CORE
Metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
Provided by Aquatic Commons

دکتر عیسی یاوری، مهدیه تهامی*
سازمان تحقیقات و آموزش شیلات ایران
مرکز تحقیقات شیلاتی دریای عمان
بندرعباس

تهیه کیتوزان و گلوکزآمین از پوسته سخت پوستان

(میگو، خرچنگ، لابستر)

چکیده

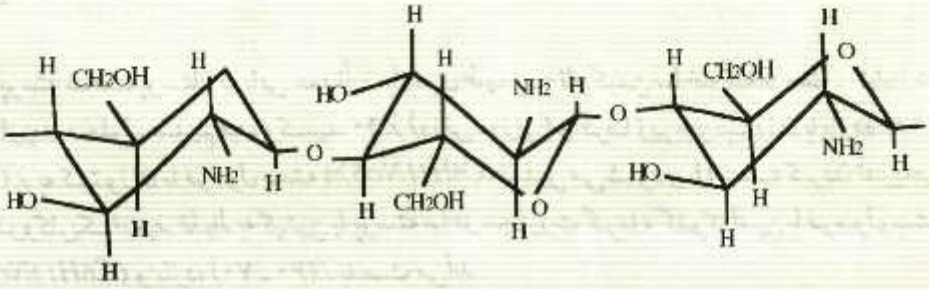
پوسته سخت پوستان دریایی عمدتاً از پلیمری طبیعی به نام کیتین ساخته شده است. کیتین در مجاورت محلول سدیم هیدروکسید ۵۰٪ (وزنی - وزنی) و گرما زیر جو نیتروژن با بازده (۹۰ - ۷۰)٪ به کیتوزان با فرمول بسته $(C_6H_{11}NO_5)_n$ تبدیل می‌شود و با اضافه کردن تدریجی هیدروکلریک اسید غلیظ به کیتین یا پوسته‌ها در مجاورت گرما، گلوکزآمین با فرمول بسته $(C_6H_{13}NO_5)$ و بازده (۷۰ - ۶۰)٪ بدست می‌آید.

* دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش شیمی دریای دانشگاه آزاد اسلامی.

مقدمه

دریاها و اقیانوسها زیستگاه گیاهان و جانوران گوناگونی است که بخش عمده‌ای از نیاز غذایی انسان را تامین می‌کند. در گذشته بهره‌برداری از منابع دریایی محدود بوده است ولی امروز با افزایش جمعیت و نیاز روزافزون به مواد غذایی و فرآورده‌های طبیعی، ذخایر دریایی به عنوان یک منبع عظیم مورد توجه قرار گرفته است. (۲۰) در حال حاضر عمدتاً از منابع غذایی دریاهای ایران استفاده می‌شود. در کنار این بهره‌برداری هر ساله صدها تن ضایعات پوسته‌ای سخت پوستانی نظیر میگو، خرچنگ و لابستر در کناره خلیج فارس و دریای عمان تقریباً بلا استفاده باقی می‌ماند و یا استفاده محدودی می‌شود. پوستهٔ سخت پوستان عمدتاً از پلیمری طبیعی به نام کیتین ساخته شده است که استفاده بهینه از این منبع عظیم می‌تواند شالودهٔ صنعت جدیدی باشد. در این زمینه تحقیقاتی بر روی تهیه دو مشتق کیتین، کیتوزان و گلوکزآمین از ضایعات سخت پوستان دریایی انجام شده است و میزان قابل تولید کیتین و فرآورده‌های آن بر اساس صید سالیانه از نظر اقتصادی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. کاربردهای گسترده کیتوزان و گلوکزآمین برای تصفیه فاضلاب، تهیه چسب، صنایع غذایی، کشاورزی، پزشکی و دندانپزشکی، داروسازی و بیوتکنولوژی مواد آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی، نساجی، کروماتوگرافی، عکاسی و غیره اهمیت اقتصادی تهیه این مواد را نشان میدهد. (۱,۲,۳,۵,۶,۷,۸,۱۰,۱۱,۱۳,۱۴,۱۶,۱۹).

