

CHITINE

Suiker uit zee

Chitine is na cellulose het meest voorkomende biopolymeer op aarde. Chitine is een polysaccharide, een polymeer dat is opgebouwd uit koolhydraten. Het zit in schimmels, insecten en garnalen. Het materiaal zorgt voor de stevigheid van celwanden en pantsers van organismen. Ook beschermt het de dragers tegen bacteriën en de stevige kaken van roofdieren.

Chitine heeft nog meer interessante chemische eigenschappen, die allerlei toepassingsmogelijkheden bieden. Voorbeelden tref je in de geneeskunde, waterzuivering, voedingsadditieven, coatings en de fabricage van nieuwe materialen. Het kan zelfs dienen als grondstof voor plastics. Dat biedt perspectieven voor bijvoorbeeld de garnaal verwerkende industrie, die beschikt over een flinke berg chitinerijke schillen.

Het is wel lastig om chitine in de gewenste vorm in handen te krijgen. Daarvoor zijn een aantal intensieve behandelingen met chemische hulpmiddelen en water. Dat is een van de

redenen waarom nog altijd maar een klein deel van de naar schatting anderhalf miljard kilogram aan chitinerijk afval wordt benut. Onderzoekers proberen de chitineproductie milieuvriendelijker te maken door enzymen en micro-organismen in te zetten om het afval te verwerken. De kunst is vervolgens om de gunstige eigenschappen van chitine in te bouwen in allerlei materialen, zoals antibacteriële pleisters, composieten, kleding en verpakkingsmateriaal.

In deze Chemische Feitelijkheid

- De Context: Wanneer is chitine voor het eerst beschreven en waar kun je het vinden?
- De Basis: Hoe haal je chitine uit de schalen van garnalen en krabben? Welke chemische eigenschappen heeft dit biomateriaal?
- De Diepte: Hoe verzorg je wonden met chitine? En wanneer kun je garnalenplastic verwachten?

Je komt chitine op veel plekken in de natuur tegen. De toepassing van dit langgerekte **suikermolecuul** varieert van dieetpillen en pleisters tot afvalwaterzuivering.

Transparant en flexibel

Chitine is overal. Het polymeer van suikermoleculen (polysaccharide) is het hoofdbestanddeel van het uitwendig skelet van insecten en schaaldieren en van de celwanden van micro-organismen als schimmels, gisten en sommige groene algen. Ook het inwendig skelet van inktvissen bestaat uit chitine.

AFVALBERG

Wie schaaldieren verwerkt voor consumptie houdt dus pantsers vol chitine over. Koop een kilogram Hollandse garnalen en nadat je ze hebt gepeld blijf je zitten met 650 à 700 gram schillen en koppen. De jaarlijkse garnalenaanvoer van de Nederlandse visvloot – ruim 15 miljoen kilogram – levert zo'n tien miljoen kilogram afval. Dat blijft overigens grotendeels achter in Marokko, het land waar de meeste garnalen worden gepeld. Zelfs als garnalenproducenten de schillen uitkoken om vissoep te maken, houdt je een berg schillen over die maar traag composteert. Bij de kweek van tropische



Kreeft is een goede bron van chitine.

garnalen of de bereiding van ingeblikte krab in Azië is dat niet anders.

Jaarlijks gaat het wereldwijd om naar schatting anderhalf miljard kilogram schaaldierafval dat chitine bevat. Die stroom zorgt in sommige streken voor flinke vervuiling van land en kustwateren. Omdat er in de bodem veel schimmels leven, loopt ook daar de chitinebiomassa aardig op: 500 à 5.000 kilogram per hectare. Door zijn alomtegenwoordigheid is chitine een van de meest voorkomende biopolymeren. Samen met het polysaccharide cellulose is het de belangrijkste structurele bouwstof in het plantenrijk.

BIOPOLYMEER

Puur chitine is transparant en flexibel, heel anders dan het pantser van garnalen en krabben. Ongeveer een derde van een schaaldierpantser bestaat uit chitine, de rest is calciumcarbonaat, eiwit en kleurstof, waaronder astaxanthine, dat na het koken zorgt voor de karakteristieke rode kleur van krabben en kreeften.

In pantsers is chitine een onderdeel van een biologisch composiet, waarnaar materiaalonderzoekers met enige verwondering kijken. Het is zowel hard als flexibel, door het samenspel van chitinevezels (fibrillen), eiwitten en mineralen. Onderzoekers doen pogingen om zulke structuren te imiteren door chitinevezels in kunsthars of rubber te verwerken.

