъдат алтернативни източници на хитин (Delgado, L., Garino, C., Moreno, F., Zagon, J., & Broll, H., 2022; Hahn, T., Tafi, E., Paul, A., Salvia, R., Falabella, P., & Zibek, S., 2020; Hahn, T., Roth, A., Ji, R., Schmitt, E., & Zibek, S., 2020; Kim, M., Song, Y., Han, Y., Jo, Y., Choi, M., Park, Y., Kang, S., Kim, S., Choi, C., & Jung, W., 2017; Lourenço, F., Calado, R., Medina, I., & Ameixa, O., 2022).

Домашните насекоми като копринена буба и медоносна пчела могат да осигурят значителна хитинова биомаса поради бързото им размножаване (Lootsik, M., Bilyu, O., Lutsyk, M., Manko, N., Navytka, S., Kutsiaba, V., & Stoika R., 2016; Tsaneva, D., Petkova, Z., Petkova, N., Stoyanova, M., Stoyanova, A., & Denev, P., 2018).

Масштабното търговско отглеждане на насекоми за човешка консумация и като храна за животни е сравнително ново направление. Хранителният им състав може да варира значително, дори в рамките на една група насекоми в зависимост от етапа на метаморфоза, произхода на насекомото и неговата диета (Finke, M., & Oonincx, D., 2014), като освен това има пряка връзка с подготовката и обработката преди консумация – сушене, варене, пържене и др. (Van Huis, A., Van Itterbeeck, J., Klunder, H., Mertens, E., Halloran, A., Muir, G., & Van Tomme, P.,

2013). Установено е, че хранителната стойност на шурци, ларви на бръмбари и брашнени червеи е значително по-висока, отколкото тази на говеждо и пилешко месо (Bednářová, M., 2013). Освен че са ценен източник на хранителни вещества, ядливите насекоми са обещаващ и устойчив източник на хитин, а от там и на хитозан. В сравнение с ракообразните, насекомите имат редица предимства – те са лесни за масово отглеждане, имат кратък жизнен цикъл и високата продуктивна скорост (Triunfo, M., Tafi, E., Guarnieri, A., Salvia, R., Scieuzo, C., Hahn, T., Zibek, S., Gagliardini, A., Panariello, L., & Coltelli, M., 2022). Освен това насекомите могат да бъдат използвани като биоконвектори, т.е. те могат да бъдат отглеждани на органични отпадъци (Rehman, K., Hollah, C., Wiesotzki, K., Rehman, R., Rehman, A., Zhang, J., Zheng, L., Nienaber, T., Heinz, V., & Aganovic, K., 2022; Wang, H., Rehman, K., Liu, X., Yang, Q., Zheng, L., Li, W., Cai, M., Li, Q., Zhang, J., & Yu, Z., 2017; Somroo, A., urRehman, K., Zheng, L., Cai, M., Xiao, X., Hu, S., Mathys, A., Gold, M., Yu, Z., & Zhang, J., 2019). Насекомите също могат да се използват като жизнеспособна алтернатива на ракообразните за производство на хитин и хитозан, което води до по-голяма екологична и икономическа устойчивост (Wang, H., Rehman, K., Feng, W., Yang, D., Rehman, R., Cai, M., Zhang, J., Yu, Z., & Zheng, L., 2020).

Екзоскелетът на насекомото е с твърда защитна обвивка, която покрива меката вътрешна част на телесните тъкани и може да служи за различни цели, включително да действа като защитно покритие и да подпомага метаморфозата (Valdés, F., Villanueva, V., Durán, E., Campos, F., Avendaño, C., Sánchez, M., Domingoz-araujo, C., & Valenzuela, C., 2022). Установено е, че хитинът представлява до 25% от екзоскелета на черна муха войник *Hermetia illucens*, което го прави една от основните съставки в процесите на извличане от насекомите в промишлен мащаб (Valdés, F., Villanueva, V., Durán, E., Campos, F., Avendaño, C., Sánchez, M., Domingoz-araujo, C., & Valenzuela, C., 2022; Wang, H., Rehman, K., Feng, W., Yang, D., Rehman, R., Cai, M., Zhang, J., Yu, Z., & Zheng, L., 2020).

