

دکتر عیسی یآوری، مهری تهامی*

سازمان تحقیقات و آموزش شیلات ایران

مرکز تحقیقات شیلاتی دریای عمان

بندرعباس

استخراج کیتین از پوسته

میگو، خرچنگ، لابستر

چکیده

کیتین، با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}NO_5)_n$ پلی ساکارید ازت داری است که توسط موجودات زنده به ویژه سخت پوستان دریایی تولید می شود. این ماده طی دو مرحله کانی زدائی و پروتئین زدائی با افزایش محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵ نرمال به پوسته خشک و گرد شده سخت پوستان و سپس نگهداری آن در محلول سدیم هیدرواکسید ۱٪ (وزنی-وزنی) با درجه حرارت ۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت با راندمانی حدود ۳۰ - ۱۰٪ استخراج می شود.

بررسیهای آماری نشان می دهد از ضایعات پوسته ای سخت پوستان آبهای جنوب ایران سالیانہ می توان بیش از ۱۰ تن کیتین استخراج کرد. کیتین، ماده ارزشمندی است که در تصفیه و پاکسازی فاضلاب کارخانجات تولید مواد سمی و پرتوزا و در پزشکی، داروسازی، صنایع نساجی و غذایی کاربرد دارد.

* دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش شیمی دریای دانشگاه آزاد اسلامی

مقدمه

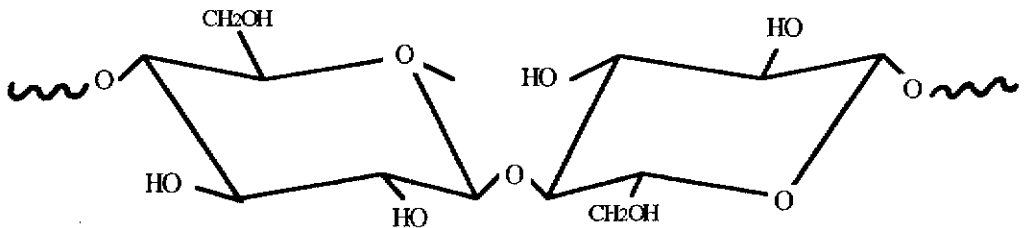
سخت پوستان آبهای جنوب ایران به عنوان ذخایر پایان ناپذیر می تواند منبع پروتئینی با ارزشی تلقی شود. هر سال، صید این سخت پوستان ضایعات کیتین داری را به همراه دارد که تاکنون کیتین آنها بهره برداری نشده است. هدف از پروژه پیشنهاد روشی مناسب برای استخراج کیتین از ضایعات شیلاتی و بررسی آماری و اقتصادی با توجه به میزان صید سالیانه در کشور است.

در این مقاله پس از بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی کیتین و ارائه روش استخراج، اهمیت ماده استخراج شده از نظر گستردگی کاربرد در صنایع مختلف مورد بحث قرار می گیرد.

کیتین ۱، کلمه ایست یونانی و از کیتون ۲ به معنی زره و پوشش، قسمت اصلی اسکلت بیرونی سخت پوستان گرفته شده است. (۱۶) این ماده در سال ۱۸۱۱ اولین بار از قارچ جدا سازی و در سال ۱۸۲۳ کیتین نام گرفت. کیتین، از لحاظ مقدار دومین پلی ساکارید طبیعی تولید شده توسط موجودات زنده بعد از سلولز است. (۳، ۱۰) منابع عمده تولید کیتین، موجودات دریایی مانند میگو، خرچنگ، لابستر، کریل، ماهی مرکب، اسکوئید، صدفهای دوکفه ای و مرجانهای آب شیرین است. همچنین این ماده توسط حشرات، قارچ، جلبکها، دیاتومه و کلینهای میکروبی تولید می شود. سخت پوستان دریایی، مهمترین منابع تولید کننده کیتین هستند. (۷).

پوسته میگو و خرچنگ بسته به گونه آنها بیش از ۲۰٪ کیتین دارد. (۳) میگو، خرچنگ، لابستر، ماهی مرکب، اسکوئید، صدفهای دوکفه ای و حشرات منابع تولید کیتین در ایران هستند.

