استخلاص الكايتوسان من قشور الروبيان ودراسة خواصه الفيزيوكيميائية والوظيفية

علي حسين عبد الكريم منير عبود جاسم *عالية جميل علي السعد

قسم علوم الأغذية / كلية الزراعة / جامعة البصرة

الخلاصة

تم استخلاص الكايتوسان بالطريقة الكيميائية بازالة مجاميع الاستيل من الكايتين االمستخلص من قشور الروبيان بالاسم العلمي*Penaeus semisulcatus* درست خواصه الفيزيوكيميائية والوظيفية التي تضمنت (الحاصل، الرطوبة، الرماد ،البروتين والذائبية) والتي بلغت (15.0 ، 5.50 ، 0.20 ، 1.15 و 98.90) % على التوالي وبلغ الوزن الجزيئي (17.782) كيلودالتون، اما درجة ازالة مجاميع الاستيل بتقنية FTIR فبلغت (98.50)% فيماكانت لزوجته (74.11) سنتي بويز، كما قيس انحراف الاشعة السينية للكايتوسان المحضر ولوحظ وجود قمتين حادتين عند الزاوية (2θ) 9.50 و 20.08 درجة، أستعمل المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لمعرفة مورفولوجي الكايتوسان ، كما وجدت مرحلتين من التحلل الحراري الوزني حيث بدأت المرحلة الاولى عند 108.49°م والمرحلة الثانية عند 308.56 °م

*** البحث مستل من رسالة دكتوراه للباحث الثالث .**

المقدمة

يعد الكايتوسان من البوليمرات المستقيمة والمتكون من وحدات متشابهة ذات سلاسل مستقيمة من N – acetyl – D – glucosamine و D – glucosamine المرتبطة باصرة كلايكوسيدية نوع بيتا (4 –1) β ، تصل وحدات السلسلة البوليمرية المستقيمة من 2000 –3000 وحدة، وهو أكثر البوليمرات غزاره في وحدات السكريات المتعددة في الطبيعة،يتراوح الوزن الجزيئي للكايتوسان بين (100.000 –1.200.000) دالتون أعتماداً على طريقة تحضيره (5)يُستخلص الكايتوسان بأزالة مجاميع الاستيل من الكايتين الذي يحتوي من (60 –100)% N–acetyl– D – glucosamine في السلسلة البوليميرية ، ويعد ثاني أكبر مركب عضوي متعدد أنتشارا بعد السليلوز في الطبيعة و صيغته الجزيئية $(C_6H_{11}O_4N)n$ يستخلص من المصادر الطبيعية المختلفة وتشكل نسبته حوالي 20–30 % من مخلفات وقشور القشريات المتمثلة بالروبيان ،سرطان البحر، بلح البحر ،جراد البحر (7)

تقدرنوعية الكايتوسان المنتج بصورة رئيسية اعتمادا على خواصه الفيزيوكيميائية والوظيفية وخصوصاً درجة ازالة مجاميع الاستيل والوزن الجزيئي (25)، كما ان اللزوجة عامل مهم في نوعية الكايتوسان، وتدل الدرجات الحرارية العالية للتحليل الحراري الوزني الى مدى ثباتيته اتجاه الحرارة لغرض استخدامه لمختلف التطبيقات البيولوجية والاقتصادية والزراعية والصناعية (19) ، ونظرا لتلوث البيئة بمخلفات الاسماك والقشريات وخصوصا الروبيان وعدم استغلالها اقتصاديا واحتواءها على نسبة عاليه من مركب الكايتين البوليمر الحيوي الذي يستخلص منه الكايتوسان فقد اجريت هذه الدراسة.

المواد وطرائق العمل

المواد الأولية :- جهزت قشور الروبيان من الروبيان سوق البصرة القديمة في محافظة البصرة كنواتج عرضية لعملية تنظيف الروبيان غسلت القشور بماء الحنفية وجففت في الظل وطحنت الى مسحوق لغرض استخلاص الكايتوسان اجري تصنيف الروبيان في مركز علوم البحار- جامعة البصرة .

أستخلاص الكايتين

استخلص الكايتين من مسحوق قشور الروبيان المحضر بمرحلتين شملت :

1 - أزالة المعادن :- وضع مسحوق قشور الروبيان في محلول 4 % HCl (حجم / حجم) بنسبة 14:1 (وزن / حجم) وعلى درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة بعدها ثم غسل الراسب المتبقي بالماء المقطر (30) .

2- أزالة البروتين :- أزيل البروتين بمعاملة الناتج من المرحلة الاولى بعد ذلك مع محلول NaOH بتركيز 5 % (وزن / حجم) بنسبة 12:1 (وزن/ حجم) لمدة 24 ساعة ثم غسل الراسب عدة مرات لحين الوصول لمرحلة التعادل (pH7) وجففت العينة على درجة حرارة 4 °م لمدة 20 ساعة لانتاج الكايتين (30) .