В зависимост от начина на отглеждане на насекомите, съдържанието на хитин може да варира в зависимост от вида им, условията при които се намират, и от етапа на техния жизнен цикъл. За някои видове насекоми, като черната муха войник, се съобщава, че то варира от 10-20%, но някои други проучвания съобщават за по-високо съдържание – до 25%, за домашните мухи – от 10-20%, за жълтите червеи – от 16-17%, за суперчервеите – от 3-14%, за домашния щурец – 4-7%, за полския щурец 23%, за копринената буба – от 3-20%. По същия начин екстракцията на хитозан от хитин от някои видове насекоми, предложени за храни и фуражи, е до 53% при черната муха войник, 70% при домашна муха, 50 % при жълт брашнен червей, 83% при суперчервей, 5,8% при домашния щурец, 94% при полския щурец, 55% при пустинния скакалец и 97% при копринена буба (Wang, H., Rehman, K., Feng, W., Yang, D., Rehman, R., Cai, M., Zhang, J., Yu, Z., & Zheng, L., 2020; Hahn, T., Roth, A., Ji, R., Schmitt, E., & Zibek, S., 2020; Kim, M., Song, Y., Han, Y., Jo, Y., Choi, M., Park, Y., Kang, S., Kim, S., Choi, C., & Jung, W., 2017).

Годишното световно производство на хитин възлиза на 2 – 3 хил. тона, 70% от които се изразходват за производството на хитозан. Технологична схема за получаване на хитозан включва следните етапи:

- Суровината се почиства от меки тъкани и други остатъци, след което се промива, изсушава, смила и пресява през сито (0,315-0,5 mm).
- Деминерализацията (отстраняването на калциев карбонат, калциев фосфат и други минерални соли) се извършва с разреждени киселини, най-често солна.
- Депротеинизацията се извършва с разреден разтвор на натриев хидроксид.
- Пречистеният хитин се промива с вода до неутралност, след което се суши до постоянна маса.

След деацетилиране на хитина се получава хитозан, който представлява чисто бял фин прах, без мирис. Той е слабо разтворим във вода. Това се дължи на факта, че протонирането на аминок групите се извършва във вода, което затруднява разтварянето (в същото време

хитозанът с ниско молекулно тегло, 20,38 kDa, е водоразтворим). Хитозанът е разтворим в разредени водни разтвори на киселини като солна, оцетна, мравчена, янтьрна, млечна и ябълчена.