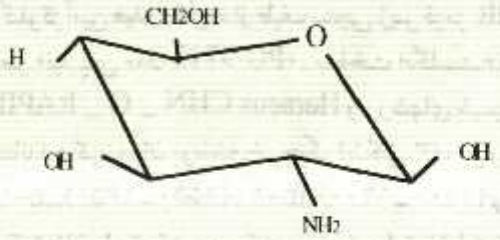
کیتوزان با نام علمی B (۱ و ۴)-۲ آمینو-۲ دأکسی- D گلوکز یا گلوکان پلیمری طبیعی با یک واحد از دی ساکاریدها و دارای گروههای آمینی است این ماده با دی استیله شدن شیمیایی و یا بیوشیمیایی کیتین ساخته می‌شود و ساختار شیمیایی آن به صورت زیر است: (۵,۷,۸,۱۰,۱۱,۱۶,۱۷) (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتوزان

(شکل ۱).

گلوکز آمین با نام علمی ۲آمینو-۲ ردأکسی گلوکز یا کیتوز آمین یک قند آمینو خالص با ساختار



شکل ۲ ـ ساختار شیمیایی گلوکز آمین

شیمیایی زیر است: (۸, ۹) (شکل ۲).

مواد و روشها

مواد شیمیایی لازم: پوسته خشک و آسیاب شده میگو، خرچنگ و لابستر ـ گرد خالص کیتین پوسته میگو، خرچنگ، لابستر ـ هیدروکسید سدیم (Merck) ـ هیدروکلریک اسید (Merck) ـ الکل اتیلیک ۹۵٪ (Merck) ـ کربن فعال (Merck)

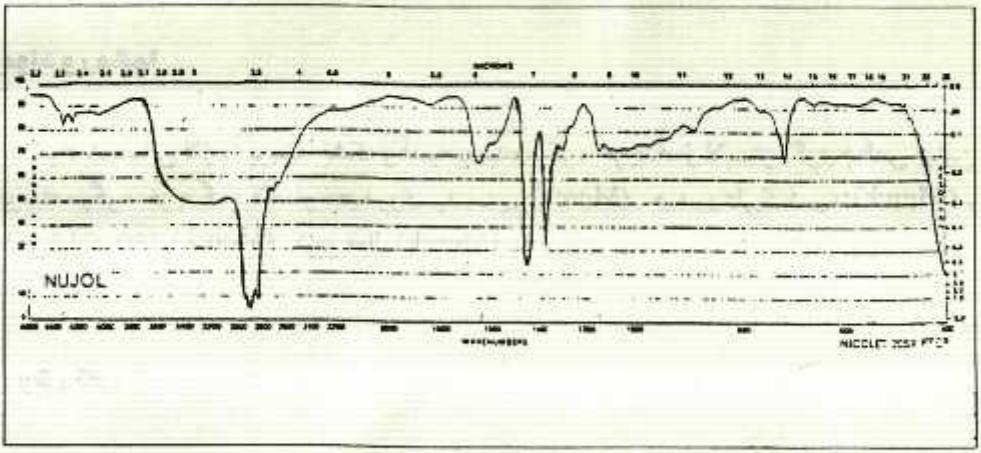
روش کار:

روشهای متعددی برای تهیه کیتوزان ارائه شده است و با تغییراتی در روند واکنش شیمیایی این ماده به صورت خام، محلول یا نمک آن بدست می آید همچنین با کنترل دما، زمان و غلظت مواد در طی مراحل تولید، کیتوزان با وزن مولکولی و درجه دی استیله متفاوت و یا به صورت محلول با دامنه متغیری از غلظت یون هیدروژن تهیه می شود. در این طرح کیتوزان با استفاده از روش Mathur, N. K., Narang, c.k. (۸, ۱۱) و گلوکز آمین هیدروکلرید از روش Horowitz, S.T, Rose-man, s, Blumental, H.J تهیه و خالص سازی شد. (۴, ۹)

آرشیو مرکزی و دفتر مطالعات
شماره طبقه بندی:

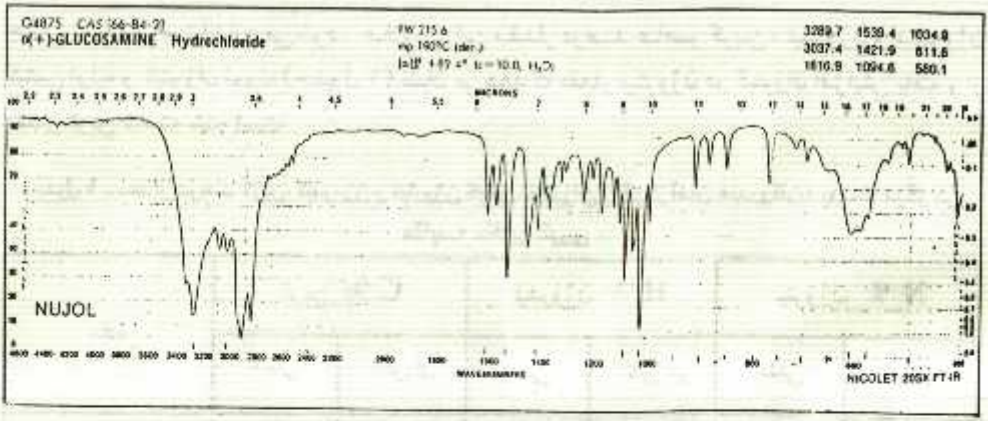
نتایج

شناسایی و تجزیه و تحلیل فرآورده‌ها: برای شناسایی، تعیین نسبی کیفیت و درصد تقریبی خلوص کیتین، کیتوزان و گلوکزآمین هیدروکلرید از طیف سنجی زیر قرمز IR با استفاده از دستگاه (اسپکترونتومتر مادون قرمز «فیلیپس مدل PU 9712». ساخت انگلستان) و تجزیه عنصری با دستگاه Heraeus CHN _ O _ RAPID ANALIZER و روشهای شیمیایی دیگر استفاده شده است. طیف زیر قرمز استاندارد کیتوزان پوسته خرچنگ (شکل ۳)، نوارهای جذبی در نواحی ۱-cm(۳۵۰۰_۳۲۰۰)، ۱-cm(۱۶۵۰_۱۵۵۰)، ۱-cm(۱۲۰۰_۱۱۰۰) و ۱-cm(۹۰۰_۸۰۰) نشان میدهد که عامل آمینی کیتوزان را مشخص می کند و همچنین ارتعاشات ناحیه ۱-cm(۳۴۰۰_۳۲۰۰) و ۱-cm(۳۳۰۰_۲۷۰۰) به ترتیب عامل (OH)- پلیمری و پیوند (C - H) را نشان میدهد(شکل ۳).



شکل ۳- طیف زیر قرمز (FT- IR) استاندارد کیتوزان پوستهٔ خرچنگ

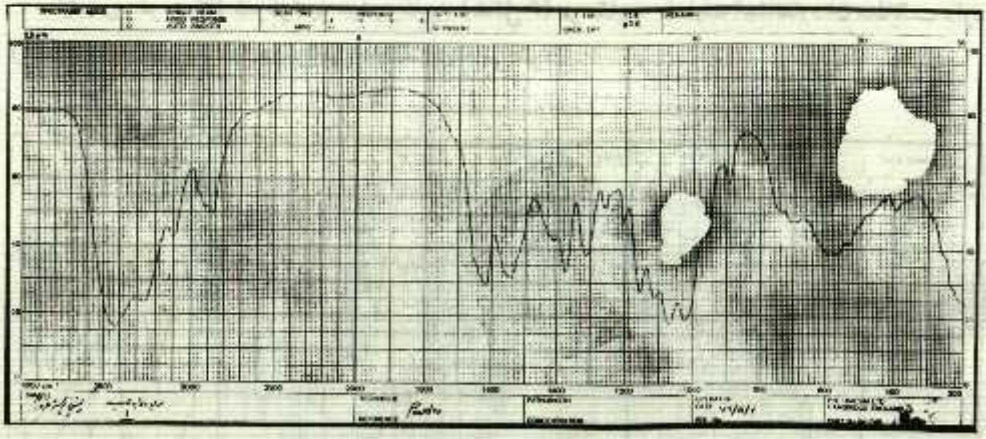
همچنین طیف زیر قرمز استاندارد گلوکزآمین هیدروکلرید (شکل ۴) نوارهای جذبی در نواحی ۱-cm(۳۵۰۰_۳۲۰۰)، ۱-cm(۱۶۵۰_۱۵۵۰)، ۱-cm(۱۲۰۰_۱۱۰۰) و ۱-cm(۹۰۰_۸۰۰) نشان میدهد که مشخص کنندهٔ گروههای آمین نوع اول گلوکزآمین هیدروکلرید است. نوارجذبی ناحیه ۱-cm(۳۳۰۰_۲۷۰۰)، مربوط به پیوند (C-H) است، نوارهای جذبی زیر ۱-cm۳۰۰۰ عوامل هیدروکسیل (OH) را مشخص می کند. (۱۵، ۱۲) (شکل ۴)



