

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับไคติน

2.1.1 แหล่งที่พบไคติน

ไคตินเป็นโพลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่เป็นโพลิแซคคาไรด์ ซึ่งพบอยู่ทั่วไปในธรรมชาติโดยจะพบไคตินอยู่ร่วมกับโปรตีน (mucopolysaccharide) ไคตินจัดเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากเป็นอันดับสองของโลก (Knorr, 1984) ในปี ค.ศ. 1969 Rudall รายงานว่า จะพบไคตินที่ผนังเซลล์ของพืช โดยอยู่แทนที่เซลลูโลสหรืออยู่ร่วมกับเซลลูโลสและพบมากในเปลือกของสัตว์ทะเลที่ไม่มีกระดูกสันหลัง (marine invertebrates) เช่น กุ้ง ปู เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบในแมลง เชื้อรา และยีสต์ ไคตินที่พบในแหล่งต่างๆข้างต้นจะพบในปริมาณที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 (Knorr, 1984)

ตารางที่ 2.1 ปริมาณของไคตินที่พบในปู กุ้ง แมลง สัตว์ที่มีเปลือกแข็ง และ
สาหร่ายชนิดต่าง ๆ

ชนิด	ปริมาณไคติน (%)	ชนิด	ปริมาณไคติน (%)
<u>Crustacea</u>		<u>Insects</u>	
Cancer (crab)	72.1 ^c	May beetle	16 ^b
Carcinus (crab)	0.4-3.3 ^a	Diptera (true fly)	54.8 ^c
	8.29 ^b	Pieris	64 ^c
Paralithodes	35 ^b	(sulfur butterfly)	
(King crab)		Grasshopper	2-4 ^a
Callinectes	14 ^a		20 ^c
(blue crab)		<u>Molluscan organs</u>	
Pleuroncodes	1.3-1.8 ^b	Clamshell	6.1
(red crab)		Oyster shell	3.6
Crangon (shrimp)	5.8 ^b	Krill shell,	40.2
	69.1 ^c	deproteinized	
Alaskan shrimp	28 ^d	<u>Fungi</u>	
<u>Insects</u>		<i>Aspergillus niger</i>	42.0 ^c
Periplaneta	2.0 ^b	<i>Penicillium</i>	18.5 ^c
(cockroach)		<i>notatum</i>	
Blatella	18.4 ^c	<i>Penicillium</i>	20.1 ^c
(cockroach)	10 ^b	<i>chrysogenum</i>	
	35 ^c	<i>Saccharomyces</i>	2.9 ^c
Colcoptera	5-15 ^b	<i>cerevisiae</i>	
(beetle)	27-35 ^c	<i>Mucor rouxii</i>	44.5

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชนิด	ปริมาณไคติน (%)	ชนิด	ปริมาณไคติน (%)
Tenebrio (beetle)	2.1 ^a 4.9 ^b 31.3 ^c	<i>Lactarius</i> <i>vellereus</i> (mushroom)	19.0

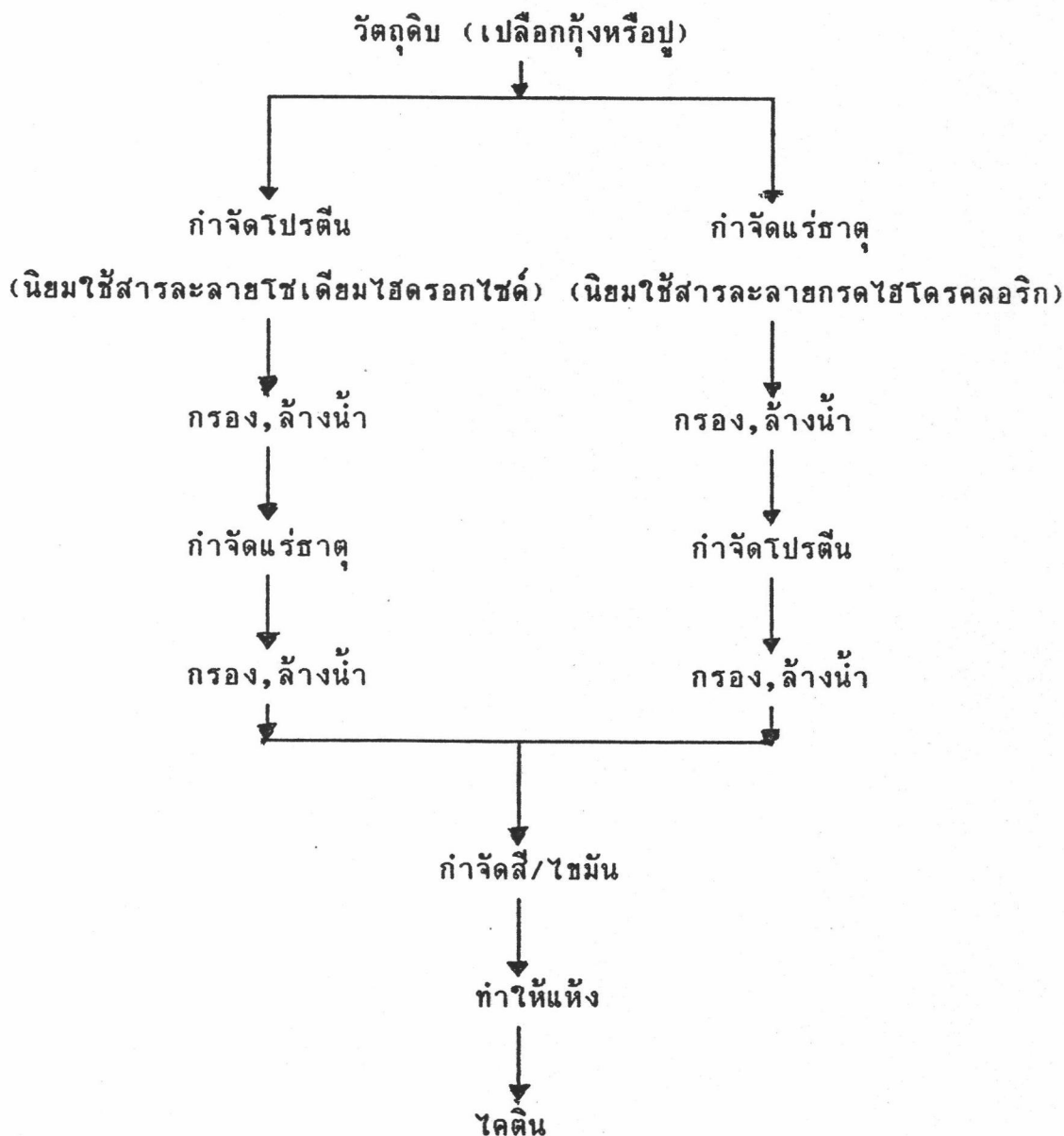
- ^a ปริมาณไคตินคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักตัวเปียก
- ^b ปริมาณไคตินคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักตัวแห้ง
- ^c ปริมาณไคตินคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักของเปลือกหุ้มของสิ่งมีชีวิต
- ^d ปริมาณไคตินคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักของเปลือกหุ้มทั้งหมดแห้ง
- ^e ปริมาณไคตินคิดเป็นร้อยละของน้ำหนักผนังเซลล์แห้ง

แหล่งสำคัญของไคตินที่ใช้ในการผลิตในอุตสาหกรรมคือเปลือกกุ้ง และปู ซึ่งเป็นของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมแปรรูปอาหารทะเล โดยพบว่าจะมีไคตินในปริมาณร้อยละ 10-15 (Austin, 1977) เมื่อคิดเป็นปริมาณต่อปีของสิ่งเหลือทิ้งจากการผลิตและแปรรูปกุ้งและปูทั้งโลกจะให้ไคตินถึง 150 ล้านกิโลกรัม (Knorr, 1984)

2.1.2 กระบวนการแยกไคติน

การสกัดไคตินโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนการกำจัดแร่ธาตุ (demineralization) และขั้นตอนการกำจัดโปรตีน (deproteinization) ทั้งสองขั้นตอนนี้สามารถทำอย่างใดอย่างหนึ่งก่อนหรือหลังก็ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยในขั้นตอนการกำจัดแร่ธาตุ จะเป็นการกำจัดแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งนิยมใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง

อาจมีความเข้มข้นถึงร้อยละ 10 เพื่อเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตให้เป็นแคลเซียมคลอไรด์ และในขั้นตอนการกำจัดโปรตีนนิยมใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Whistler and BeMiller, 1962 ; Austin and Rutherford, 1978 ; Knorr, 1984)



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนทั่วไปของกระบวนการแยกไคติน

กระบวนการแยกโคตินอย่างละเอียดมีหลายวิธี ซึ่งในที่นี้จะยกตัวอย่าง
บางวิธีดังนี้ ในปี ค.ศ. 1954 Hackman อ้างถึงใน Muzzarelli (1973) เสนอ
กระบวนการแยกโคตินโดยกำจัดแร่ธาตุก่อนกำจัดโปรตีน ดังแสดงในรูปที่ 2.2

เปลือกกุ้งที่ผ่านการทำความสะอาด การทำแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

จำนวน 220 กรัม



กำจัดแร่ธาตุ ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2 นอร์มอล
ปริมาตร 2 ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง



ล้าง ทำให้แห้ง และบดให้เป็นผงละเอียด จำนวน 91 กรัม



กำจัดแร่ธาตุ ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 นอร์มอล
ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน

เขย่าอย่างรุนแรง



ล้างด้วยน้ำ



กำจัดโปรตีนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 นอร์มอล
ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

กวนเป็นครั้งคราว ทำซ้ำ 4 ครั้ง



ล้างด้วยน้ำจนเป็นกลาง ล้างด้วยเอทธานอล และอีเทอร์



ทำให้แห้ง



โคติน 37.4 กรัม

(ร้อยละผลผลิตที่ได้เท่ากับ 17 และปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 6.8)

รูปที่ 2.2 กระบวนการแยกโคตินตามวิธีของ Hackman (1954)

Whistler และ BeMiller (1962) เสนอกระบวนการแยกไคติน โดยกำจัดโปรตีนก่อนกำจัดแร่ธาตุ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

เปลือกกุ้งที่ผ่านการทำความสะอาด การทำแห้ง และการบด จำนวน 500 กรัม



กำจัดโปรตีน ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 10

เป็นเวลา 3 วัน ที่อุณหภูมิห้อง

(แต่ละวันใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมใหม่)



ล้างด้วยน้ำจนเป็นกลาง และล้างด้วยเอทานอล ความเข้มข้นร้อยละ 95

ปริมาตร 6 ลิตร เพื่อล้างสีและไขมัน



ล้างด้วยอะซิโตน ปริมาตร 1 ลิตร เอทานอลบริสุทธิ์ ปริมาตร 2.5 ลิตร

และอีเทอร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร



กำจัดแร่ธาตุ ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้นร้อยละ 37

ที่อุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ล้างด้วยน้ำ เอทานอล และอีเทอร์



ทำให้แห้ง

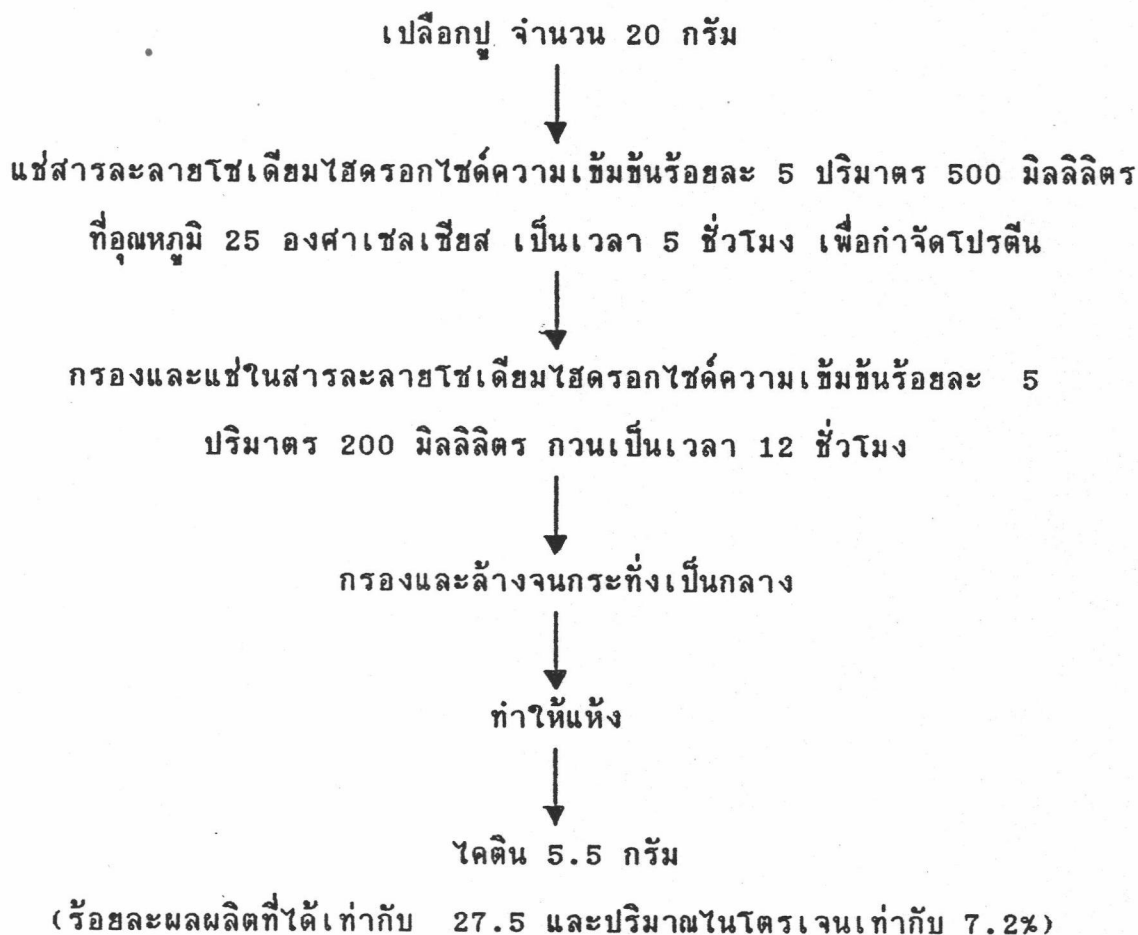


ไคติน 100 กรัม

(ร้อยละผลผลิตที่ได้เท่ากับ 20 และปริมาณไนโตรเจนร้อยละ 7.1)

รูปที่ 2.3 กระบวนการแยกไคตินจากเปลือกกุ้งโดยวิธีของ Whistler และ BeMiller (1962)

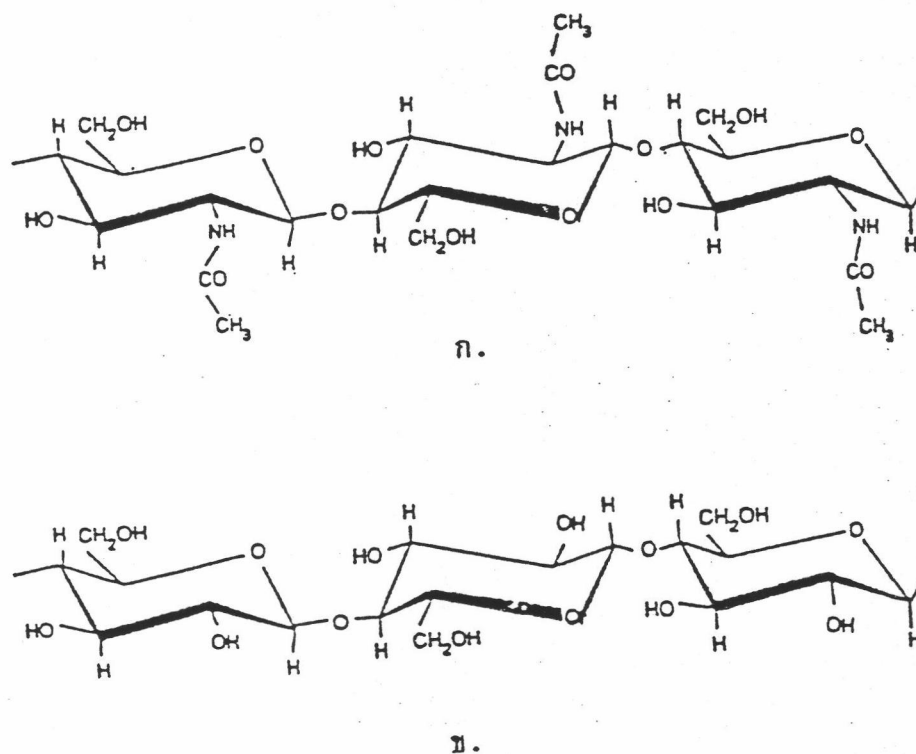
ในปี ค.ศ. 1978 Austin และ Rutherford เสนอกระบวนการแยกไคตินจากเปลือกปูพันธุ์ *Limulus polyphemus* ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งจะเห็นว่าไม่มีขั้นตอนการกำจัดแร่ธาตุด้วยสารละลายกรดอ่อน เนื่องจากเปลือกปูพันธุ์นี้ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 2.4 กระบวนการแยกไคตินตามวิธีของ Austin และ Rutherford (1978)