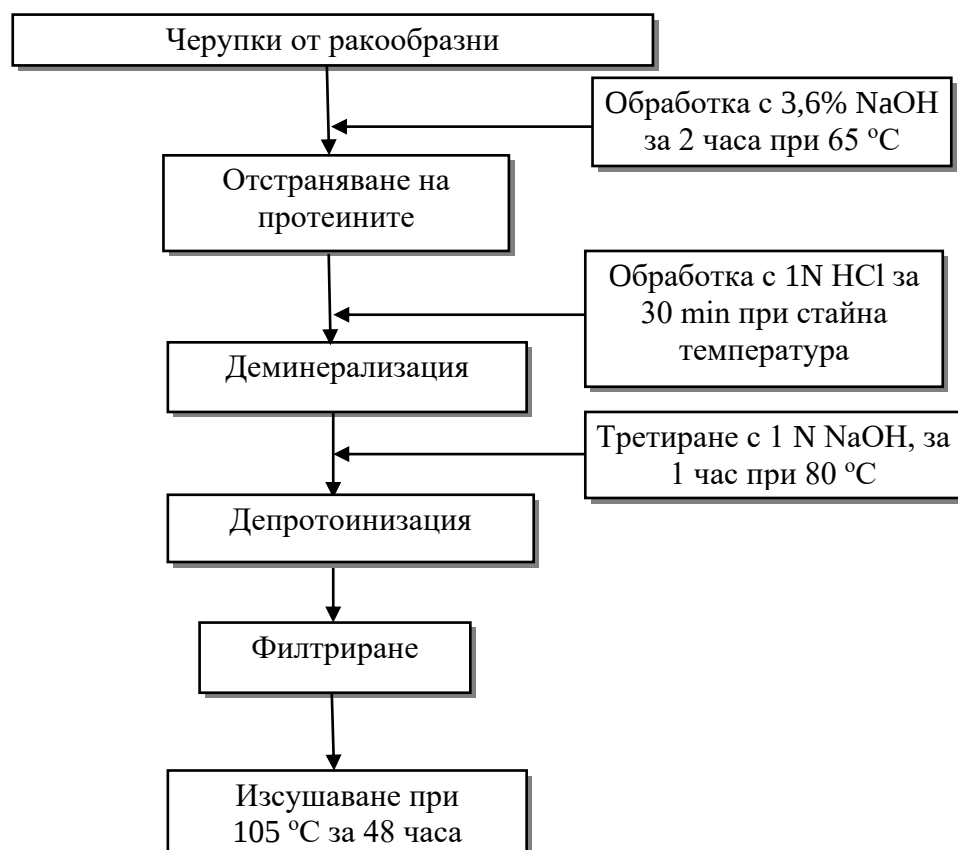


Схема 1. Технологична схема за получаване на хитозан.

Хитозанът е нетоксичен, биоразградим и биосъвместим полимер. Широко дискутирани в литературата са антимикробните му свойства (Kong, M., Chen, X. G., Xing, K., & Park, H., 2010; Kritchenkov, A., Egorov, A., Kurasova, M., Volkova, O., Meledina, T., Lipkan, N., & Dos Santos, W., 2019). Една от причините за това е неговата положително заредена аминокиселинна група, която взаимодейства с отрицателно заредени микробни клетъчни мембрани.

Интересът към хитозана е свързан и с други негови свойства като: антиоксидантна активност, селективно свързване на тежки метали и органични съединения, способност за образуване на филми и мембрани, възможности за получаване на модифицирани продукти и др. (Melo, N., de Lima, M., Stamford, T., Galembeck, A., Flores, M., Takaki, G., Medeiros, J., Stamford-Arnaud, T., & Stamford, T., 2020; Olicón-Hernández D., Fernando L., Giraud Z., & Guerra-Sánchez, G., 2017).

Понастоящем има повече от 70 области на приложение на хитозана, по-важните от които са:

- *Атомна промишленост* – за локализиране на радиоактивност и концентрацията на радиоактивните отпадъци (Dikpati, A., Gaudreault, N., Chénard, V., Grenier, P., Boisselier, É., & Bertrand, N., 2022; Humelnicu, D., Dinu, M., & Dragan, E., 2011).
- *Текстилна промишленост* – при оразмеряване и обработка на водоустойчиви тъкани (Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G., 2019).
- *Хартиена и фотографска индустрия* – в производството на висококачествена, немокряема хартия със значително подобрени свойства за печат; в цветната фотография – като фиксиращ агент за киселинните багрила, а също така действа като средство за

подобряване на дифузията при проявяване на снимки (Bordenave, N., Grelier, S., & Cama, V., 2007; Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G., 2019).

- *Селско стопанство* – много изследвания, датиращи от 1980 г., са свързани с приложението на хитозана в селското стопанство. До 1989 г. той се употребява само като средство за защита на семена и посеви против замръзване (Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G., 2019; Istúriz-Zapata, M., Hernández-López, M., Correa-Pacheco, Z., & Barrera-Necha, L., 2020).

- *Фармация и биотехнологии* – за фармацевтични цели хитозанът се употребява като енкапсулиращ материал за удължено освобождаване на различни лекарствени препарати (El Zein, A., Dabbarh, F., & Chaput, C., 2002).