شکل ۴- طیف زیر قرمز (FT- IR) استاندارد گلوکز آمین هیدروکلرید

عوامل هیدروکسیل (OH) را مشخص می کند. (۱۵ ، ۱۲) (شکل ۴)

طیف زیر قرمز IR کیتوزان پوسته خرچنگ (شکل ۵) در مقایسه باطیف زیر قرمز (FT - IR) استاندارد کیتوزان با کمی اختلاف مطابقت دارد. طیفهای نمونه و استاندارد نوارهای جذبی تقریباً یکسانی در نواحی مختلف نشان می دهد و هیچ گونه پیک اضافی در طیف زیر قرمز نمونه مشاهده



شکل ۵- طیف زیر قرمز (IR) کیتوزان پوستهٔ خرچنگ

نمی شود. (شکل ۵)

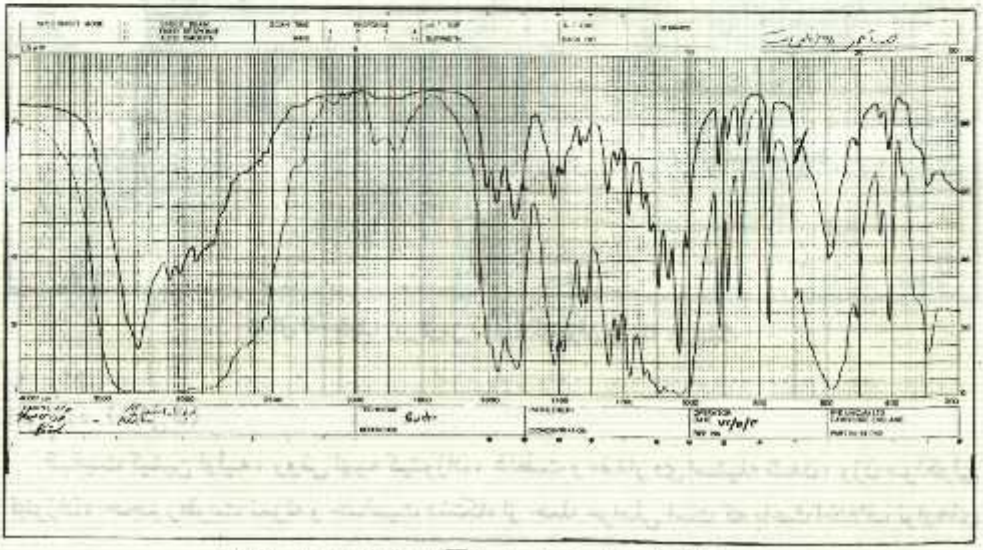
کیفیت کیتین اولیه، روش تهیه کیتوزان، غلظت و مقدار دی استیله شدن، وزن مولکولی کیتوزان، حجم رطوبت نمونه و حساسیت دستگاه از جمله عواملی است که باعث اختلاف نوارهای

جذبی نمونه و استاندارد می شود. علاوه بر این مقدار درصد عناصر کربن، ئیدروژن و نیتروژن کیتین اولیه و کیتوزان نمونه (جدول ۱) نشان می دهد که مقدار نیتروژن در کیتوزان افزایش یافته و از مقدار کربن کاسته شده است.