2.1.3 สูตรโครงสร้างและสมบัติทางเคมีของไคติน

ไคตินมีชื่อทางเคมีว่า poly- β -(1,4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose มีสูตรโครงสร้างทางเคมีแสดงในรูปที่ 2.5 (Shahidi and Synowiecki, 1992) ไคตินต่างจากเซลลูโลส คือที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของวงแหวนน้ำตาลของเซลลูโลสเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในขณะที่ในไคตินเป็นหมู่ acetamido (-NHCOCH₃)



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ (ก) ไคติน

(ข) เซลลูโลส

สูตรอย่างง่ายของไคติน คือ $(C_8H_{13}O_5N)_n$ โดยที่ n มักจะมีค่าอยู่ในช่วง 100-10,000 (Austin, 1977) ไคตินประกอบด้วยคาร์บอนร้อยละ 47.29 ไฮโดรเจนร้อยละ 6.45 ไนโตรเจนร้อยละ 6.89 และออกซิเจนร้อยละ 39.37 (Budavari, 1976)

ไคตินเป็นผลึกของแข็งที่ไม่ละลายน้ำ กรดเจ็จจาง ต่างทั้งเจ็จจางและเข้มข้น อัลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากไคตินเป็นสารโมเลกุลยาวที่ไร้ประจุ (non-electrolytic polymer) แต่ไคตินสามารถละลายได้ในกรดแก่เช่นกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก กรดฟอสฟอริก ความเข้มข้นร้อยละ 85 กรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 50 และ กรดฟอร์มิก ปราศจากน้ำ (Muzzarelli, 1973) ในปี ค.ศ. 1977 Austin พบว่า ไคตินสามารถละลายได้ในสารละลายลิเทียมไทโอไซยาเนต (lithium - thiocyanate)

การละลายของไคตินในตัวทำละลายที่รุนแรงเกินไป จะทำให้ไคตินเกิดการแตกตัวของสายโมเลกุล และเกิดการสูญเสียสภาพธรรมชาติ ซึ่ง Austin และ Rutherford (1978) พบว่า ตัวทำละลายที่รักษาสภาพไคตินได้ดีที่สุดคือ N,N-dimethylacetamide (DMAc)-LiCl และ N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)-LiCl นอกจากนี้ยังพบว่าไคตินที่สกัดได้จากวัตถุดิบที่ต่างกันจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของไคตินจากแหล่งต่าง ๆ (Austin and Rutherford, 1978)

แหล่งของวัตถุดิบ	ปริมาณร้อยละ			
	ไนโตรเจน	ความชื้น	เถ้า	อะซิติก
<i>Limulus polyphemus</i> (Horseshoe Crab)	7.2	2.8	1.9	17.2
Blue Crab	6.7	2.9	4.0	15.0
Red Crab	7.1	2.4	0.7	16.6
Dungeness Crab	8.3	3.6	4.0	15.8
Pink Shrimp	7.6	2.9	0.8	13.8
Brown Shrimp	6.8	7.6	0.6	20.7
Theoretical	6.9	—	—	21.2

2.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโคโคแชน

2.2.1 กระบวนการเตรียมโคโคแชน

โคโคแชน เป็นอนุพันธ์ของโคโคตินที่เตรียมได้จากการตัดแปรโคโคติน ด้วยวิธีการขจัดหมู่อะซิติก (deacetylation) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของวงแหวนน้ำตาลของโคโคตินเหลือหมู่อะมิโนอิสระด้วยสารละลายต่างร่อนภายใต้สภาวะที่กำหนด ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าปริมาณการขจัดหมู่อะซิติก (degree of deacetylation) เท่ากับค่าคงที่ค่าหนึ่ง Shahidi และSynowiecki(1992) พบว่าร้อยละผลผลิตโคโคแชนที่เตรียมได้จากโคโคตินจะมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 72.25-77.00

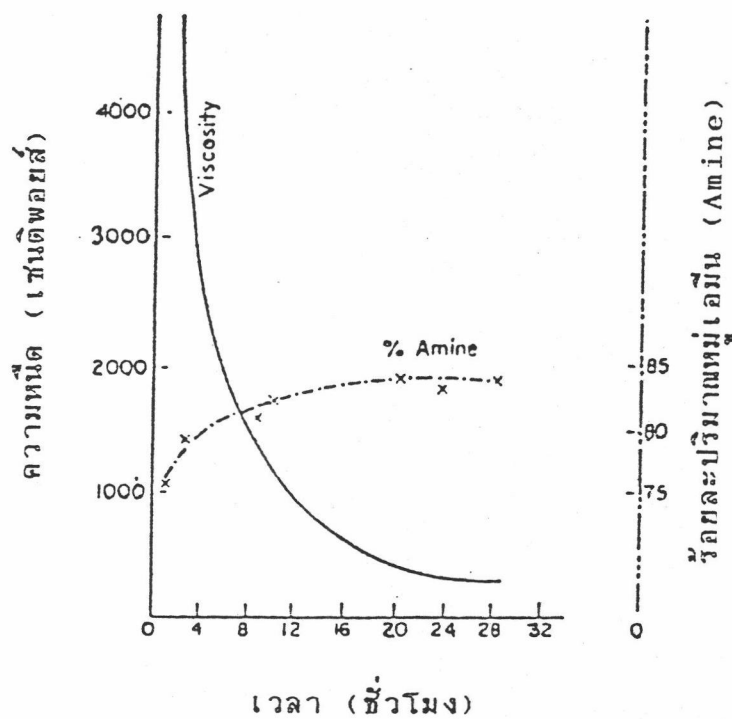
ในปี ค.ศ.1973 Muzzarelli ได้รวบรวมวิธีการเตรียมโคโคแชนไว้หลายวิธีดังนี้

2.2.1.1 วิธีของ Horowitz ซึ่งหลอมโคโคติน 30 กรัมรวมกับโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 150 กรัม ในครุชิลที่ท่าจากนิกเกิล กวนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเทอย่างระวังลงในเอกซานอล ล้างตะกอนด้วยน้ำจนกระทั่งเป็นกลาง ทำให้บริสุทธิ์โดยละลายในกรดฟอร์มิกความเข้มข้นร้อยละ 5 ตกตะกอนเข้าด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ได้โคโคแชนที่มีร้อยละการขจัดหมู่อะซิติกสูงถึงร้อยละ 95 อย่างไรก็ตามพบว่ามีสีขาวของสายโมเลกุลเพียง 20 หน่วย ซึ่งไม่เพียงพอสำหรับการใช้เป็นโพลิเมอร์ในงานโครมาโตกราฟี

2.2.1.2 วิธีของ Rigby และ Wolform ขจัดหมู่อะซิติกในโคโคติน 50 กรัม ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำจนกระทั่งเป็นกลาง ทำให้ได้โคโคแชนที่มีค่าร้อยละการขจัดหมู่อะซิติกเท่ากับ 82