- *Медицина* – намира приложение при производството на контактни лещи и дентални импланти; за направата на саморазграждащи се хирургически конци и ранозаздравяващи превръзки; като ентеросорбент в мазила и различни терапевтични препарати; участва в състава на биосъвместими и биodeградируеми филми с бактерицидно и регенеративно действие, приложими при лечение на рани и тежки изгаряния. След първите съобщения на японски учени през 1980 г. все по-убедителни резултати сочат, че хитозанът понижава нивото на „лошия“ (LDL) и повишава това на „добрия“ (HDL) холестерол. Това му действие се обяснява със свързването на жлъчната киселина, чрез която се осъществява усвояването на холестерола (Elieh-Ali-Komi, D., & Hamblin, M., 2016; Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G., 2019; Park, B., & Kim, M-M., 2010).

- *Хранително-вкусова промишленост (ХВП)* – през последното десетилетие, има нарастващо търсене на храна, без химически консерванти. Това изисква разработването на хранителни продукти с включени естествени антимикробни компоненти. Едно от най-важните свойства на хитозана е неговото антимикробно действие, което в съчетание с абсолютната му безвредност, го прави изключително подходящ за производство на опаковъчни материали от „ново поколение“, превъзхождащи традиционните – стъкло и пластмаси. Хранителните филми и покрития от хитозан придобиват значителен смисъл и интерес в областта на ХВП. Установено е, че етерични масла, които имат съвместим аромат с някои видове храни, като месо, рибни продукти или зеленчуци, могат да се използват в състава на филмообразуващи покрития с хитозан за ядливи хитозанови филми, обогатени и с други етерични масла — от босилек, мащерка, бахар, кориандър, риган и др. В ХВП хитозанът намира приложение и като сгъстител, консервант, емулгатор, избистрящ агент за сокове и вина (Bonilla J., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt A., 2012; Cárdenas, G., Díaz, J., Meléndrez, M., & Cruzat, C., 2008; Fidan, H., Stankov, S., Georgieva, D., Gandova, V., Stoyanova, A., & Ercisli, S., 2022; Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G., 2019; Shahidi, F., Arachchi, J., & Jeon, Y.-J., 1999; Ruskova, M. & Momchilova, M., 2023).

- *Козметика* – в продукти за грижа за косата (стилизиращи продукти като гелове, лакове и пани за коса, шампоани и балсами, бои за коса); продукти за грижа за кожата (хидратиращи кремове за лице, почистващи лосиони, пилинг маски, тоници, дезодориращи продукти); цветна козметика (гримове, пудри, червила, лакове за нокти); средства за орална хигиена (гелове и пасти за зъби, вода за уста) (Aranaz, I., Acosta, N., Civera, C., Elorza, B., Mingo, J., Castro, C., de los Gandía, M., & Caballero, A., 2018; Casadidio, C., Peregrina, D., Gigliobianco, M., Deng, S., Censi, R., & di Martino, P., 2019; Huq, T., Khan, A., Brown, D., Dhayagude, N., He, Z., & Ni, Y., 2022; Triunfo, M., Tafi, E., Guarnieri, A., Scieuzo, C., Hahn, T., Zibek, S., Salvia, R., & Falabella, P., 2021; Tzaneva, D., Dzhivoderova, M., Petkova, N., Denev, P., Hadjikinov, D., & Stoyanova, A., 2017; Tzaneva, D., Simitchiev, A., Petkova, N., Nenov, V., Stoyanova, A., & Denev, P., 2017).