Niet voor niets zijn schaaldieren en insecten zo succesvol en talrijk: chitine beschermt tegen de stevige kaken van roofdieren, maar ook tegen infecties. Dat laatste komt omdat chitinepantsers bestand zijn tegen de chemische hulpmiddelen waarvan bacteriën zich bedienen.

PADDENSTOELENSUIKER

De eerste wetenschapper die chitine chemisch te lijf ging, was de Fransman Henri Braconnot (1780-1855). Hij deed rond 1800 baanbrekend onderzoek naar de chemische bouwstenen van allerlei voedingsmiddelen, zoals aminozuren in eiwitten en suikers in cellulose en suikerbieten. Zijn onderzoek kwam meestal neer op een behandeling met sterke zuren en basen.

Op die manier onderzocht hij ook de samenstelling van paddenstoelen, door ze te koken in verdund loog. Die behandeling verwijderde de aanwezige eiwitten en kleurstoffen. De stof die overbleef, noemde Braconnot in een publicatie in 1811 *fungine*. Met andere chemische experimenten kon hij vervolgens ammoniak en azijnzuur vrijmaken, een teken dat fungine stikstof en acetylgroepen bevat.

In het decennium erna toonden andere chemici aan dat dezelfde suikers ook voorkomen in de huid van zijdevlinders en het dekschild van kevers. Sinds die tijd zijn



In cosmetica fungeert chitosan als toevoeging die emulgeert, kleurstoffen bindt en vocht vasthoudt. In vrijwel pure vorm krijgt het zelfs een aanprijzing als vocht vasthoudend middel voor een zeer droge huid.

VETMAGNEET

Chitosan kan vet uit voedsel binden, waardoor de darmen het niet meer kunnen opnemen en het onverteerd het lichaam verlaat. Diverse dierproeven met muizen, ratten en varkens hebben aangetoond dat op die manier het percentage lichaamsvet en het bloedcholesterol gunstig zijn te beïnvloeden. Ook met mensen zijn experimenten gedaan, maar daar zijn de resultaten minder eenduidig. De Europese voedselveiligheidsautoriteit (EFSA) oordeelde in 2011 over gezondheidsclaims voor chitosan. Voor de reductie van lichaamsgewicht zag EFSA te weinig wetenschappelijk bewijs uit proeven met mensen. Alleen de claim dat chitosan kan helpen een gezond bloedcholesterol te handhaven, kon volgens EFSA door de beugel: dat effect is weliswaar klein, maar toch significant.



ze in de literatuur beschreven als chitine, afgeleid van chiton, de benaming van een traditioneel Oud-Grieks kledingstuk.

Braconots publicatie over chitine was de eerste wetenschappelijke beschrijving van een polysaccharide; pas dertig jaar later volgde de beschrijving van cellulose. In 1876 toonde Georg Ledderhose aan dat chitine is opgebouwd uit glucosamine.

Wetenschappelijke belangstelling voor de toepassing van chitine begon vanaf 1930 goed van de grond te komen, maar werd kort na de Tweede Wereldoorlog overvleugeld door onderzoek aan synthetische polymeren uit kolen en olie. Pas sinds de jaren zeventig van de vorige eeuw zorgen steeds strengere regels voor de milieuvriendelijke verwerking van schaaldierafval voor nieuwe belangstelling en toepassingen.

CHITOSAN

Pantsers van schaaldieren vormen veruit de belangrijkste grondstof voor de industriële productie van chitine. Chitine uit paddenstoelen of uit biomassa afkomstig van industriële schimmelfermentatie



De Fransman Henri Braconnot beschreef in 1811 de isolatie van chitine uit paddenstoelen. Hij noemde de stof 'fungine'.

volgt op ruime afstand. Met productie van chitine uit insecten zijn experimenten gaande.