کیتینو با نام علمی 2 - deoxy D glucopyronose - 2 - acetamido - B (1 - 4) ساختار شیمیایی مشابه سلولز دارد. (شکل a) با این تفاوت که، گروه OH_2 - آن در هر گلوکز در یک واحد سلولز به وسیله یک گروه استیل آمینو (NHCOCH_3) جانشین شده است. (شکل b). (۱۱).

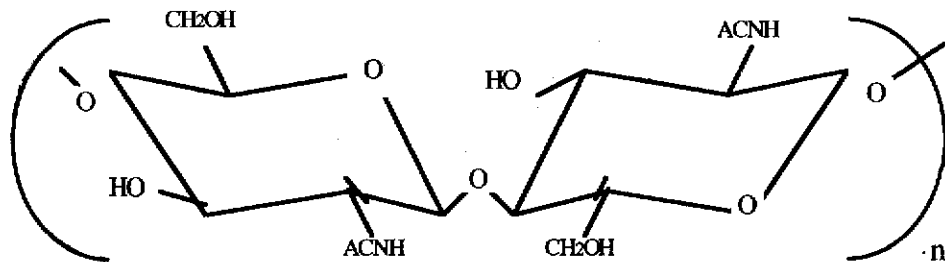


شکل a - ساختار شیمیایی سلولز

1- chitin

2- chiton

* ACNH = NHCOCH_3



شکل b - ساختار شیمیایی کیتین

گروههای استیل آمینو و باندهای هیدروژنی مانع تورم و انحلال این پلی ساکارید بازی در آب و بعضی حلالها می شود (۱۰، ۱۱).

کیتین با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}NO_5)_n$ وزن مولکولی در حدود $(10^5 - 10^6)$ دالتون دارد و درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن آن در یک واحد به صورت زیر است. (۱۰، ۱۱، ۱۲).

$$C = \%39/37 \quad H = \%6/45 \quad N = \%6/89$$

کیتین، در بسیاری حلالها غیر قابل حل و در بعضی حلالها با کاهش زنجیره پلیمری حل می شود. (۱۰، ۱۱). لذا طیف سنجی مادون قرمز (IR) روش مناسبی برای تعیین ساختار شیمیایی، تعیین خلوص و بررسی مواد بیولوژیکی در حالت جامد است. (۲۱، ۲۲، ۲۳).

کیتین، توسط سلولهای زنده سخت پوستان دریایی در سه مرحله هنگام پوست اندازی در چندین لایه کیتونی به همراه نمکهای معدنی، لیپید، پروتئین، چربی و مواد رنگی شامل کارتنوئیدها ساخته می شود. (۲۱). در بین گونه های زیاد سخت پوستان تعداد معدودی در ایران یافت می شود که ارزش تجاری و اقتصادی فراوان دارند. گونه های غالب میگو، خرچنگ و لابستر در آبهای جنوب ایران عبارتند از:

portuns pelagicus خرچنگ آبی شناگر

panulirus homarus لابستر هوماروس سیستان و بلوچستان

penaeus semisulcatus میگوی بیری استان بوشهر

penaeus merguensis میگوی موزی استان هرمزگان

عمل آوری این سخت پوستان پس از صید در آبهای جنوب ایران ضایعات پوسته ای کیتین را زیاد در پی دارد که کیتین این ضایعات طی دو مرحله کانی زدائی و پروتئین زدائی قابل استخراج است. (۱، ۲، ۶، ۱۰، ۱۱). کیتین، به عنوان یک ماده تجاری و صنعتی علاوه بر بکارگیری در صنایع مختلف در بازار جهانی با قیمت مناسب به فروش می رسد. (۱۹) همچنین، استفاده از این مواد



زیست توده گامی موثر در جهت تولیدات جدید است که پس از مصرف نیز ضروری برای محیط زیست نداشته باشد. کیتین، پلیمر طبیعی است به دلیل پایداری زیاد، توانایی تشکیل حلقه با یونهای فلزی و دارا بودن خواص نوری و وسیکوز بودن اهمیت زیادی داشته و از آن در صنایع مختلف استفاده می شود. (۱۰، ۱۱، ۳۰) به طور خلاصه به بعضی کاربردها اشاره می شود.