- *Очистване на отпадни води* – наличието на аминокрупи в строежа на хитозана обуславя и друго важно свойство – способността му да свързва под формата на т. нар. хелатийоните на тежките метали. Това, в съчетание с неговите адсорбционни и коагулационни свойства, го прави изключително ценен материал за пречистване на отпадни

води (Chi, F., & Cheng, W., 2006; Devi, G., Dumanan, J., & Feroz, S., 2012; Muzzarelli, R., & Tubertini, O., 1969; Pathak, U., Das, P., Banerjee, P., & Datta, S., 2016; Tsaneva, D., Nikolova, M., Prokopov, M., Stoyanova, A., & Denev, P., 2017).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хитозанът е съединение с широк спектър на приложение в различни области от живота на човека. Това разкрива нови възможности за неговото получаване, особено от суровини, които са налични в големи количества в нашата страна като ядливи насекоми, подмор от пчели, миди и др.

REFERENCES

- Arbia, W., Arbia, L., Adour, L. & Amrane, A. (2013). Chitin extraction from crustacean shells using biological methods — A review. *Food Technology and Biotechnology*, 51(1), 12–25.
- Aranaz, I., Acosta, N., Civera, C., Elorza, B., Mingo, J., Castro, C., de los Gandía, M. & Caballero, A. (2018). Cosmetics and cosmeceutical applications of chitin, chitosan and their derivatives. *Polymers*, 10(2), 213
- Bednářová, M. (2013). *Possibilities of using insects as food in the Czech Republic*. Dissertation thesis Mendel University, Brno, 50–92.
- Bonilla, J., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt, A. (2012). Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 9-16.
- Bordenave, N., Grelier, S., & Cama, V. (2007). Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(23), 9479–9488.
- Cárdenas, G., Díaz, J., Meléndrez, M., & Cruzat, C. (2008). Physicochemical properties of edible films from chitosan composites obtained by microwave heating. *Polymer Bulletin*, 61(6), 737–748.
- Casadidio, C., Peregrina, D., Gigliobianco, M., Deng, S., Censi, R., & di Martino, P. (2019). Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science. *Marine Drugs*, 17(6), 369.
- Chi, F., & Cheng, W. (2006). Use of chitosan as coagulant to treat wastewater from milk processing plant. *Journal of Environmental Polymers Degradation*, 14(4), 411-417.
- Delgado, L., Garino, C., Moreno, F., Zagon, J., & Broll, H. (2022). Sustainable food systems: EU regulatory framework and contribution of insects to the farm-to-fork strategy. *Food Reviews International*, 8, 1–22.
- Devi, G., Dumanan, J., & Feroz, S. (2012). Dairy wastewater treatment using low molecular weight crab shell chitosan. *Journal of the Institution of Engineers*, 93(1), 9-14.
- Dikpati, A., Gaudreault, N., Chénard, V., Grenier, P., Boisselier, É., Bertrand, N. (2022). Size exclusion of radioactive polymers (SERP) informs on the biodegradation of trimethyl chitosan and biodegradable polymer nanoparticles in vitro and in vivo. *Journal of Controlled Release*, 346, 20-31.
- Elieh-Ali-Komi, D., & Hamblin, M. (2016). Chitin and chitosan: Production and application of versatile biomedical nanomaterials. *International Journal of Advanced Research*, 4(3), 411–427.
- El Zein, A., Dabbarh, F., & Chaput, C. (2002). *Injectable self-setting calcium phosphate cement*. In *Chitosan in pharmacy and chemistry*; Muzzarelli, R., Muzzarelli, C., Eds.; ATEC: Grottammare, Italy, 365–370.
- Fidan, H., Stankov, S., Georgieva, D., Gandova, V., Stoyanova, A., & Ercisli, E. (2022). Antimicrobial effect of edible coating with coriander essential oil in vegetarian cake during storage. *Acta Microbiologica Bulgarica*, (4), 315–323.
- Finke, M., & Oonincx, D. (2014). Insects as food for insectivores, mass production of beneficial organisms, in: Morales-Ramos, J., Rojas, G., hapiro-Ilan D. (Eds.). *Mass production of beneficial organisms: Invertebrates and entomopathogens*, Elsevier, New York, 583–616.