2.2.1.3 วิธีของ Broussignac เป็นวิธีที่ให้ความร้อนโคโคติน 27 กิโลกรัม ในส่วนผสมของโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เอกซานอล ความเข้มข้นร้อยละ 96 และโมโนเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 2:1:1 โดยน้ำหนัก โดยส่วนผสมมีน้ำหนัก 360 กิโลกรัม กวนในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำด้วยสแตนเลสที่อุณหภูมิ

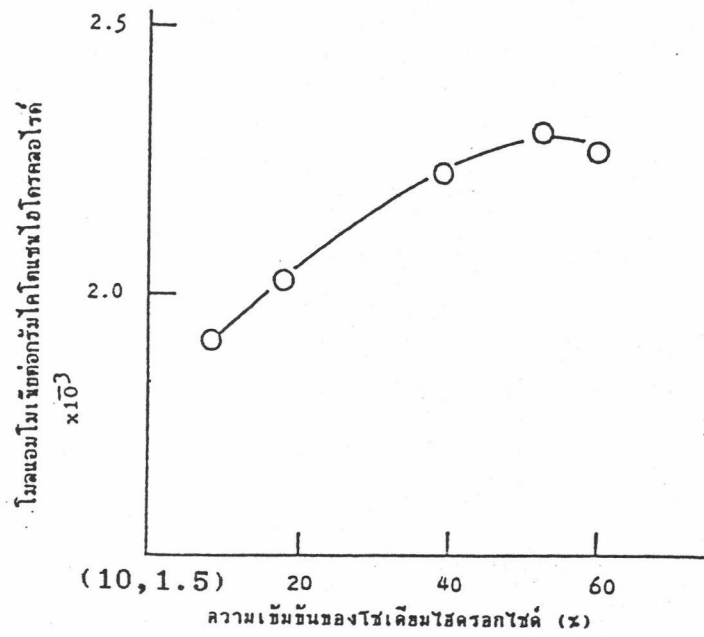
120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาต่างๆ จากนั้นกรองและล้างด้วยน้ำจนกระทั่งเป็นกลาง ก่อนนำไปทำให้แห้งโคโตแซนที่ได้จากการเตรียมในเวลา 16 ชั่วโมงจะมีค่าร้อยละการขจัดหมู่อะซิติกหรือร้อยละปริมาณหมู่เอมีนประมาณร้อยละ 83 ดังแสดงในรูปที่ 2.6



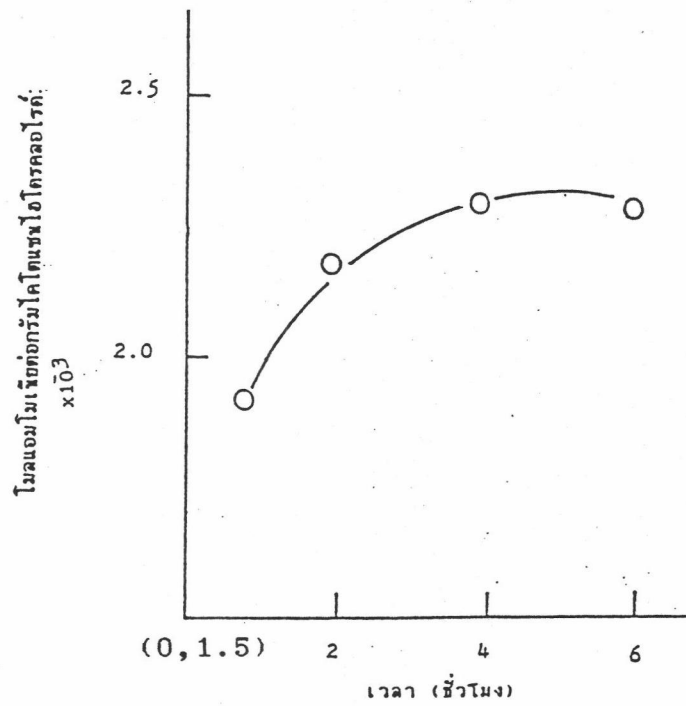
รูปที่ 2.6 ค่าร้อยละการขจัดหมู่อะซิติกที่เวลาต่าง ๆ และค่าความหนืดของโคโตแซน

ในปี ค.ศ.1983 Mima, Miya, Iwamoto และ Yoshikawa เสนอวิธีการขจัดหมู่อะซิติกในโคติน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 47 ในครุฑิเบิลที่ทำจากนิกเกิล ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมงล้างด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เป็นกลาง ทำให้ได้โคโตแซนที่มีค่าร้อยละการขจัดหมู่อะซิติกเท่ากับ 82

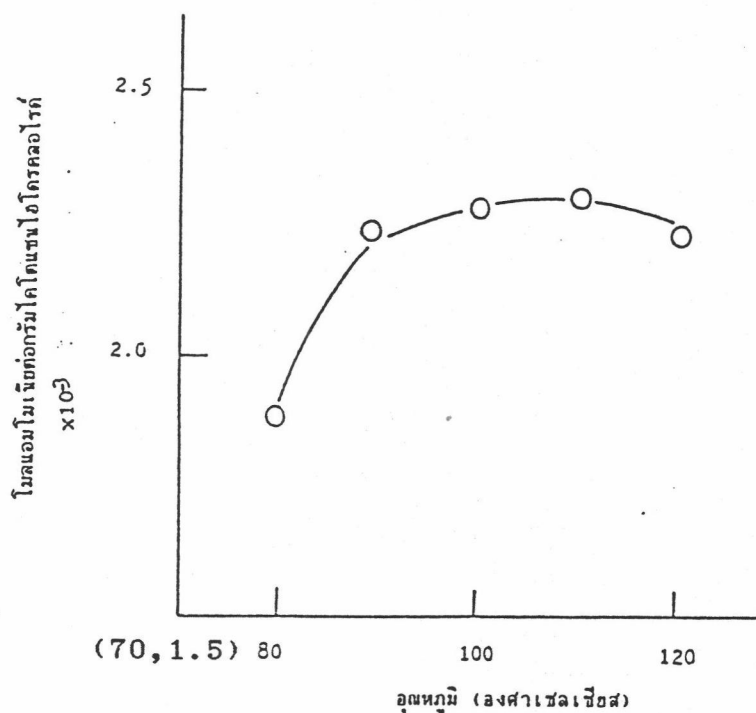
จากการเตรียมโคโตแซนด้วยวิธีการต่างๆ กัน ดังรายละเอียดในข้างต้น จะเห็นว่า โคโตแซนที่เตรียมได้นี้จะมีค่าร้อยละการขจัดหมู่อะซิติก ขึ้นกับชนิดของสารละลายต่างๆที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลายต่าง อุณหภูมิ และ เวลาที่ใช้ในการขจัดหมู่อะซิติก โดยทั่วไปสารละลายต่างๆที่นิยมใช้ในการขจัดหมู่อะซิติกคือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Mima et al., 1983 ; Bough, Perkins, Salter and Wu, 1978) และ สารละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (Moorjani, Achutha and Imankhasim, 1975) ที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 40-60 โดยน้ำหนัก Yang (1984) ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เวลา และอุณหภูมิที่ใช้ในการขจัดหมู่อะซิติก ต่อค่าปริมาณการขจัดหมู่อะซิติก โดยแสดงค่าปริมาณการขจัดหมู่อะซิติกในรูปของจำนวนหมู่อะมิโนอิสระในโคโตแซนที่เพิ่มขึ้น (โมลแอมโมเนียต่อกรัมโคโตแซนไฮโดรคลอไรด์) ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.7, 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้จำนวนหมู่อะมิโนอิสระในโคโตแซนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มากเกินไป ปริมาณหมู่อะมิโนอิสระในโคโตแซนจะลดลงเพราะเกิดการหลุดของหมู่อะมิโนออกจากวงแหวนกลูโคสของโคโตแซน สำหรับผลของเวลา และอุณหภูมิต่อปริมาณหมู่อะมิโนอิสระของโคโตแซนพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการขจัดหมู่อะซิติกคือ ช่วง 90-110 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเมื่อเวลาในการขจัดหมู่อะซิติกมากขึ้น ปริมาณหมู่อะมิโนอิสระจะเพิ่มขึ้นโดยจะมีปริมาณสูงสุดภายหลัง 5 ชั่วโมง