أستخلاص الكايتوسان من الكايتين المحضر

حضر الكايتوسان من الكايتين حسب طريقة (14) بازالة مجاميع الاستلة Deacetylation من الكايتين وذلك بالمعاملة القاعدية للكايتين باستعمال 50 % (وزن / حجم) محلول NaOH بنسبة (10:1) (وزن/ حجم) على درجة حرارة 100 °م لمدة 20 ساعة ، غسل الناتج عدة مرات بالماء المقطر لحين الوصول الى pH7 ثم جفف على درجة حرارة 45 °م لمدة 20 ساعة اجريت له الفحوصات الفيزيوكيميائية والوظيفية التالية:-

1- تقديرالحاصل% :- قدرت النسبة المئوية للحاصل بموجب (23) وحسب المعادلة التالية :-

الحاصل% =(وزن الكايتوسان الناتج / وزن مسحوق قشور الروبيان قبل المعاملة) x 100

2- الرطوبة ، الرماد، البروتين:- قدرت الرطوبة والرماد والبروتين حسب الطريقة القياسية (4).

3- تقدير درجة ازالة مجاميع الاستيل :- قدرت درجة ازالة مجاميع الاستيل للنماذج الثلاثة من الكايتوسان حسب (16) بتقنية FTIR –Spectroscopy وذلك بعمل اقراص من نماذج الكايتوسان مع بروميد البوتاسيوم KBr ثم حللت باستخدام جهاز FTIR-8400 بمدى من العدد الموجي يتراوح بين 400 – 4000 سم$^{-1}$ ، اجري الفحص في كلية العلوم – جامعة البصرة وباستخدام المعادلة التالية :

$$DD\% = 100-[(A1655/A3450) \times 100/ 1.33]$$

4 – تقدير اللزوجة :- قدرت لزوجة نموذج الكايتوسان باستخدام جهاز Ostwald Viscometer نوع D وحسب الزمن اللازم لانسياب 15 مل من كل من الماء المقطر ومحاليل الكايتوسان الثلاث بتركيز 1 % (وزن / حجم) في محلول حامض الخليك بتركيز 1 % (حجم/ حجم) خلال مسافة معينة وعلى درجة حرارة 25 °م بمعدل ثلاث مكررات كما حسبت كثافة الماء وكثافة الكايتوسان بحساب النسبة بين وزن قنينة الكثافة وهي مملوءة بالماء المقطر اوبمحلول الكايتوسان الى حجمها (25) مل (1) ثم حسبت اللزوجة حسب المعادلة التالية:-

$$\frac{\eta 1}{\eta 2} = \frac{d1t1}{d2t2}$$

t_1 زمن انسياب السائل المجهول(الكايتوسان) بالثانية ، t_2 زمن انسياب الماء بالثانية

η_1 لزوجة السائل المجهول (الكايتوسان) ، η_2 لزوجة الماء (0.891 بويز)

d_1 : كثافة الكايتوسان (غم / سم^3) ، d_2 كثافة الماء (غم / سم ^{3}).

5- الوزن الجزيئي :- قدر الوزن الجزيئي للكايتوسان حسب طريقة (10) بتحضير ستة تراكيز من محلول الكايتوسان (0.012 0.025 0.05, 0.10, 0.20 , 0.40) % (وزن /حجم) في محلول حامض الخليك بتركيز 1 % (حجم/ حجم) وقيست اللزوجة النسبية باستخدام جهاز Ostwald viscometer على درجة حرارة 25°م وحسبت اللزوجة الجوهرية $[\eta]$Intrinsic viscosity حسب المعادلة (1) والتي تساوي اللزوجة المختزلة Reduced viscosity (η red) عند اقتراب التركيز (C) من الصفر.

$$[\eta] = (\eta \text{ red})\ c \rightarrow 0$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta s}{\eta s . C} \qquad (1) \qquad (9)$$

η لزوجة المحلول ، ηs لزوجة المذيب ، C تركيز المحلول حيث رسمت اللزوجة المختزلة مقابل التركيز وحسب الوزن الجزيئي اللزوجي بالاعتماد على معادلة مارك هوينك Mark Houwink equation في المعادلة

$$[\eta] = K M^{a}$$

عندما $[\eta]$ اللزوجة الجوهرية ، M الوزن الجزيئي حيث(6) $a = 0.71$, $K = 8.93 \times 10^{-4}$

6- الذائبية :- جرى تقدير الذائبية لنموذج الكايتوسان وفق الطريقة التي ذكرها (17) بوضع 0.1 غم من النموذج في انبوبة نبذ مركزي معلومة الوزن ،اضيف للنموذج 10 مل من محلول حامض الخليك بتركيز 1% (حجم/ حجم) ووضعت الانبوبة في حاضنة هزازة بسرعة 240 دورة/ دقيقة بدرجة حرارة 25 °م لمدة 30 دقيقة ثم وضعت في حمام مائي مغلي مدة 10 دقائق وبعد التبريد الى درجة حرارة 25 °م ، نبذت مركزيا بسرعة 10000دورة / دقيقة مدة 10 دقائق ، ازيل الجزء الطافي وغسلت الدقائق الغير ذائبة بمقدار25 مل من الماء المقطر ونبذت مركزيا بالسرعة ذاتها ثم اهمل الجزء الطافي وجففت الدقائق غير الذائبة بدرجة حرارة 60 °م مدة 24 ساعة وحسبت النسبة المئوية للذائبية من المعادلة الاتية:-

الذائبية %= (وزن الانبوبة والكايتوسان قبل المعاملة)– (وزن الانبوبة والكايتوسان بعدالمعاملة) ×100
(وزن الانبوبة والكايتوسان قبل المعاملة) – (وزن الانبوبة)

7- تداخل الاشعة السينية :- قيس مدى تبلور نموذج الكايتوسان بتقنية تداخل الاشعة السينية وفقا لطريقة (23) باستعمال X-ray diffractometer واستعمل Cu Kα كمصدر للاشعة بفولتية قدرها 40 كيلو فولت وبجريان 20ملي أمبير وبسرعة 0.2 درجة / دقيقة وبزاوية 2Θ بمدى من (5 -60) درجة اجري التحليل في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البصرة.