- Hahn, T., Tafi, E., Paul, A., Salvia, R., Falabella, P., & Zibek, S. (2020). Current state of chitin purification and chitosan production from insects. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95, 2775–2795.
- Hahn, T., Roth, A., Ji, R., Schmitt, E., & Zibek, S. (2020). Chitosan production with larval exoskeletons derived from the insect protein production. *Journal of Biotechnology*, 310, 62–67.
- Humelnicu, D., Dinu, & M., Dragan, E. (2011). Adsorption characteristics of UO₂ 2+ and Th4+ ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 447–455.
- Huq, T., Khan, A., Brown, D., Dhayagude, N., He, Z., & Ni, Y. (2022). Sources, production and commercial applications of fungal chitosan: A Review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 7, 85–98.
- Istúriz-Zapata, M., Hernández-López, M., Correa-Pacheco, Z., & Barrera-Necha, L. (2020). Quality of cold-stored cucumber as affected by nanostructured coatings of chitosan with cinnamon essential oil and cinnamaldehyde. *LWT*, 123(6), 109089.
- Kim, M., Song, Y., Han, Y., Jo, Y., Choi, M., Park, Y., Kang, S., Kim, S., Choi, C., & Jung, W. (2017). Production of chitin and chitosan from the exoskeleton of adult two-spotted field crickets (*Gryllus bimaculatus*). *Bulletin of Entomological Research*, 7(47), 279–285.
- Kong, M., Chen, X., Xing, K., & Park, H. (2010). Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state-of-the-art review. *International Journal of Food Microbiology*, 144(1), 51–63.
- Kritchenkov, A., Egorov, A., Kurasova, M., Volkova, O., Meledina, T., Lipkan, N., & Dos Santos, W. (2019). Novel non-toxic high efficient antibacterial azido chitosan derivatives with potential application in food coatings. *Food Chemistry*, 301, 125247.
- Lootsik, M., Bilyy, O., Lutsyk, M., Manko, N., Navytka, S., Kutsiaba, V., & Stoika, R. (2016).
- Honeybee (*Apis mellifera*) chitosan: purification, heterogeneity and hemocoagulating activity, *Biotechnologia. Acta*, 9, 39–49.
- Lourenço, F., Calado, R., Medina, I., & Ameixa, O. (2022). The potential impacts by the invasion of insects reared to feed and pet animals in Europe and other regions: A Critical review. *Sustainability*, 14, 6361.
- Melo, N., de Lima, M., Stamford, T., Galembeck, A., Flores, M., Takaki, G., Medeiros, J., Stamford-Arnaud, T., & Stamford, T. (2020). *In vivo* and *in vitro* antifungal effect of fungal chitosan nano composite edible coating against strawberry phytopathogenic fungi. *International Journal of Food Science and Technology*, 55(11), 3381–3391.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G. (2019). Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1667–1692.
- Muzzarelli, R., & Tubertini, O. (1969). Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water. *Talanta*, 16, 1571–1577.
- Olicón-Hernández, D., Fernando, L., Giraud, Z., & Guerra-Sánchez, G. (2017). Current applications of chitosan and chito-oligosaccharides. A review. *Journal of Drug Design and Research*, 4(2), 1039.
- Park, B., & Kim, M-M. (2010). Applications of chitin and its derivatives in biological medicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 5152–5164.
- Pathak, U., Das, P., Banerjee, P., & Datta, S. (2016). Treatment of wastewater from a dairy industry using rice husk as adsorbent: treatment efficiency, isotherm, thermodynamics, and kinetics modelling. *Journal of Thermodynamics*, 3746316.
- Rehman, K., Hollah, C., Wiesotzki, K., Rehman, R., Rehman, A., Zhang, J., Zheng, L., Nienaber, T., Heinz, V., & Aganovic, K. (2022). Black soldier fly, *Hermetia illucens* as a potential

innovative and environmentally friendly tool for organic waste management: A Mini-review. *Waste Management and Research*, 41, 734242X2211054.

