

بررسی استخراج موارد کاربردی کیتوزان در صنعت

امیرحسین شعبانلو^{1*}، مریم ملک محمدی²

1- دانشجوی کارشناسی شیمی محض دانشگاه بوعلی سینا Amirhossein.sh13800@gmail.com

2- دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی دانشگاه بوعلی سینا Maryammalakhmohammadi79@gmail.com

خلاصه

ماده کیتین از قارچ‌های خوراکی کشف شده و بعدها از منابع حیوانی مانند بی‌مهرگان دریایی استخراج شده است. از جمله اشکال اشتقاقی طبیعی ساکاریدها به فرم آمینه می‌باشد که به صورت یک فراورده جانبی تولید می‌شود. این فراورده کیتوزان نام دارد. کیتوزان مجموعه پلیمرهایی با نسبت‌های متفاوت گلوکز آمین و استیل گلوکز آمین است. کیتوزان دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مانند تجزیه پذیری زیستی کوتاه مدت، سازگاری زیستی با بافت‌های انسانی، فعالیت ضد باکتریایی و ضد قارچی و... بوده لذا پتانسیل بالایی در صنعت غذا دارد. همچنین کیتوزان دارای فعالیت بیولوژیکی بوده از جمله اثر هیپوکلسترولمی، اثر ضد میکروبی، تسریع جذب آهن و کلسیم در شرایط بدن و فعالیت آنتی اکسیدانی از کاربردهای کیتوزان می‌توان به مواردی از جمله تیمار آب، پساب‌ها و تکنولوژی مواد غذایی و نوشیدنی‌ها اشاره کرد. همچنین به عنوان فیلم و پوشش خوراکی و نگهدارنده طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله با مرور منابع علمی بسیار به نحوه استخراج و موارد کاربردی این ماده پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: کیتین، کیتوزان، پلیمر، ساکارید.

1. مقدمه

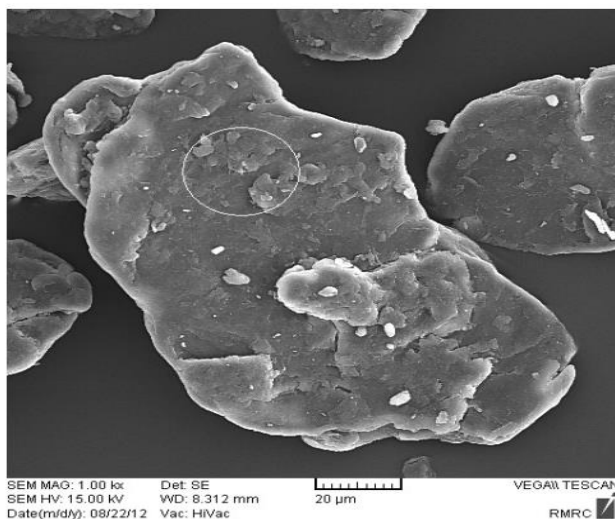
کیتین از فراوان‌ترین بیوپلیمرها بعد از سلولز می‌باشد. کیتین یک پلی‌ساکارید طبیعی است. تاریخچه کیتین و کیتوسان به قرن 19 برمی‌گردد برای اولین بار در سال 1811 یک دانشمند فرانسوی به نام براکونوت، کیتین را از قارچ استخراج کرد سپس روگت در سال 1859 کیتوسان را از فرآیند استیل زدایی بازی کیتین در حضور هیدروکسید پتاسیم به دست آورد و نهایتاً در سال 1950 ساختار آن به طور کامل کشف گردید.

کیتین و کیتوسان به عنوان یک آمینو پلی‌ساکارید طبیعی که دارای ساختمان بی‌نظیر و خصوصیتی چند منظوره هستند به طور وسیعی در پزشکی و صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله خصوصیات بارز آنها می‌توان به سازگاری زیستی بالا، زیست تخریب پذیری قابل قبول در کنار سمیت پایین، همچنین خواص آنتی باکتریال و ضدحساسیت آنها اشاره کرد. کیتوزان مشتقی از کیتین با فرمول شیمیایی $(C_6H_{11}NO_4)$ که از تجزیه جزئی کیتین به دست می‌آید. کیتوزان تجاری از اسکلت خارجی بندپایانی مانند میگو استخراج می‌شود. پلیمر طبیعی تشکیل شده از اتصال بتا (1-4) دی گلوکز آمین می‌باشد. تعداد گروه‌های استیل موجود روی زنجیر پلیمر تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص می‌کند. ترکیب پر کاربرد کیتوسان دومین پلیمر زیستی فراوان در طبیعت به شمار می‌رود. این