8- تحليل المجهر الالكتروني الماسح:- لمعرفة مورفولوجي الكايتوسان فحص الكايتوسان الخام المحضر من قشور الروبيان بواسطة جهاز المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopic بفولتية قدرها 1000 فولت وبتكبير قوته 4160X وبمدى 5 مليمتر وباستخدام الكاشف الالكتروني الثانوي SE_2 وحسب طريقة (13) ، اجري الفحص في كلية الصيدلة – جامعة البصرة.

9- التحليل الوزني الحراري :- قدر الثبات الحراري لعينة الكايتوسان المحضر باستعمال جهاز التحليل الوزني الحراري TGA Q50 V20.13 بوزن 10 ملغم من العينة الجافة ووضع في وعاء مستدير قليل العمق من البلاتين تحت جو من النتروجين الديناميكي 20 مل/ دقيقة ومعدل الحرارة من درجة حرارة الغرفة الى 700 °م وحسب الطريقة المذكورة من قبل(21) اجري الفحص في قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة البصرة.

النتائج والمناقشة

الحاصل :- يبين الجدول (1) الخاص بالتركيب الكيميائي للكايتوسان قيد الدراسة ان حاصل الكايتوسان بلغ 15% ، اتفقت النتيجة مع (13) حيث بلغت نسبة حاصل الكايتوسان المحضر من قشور روبيان brine shrimp 15.21% ، كما توافقت النتيجة مع (11) حيث بلغ حاصل الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان 15.40% ، ، وعلل (32) سبب الاختلاف في قيمة الحاصل الذي يعود الى وقت التفاعل الذي يتناسب طردي مع الحاصل ويبين الشكل (1) الكايتين والكايتوسان المحضر من قشور الروبيان قيد الدراسة .

A **B**

شكل (1) الكايتين (A) والكايتوسان (B) ا لمستخلص من قشور الروبيان قيد الدراسة

الرطوبة :- اما النسبة المئوية لرطوبة الكايتوسان المحضر كانت 5.5 % على اساس الوزن الجاف، وارتفاع هذه النسبة يعود الى ادمصاص الرطوبة على سطح الكايتوسان فالكايتوسان يعتبر مادة ماصة للرطوبة (16) ، وتتغير نسبة الرطوبة اعتمادا على الموسم او الفصل والرطوبة النسبية للجو و شدة اشعة الشمس (29) ، توافقت النتيجة مع (8) حيث بلغت رطوبة الكايتوسان المستخلص من قشورالروبيان نوع Giant Tiger Prawn 5% ، كما توافقت النتيجة مع (2) حيث بلغت نسبة رطوبة الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان 5.6%، وبموجب منظمة الدواء والغذاء الكورية (15) يجب ان لا يتجاوز المحتوى الرطوبي لمسحوق الكايتوسان 10% .

جدول (1) الخواص الفيزيوكيميائية والوظيفية للكايتوسان المحضر

التركيب الكيميائي %				الخواص الفيزيوكيميائية والوظيفية			
الحاصل	الرطوبة	الرماد	البروتين	الذائبية	DD%	اللزوجة (سنتي بويز)	الوزن الجزيئي(كيلو دالتون)
15.00	5.50	0.20	1.15	98.90	98.50	74.11	17.782

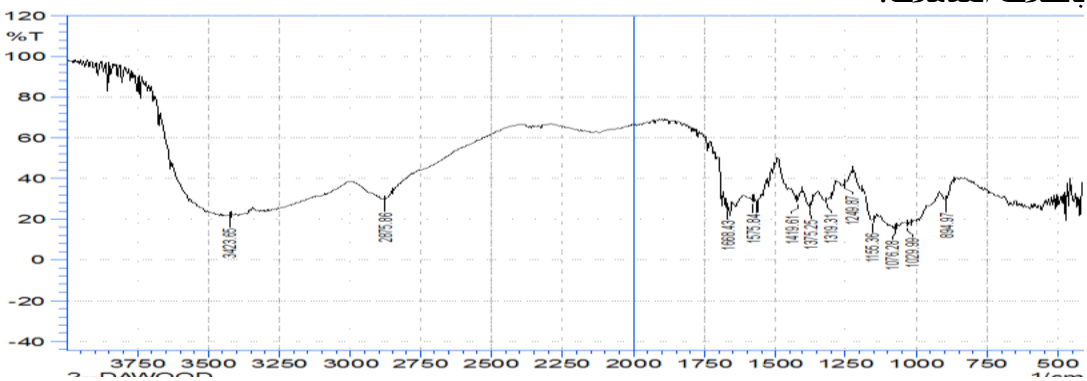
الرماد :- ان محتوى رمادالكايتوسان هو دليل على كفاءة الطريقة المستخدمة في ازالة المواد غير العضوية منه ، نلاحظ من الجدول (1) ان نسبة رماد الكايتوسان المحضر 0 .20 % ويرجع انخفاض نسبة الرماد الى زيادة وقت ازالة الاستلة والذي يعود الى مدى وقت تفاعل NaOH وطريقة الغسل كما ان انخفاض نسبة الرماد والبروتين المترسب تزيد من نقاوة الكايتوسان (7) ، تطابقت هذه النتيجة مع (13) حيث انخفضت نسبة رماد الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان وبلغت 0.20 % ، كما توافقت النتيجة مع (11) حيث تراوحت نسبة رماد الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان بين (0.30-0.26) % .