تصفیه و پاکسازی فاضلاب: از کیتین برای تصفیه و پاکسازی فاضلاب کارخانجات تولید مواد سمی و پرتوزا و جذب فلزات سنگین و دفع آلودگی حشره کشهای د.د.ت و مشتق های کلردار بنزن آبهای آلوده استفاده می شود. (۱۰، ۱۱، ۱۳).

کروماتوگرافی:

در ستونهای کروماتوگرافی از این ماده به صورت رزین، غشاء و لایه برای جداسازی مخلوط مواد استفاده شده است و این لایه ها کارایی بهتری نسبت به لایه های پلی آمیدی و میکرو کریستالین سلولز (MCC) دارد. (۱۰، ۱۱، ۱۳، ۱۸).

صنایع غذایی:

کیتین ماده طبیعی و غیر سمی است و برای تغذیه دام و طیور و حیوانات دیگر به کار می رود. از این ماده و مشتقات آن در تهیه بسیاری غذاها استفاده می شود. (۲، ۱۰، ۱۵)

پزشکی و داروسازی:

تنوع کاربردهای دارویی کیتین و مشتقات آن در سه دهه اخیر گزارش شده است. از این مواد به صورت های مختلف در تهیه پوست مصنوعی، بعضی داروها، نخ بخیه جراحی، غشاء در پروسه های دیالیز و افزایش خاصیت انحلال داروهای نظیر گریس، فولین و فلوفانر میک اسید استفاده می شود. (۷، ۱۰، ۱۱، ۱۳، ۱۸)

کاربردهای دیگر کیتین در عکاسی، تهیه محصولات آرایشی بهداشتی، کشاورزی، صنایع کاغذ سازی و نساجی است. کیتین، ماده اولیه برای تهیه کیتوزان و گلوکز آمین است که هر دو مصارف شیمیایی، صنعتی، دارویی دارند. کاربردهای کیتین و مشتقات آن تاکنون بیش از ۳۰۰ مورد گزارش شده است. (۱، ۲، ۱۰، ۱۱، ۱۳، ۱۶، ۱۸).

تاکنون روشهای زیادی برای استخراج کیتین از منابع تولید آن ارائه شده که روش تشریحی چاندر از دانشگاه جیرپور هند (۱۹۹۰)^۱ راه مناسبی برای استخراج این ماده از ضایعات شیلاتی است و در بین روشهای ارائه شده برای استخراج کیتین از ضایعات سخت پوستان یک روش انتخاب و پس از خالص سازی ماده راندمان محاسبه شد.



نحوه کار

ابتدا گونه‌های مختلف سخت پوستان در منطقه جنوب شناسائی شد و چون بیشتر ضایعات پوسته‌ای پس از عمل آوری گونه‌های غالب سخت پوستان حاصل می‌شود بنابراین، بدون در نظر گرفتن طول و وزن نمونه تعدادی از گونه‌های غالب میگو، خرچنگ و لابستر انتخاب شد. (۲۶، ۲۵). سرسینه (کاراپاس) دم و دنباله بادبزنی (تلسون) میگو به تفکیک گونه و سرسینه لابستر هوماروس و قسمت پشتی خرچنگ جدا و پس از توزین دقیق، پوسته این قسمتها از مواد پروتئینی و زائد جدا سازی شد. پوسته‌ها را با آب سرد شسته و بدون استفاده از درجه حرارت در هوای آزاد و سایه خشک و به صورت گرد آماده بهره برداری گردید. برای استخراج از روش تترامپاندر (۱۹۹۰) و برای خالص سازی از محلول استیک اسید و سدیم کلرید استفاده شد. (۱۰، ۱۱) مواد لازم در این روشها هیدروکلریک اسید، سدیم هیدرواکسید، استیک اسید سدیم کلرید (Merck) می باشد. همچنین برای شناساندن ماده استخراج شده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (IR)^۱ و دستگاه تجزیه عنصری (CHN)^۲ استفاده شد.