รูปที่ 2.7 ผลของความเข้มข้นของสารละลายไซเลมไฮดรอลิซต่อปริมาณหมู่เอมิโนอิสระในไซโตแซน



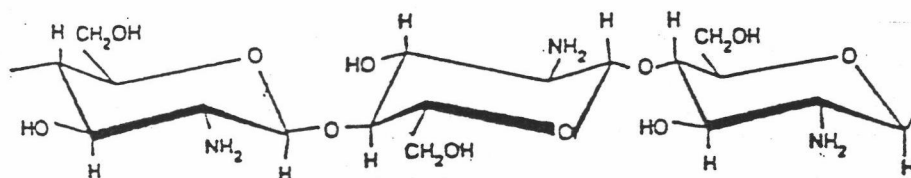
รูปที่ 2.8 ผลของเวลาที่ใช้ในการชจัดหมู่เอมิโนอิสระต่อปริมาณหมู่เอมิโนอิสระในไซโตแซน



รูปที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการจัดหมู่อะซิติลต่อปริมาณหมู่อะมิโนอิสระในโคโคแตน

2.2.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีและสมบัติทางเคมีของโคโคแตน

โคโคแตนมีชื่อทางเคมีว่า poly- β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose มีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยจะเห็นว่าโคโคแตนต่างจากโคตินคือที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 ของวงแหวนน้ำตาลของโคโคแตนเป็นหมู่อะมิโน ($-NH_2$) ในขณะที่โคตินเป็นหมู่ acetamido ($-NHCOCH_3$) (Shahidi and Synowiecki, 1992) และสูตรอย่างง่ายของโคโคแตนคือ $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ประกอบด้วยคาร์บอนร้อยละ 44.7 ไฮโดรเจนร้อยละ 6.8 และไนโตรเจนร้อยละ 8.7 (Muzzarelli, 1977)



รูปที่ 2.10 สูตรโครงสร้างทางเคมีของไคโตแซน

ไคโตแซนสามารถละลายได้ในสารละลายกรดอ่อนเช่น กรดฟอร์มิก (formic) และกรดอะซิติก (acetic) สำหรับกรดไฮโดรคลอริกไคโตแซนสามารถละลายได้เมื่อมีการให้ความร้อน และการกวน (Muzzarelli, 1973) สารละลายกรดอ่อนชนิดอื่นๆที่ไคโตแซนสามารถละลายได้มีดังนี้ กรดโพรพิโอนิก (propionic) กรดมาโลนิค (malonic) กรดซัคซินิก (succinic) กรดอะดิพิค (adipic) กรดแลคติก (lactic) กรดไพรูวิก (pyruvic) กรดมาลิก (malic) กรดทาร์ทาริก (tartaric) และกรดซิตริก (citric) (Filar and Wirick, 1978) นอกจากนี้ไคโตแซนสามารถละลายในกรดไนตริกเจือจาง และละลายได้เล็กน้อยในกรดฟอสฟอริกความเข้มข้นร้อยละ 0.5 แต่ไคโตแซนไม่ละลายในน้ำ กรดซัลฟูริกที่ทุกความเข้มข้น และตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆไป เช่น dimethylformamide และ dimethyl sulfoxide (Knorr, 1984) นอกจากนี้ Yang (1984) ยังพบว่าไคโตแซนไม่ละลายในสารละลายต่างและตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ เมื่อละลายไคโตแซนในสารละลายกรดอ่อนจะทำให้ได้สารละลายไคโตแซนที่มีความหนืดต่างๆกันขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุล Filar และ Wirick (1978) แบ่งระดับความหนืดของสารละลายไคโตแซนไว้ 3 ระดับ คือ ความหนืดสูง จะมีค่าความหนืดมากกว่าหรือเท่ากับ 1000 เซนติพอยส์ วัดจากสารละลายไคโตแซนความเข้มข้นร้อยละ 1 ในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1

ความหนืดปานกลาง จะมีค่าความหนืดอยู่ในช่วง 100-250 เซนติพอยส์ วัดจากสารละลายโคโตนความเข้มข้นร้อยละ 1 ในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1

ความหนืดต่ำ จะมีค่าความหนืดอยู่ในช่วง 25-70 เซนติพอยส์ วัดจากสารละลายโคโตนความเข้มข้นร้อยละ 2 ในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 2

ซึ่งตัวอย่างของโคโตนที่มีค่าความหนืดต่างกัน จะมีองค์ประกอบทางเคมีต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.3 (Filar and Wirick, 1978)

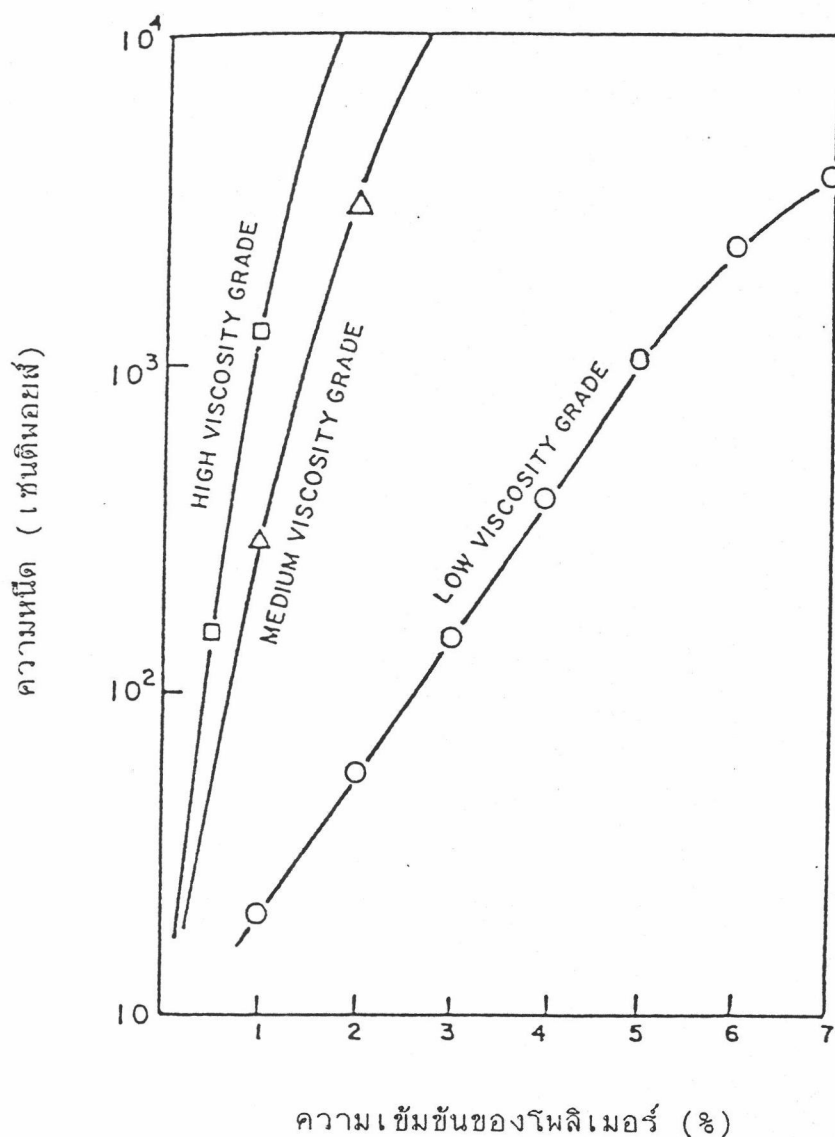
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างโคโตนที่ระดับความหนืดต่างๆ

องค์ประกอบทางเคมี	ชนิดของโคโตน		
	ความหนืดสูง	ปานกลาง	ความหนืดต่ำ
ปริมาณความชื้น (%)	9.8	2.3	8.1
ปริมาณไนโตรเจน (%)	8.17	7.79	8.41
ปริมาณเถ้า (%)	1.9	0.81	1.2
ปริมาณหมู่อะมิโน (%)	7.34	7.76	8.13
ปริมาณหมู่อะซิติก (%)	4.66	-	3.89
ร้อยละการขจัด หมู่อะซิติก (%)	79.5	82.5	86.0
ความหนืด (เซนติพอยส์)	2780 ^a	180 ^a	50 ^b