البروتين :- نلاحظ من الجدول (1) ان نسبة بروتين الكايتوسان المحضر بلغت 1.15 % ،حيث اكد الباحث والعاملون معه (31) ان النسبة المنخفضة للبروتين تدل على كفاءة عملية ازالة البروتين باستخدام NaOH وتوافقت النتيجة مع نتيجة بحثهم حيث تراوحت نسبة بروتين الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان باستخدام تقنية الميكروويف وباختلاف حجم جزيئات القشور بين (1.16- 4.44)% ، وعزى الباحث والعاملون معه (8) انخفاض نسبة البروتين الى ارتفاع درجة ازالة مجاميع الاستيل .

الذائبية: – قيست ذائبية الكايتوسان باذابته في 1% حامض الخليك ، فالجدول رقم (1) يبين قيمة ذائبية الكايتوسان والتي بلغت 98.90% ، أقتربت النتيجة من نتيجة (24) حيث تراوحت ذائبية الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان بين (96.01 – 97.2) %، واشار(26) الى ان الذائبية العالية تعود الى اتمام عملية ازالة البروتين Deprotination ومجاميع الاستيل فذائبية الكايتوسان تعتمد على ازالة مجاميع الاستيل من الكايتين ،الوقت، درجة الحرارة وحجم جزيئات الكايتين التي تؤثر على خواص الكايتوسان الناتج، اقتربت النتيجة من نتيجة (8) حيث تراوحت ذائبية الكايتوسان المستخلص من قشور روبيان Giant Tiger Praw باختلاف المعاملات بين (97.70–98.80) %، والشكل (2) يبين ذائبية الكايتوسان المحضر في محلول 1% حامض الخليك.

شكل (2) ذائبية الكايتوسان المحضر

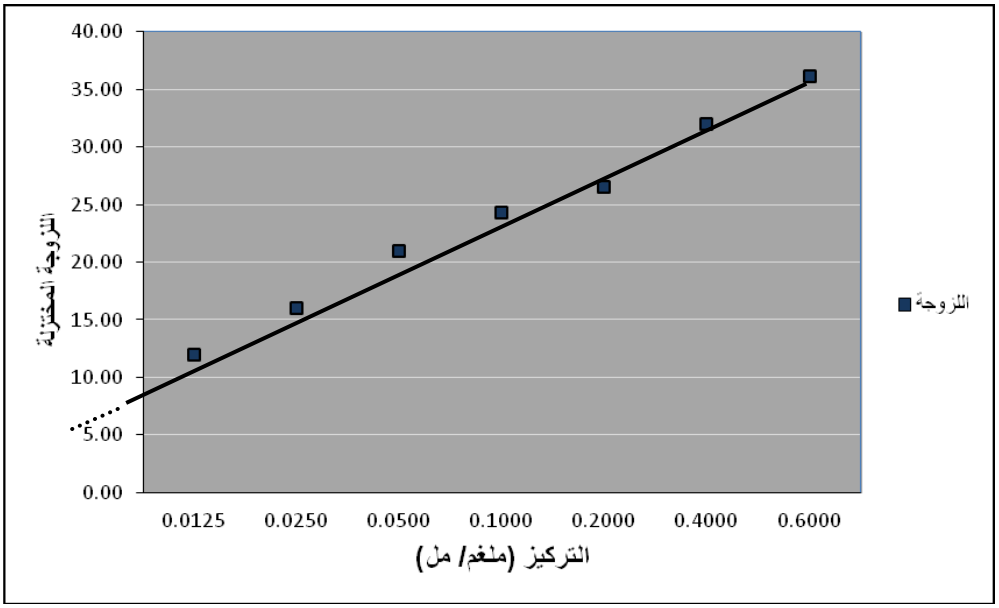
تقدير درجة ازالة مجاميع استيل الكايتوسان :– أظهرت نتائج تقدير درجة ازالة مجاميع استيل الكايتوسان المحضر DD% حسب جدول رقم (1) 98.50 % يعزى ارتفاع درجة الازالة الى ارتفاع درجة الحرارة والوقت الذي يتعرض له الكايتين في الوسط القاعدي والذي يؤثر تاثيراً كبيراً على درجة ازالة وتوزيع مجاميع الاستيل في تركيب الكايتوسان (18) أرتفعت درجة ازالة مجاميع استيل الكايتوسان قشور سرطان البحر وبلغت 91.3% (14) تتراوح درجة ازالة مجاميع الاستيل للكايتوسان التجاري بين(75–85) % وان قيمة درجة ازالة مجاميع الاستل تعتمد على عدة عوامل مثل مصدر العينه ، طريقة تحضير العينة ، نوع الاجهزه المستخدمه في التحليل وطريقة وتقنية التحليل (16) كما توافقت النتيجة مع نتيجة (25) حيث بلغت درجة ازالة مجاميع الاستيل للكايتوسان التجاري المستخلص من سرطان البحر (98.9, 100) % باختلاف المعاملات.