نتایج

پس از انتخاب روش مناسب، تعیین شرایط بهینه، راندمان ماده استخراج شده محاسبه شد. جدول ۱ درصد راندمان را نشان می دهد.

جدول ۱ درصد راندمان کیتین پوسته سخت پوستان دریایی و ماهی مرکب

۲۵٫۴ - ۲۷٫۰	سر سینه میگوی ببری
۲۶٫۰ - ۲۷٫۵	دم میگوی ببری
۲۲٫۰ - ۲۴٫۰	تلسون میگوی ببری
۳۰٫۰ - ۳۱٫۰	سر سینه و دم میگوی ببری
۲۹٫۰ - ۳۰٫۹	سر سینه میگوی موزی
۲۷٫۰ - ۲۷٫۷	دم میگوی موزی
۲۵٫۰ - ۲۵٫۵	تلسون میگوی موزی
۳۲٫۰ - ۳۴٫۰	سر سینه و دم میگوی موزی
۲۰٫۰ - ۲۲٫۰	سر سینه میگوی خنجری
۱۹٫۵ - ۲۲٫۰	دم میگوی خنجری
۱۹٫۰ - ۲۱٫۰	سر سینه و دم میگوی خنجری
۱۴٫۰ - ۱۵٫۳	قسمت پشتی خرچنگ پلاژیون
۱۷٫۶ - ۱۹٫۰	سر سینه لابستر هوماروس
۲٫۵ - ۲٫۷	صدف داخلی ماهی مرکب

1- philips - pu.9712

2- Heraeus CHN-C-R APID HNALAZLN



شناسایی و تجزیه تحلیل ماده استخراج شده:

کیتین، مولکول زنجیره ای بلندی است که وزن مولکولی بالایی دارد و همچنین، وزن مولکولی ماده به عبارتی متغیر و بستگی به روش استخراج و منبع تولید کننده آن دارد. (۷) لذا تعیین وزن مولکولی آن مشکل و نمی تواند فاکتور ثابتی برای شناسایی ماده باشد. کیتین، کربوهیدرات ازت داری است که تعیین درصد عناصر تشکیل دهنده آن با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری امکان پذیر است. درصد این عناصر به همراه مقادیر تئوری در جدول ۲ آورده شده است. اختلاف جزئی بستگی به میزان دی استیله شدن بعضی گروههای استیل آمینو کیتین و منبع تولید کننده و روش استخراج این ماده دارد.

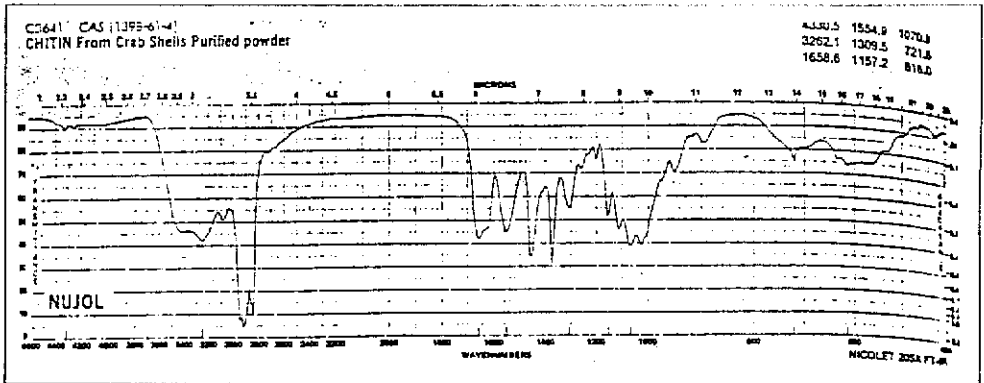
جدول ۲ درصد عناصر کربن، نیتروژن، تیدروژن، اکسیژن، کیتین به صورت تجربی و تئوری

درصد عناصر	کربن %	نیتروژن %	تیدروژن %	اکسیژن %
مقدار تئوری	۴۷,۲۶۶	۶,۸۹۳	۶,۴۵۲	۲۹,۳۸۹
مقدار تجربی «میگو»	۴۷,۱۵۳	۶,۸۹۰	۶,۴۶۳	۳۹,۴۹۴
مقدار تجربی «خرچنگ»	۴۶,۸۹۳	۶,۹۰۰	۶,۴۷۰	۲۹,۷۳۸