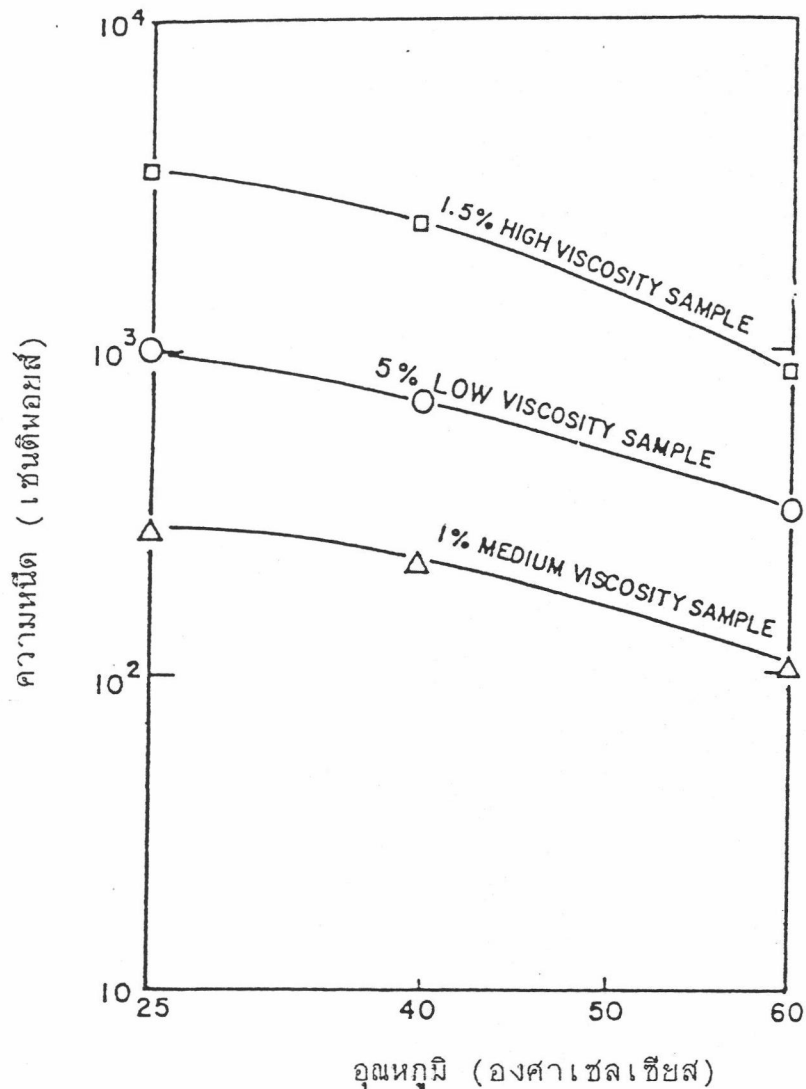
^a 1% โคโตนในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 1

^b 2% โคโตนในกรดอะซิติกความเข้มข้นร้อยละ 2

ค่าความหนืดของไคโตแซนทั้ง 3 ชนิด เป็นค่าที่ขึ้นกับความเข้มข้นของ โพลีเมอร์ และอุณหภูมิ ซึ่ง Filar และ Wirick (1978) เสนอผลของความเข้มข้นของโพลีเมอร์และอุณหภูมิต่อค่าความหนืด ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และ 2.12 ตามลำดับ ซึ่งจะพบความหนืดของสารละลายไคโตแซนจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโพลีเมอร์เพิ่มขึ้น และความหนืดของสารละลายไคโตแซนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในทั้ง 3 ชนิดของไคโตแซน



รูปที่ 2.11 ผลของความเข้มข้นของโพลีเมอร์ ต่อค่าความหนืดของสารละลายไคโตแซน 3 ชนิด ที่ความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.12 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความหนืดของสารละลายโคโตแซน 3 ชนิด ที่ความเป็นกรดต่างเท่ากับ 4 และละลายในกรดอะซิติก

2.3 สมบัติในการจับไอออนโลหะของไคตินและโคโตแซน

Muzzarelli และ Tubertini (1969) ศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะหมู่ทรานสิชันได้แก่โครเมียม (Chromium, Cr^{3+}) เหล็ก (Ferrous ion, Fe^{2+}) โคบอลต์ (Cobalt, Co^{2+}) ทองแดง (Copper, Cu^{2+}) สังกะสี (Zinc, Zn^{2+}) พัลลาเดียม (Palladium, Pd^{2+}) เงิน (Silver, Ag^{2+}) ปรอท (Mercury, Hg^{2+}) และทองคำ (Gold, Au^{3+}) บนไคตินและโคโตแซนขนาด 100-200 เมชโดยเขย่าไคตินหรือโคโตแซนปริมาณ 200 มิลลิกรัม ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของโลหะ 4.42×10^{-4} โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส พบผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะทรานสิชัน บนไคติน และไคโตแซนขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 200 มิลลิกรัม ที่ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ โลหะ 4.42×10^{-4} โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่เวลา ในการเขย่า 1 ชั่วโมง

ไอออนของโลหะ	ร้อยละความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะ (degree of adsorption, %)		
	ทรานสิชัน	ไคตินที่ ความเป็นกรดต่าง 6.0	ไคโตแซนที่ ความเป็นกรดต่าง 7.0
เงิน (Ag^+)		38	90
โคบอลต์ (Co^{2+})		N.M.	100
ทองแดง (Cu^{2+})		100	100
สังกะสี (Zn^{2+})		45	55
พาลลาเดียม (Pd^{2+})		80	100
ปรอท (Hg^{2+})		42	100
เหล็ก (Fe^{2+})		40 ^a	-
โครเมียม (Cr^{3+})		25	-
ทองคำ (Au^{3+})		100	55

N.M. = ตรวจวัดค่าไม่ได้ (not measurable)

^a = วัดที่ความเป็นกรดต่างเท่ากับ 2.5

จากตารางที่ 2.4 จะเห็นได้ว่าไคตินมีความสามารถในการดูดซับ ไอออนของทองคำ และทองแดงได้ดีมาก แต่มีความสามารถในการดูดซับไอออน ของโคบอลต์ได้ต่ำมาก ในขณะที่ไคโตแซนมีความสามารถในการดูดซับไอออนของ โคบอลต์ ทองแดง พาลลาเดียมและปรอทได้ดีมากโดยมีค่าสูงถึงร้อยละ 90-100

เหตุผลที่โคโตแซนมีความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะหมู่ทรานสิชันได้ดีกว่าโคติน เพราะโคโตแซนมีปริมาณหมู่อะมิโนอิสระมากกว่าโคติน ซึ่งอิเล็กตรอนที่ปรากฏบนหมู่นี้จะทำให้เกิดพันธะกับไอออนของโลหะหมู่ทรานสิชัน นอกจากนี้ Muzzarelli และ Tubertini (1969) ยังทำการศึกษาการใช้โคตินและโคโตแซนในงานคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยผ่านน้ำทะเลที่มีความเข้มข้นของปรอท 6.5 ไมโครกรัมต่อปริมาตร 3 ลิตร ไปยังคอลัมน์ของโคตินโดยคอลัมน์ที่ใช้มีขนาด 150 x 10 มิลลิลิตร และขนาดของโคตินเท่ากับ 100-200 เมช อัตราเร็วในการป้อนน้ำทะเลสู่คอลัมน์ 500 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง พบว่า ปรอทถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ร้อยละ 68 และเมื่อผ่านสารละลายของทองแดงความเข้มข้น 4.42×10^{-4} โมลาร์ ปริมาตร 1 ลิตร ไปยังคอลัมน์ของโคโตแซนขนาดเช่นเดียวกับข้างต้นด้วยอัตราเร็วในการป้อนสารละลาย 10 ลิตรต่อชั่วโมงพบว่า ทองแดงถูกดูดซับไว้ในคอลัมน์ได้ทั้งหมด