شكل (3) حزم الاشعة تحت الحمراء (FTIR) للكايتوسان المحضر

اللزوجة:- يبين الجدول (1) حيث بلغت لزوجته (74.11) سنتي، ان انخفاض لزوجة الكايتوسان يعود الى شدة المعاملة القاعدية مع طول الفترة الزمنية التي تعرض لها والتي بلغت 20 ساعة على درجة حرارة 100°م والتي ادت الى تحطم البوليمر Depolymerization وارتفاع درجة ازالة مجاميع الاستيل والمرتبطة بانخفاض الوزن الجزيئي وزيادة الذائبية (25) وبينت المصادر بان لزوجة الكايتوسان تتراوح بين (60-780) سنتي بويز (17,25) كماانخفضت لزوجة الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان بالمعاملة القاعدية بتركيز 50% ولمدة 20 ساعة على درجة حرارة 100° م وبلغت 61.11 سنتي بويز وبين الباحثان ان اللزوجة الواطئة لها عدة فوائد مقارنة مع الكايتوسان عالي اللزوجة لاستخداماته الواسعة في التطبيقات الغذائية و الزراعية والصناعية (2) .

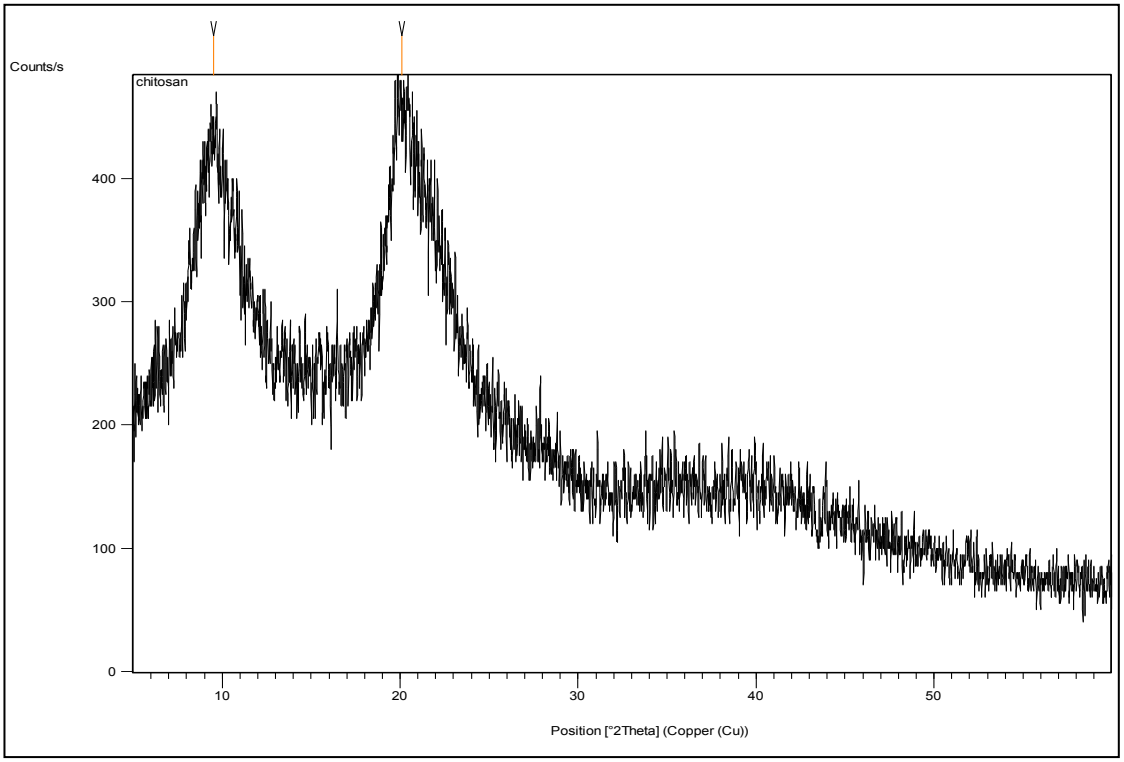
الوزن الجزيئي :- بلغ الوزن الجزيئي للكايتوسان المحضر 17.782 كيلو دالتون ويبين الشكل (4) منحنى اللزوجة المختزلة باستعمال تراكيز مختلفة ، يعزى الانخفاض في الوزن الجزيئي للكايتوسان الى طريقة تحضيره حيث ان شدة المعامله القاعدية التي تعرض لها الكايتين والتي استمرت 20 ساعة ادت الى تكسير المعقد الكربوهيدراتي وبالتالي انخفاض الوزن الجزيئي (27) حيث هناك عدة عوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للبوليمرات مثل درجات الحرارة العالية ، تركيز القاعدة ، وقت التفاعل وحجم الجزيئات (20) كانت النتيجة ضمن ما وجده (12) الذين وجدوا ان الوزن الجزيئي للكايتوسان تراوح بين (15.0- 23.0) كيلو دالتون، وكانت النتيجة في حدود ما توصل اليه (26) حيث تراوح الوزن الجزيئي للكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان بين (3-45) كيلو دالتون .