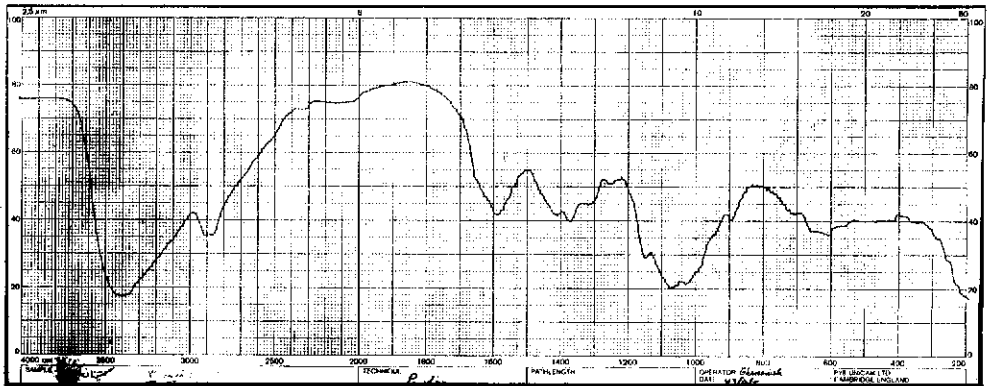
طیف مادون قرمز ماده استخراج شده از پوسته میگو و خرچنگ نواحی جذب مشابهی را با طیف مادون قرمز کیتین خالص ثبت شده، نشان می دهد. (۱۷) طیف مادون قرمز کیتین استخراج شده از پوسته سخت پوستان در نواحی 1cm^{-1} (۳۴۰۰ - ۳۲۰۰) و 1cm^{-1} ۱۵۶۰ جذب دارد که این باند جذبی مربوط به گروههای OH پلیمری و آمیدی است. (۱۴، ۲۲). طیف مادون قرمز کیتین پوسته خرچنگ و میگو به همراه طیف ثبت شده گرد کیتین خالص پوسته خرچنگ، در زیر آورده شده است. (۱۷)



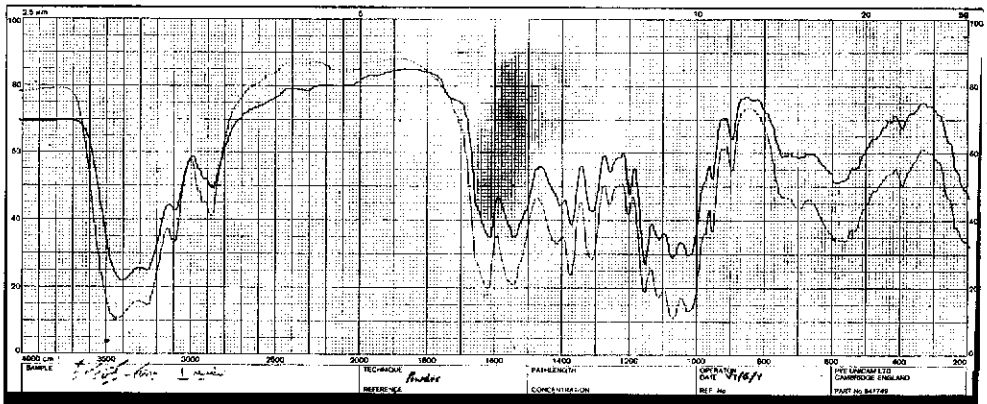
استخراج کیتین از پوسته ...



شکل ۱ - طیف مادون قرمز گرد کیتین خالص پوسته خرچنگ



شکل ۲ - طیف مادون قرمز گرد کیتین پوسته خرچنگ



شکل ۳ - طیف مادون قرمز گرد کیتین پوسته میگو

1-C. 3641.. Chitin (poly - N - acetyl glucosamine) purified powder from crab shells - (19)



بحث و نتیجه گیری

با در نظر گرفتن اهمیت ماده خام استخراج شده، فاکتورهای مختلفی در تولید کیتین موثر است که بعضی فاکتورها عبارتند از: روش استخراج، وضعیت پوسته، راندمان کیتین، پارامترهای اقتصادی تولید و آمار صید سالیانه در کشور. (۱۵).