ترکیب از ترکیب کردن کیتین با روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی یا آنزیمی حاصل می‌شود. بنابراین می‌بایست این ترکیب را به عنوان یک پلی ساکارید زیست تخریب پذیر در نظر بگیریم (خور¹، 2014).



شکل 1: کیتوزان تولید شده

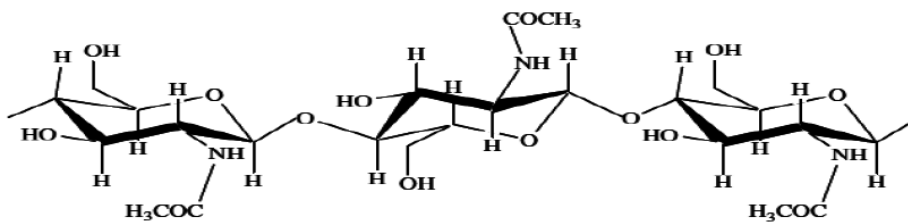


شکل 2: تصویر کیتوزان زیر میکروسکوپ

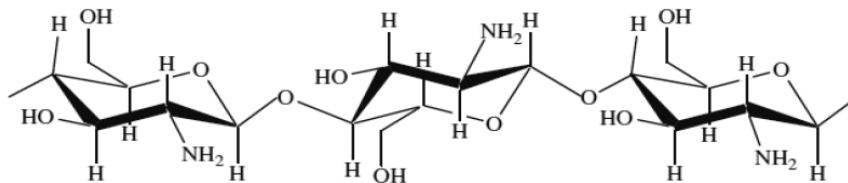
¹ Khor

2. فرمول شیمیایی و ساختار کیتین و کیتوزان

سلولز و کیتین هر دو پلی ساکاریدهایی هستند که نقش حفاظتی را برای گیاهان و جانوران ایفا می کنند به طوری که گیاهان سلولز را در دیواره سلولی و حشرات و سخت پوستان کیتین را در پوسته خود تولید می کنند. ساختارهای سلولز و کیتین شباهت بسیار زیادی با یکدیگر دارند در سلولز گروه های هیدروکسی در موقعیت کربن شماره 2 با گروه های استامید جایگزین شده و در مورد کیتوزان گروه های آمین جایگزین گروه های هیدروکسی در سلولز شده اند. روش تهیه به این ترتیب است که در واکنش استیل زدایی ، با اضافه کردن محلول هیدروکسید سدیم غلیظ به همراه گرما، گروه های استیل آمین در کیتین به عامل های آمین تبدیل خواهد شد. تعداد گروه های استیل موجود روی زنجیر پلیمر، تفاوت بین این دو پلیمر را مشخص خواهد کرد. به طور قراردادی وجود ۵۰ درصد گروه های آمیدی به عنوان مرز بین کیتین و کیتوزان در نظر گرفته شده است . یعنی پلیمر با درجه استیل زدایی کمتر از پنجاه درصد را کیتین و بیش از پنجاه درصد را کیتوزان یا همان چیتوزان می نامند (پیلای و همکاران، 2009).