جدول ۱ ـ مقدار درصد کربن، ئیدروژن و نیتروژن کیتین، کیتوزان و گلوکز آمین هیدروکلرید پوسته میگو در مقایسه مقادیر تئوری

ماده	کربن C %		ئیدروژن H %		نیتروژن N %	
	عملی	تئوری	عملی	تئوری	عملی	تئوری
کیتین	۴۷/۱۵۳	۴۷/۲۶۶	۶/۴۶۳	۶/۴۵۲	۶/۸۹۰	۶/۸۹۳
کیتوزان	۴۰/۶۳۹	۴۰/۶۵۷	۶/۴۲۲	۶/۲۶۱	۷/۴۹۱	۷/۹۰۵
گلوکز آمین هیدرو کلرید	۳۲/۵۸۰	۳۳/۳۹۴	۶/۰۵۰	۶/۵۴۵	۶/۳۸۰	۶/۴۹۳

طیف زیر قرمز IR گلوکز آمین هیدروکلرید (شکل ۶) در مقایسه با طیف استاندارد آن مطابقت دارد و نوارهای جذبی یکسانی در نواحی مختلف دیده می شود.



شکل ۶ ـ طیف زیر قرمز (IR) گلوکز آمین هیدرو کلراید

درصد مقادیر کربن، ئیدروژن و نیتروژن حاصل از تجزیه عنصری کیتوزان و گلوکزآمین در جدول ۱ آورده شده است که در مقایسه با مقادیر تئوری اختلاف ناچیزی دارد، آنالیزهای فوق بررسی خواص دیگر کیتوزان و گلوکزآمین نشان می دهد که این مواد از کیفیت خوبی برخوردار هستند.

بازده: میانگین بازده تهیه کیتوزان و گلوکزآمین هیدروکلرید از کیتین و مستقیماً از پوسته سخت پوستان در جدول ۲ آورده شده است. و با توجه به آمار صید میگو در دهه اخیر (جدول ۳) میزان کیتین، کیتوزان و گلوکزآمین هیدروکلرید قابل تولید نیز محاسبه شده است.

جدول ۲ - میانگین بازده کیتوزان و گلوکزآمین هیدروکلرید از پوسته سخت پوستان دریایی

پوسته	بازده کیتوزان از کیتین ٪	بازده گلوکزآمین از کیتین ٪	بازده گلوکزامین از پوسته ٪
میگو	۸۵	۶/۱	۶۵
خرچنگ	۸۰	۶۵	۶۰
لابستر	۸۰	۶۵	۶۸

جدول ۳ ـ مقدار کیتین، کیتوزان و گلوکزآمین هیدروکلرید از پوسته میگو بر اساس صید استانهای بوشهر، هرمزگان و خوزستان سالهای (۷۱ ـ ۱۳۶۰) بر حسب تن

سال	استان بوشهر میگوی ببری	کیتین	کیتوزان	گلوکزآمین هیدروکلرید	استان هرمزگان میگوی موزی	کیتین	کیتوزان	گلوکزآمین هیدروکلرید
۶۰	—	—	—	—	۱۹۱	۱٫۶۷	۱٫۵۵	۱٫۱۷
۶۱	—	—	—	—	۲۴۵	۲٫۱۵	۱٫۹۹	۱٫۵۰
۶۲	۱۴۴۷	۱۱٫۲۷	۱۰٫۴۸	۱۰٫۴۸	۳۳۷	۲٫۹۵	۲٫۷۴	۲٫۰۷
۶۳	۱۲۱۶	۹٫۴۷	۸٫۸۱	۸٫۸۱	۲۰۰	۱٫۷۵	۱٫۶۳	۱٫۲۳
۶۴	۱۳۳۳	۱۰٫۳۸	۹٫۶۵	۹٫۶۵	۱۳۰	۱٫۱۳	۱٫۰۵	۰٫۷۹
۶۵	۱۱۱۴	۸٫۷۶	۸٫۱۴۶	۸٫۱۴۶	۵۰۵	۳٫۵۳	۳٫۲۸	۲٫۳۰
۶۶	۴۶۶	۳٫۶۳	۳٫۳۸	۳٫۳۸	۷۰۷	۶٫۱۹	۵٫۷۶	۰٫۱۳
۶۷	۳۷۷۶	۲۹٫۴۱	۲۷٫۳۵	۲۷٫۳۵	۸۴۲	۷٫۳۸	۶٫۸۶	۵٫۱۷
۶۸	۳۵۵۶	۲۷٫۶۷	۲۵٫۷۳	۲۵٫۷۳	۳۱۰	۲٫۷۱	۲٫۵۲	۱٫۷۶
۶۹	۳۳۷۲	۲۶٫۲۶	۲۴٫۴۲	۲۴٫۴۲	۱۶۰۰	۱۴	۱۳٫۰۲	۹٫۸۰
۷۰	۱۲۲۰	۹٫۵	۸٫۸۴	۸٫۸۴	۸۴۰	۷٫۳۶	۶٫۸۴	۴٫۷۸
۷۱	۱۳۱۵٫۵	۹۰٫۲۵	۸۳٫۹۳	۸۳٫۹۳	۱۶۴۰	۲۴٫۳۵	۲۲٫۶۵	۱۷٫۰۵