شكل (4) منحنى اللزوجة المختزلة

انحراف الاشعة السينية :- يعتبر تحليل انحراف الاشعة السينية تقنية متقدمة لدراسة تركيب المواد كالكايتوسان كما نقدر احدى الخواص الوظيفية للكايتوسان وهي درجة تبلوره حيث نلاحظ من الشكل (5) والخاص بعينة الكايتوسان

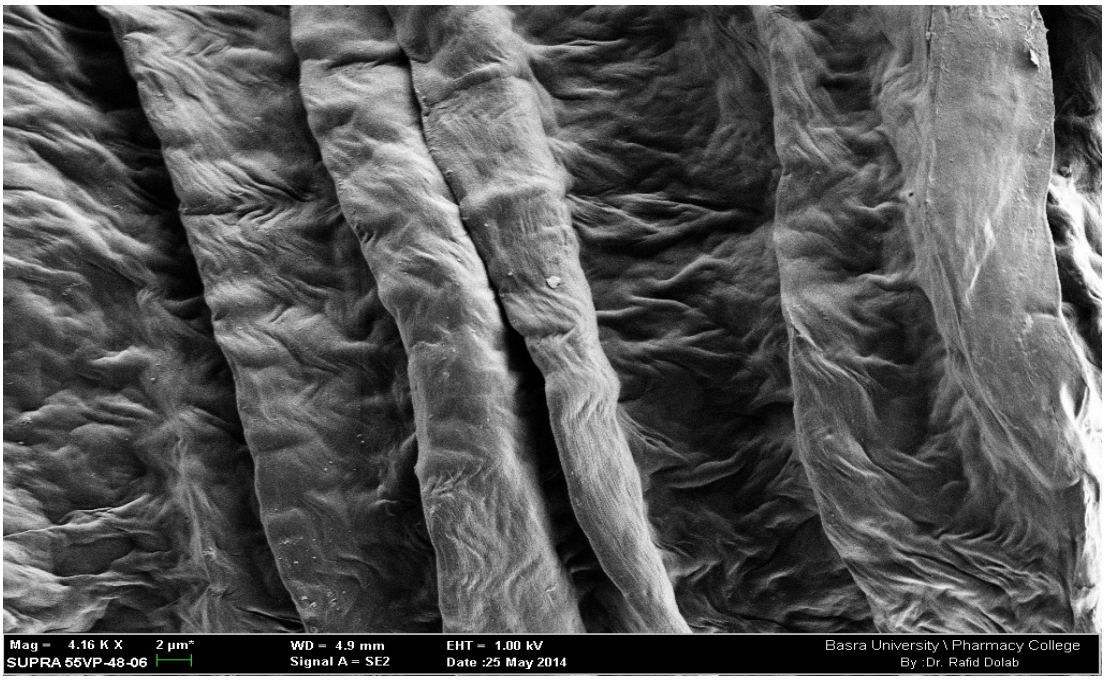
المحضر وجود قمتين حادتين عند الزاوية (2θ) 9.50 و 20.08 درجة وكلا القمم تعود الى درجة عالية من التبلور للكايتوسان المحضر(22) ، وتوافقت النتيجة مع (3) حيث برزت قمتين حادتين للكايتوسان النقي المستخلص من قشور الروبيان عند الزاوية (2θ) 10.0 و 20.09 درجة وهو دليل تبلور الكايتوسان .



Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9.5063	57.29	1.2595	9.30373	91.71
20.0848	62.47	0.9446	4.42109	100.00

شكل (5) انحراف الاشعة السينية (XRD) للكايتوسان المحضر

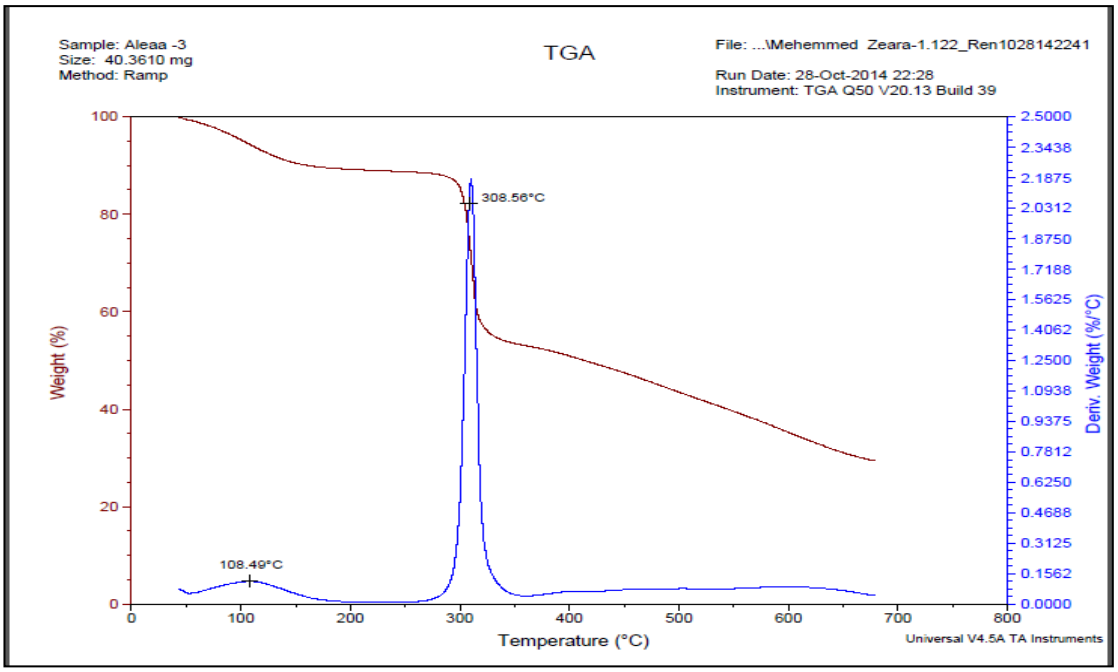
تحليـــــل المجهر الالكتروني الماسح :- أن الصورة الدقيقة في الشكل (6) تبين مورفولوجي الكايتوسان المحضر تحت المجهر الالكتروني الماسح والتي توضح عدم تجانس وعدم نعومة سطح الكايتوسان المحضر ووجود تداخلات على شكل اربطة اواحزمة بين جزيئات الكايتوسان قيد الدراسة وقد تطابقت هذه النتيجة مع (23) كما تطابقت النتيجة مع نتيجة (13) بوجود هذه الاربطة في الكايتوسان المستخلص من قشور الروبيان عند فحصه باستخدام المجهر الالكتروني الماسح .