شکل 3: ساختار بیوپلیمرهای کیتین



شکل 4: ساختار بیوپلیمرهای کیتوزان

3. خصوصیات بیولوژیکی کیتین و کیتوزان

کیتوزان در دنیای پزشکی کاربردهای بی‌شماری دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به درمان چاقی، کلسترول بالا و بیماری کرون اشاره کرد. این ماده همچنین برای برطرف کردن عوارضی که بیماران مبتلا به نارسایی کلیه بعد از دیالیز با آن‌ها رو به رو هستند مفید می‌باشد. مشکلاتی از جمله کلسترول بالا، کم خونی، از دست دادن قدرت بدنی، اشتها و مشکل بی‌خوابی که البته با مصرف کیتوزان قابل حل و کنترل می‌باشند. کیتین و کیتوزان در زمینه صنایع پزشکی و دارویی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند از مهمترین خصوصیات آن‌ها می‌توان به سازگاری زیستی بالا، زیست تخریب پذیری و غیرسمی بودن آنها اشاره کرد. علاوه بر این موارد، خصوصیات بیولوژیکی همچون ضد میکروب، چسبندگی زیستی، ضد سرطان، کاهش دهنده التهاب و درد، آنتی اکسیدان، منعقد کننده خون و کاهش دهنده کلسترول، آنها را از دیگر پلیمرهای زیستی متمایز کرده است (کووید¹، 1998).

از ترکیبات و فرمولاسیون‌های کیتین و کیتوزان به دلیل خاصیت چسبندگی که دارند در تولید نوارهای با درجه استیل زدایی پایین برای بهبود زخم استفاده می‌گردد این مواد باعث افزایش کراتینوساید شده و منجر به بهبودی زخم می‌شود (رادکی و هودسون²، 1994).

4. استخراج کیتوزان

روش‌های مختلفی برای استخراج کیتوزان وجود دارد. اما از مهم‌ترین روش‌ها می‌توان به استخراج از پوسته میگو و خرچنگ اشاره کرد.

4-1. استخراج کیتوزان از پوسته میگو

براساس آمار شیلات کشور میزان تولید میگوی پرورشی در استان‌های جنوبی کشور از سال 1392 تا 1397 از 12698 تن به 47859 تن رسیده است و میزان صید میگو دریایی نیز از آب‌های جنوب سالانه بالغ بر 8805 تن بوده است. این رشد فزاینده و سریع ظرفیت تولید میگوی پرورشی در کشور نشان از جذابیت این فعالیت را می‌دهد. پرورش میگو در سواحل خلیج فارس و دریای عمان با استفاده از آب دریا که توسط کانال به سمت مزارع هدایت شده در محیط استخرهای خاکی انجام می‌گیرد. از آنجا که میگو جانوری آبی از خانواده سخت پوستان است در فرایند عمل آوری پوست سخت از آن جدا شده و می‌تواند پوست را طی فرایندی تبدیل به محصولات قابل مصرف در صنایع دیگر کرد. کیتین یک ماده مشتق شده گلوکزی است و ساختار اصلی دیواره و پوسته سلولی موجوداتی از قبیل حشرات، قارچ‌ها، نرم‌تنان، خرچنگ و میگو را تشکیل می‌دهد. استخراج کیتین بعد از پوست کنی میگو آغاز می‌شود. برای تولید کیتین طی عملیاتی از پوست میگو املاح و پروتئین با کنترل زمان فرایند و غلظت مواد فرآوری کننده همانند هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید در دمای برنامه ریزی شده جداسازی می‌شود. کیتین و کیتوسان دو ماده پروتئینی هستند که به مقدار فراوان در پوست میگو و استخوان ماهی وجود دارند. از کاربردهای آن‌ها می‌توان به استفاده از