Ruskova, M., & Momchilova, M. (2023). *Investigation of the effect of cricket flour on the energy value and microbiological characteristics of almond pastes*. In: *Proceedings of National scientific conference with international participation "Ecology and Health"*, May - June 2023 Plovdiv, 43–47. (**Оригинално заглавие:** Рускова, М., Момчилова, М., 2023. Изследване влиянието на брашно от щурци върху енергийната стойност и микробиологичната характеристика на бадемови паста. Сборник от Национална научно-техническа конференция с международно участие „Екология и Здраве“, Май - Юни 2023 г., Пловдив, 43-47.)

Shahidi, F., Arachchi, J., & Jeon, Y.-J. (1999). Food application of chitin and chitosans. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 37–51.

Somroo, A., ur Rehman, K., Zheng, L., Cai, M., Xiao, X., Hu, S., Mathys, A., Gold, M., Yu, Z., & Zhang, J. (2019). Influence of *Lactobacillus buchneri* on soybean curd residue co-conversion by black soldier fly larvae (*Hermetia illucens*) for food and feedstock production. *Waste Management* 86, 114–122.

Triunfo, M., Tafi, E., Guarnieri, A., Scieuzo, C., Hahn, T., Zibek, S., Salvia, R., & Falabella, P. (2021). Insect chitin-based nanomaterials for innovative cosmetics and cosmeceuticals. *Cosmetics*, 8, 40.

Triunfo, M., Tafi, E., Guarnieri, A., Salvia, R., Scieuzo, C., Hahn, T., Zibek, S., Gagliardini, A., Panariello, L., Coltelli, M., De Bonis, A., & Falabella, P. (2022). Characterization of chitin and chitosan derived from hermetia illucens, a further step in a circular economy process. *Scientific Reports*, 12, 1–17.

Tsaneva, D., Nikolova, M., Prokopov, T., Stoyanova, A., & Denev, P. (2017). Evaluation of adsorption capacity of chitosan-citral Schiff base for wastewater pre-treatment in dairy industries. *Ecologia Balkanica*, 9(1), 91–102.

Tsaneva, D., Petkova, Z., Petkova, N., Stoyanova, M., Stoyanova, A., & Denev, P. (2018). Isolation and characterization of chitin and biological active substances from honey (*Apis mellifera*). *Journal of Pharmaceutical Science and Research*, 10(4), 884–888.

Tzaneva, D., Dzhevoderova, M., Petkova, N., Denev, P., Hadjikinov, D., & Stoyanova, A. (2017). Rheological properties of the cosmetic gel including carboxymethyl chitosan. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9(8), 1383–1387.

Tzaneva, D., Simitchiev, A., Petkova, N., Nenov, V., Stoyanova, A., & Denev, P. (2017). Synthesis of carboxymethyl chitosan and its rheological behavior in pharmaceutical and cosmetic emulsions. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 7(10), 70–78.

Valdés, F., Villanueva, V., Durán, E., Campos, F., Avendaño, C., Sánchez, M., Dominguez-araujo, C., & Valenzuela, C. (2022). Insects as feed for companion and exotic pets: A Current trend. *Animals*, 12, 1450.

Van Huis, A., Van Itterbeeck, J., Klunder, H., Mertens, E., Halloran, A., Muir, G., & Van Tomme, P. (2013). *Edible insects. Future prospects for food and feed security*, FAO, Rome, 201.

Wang, H., ur Rehman, K., Liu, X., Yang, Q., Zheng, L., Li, W., Cai, M., Li, Q., Zhang, J., & Yu, Z. (2017). Insect biorefinery: A green approach for conversion of crop residues into biodiesel and protein. *Biotechnology for Biofuels*, 10, 304.

Wang, H., Rehman, K., Feng, W., Yang, D., Rehman, R., Cai, M., Zhang, J., Yu, Z., & Zheng, L. (2020). Physicochemical structure of chitin in the developing stages of black soldier fly. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 901–907.