شكل (6) مورفولوجي الكايتوسان المحضر بجهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

التحليل الوزني الحراري

أستخدم التحليل الوزني الحراري (TGA) بشكل واسع من قبل عدة باحثين لتقدير ثباتية البوليمر تجاه درجات الحرارة العالية (3) ، يبين الشكل(7) الخاص بمرتسم التحليل الوزني الحراري للكايتوسان المحضر بان هناك مرحلتين من التحلل الحراري حيث بدا التحلل الحراري الابتدائي عند 108.49°م وكان الفقدان بالوزن عند هذه الدرجة 5% اما اعلى درجة حرارية لتحلل العينه كان عند 308.56 °م وكانت نسبة الفقدان بالوزن 32 % ، تقاربت النتيجة مع نتيجة (19) حيث بدأ التحلل الحراري الابتدائي عند 100 °م وحصل فقدان بالوزن بنسبة 5 % والذي يعود الى فقدان الرطوبة ما اعلى درجة حرارية حصل فيها التفكك فكانت 313 °م وبلغ اعلى فقدان بالوزن 37% . كما توافقت النتيجة مع نتيجة (28) حيث بدأت اول مرحلة للتحلل على درجة حرارة 105 °م وبلغت نسبة الفقدان بالوزن 6 %، اما اعلى درجة حرارية تفكك عندها الكايتوسان النقي فكانت 380 °م وكانت نسبة الفقد بالوزن 37% حيث يعود الفقدان الكبير بالوزن الى نقصان الوزن الجزيئي والذي تقل عنده المجاميع الامينية وفقدان الرطوبة.



الشكل (7) مرتسم التحليل الوزني الحراري للكايتوسان المحضر

المصادر

1- حسن، عبد علي مهدي .(1987) الكيمياء الفيزيائية لمنتجات الأغذية، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة بغداد 234 ص

2- سلمان، ضحى داود و العبادي، أيناس مظفر .(2009) تقويم بعض الخصائص الفيزيوكيميائية والوظيفية للكيتوسان المحضر بمعاملة قلوية من قشور الروبيان .مجلة العلوم الزراعية، 40(4) : 63 – 75.

3- Acharyulnad , A.R.; Gomathi, k. and Sudha , P. N. (2013). Physico-chemical characterization of cross linked chitosan-polyacrylonitrile polymer blends , Scholar Research Library, 5 (2) : 354-363.

4- AOAC. (1990) . Official Methods of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA.

5-Chang,H.L.; Chen,Y.C. and Tan,F.J. (2011). Antioxidative properties of a chitosan-glucose Maillard reaction product and its effect on pork qualities during refrigerated storage. Food Chemistry, 124: 589-595.

6- Chen, R. H. and Hwa, H. D. (1996). Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. Carbohydrate Polymer, 29: 353-358.

7- Dash, M.; Chiellini, F.; Ottenbrite, R. M. and Chiellini, E. (2011). Chitosan-a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. Progress in Polymer Science, 36(8) : 981-1014.

8- Divya, K.; Rebello, S. and Jisha, M. S.(2014). A Simple and Effective Method for Extraction of High Purity Chitosan from Shrimp Shell Waste .Advances In Applied Science and Enviromenttal Engineering , Scool of Biosciences, Mahathma Gandhi University, Kerala, India, 141- 145 .

9- Gowariker, V. R. ; Viswanathan, N. V. and Sreedhar, Y.(1986) "Polymer solutions" Polymer Science, New Age International,New Delhi, India, : 332-362.

10- Hongpattarakere, T.; and Riyaphan, O .(2008). Effect of deacetylation conditions on antimicrobial activity of chitosans prepared from carapace of black tiger shrimp(*Penaeus monodon*) Songklanakarin. Journal Science and Technology, 30 : 1- 9.

11- Hossain M. S. and Iqbal, A.(2014). Production and characterization of chitosan from shrimp waste , Journal Bangladesh Agricultural, 12(1): 153-160.

12- Hwang, J. K. and Shin,H. H.(2000). Rheological properties of chitosan solutions, Korea-Australia Rheology Journal, 12. (3) :175-179.

13- Islam , M. M. ; Masum, S.M ; Rahman, M.M. ; Ashraful, M. ; Molla , I. ; Shaikh, A.A.and Roy ,S.K. (2011). Preparation of chitosan from shrimp shell and investigation of its properties. International Journal Basic Applied Science , 11(1) : 116-130.