¹ Koide

² Rathke, Hodson

آن‌ها در صنایع کاغذسازی، صنایع دارویی، دندانسازی، صنعت بافت، رنگبری و استنتر نساجی، بسته‌بندی محصولات غذایی، صنعت عکاسی، تصفیه فاضلاب، جذب فلزات سنگین، تولید مواد آرایشی، تولید سمک، بسته بندی مواد غذایی اشاره کرد. کیتوزان دارای خاصیت ضدباکتریایی بوده و می‌تواند یک لایه پلاستیکی مانند را بر روی محصولات به وجود آورد که به دلیل داشتن خاصیت بازی سبب ماندگاری بیشتر محصولات علل الخصوص کیفیت مواد غذایی می‌شود. از آنجا که بخش بزرگی از ذخایر میگو خلیج فارس در آب‌های ایران قرار دارد و همزمان با رشد صنعت پرورش میگو نیز مواجه هستیم؛ لذا به لحاظ حفظ محیط زیستی در واحدهای فرآوری، تمایل تولیدکنندگان به استفاده از ضایعات به وجود آمده در این صنعت جهت کاهش آلودگی‌های زیست محیطی افزایش پیدا کرده است. فرآوری پوست میگو همزمان با سودآورتر نمودن صنعت فرآوری آبزیان سبب ایجاد سود و ارزش افزوده بیشتر با تبدیل ضایعات به محصولات مفید و قابل استفاده شده است. برای تولید کتین در فاز اول، فرآوری پوست میگو را به صورت کامل شستشو داده و بقایا و گوشت میگو را از پوست کاملاً جدا می‌گردد. در مرحله دوم پوست میگو با انتقال به آون در دمای 40 درجه سانتی گراد خشک شده، سپس پوست خشک شده میگو را با استفاده از آسیاب پودر می‌گردد. در مرحله سوم کالای نیم ساخته به مدت 24 ساعت در دمای معمولی نگهداری و پوسته آسیاب شده را در محلول سود سوزآور قرار می‌دهند و پس از آن بقایای به جا مانده از پوسته را بر روی صافی می‌ریزند و تا بتوانند با شستشو توسط آب تصفیه شده PH آن را خنثی نمایند. پوسته‌های میگو را در این مرحله همراه با محلول اسید کلریدریک و اسید لاکتیک توسط همزن با یکدیگر مخلوط می‌نمایند و سپس مخلوط را مجدداً از صافی عبور داده و مجدد برای کاهش اسیدیته و خنثی شدن شستشو می‌کنند. محصول حاصل خشک و پودر شده در این فرایند کتین است. کتین با فرمول $C_8H_{13}O_5N$ یک پلی ساکارید طبیعی است که از آن می‌توان محصولی دیگر به نام کیتوسان با فرمول $C_6H_{13}O_4N$ بدست آورد. اصلی‌ترین عوامل موثر بر خواص و کیفیت کتین و کیتوسان حاصله عبارتند از وزن مولکولی، میزان کریستاله شدن، درصد خلوص، مقدار رطوبت، محتوای فلزات و پروتئین موجود در آن‌ها است. کتین و کیتوسان ویژگی‌های مناسب همانند سازگاری با محیط زیست، غیرسمی و خواص ضد میکروبی را دارند (ین¹ و همکاران، 2009).

4-2. استخراج کیتوزان از پوسته خرچنگ آبی

در این روش از خرچنگ‌های سواحل چابهار جهت جداسازی کتین و کیتوزان استفاده می‌شود. تهیه این پلیمرها به روش شیمیایی و با تیمار اسیدی و بازی انجام می‌گیرد. صید خرچنگ در شب و با استفاده از گرگور یا قفس‌های مخصوص انجام شده و به گونه‌ای که قفس‌ها در شب در قسمت‌هایی از ساحل قرار گرفته و در صبح خرچنگ‌ها جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل می‌شوند. پس از انتقال خرچنگ‌ها به آزمایشگاه، پوسته‌ها جداسازی می‌گردد، با آب شسته و به مدت دو روز در مقابل نور خورشید قرار می‌گیرد تا خشک شود. بعد از اینکه به طور کامل خشک شد نمونه‌ها پودر می‌گردند. سپس جهت استحصال کتین با 200 سی سی 7% HCl در دمای 25 درجه سانتی گراد به مدت 24 ساعت تیمار می‌گردد. بعد از این مدت نمونه فیلتر و جهت خنثی سازی، به وسیله آب مقطر شسته و جهت رنگ زدایی کتین به دست آمده، از 10 میلی لیتر در گرم اتانول داغ استفاده می‌شود. بعد از رنگ زدایی، محصول حاصل به مدت 12 ساعت در آون و در دمای 50 درجه سانتی گراد خشک شده و برای استحصال کیتوزان، 5 گرم کتین در 50 سی سی NaOH 50% -20 تیمار و برای 15 تا 45 دقیقه اتوکلاو می‌شود. سپس جهت خنثی سازی، نمونه‌ها با آب مقطر

¹ Yen

شست و شو و فیلتر می‌شود محلول حاصل از این عمل آوری کیتوزان بوده برای خشک شدن به مدت 4 ساعت در آن در دمای 60 سانتی گراد قرار می‌گیرد