Muzzarelli, Raith และ Tubertini (1970) ศึกษาความสามารถในการดูดซับยูเรเนียม (Uranium, ^{235}U) บนโคโตแซนขนาด 100-200 เมช โดยเขย่าโคโตแซนปริมาณ 200 มิลลิกรัม ในสารละลายยูเรเนียมความเข้มข้น 4.2×10^{-6} กรัมต่อ 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และความเป็นกรดต่าง 5.5 ภายในเวลาเขย่า 1, 2 และ 18 ชั่วโมงพบว่าโคโตแซนมีความสามารถในการดูดซับยูเรเนียมได้เกือบทั้งหมดภายในเวลาอันรวดเร็ว ดังแสดงผลการทดลองในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ความสามารถในการดูดซับยูเรเนียมบนโคโตนขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 200 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ในสารละลายยูเรเนียมความเข้มข้น 4.2×10^{-6} กรัมต่อ 50 มิลลิลิตร ที่ความเป็นกรดต่าง 5.5 ภายในเวลาเขย่า 1, 2 และ 18 ชั่วโมง

เวลาเขย่า (ชั่วโมง)	ร้อยละการสะสมยูเรเนียม (%)
1	94.3
2	96.0
18	97.0

Muzzarelli (1971) ศึกษาความสามารถในการสะสมโลหะหนักทรานสิชัน ได้แก่ สังกะสี (Zinc) แคดเมียม (Cadmium) ตะกั่ว (Lead) และทองแดง (Copper) ซึ่งมีอยู่ในปริมาณเล็กน้อยในน้ำทะเลตัวอย่างบนโคโตนขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 100 มิลลิกรัม โดยกวนโคโตนในน้ำทะเลตัวอย่างปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเป็นกรดต่าง 8.2 พบว่าโคโตนมีความสามารถในการสะสมทองแดงได้สูงที่สุดถึงร้อยละ 100 รองลงมาคือสังกะสี ซึ่งมีค่าร้อยละการสะสมในช่วง 75-87 ดังแสดงในตารางที่ 2.6

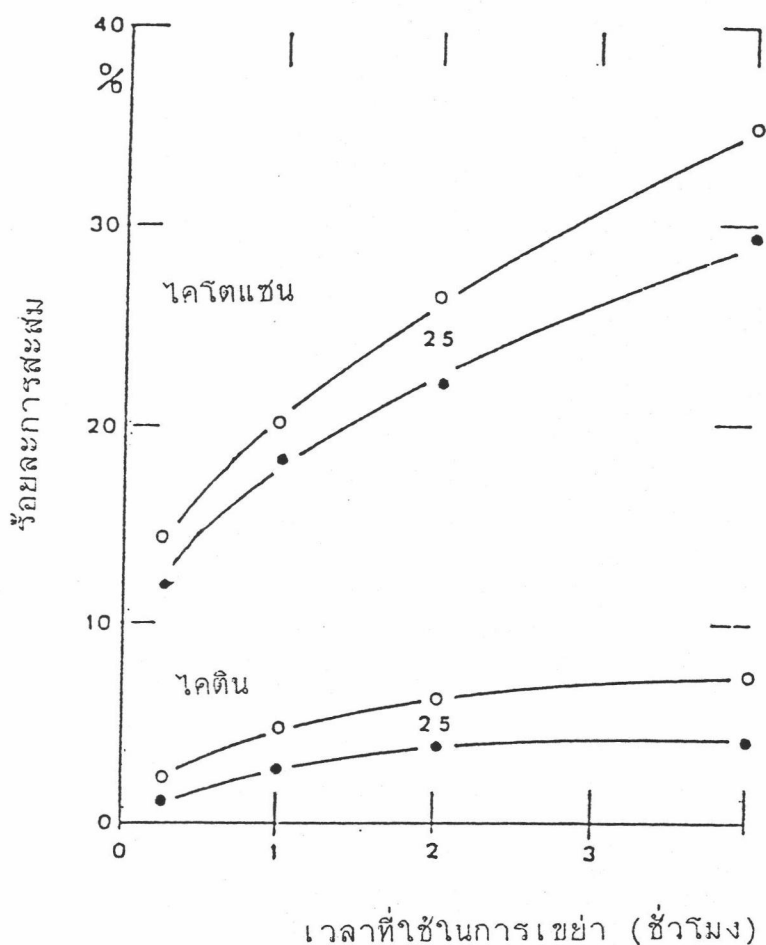
ตารางที่ 2.6 ร้อยละการสะสมโลหะหนักทรานสิชันในน้ำทะเลบนโคโคธันขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 100 มิลลิกรัม ต่อน้ำทะเลปริมาตร 1 ลิตร ที่ความเป็นกรดต่าง 8.2 ภายหลังจากการกวน 1 ชั่วโมง

โลหะหนักทรานสิชัน	ตัวอย่างที่	ความเข้มข้นของโลหะทรานสิชัน (ไมโครโมลาร์, μM)		ร้อยละการ สะสมโลหะ (%)
		ตั้งต้น	สุดท้าย	
สังกะสี (Zn)	1	0.200	0.040	75
	2	0.150	0.028	82
	3	0.150	0.020	87
แคดเมียม (Cd)	1	N.M.	N.M.	N.M.
	2	0.0016	0.0008	50
	3	0.0016	0.0008	50
ตะกั่ว (Pb)	1	0.0160	0.0040	75
	2	0.0052	0.0028	46
	3	0.0052	0.0028	46
ทองแดง (Cu)	1	0.0050	0.0000	100
	2	0.0100	0.0000	100
	3	0.0100	0.0000	100

N.M. คือ ตรวจวัดค่าไม่ได้

Muzzarelli และคณะ (1972) อ้างถึงใน Muzzarelli (1973) ศึกษาความสามารถในการสะสมไอออนของซีเรียม (Cerium, Ce^{3+} และ Ce^{4+}) บนโคโคธันและโคโคธันขนาด 100-200 เมช โดยเขย่าโคโคธันหรือโคโคธันปริมาณ 200 มิลลิกรัม ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ

ซีเรียม 1.76 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความเป็นกรดต่างเท่ากับ 6.0 ภายในเวลาเขย่าต่างๆ ผลทดลองแสดงดังรูปที่ 2.13 ซึ่งจะเห็นว่าไคโตแซนมีความสามารถสะสม Ce^{3+} และ Ce^{4+} ได้ดีกว่าไคตินและร้อยละการสะสมของ Ce^{4+} บนทั้งไคตินและไคโตแซนมีค่ามากกว่าร้อยละการสะสม Ce^{3+}



รูปที่ 2.13 อัตราการสะสม Ce^{3+} และ Ce^{4+} ในสารละลายซีเรียม ความเข้มข้น 1.76 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร บนไคตินและไคโตแซน ขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 200 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความเป็นกรดต่างเท่ากับ 6.0 (○ Ce^{4+} , ● Ce^{3+})

Muzzarelli (1973) ศึกษาความสามารถในการสะสมไอออนของโลหะหมู่ทรานสิชันได้แก่โคบอลต์ (Cobalt, Co^{2+}) โครเมียม (Chromium,