14- Kamil, J. Y. ; Jeon, Y. and Shahidi ,F. (2002) .Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (Clupea harengus) . Food Chemistr y , 79 : 69-77 .

15- KFDA.(1995) . Korea Food and Drug Administration . Food Additives Code, Seoul, : 449-451.

16- **Khan, T.; Peh, K. and Ch'ng, H. S. (2002).** Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. Journal Pharm Pharmaceut Science, 5(3) :205-212.

17- **Kim, S. F. (2004)** . Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols.Thesis.Master of science. Agriculture and Mechanical college. Lonisiana State University.

18- **Knaul, J. Z.; Hudson, S. M. and Creber K. A. (1999)** . Crosslinking of chitosan fibers with dialdehydes:proposal of anew reaction mechanism. Journal of Polymer Science , Part B: Polymer Physics, 37:1079-1094.

19- **Liao , S.k. and Hung, C.C . (2004).** A Kinetic Study of Thermal Degradations of Chitosan/Polycaprolactam Blends ,Macromolecular Research, 12 (5) : 466- 473 .

20-**Li, Q.; Dunn, E. T.; Grandmaison, E. W. and Goosen, M. F. (1992).** Applications and properties of chitosan. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 7 (4) : 370-397.

21- **Luo,Y. ; Ling, Y.; Wang,X. ; Han,Y.; Zeng,X. and Sun,R. (2013).** Millard reaction products from chitosan – xylan ionic liquid solution. Carbohydrate polymers, 98: 835- 841.

22- **Marguerite, R. (2006)** . Chitin and chitosan: properties and applications. Prog Polymers Science, 31(7):603–632.

23- **Mohanasrinivasan, V.; Mishra, M . ; Paliwal, J. S . ; Singh, S . ; Selvarajan, K . ; Suganthi, V. and Devi, C. S. (2014).** Studies on heavy metal removal efficiency and antibacterial activity of chitosan prepared from shrimp shell waste. 3 Biotechnology , 4: 167-175.

24- **Nessa, F. ; Shah, M.d. ; Masumb, M. ; Asaduzzamana, S. K. ; Roya .(2010).** A Process for the Preparation of Chitin and Chitosan from Prawn Shell Waste . Bangladesh Journal Science and Indian Reserch. 45(4): 323-330.

25- **No, H.K., Lee, K.S. and Meyers ,S.P. (2000).** Correlation Between Physicochemical Characteristics and Binding Capacities of Chitosan Products . Journal of Food Science , 65 (7) :1134-1137.

26- Park, J.K.; Chae, S.J.; Choi, C. and Nah, J.W. (2006). Modulation of molecular weight, charge ratio, and pH effect properties of high purity chitosan oligosaccharide for Efficient Gene Carrier. Applied Chemistry, 10 : 53-56.

27- Peniston, Q. P. and Johnson, E. L.(1980). Process for the manufacture of chitosan. U.S. Patent 4 :175-195.

28- Prerna, P.; Dhawade,F.andRamanand,N.J.(2012). Characterization of the glass transition temperature of chitosan and its oligomers by temperature modulated differential scanning calorimetry Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research (3) :1372-1382.

29- Puvvada, Y.S.; Vankayalapati, S.; and Sukhavasi ,S. (2012). Extraction of chitin from chitosan from exoskeleton of shrimp for application in the pharmaceutical industry. International Current Pharmaceutical Journal, 1(9) : 258-263.

30- Rodde , R. H. ; Enbu , A. and Varum, K.M. (2008). Carbohydrate Polymers , 71 : 388-393.

31- Samar, M. M. ; El-Kalyoubi, M.H. ; Khalaf, M.M. and Abd El-Razik, M.M. (2013) . Physicochemical, functional, antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from shrimp wastes by microwave technique . Annals of Agricultural Sciences. 58 (1) : 33-41.

32- Yen, M.T.; Yang, J. H.; and Mau, J. L. (2009) . Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. Carbohydrate polymers,. 75(1) : 15-21.

Extraction of Chitosan from the shrimp shell and study physicochemical and functional properties

Ali Hussein Abed-Al-Kareem **Moneer Abood Jasim** ***Alya Jameel Ali**

Basrah University/ College of Agriculture/Food Science

Abstract

The study included the preparation Chitosan extracted from shrimp shells (*Penaeus semisulcatus*) by remove of acetyl groub from chitin, studied the physico-chemical and functional properties, which included (yield, moisture, ash, protein and solubility) which amounted to (15.0, 5.50, 0.20, 1.15 and 98.90)%, respectively and reached molecular weight (17.782)kDa,determination the degree of deacetylation of Chitosan by technology (**FTIR**) (98.50)%, as was the viscosity of Chitosan record (74.11) cP, as measured X-ray diffraction (**XRD**) Chitosan it was noted the presence of two sharp peaks at the corner (2θ) 9.50 and 20.08 degree, ,use the scanner electron microscope (**SEM**) to see morphological Chitosan record and the results showed the heterogeneity and lack of smoothness of the surface, while the profile of the thermal gravimetric analysis (**TGA**) for Chitosan record that there are two phases of thermal decomposition ,where the first phase began at 108.49° c while second phase at 308.56 °c .

Key words: extraction , chitosan , physicochemical, functional properties