ادامهٔ جدول شمارهٔ ۳

سال	استان خوزستان میگوی ببری	کیتین	کیتوزان	گلوکزآمین هیدروکلرید	استان هرمزگان میگوی موزی
۶۰	—	—	—	—	۱۹۱
۶۱	—	—	—	—	۲۴۵
۶۲	۱۴۴۷	۱۱٫۲۷	۱۰٫۴۸	۱۰٫۴۸	۳۳۷
۶۳	۱۲۱۶	۹٫۴۷	۸٫۸۱	۸٫۸۱	۲۰۰
۶۴	۱۳۳۳	۱۰٫۳۸	۹٫۶۵	۹٫۶۵	۱۳۰
۶۵	۱۱۱۴	۸٫۷۶	۸٫۱۴۶	۸٫۱۴۶	۵۰۵
۶۶	۴۶۶	۳٫۶۳	۳٫۳۸	۳٫۳۸	۷۰۷
۶۷	۳۷۷۶	۲۹٫۴۱	۲۷٫۳۵	۲۷٫۳۵	۸۴۲
۶۸	۳۵۵۶	۲۷٫۶۷	۲۵٫۷۳	۲۵٫۷۳	۳۱۰
۶۹	۳۳۷۲	۲۶٫۲۶	۲۴٫۴۲	۲۴٫۴۲	۱۶۰۰
۷۰	۱۲۲۰	۹٫۵	۸٫۸۴	۸٫۸۴	۸۴۰
۷۱	۱۳۱۵٫۵	۹۰٫۲۵	۸۳٫۹۳	۸۳٫۹۳	۱۶۴۰

بحث و نتیجه گیری

در تهیه کیتوزان با استفاده از محلول غلیظ سدیم هیدروکسید و گرما، گروههای استیل از کیتین دور شده و عامل آمینی روی آن باقی می ماند. گرما این عمل را تسریع می کند. در تهیه گلوکز آمین با استفاده از هیدروکلریک اسید غلیظ و گرما، کیتین هیدرولیز شده و واحدهای منوساکارید با عوامل آمینی و هیدروکسیل بدست می آید. (۴، ۸).