برای استخراج کیتین با وزن مولکولی بالا و کمترین مقدار ناخالصی باید در طی مراحل تولید غلظت، درجه حرارت و زمان کنترل شود. (۱۵). برای کانی زدائی از محلول هیدروکلریک اسید استفاده می شود در این مرحله باید غلظت اسید کنترل شود زیرا افزایش غلظت اسید زنجیره پلیمری را کاهش می دهد. در مرحله پروتئین زدائی از محلول سدیم هیدرواکسید گرم و رقیق استفاده می شود کنترل زمان، غلظت، درجه حرارت از حذف گروههای استیله کیتین جلوگیری خواهد کرد. چون در فراورش کیتین علاوه بر راندمان، کنترل کیفیت لازم است، باید فراورش کیتین پوسته سخت پوستان متناسب با محل صید باشد. نگهداری پوسته تغییر درجه حرارت باعث تثبیت رنگدانه و کاهش کیفیت ماده استخراج شده خواهد شد. (۱۵) محل فراورش باید حداقل فاصله را با مناطق صید داشته باشد تا ضایعات پوسته ای پس از عمل آوری بلافاصله مورد بهره برداری قرار گیرد. و هر سال مقدار زیادی از آبیان توسط صیادان محلی صید و بدون عمل آوری در اختیار مصرف کنندگان قرار می گیرد و جمع آوری این ضایعات مشکل و هر سال درصد زیادی از ضایعات کیتین را به هدر می رود که از نظر اقتصادی مهم است. پارامتر موثر در تولید کیتین راندمان و میزان صید سالیانه در کشور است. قسمت اعظم صید سخت پوستان آبهای جنوب کشور، میگو است که این صید در آبهای جنوب در سالهای اخیر رو به افزایش بوده است. مقایسه میزان صید میگو در استانهای جنوبی در نمودار ۴ صفحه ۲۴ آورده شده است.

ضایعات میگو پس از سرکنی زیاد و درصد پوسته خشک و گرد شده کاراباس میگو در حدود ۱/۱۳٪ و دم آبری بیش از ۱/۶۲٪ است. کیتین با راندمان حدود ۳۰-۲۷٪ از پوسته میگو ۱۵-۱۴٪ از پوسته خرچنگ و ۱۸-۱۷٪ از پوسته لابستر قابل استخراج است. کیتین قابل استخراج از ضایعات میگوی جنوب با توجه به میزان صید در ده ساله اخیر در جدول ۳ آورده شده است.

با توجه به آمار صید، به طور متوسط هر سال بیش از ۳۰۰۰ تن میگو به شیلات تحویل داده شده که از این مقدار حدود ۳۳ تن آن پوسته خشک و گرد شده کاراباس میگو است. با در نظر گرفتن راندمان حدود ۲۶٪ بیش از ۸/۵ تن کیتین از این ضایعات قابل استخراج است که اگر کل ضایعات شیلاتی عمل آوری شود کیتین قابل استخراج رقمی بالغ بر این مقدار است. استخراج این ماده از ضایعات سخت پوستان دریایی فرایندی پرسود به شمار می رود زیرا، تنها در سرمایه گذاری هزینه مرحله



استخراج کیتین از پوسته ...