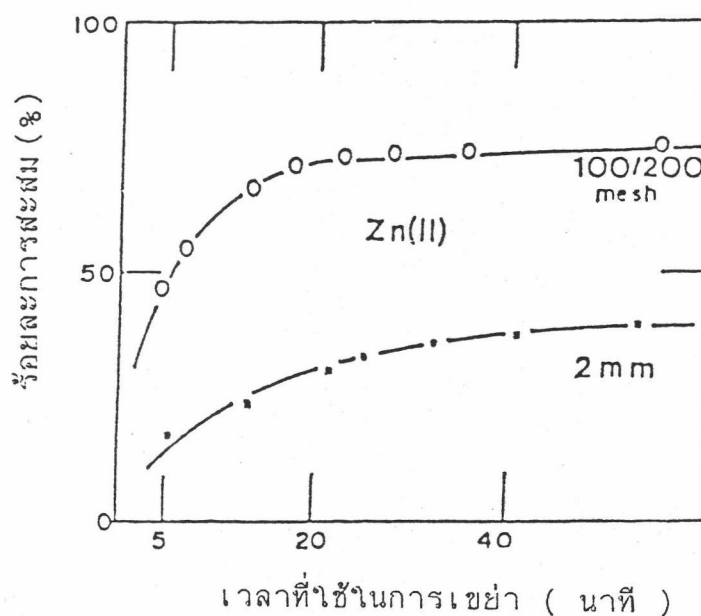
Cr^{3+}) สังกะสี (Zinc, Zn^{2+}) ทองแดง (Copper, Cu^{2+}) เหล็ก (Ferric ion, Fe^{3+}) แคดเมียม (Cadmium, Cd^{2+}) นิกเกิล (Nickel, Ni^{2+}) ตะกั่ว (Lead, Pb^{2+}) ปรอท (Mercury, Hg^{2+}) ไทเทเนียม (Titanium, Ti^{3+}) และพลวง (Antimony, Sb^{3+}) จากสารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร บนคอลัมน์ของไคโตแซนโพลีโมลิบเดท (chitosan polymolybdate) โดยขนาดของคอลัมน์เท่ากับ 5×1 เซนติเมตร ขนาดของผงไคโตแซนโพลีโมลิบเดทเท่ากับ 100-200 เมช และอัตราการป้อนสารละลาย 3 มิลลิลิตรต่อนาทีพบว่าไคโตแซนโพลีโมลิบเดท มีความสามารถในการสะสมไอออนของไทเทเนียม และพลวงได้มากที่สุดโดยสะสมได้ทั้งหมด ในขณะที่ไม่มีความสามารถในการสะสมไอออนของนิกเกิล และตะกั่ว และสามารถสะสมเพอร์ริวิกไอออนได้ร้อยละ 20 ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ความสามารถในการสะสมไอออนของโลหะจากสารละลายปริมาตร 100 มิลลิลิตร บนคอลัมน์ไคโตแซนโพลีโมลิบเดทขนาด 5x1 เซนติเมตร ไคโตแซนโพลีโมลิบเดทมีขนาด 100-200 เมช และอัตราการป้อนสารละลาย 3 มิลลิลิตรต่อนาที

ไอออนของโลหะ	ความเข้มข้นของโลหะ (มิลลิโมลาร์)	ความเป็นกรด ต่าง	ร้อยละการ สะสมไอออน
โคบอลต์ (Co^{2+})	0.1	4.0	9
โครเมียม (Cr^{3+})	0.1	4.0	22
สังกะสี (Zn^{2+})	0.1	4.2	30
ทองแดง (Cu^{2+})	5×10^{-3}	4.0	16
เหล็ก (Fe^{3+})	0.1	4.0	20
แคดเมียม (Cd^{2+})	5×10^{-3}	5.0	0
นิกเกิล (Ni^{2+})	0.1	5.0	0
ตะกั่ว (Pb^{2+})	5×10^{-3}	8.1	37
ปรอท (Hg^{2+})	0.4	6.1	60
ไทเทเนียม (Ti^{3+})	0.1	5.0	100
พลวง (Sb^{3+})	0.1	2.9	100

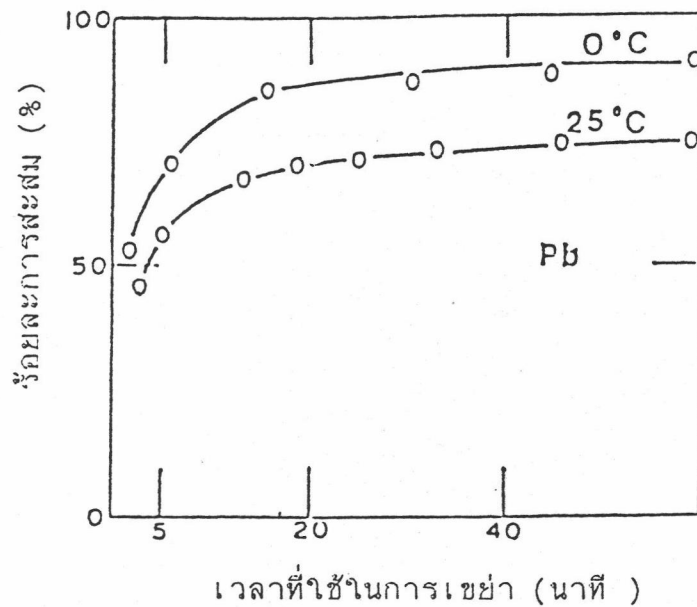
ในปี ค.ศ.1973 Muzzarelli ได้สรุปถึงสมบัติในการจับไอออนของโลหะของไคตินและไคโตแซนไว้ว่าไคโตแซนมีคุณสมบัติในการจับไอออนของโลหะ หมู่ทรานสิชันได้ดีกว่า ไคติน ซึ่งความสามารถในการสะสมไอออนของโลหะของโพลีเมอร์ทั้งสองนี้ขึ้นกับปัจจัยหลายชนิดที่สำคัญคือ ขนาดของเม็ดโพลีเมอร์ อุณหภูมิ ความเร็วในการกวน และระดับของเลขออกซิเดชันของไอออน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.3.1 โพลีเมอร์ที่มีขนาดเล็กมีปริมาณการสะสมไอออนของโลหะสูงกว่าขนาดใหญ่ เพราะโพลีเมอร์ขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวมากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งจะเห็นว่า ร้อยละการสะสมของสังกะสีบนผงโคโตนขนาด 100 -200 เมช มีค่ามากกว่าบนโคโตนขนาด 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 2.14 อัตราการสะสมไอออนของสังกะสีจากสารละลายโลหะความเข้มข้น 0.44 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร บนโคโตนขนาด 200 มิลลิกรัม ซึ่งมีขนาด 100-200 เมช และ 2 มิลลิเมตร

2.3.2 อุณหภูมิมีบทบาทสำคัญในการสะสมไอออนของโลหะ ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการสะสมตะกั่วจากสารละลายโลหะความเข้มข้น 0.44 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร บนโคโตนขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 200 มิลลิกรัม จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โคโตนมีความสามารถในการสะสมไอออนของตะกั่วได้สูงกว่าที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.15 อัตราการสะสมตะกั่วจากสารละลายโลหะความเข้มข้น 0.44 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร บนไคโตแซนขนาด 100-200 เมช ปริมาณ 200 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 0 และ 25 องศาเซลเซียส

2.3.3 ความเร็วในการกวน เพื่อให้สามารถทำการทดลองซ้ำได้จึงควรใช้รูปแบบการกวนที่เหมือนกัน การสะสมไอออนของสังกะสีขึ้นภายใต้การกวนแบบอัลตราโซนิค (ultrasonic)

2.3.4 โลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันเป็นบวกมากขึ้นจะถูกดูดซับบนไคตินและไคโตแซนได้มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งจะเห็นว่าทั้งไคตินและไคโตแซนมีความสามารถในการสะสม Ce^{4+} ได้ดีกว่า Ce^{3+}

Yang (1984) พบว่า พลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากการดูดซับทองแดงบนไคโตแซนมีค่า 0.414 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งค่านี้มีค่าเท่ากับ 1 ใน 10 ของพลังงานกระตุ้นของการดูดซับทองแดงบน activated carbon ซึ่งให้เห็นว่าการดูดซับของทองแดงบนไคโตแซนเกิดขึ้นได้ง่าย

จากการที่ไคตินเป็นโพลีเมอร์ที่สกัดได้จากเปลือกกุ้งและปู ซึ่งเป็นสิ่งเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมแปรรูปอาหารทะเล และสามารถถูกตัดแปรเป็นไคโตแซนที่มีสมบัติในการจับไอออนของโลหะหนักทรานสิชันได้ดี แต่จากงานวิจัยที่รวบรวมดังกล่าวข้างต้น จะเห็นว่าม้งงานวิจัยเกี่ยวกับการสะสมเฟอริกไอออนบนไคตินและไคโตแซนน้อยมาก อีกทั้งการตัดแปรไคตินด้วยวิธีการขจัดหมู่อะซิติกมักจะทำที่สภาวะรุนแรงคือที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจะศึกษาการเตรียมไคโตแซนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ ซึ่งวิธีการศึกษาตัดแปลงมาจาก Yang (1984) และศึกษาสมบัติการคีเลตเฟอริกไอออนของไคตินและไคโตแซนโดยใช้วิธีการศึกษาที่ตัดแปลงมาจาก Muzzarelli (1969)