بررسی اقتصادی تولید کیتین و فرآورده های آن: چون صید سخت پوستان دریایی در نوار ساحلی خلیج فارس و دریای عمان در استانهای هرمزگان، بوشهر و سیستان و بلوچستان انجام می شود بنابراین مبنای محاسبات میزان صید میگو توسط صیادان شیلات در این مناطق و بعد از عمل آوری است. در عمل آوری، سرسینه میگو که از ضایعات شیلاتی است جدا می شود و پروتئین موجود در ناحیه دم مورد مصرف داخلی و خارجی قرار می گیرد. میگوهای صید شده در بندرعباس و بندر بوشهر، به ترتیب از دو گونه غالب میگوی موزی p.merguinsis و میگوی ببری p.semisulcatus هستند که گونه خنجری Parapenopsis stylifera نیز در بین آنها دیده می شود. بررسیها نشان داده است که ۳۶ درصد وزن تر میگو را سرسینه آن تشکیل میدهد که حدود ۱/۲ درصد آن پوسته خشک کیتینی است. میانگین بازده استخراج کیتین را از پوسته سرسینه میگو ۳۱ درصد بدست آمده است. با توجه به آمار صید میگو در دهه اخیر (جدول ۳)، سالیانه بیش از ۱۰ تن کیتین قابل استخراج و تبدیل به فرآورده های آن است. در ضمن حدود ۲ درصد وزن تر میگو را پوسته خشک دم تشکیل میدهد که مقدار کیتین استخراجی آن به آمار مذکور اضافه می شود. از منابع دیگر خلیج فارس نظیر خرچنگ، لابستر، اسکوئید، مارماهی، ماهی مرکب، صدفهای دوکفه ای و بعضی قارچها، جلبکها و خزه ها نیز می توان مقدار زیادی کیتین، کیتوزان و گلوکز آمین تهیه کرد. علاوه بر این مقدار زیادی مواد معدنی قابل استفاده نیز در این پوسته ها به ویژه صدفهای دوکفه ای وجود دارد که فرآوری آن ارزش اقتصادی دارد. کاربردهای گسترده کیتین و مشتقات آن و ارزش آن در بازار جهانی اهمیت اقتصادی و صنعتی تولید این مواد را به خوبی نشان می دهد. در هر حال ضایعات پوسته ای در کشور ما نباید بی بهره بماند و فراهم کردن زمینه های تحقیق در تولید و استفاده هر چه بیشتر این مواد لازم است. (۱۰، ۱۱، ۱۲).

منابع

1- Brine, c.j. Advances in chitin and chitosan (1989)
2- Brzeski, M.M. Infofish International, no.5 , PP 31-33 (1987)
3- Cosi, I.G , Food science , Vol, 42 PP 901 (1982)
4- Horowitz, S.T. , Roseman, S, Blumental , H.j , The preparation of Glucosamine oligosaccharides , Vol 79 PP 5049 - 5048 (1957)
5- Knorr, D ; Food technology, PP 85 - 95 (1984)
6- Liu, M.S , Advances Infishery processing Research Ins. PP 117 -121 (1979)
7- Madhavan, P, Fishery Technology, PP 1 - 44 (1992)
8- Mathur, N.K. , Narang, c.k. Chemical Education , Vol , 67 PP 938 - 942 (1990)
9- Merck Index , PP 259 (1989)
10- Nicol, S , New scientist , PP 46 - 48 feb. (1991)
11- ornum, J.V , Infofish International , Vol. 6 PP 48 - 52 (1992)
12- Pouchert, c.j. , Aldrich library of in frared spectra (1981)
13- Prabhu, P.V , Fisheries Technology Kochi India PP 153 - 157 (1991)
14- Rha, c. K , Biotechnology In the marine sciences, PP 177 - 190 (1984)
15- Sadtler Research library (1962)
16- Sambasivan, M , Fishery Technology , PP 1 - 8 (1992)
17- Thankappan, T.K. madnaran , P, Eisheries Technology , cochin India, PP 5890 - 5920 (1985)

۱۸ ـ قادری، اردشیر؛ پروژه کنترل کیفیت میگو (شیلات) (۱۳۷۱)
۱۹ ـ نفیسی، رضا؛ بیوشیمی پزشکی (۱۳۵۶)
۲۰ ـ مقالات سمینار علوم جوی و اقیانوسی (۱۳۷۱)

Synthesis of Chitosan and Glucosamine from Crustaceans Wastes (Shrimp, Crab, Lobster)

Mahdieh Tahami
Marine Chemistry Department, Islamic Azad University , Northern Tehran Campus
Oman Sea Fisheries Research Centre
I.F.R.T.O

ABSTRACT

Processing Crustaceans results a large amount of shell left overs. Chitin a natural polymer, constitutes the major part of this waste.
Optimal application of this material in different fields may bring about a new era of activity based on chitin industry.
Practically, large amounts of crustacean left overs is wasted.
Glucosamine and chitosan, with a wide application are being made from these wastes. Heating chitin in the presence of sodium hydroxide, under nitrogen leads to formation of chitosan with 70 - 90% purity degree. In presence of concentrated hydrochloric acid, chitin is converted into glucosamine with 60 - 70% purity degree.
Chitin and glucosamine are widely used in sewage treatment, glue production, food industries, cosmetics, paper mills, agriculture, medicine, dentistry, pharmaceutics, textile chromatography, photography, etc.