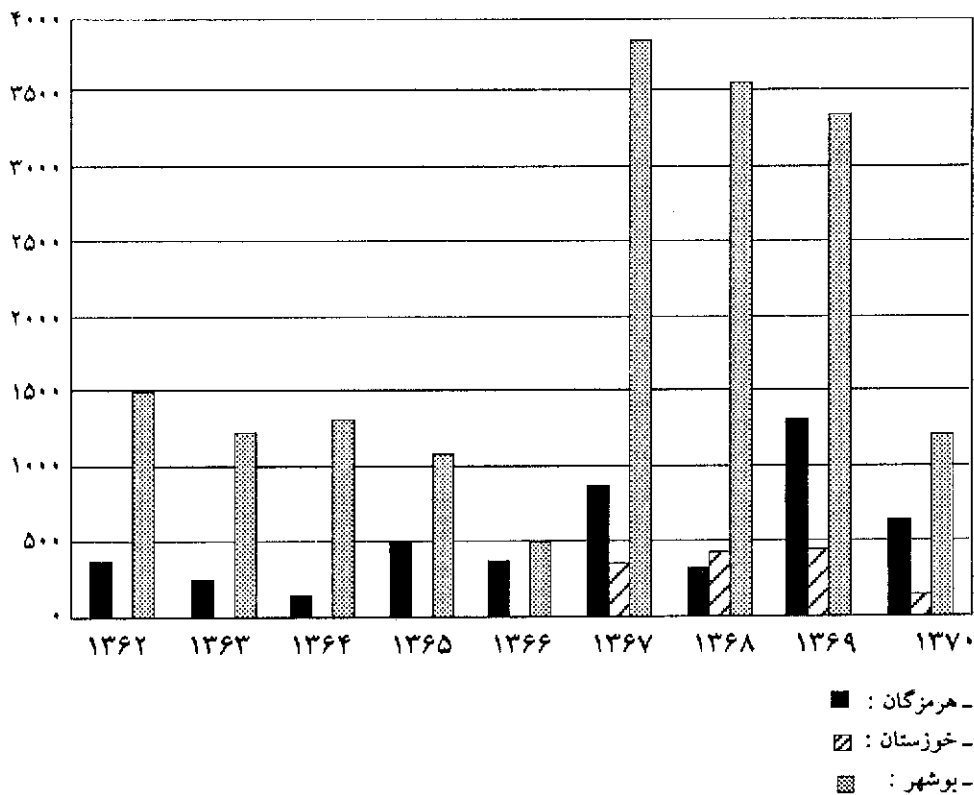
فراورش آن سطوح است و سایر هزینه‌ها را طبیعت می‌پردازد. استخراج کیتین به دلیل کاربردهای گسترده آن در صنایع مختلف نه تنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است بلکه به مشکل دفع زباله نیز کمک می‌کند و می‌تواند گامی موثر در جهت خودکفایی باشد.

جدول ۳- مقدار کیتین قابل استخراج با توجه به آمار صید در سالهای ۷۱-۶۰ بر حسب تن

سال	استان میگوی ببری	کیتین سر سینه	کیتین نم	استان هرمزگان میگوی موزی	کیتین سر سینه	کیتین نم	استان خوزستان میگوی ببری	کیتین سر سینه	کیتین نم
۶۰	—	—	—	۱۹۱	۰٫۶۵	۱٫۰۲	—	—	—
۶۱	—	—	—	۲۴۵	۰٫۸۴	۱٫۳۱	—	—	—
۶۲	۱۴۴۷	۴٫۵۱	۹٫۷۶	۳۳۷	۱٫۱۵	۱٫۸۰	—	—	—
۶۳	۱۲۱۶	۳٫۷۹	۵٫۶۸	۲۰۰	۰٫۶۸	۱٫۰۷	—	—	—
۶۴	۱۳۳۳	۴٫۱۵	۶٫۲۳	۱۳۰	۰٫۴۴	۰٫۶۹	—	—	—
۶۵	۱۱۱۴	۳٫۵۵	۵٫۲۱	۵۰۵	۰٫۸۳	۲٫۷۰	—	—	—
۶۶	۴۶۶	۱٫۴۵	۲٫۱۸	۷۰۷	۲٫۴۲	۳٫۷۷	—	—	—
۶۷	۳۷۷۶	۱۱٫۷۶	۱۷٫۶۵	۸۴۲	۲٫۸۸	۴٫۵۰	۳۰۲	۰٫۹۴	۱٫۴۱
۶۸	۳۵۵۶	۱۱٫۰۷	۱۶٫۶۰	۳۱۰	۱٫۰۶	۱٫۶۵	۳۶۲	۱٫۱۳	۱٫۶۹
۶۹	۳۳۷۲	۱۰٫۵۰	۱۵٫۷۶	۱۶۰۰	۵٫۴۷	۸٫۵۳	۴۲۳	۱٫۳۲	۱٫۹۸
۷۰	۱۲۲۰	۳٫۸۰	۵٫۷۰	۸۴۰	۲٫۸۷	۴٫۴۹	۱۲۰	۰٫۳۷	۰٫۵۵
۷۱	۱۳۱۵٫۵	۸۴٫۱	۶٫۱۵	۱۶۴۰	۱۵٫۶۰	۸٫۷۵	۱۸۵٫۵	۰٫۵۸	۰٫۸۵