5. کاربردهای کیتین و کیتوسان

تصفیه فاضلاب و مهندسی آب

کیتوسان به دلیل ماهیت پلی کاتیونی، می‌تواند به عنوان یک عامل لخته کننده عمل کند و همچنین می‌تواند به عنوان یک عامل کیلیت کننده، یونهای فلزات سنگین را به دام بیندازد. ولتروسکی و همکاری‌اش توانستند با استفاده از مشتقات کیتوسان در یک محیط اسیدی یونهای فلزی را از فاضلاب خارج کنند

صنایع کاغذ سازی و بسته بندی

زیست تخریب پذیری و سازگاری بالای آن با محیط زیست باعث شده است که از کیتین و کیتوسان در صنایع بسته بندی و همچنین کاغذهای قابل بازیافت استفاده شود. کیتوسان به دلیل شباهت زیاد ساختاری با سلولز می‌تواند به راحتی در کارخانه های کاغذسازی استفاده شود. کاغذهای تولیدی از کیتوسان دارای سطح صاف و مقاومت بالا در برابر رطوبت هستند که بسیار برای چاپ و نقاشی مناسب می‌باشند. همچنین به دلیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمر، کاغذ قابل انعطاف و محکم بوده و در مقابل پارگی مقاومت می‌کند. علاوه بر این، کیتوسان به دلیل خاصیت ضد میکروبی، در صنایع بسته بندی مواد غذایی استفاده می‌شود

مواد آرایشی و بهداشتی

معمولاً اسیدهای آلی به عنوان یک حلال مناسب در مواد آرایشی و بهداشتی به کار می‌روند. یک پلی آمینو ساکارید مثل کیتوسان می‌تواند به راحتی در محیط های خنثی و اسیدی به صورت ژل درآید. ولی برخلاف اکثر هیدروژل هایی که خاصیت آنیونی دارند؛ کیتوسان خاصیت کاتیونی دارد. همین ویژگی سبب می‌شود که به عنوان یک محافظ پوست و مو به کار رود. کیتوسان با بسیاری از ترکیبات مورد استفاده در مواد آرایشی، سازگار است و بسیاری از اشعه های فرابنفش را جذب و یا اثر آنها را کاهش می‌دهد. تحقیقی در دانشگاه واشنگتن نشان داده است که کیتوسان به عنوان پوششی برای دانه های گندم، سبب افزایش بازده محصول می‌شود و البته از نتیجه این تحقیق تا کنون برای دیگر محصولات نیز استفاده شده است همچنین می‌توان از کیتوسان به عنوان یک عامل آزادسازی کنترل شده برای ترکیباتی چون آفت کشها، علف کشها و ترکیبات مغذی برای رشد گیاه مثل مس، آهن، منگنز و غیره استفاده کرد

بهبود زخم و سوختگی

یکی از چالش های اصلی درمان و بهبود زخم ها، مقاومت میکروارگانیسم ها در برابر آنتی بیوتیک می‌باشد که باعث می‌شود بهبود زخم با تاخیر روبه رو شود. اخیراً تحقیقات زیادی برای گسترش ترکیبات

ضدمیکروبی در درمان زخمها به منظور کاهش مقاومت ضد باکتری میکروارگانیسمها انجام شده است. کیتین و کیتوسان هر دو یک تاثیر سریع کننده بر بهبود زخمها اخیرا گزارشی در مورد کامپوزیتی از کیتین و نانوذرات نقره برای دارند ترمیم زخم ها منتشر شده است که نشان می دهد این کامپوزیت خاصیت ضدباکتری بالا و همچنین سازگاری زیادی با پوست دارد

12. مراجع

- 1 Koide, S.S. 1998. Chitin-chitosan: Properties, benefits and risks. Nutrition Research. 18(6): 1091
- 2 Khor, E. (2014). *Chitin: fulfilling a biomaterials promise*. Elsevier.
- 3 Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P. 2009. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. Progress in Polymer Science. 34(7): 641-678.
- 4 Rathke, T.D., Hodson, S.M. 1994. Review of chitin and chitosan as fibre and film formers, J.M.S.- Rev. Macromolecular Chemistry and Physics. C-34: 375.
- 5 Yen, M., Yang, J., Mau, J. 2009. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. Carbohydrate Polymers. 75(1): 15-21.