نمودار ۴ - مقایسه میزان صید میگو در استانهای جنوبی، سالهای ۶۲-۷۰





- 1- Brine, c.j , Avances In chitin and Chitosan , (1990)
- 2- Brzeski, M.M , Infofish International. , 5 , PP 31 - 33 (1987)
- 3- Chine, M.S. And Lai, S.C. Studies on Processing and utilization of Antarctic Krill , 2 PP 92 - 112 (1980)
- 4- Cosio, I. G. And Fisher, R.A , j. Food Sci , Pp 901 (1982)
- 5- Fisher, W. And Brianchi, G. , FAO Species Identification Sheets For Fishery Surposes , 5 (1984)
- 6- Horwoitz, S.T. Roseman, S. And Blumental, H.j. , j. Am. Soc , 79 , PP 5046 - 5049 (1957)
- 7- Knorr, D, Food Technology , PP 85 - 95 (1984)
- 8 - Kono, M.M. Shimizuc, N.S , jap. Sci. Fish , 53 , PP 125 - 129 (1987)
- 9- Liu, M.S. Advances In Fishery Processing Resarch , 1, PP 117 - 121 (1979)
- 10- Madhavan, P. , Fishery Technology, PP 1 - 44 (1992)
- 11- Mathur, N.K. Narang , C.K. , j. Chem. duc. , 67 , 938 - 942 (1990)
- 12- Merck Index, PP 259 (1989)
- 13- Nicol, S. , New Scientist, PP 46 - 48 (1991)
- 14- Otsztyn, P. , Acta Biochim. Pol., 26 (4) , PP 303 (1979)
- 15- Ornum , j.v. , Infofish International , 6, PP 45 - 52 (1992)
- 16- Rama Krishan, C. And Prasad, N. , Biochim. Biophys. Acta, 261 (1), PP 123 - 135 (1972)
- 17- Roger, j.k. , The Sigma library O FT - IR Spectra Edition , 1, (1989)
- 18- Sambasivan, M. Fishery Technology , PP 1 - 8 (1992)
- 19- Sigma (1990) - (1992)
- 20- Srinivase, T.K. , Thankamma, R. Madhavan, P. , Fishery Technology , 28, PP 154 - 157 (1991)



- ۲۱- امین، ابوالقاسم و شکوهی زاده، محسن؛ زیست شناسی جانوری؛ (۱۳۵۰)
- ۲۲- خورگامی، محمد هادی و درویش، محمد رتوف؛ کاربرد طیف سنجی در شیمی آلی؛ (۱۳۶۷)
- ۲۳- دلبلیوئینگ، گالن مترجم، علی معصومی و عباس کمالی نژاد؛ روشهای دستگاهی در تجزیه شیمیایی؛ (۱۳۶۴)
- ۲۴- شفیعی، عباس؛ کروماتوگرافی و طیف سنجی؛ (۱۳۶۶)
- ۲۵- صدیق مروستی، عبدالحمید؛ پایان نامه جهت دریافت دکترای دامپزشکی؛ شماره ۱۹۶۸ (۷۰-۱۳۶۹)
- ۲۶- قادری، اردشیر؛ پروژه کنترل کیفیت میگو؛ (شیلات) (۱۳۷۱)
- ۲۷- نظری نیا، عبدالله؛ پایان نامه جهت دریافت دکترای دامپزشکی؛ شماره ۱۵۶۶ (۱۳۶۵)
- ۲۸- ماهنامه آبریان شماره ۱۲ و ۱۳ و ۲۱ و ۲۲ (۷۱-۱۳۷۰)
- ۲۹- مرکز تحقیقات شیلات بوشهر، تهران، دریای عمان