Om chitine uit de minerale pantsers vrij te maken zijn chemische hulpmiddelen zoals zoutzuur en natronloog nodig. Daarnaast kost het veel energie. Vandaar dat er veel onderzoek plaatsvindt naar alternatieve methodes om chitine te isoleren, bijvoorbeeld met fermentatie of enzymen (zie De Basis). Het uiteindelijke doel is chitosan vormen. Dat lijkt op chitine, maar beschikt over interessante eigenschappen en is makkelijker te verwerken. Chitosan is te gebruiken als gelvormende stof of bindmiddel in coatings. Het remt de groei van sommige soorten schimmels en bacteriën. Verder is duidelijk geworden dat chitosan de verdediging van planten tegen infecties stimuleert doordat het lijkt op de celwandbestanddelen van plantenschimmels. Chitosan vindt daarom soms toepassing als zaadcoating, bladerspray en bodembehandeling.

PLEISTERS

Chitosan is ook geschikt om garens coatings te maken. Een Chinese firma claimt dat sokken gemaakt van cellulose-chitosangarens voorkomen dat er zweetgeur ontstaat. Verder absorbeert chitosan vet. Die eigenschap gebruiken sommige dieetmiddelfabrikanten om chitosan-capsules aan te prijzen als afslankpil. Chitosan toevoegen aan het voer van kippen en kalveren blijkt juist de voedselopname en groei flink te kunnen bevorderen, waarschijnlijk doordat het de groei stimuleert van bacteriesoorten die helpen bij de vertering.

Japan en andere Aziatische landen zijn veel verder dan Europa en de VS met de toepassing van chitine en chitosan, ook

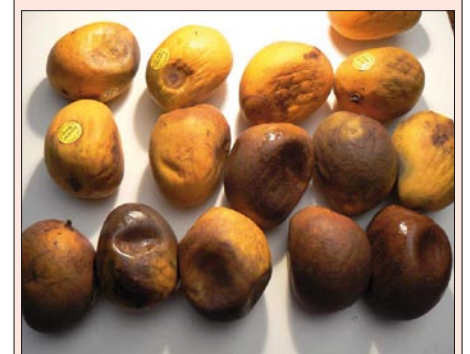
in medische producten. Vooral in Japan zijn een aantal verbandsoorten toegelaten met een chitosan-coating. Die toevoeging zou de kans op infectie verkleinen en de wondgenezing bevorderen (zie De Diepte). Verder zijn er chitosanpleisters op de markt om bloedingen snel te stelpen.

Gerekend naar volume zit de belangrijkste toepassing van chitosan op dit moment in het filtreren en zuiveren van vloeistoffen. Chitosan kan bijvoorbeeld dienen als flocculatiemiddel om troebelingen in wijn of sap te verwijderen. Bij de zuivering van afvalwaterstromen afkomstig van de textielindustrie dient het om metalen en kleurstoffen af te vangen. Chitosan neemt die verontreinigingen letterlijk in de tang (cheleren). Die eigenschap komt ook goed van pas bij de zuivering van drinkwater.

Er vindt veel onderzoek plaats naar de verwerking en het gebruik van chitine en chitosan. De toepassing van het materiaal is veelbelovend, dankzij de bijzondere eigenschappen. Maar van de enorme stroom afval van de visverwerkende industrie, wordt nog maar minder dan vijf procent benut.

FRUIT MET CHITINEHUID

Door fruit te besproeien of onder te dompelen in een chitosanoplossing ontstaat een dunne film, met een aantal interessante eigenschappen. De film laat zuurstof en koolstofdioxide door, wat belangrijk is omdat fruit ademt. Verder vermindert het laagje vochtverlies en heeft het een remmende werking op schimmels en bacteriën. Ook blijkt een chitosanfilm de rijping van bijvoorbeeld bananen en mango's te kunnen vertragen. Het is kortom in potentie een product dat de houdbaarheid van fruit kan vergroten, zeker in gebieden met gebrekkige koeling. Dat dergelijke coatings nog niet op grote schaal worden toegepast, heeft alles te maken met de kostprijs ten opzichte van traditionele bewaarmethodes en bestrijding van bederf, bijvoorbeeld met schimmelwerende middelen.



De unieke **eigenschappen** maken toepassingen van het biopolymeer veelbelovend. Maar het valt niet mee om chitine zuiver in handen te krijgen.

Weerbarstige vezels

Chitine is een keten van duizend à drieduizend moleculen N-acetylglucosamine. Die suiker lijkt sterk op glucose, maar dan met een acetamide als zijgroep. Die zorgt voor talloze waterstofbruggen tussen naburige chitineketens en bepaalt daardoor mede de unieke mechanische en chemische eigenschappen van het biopolymeer.

In de natuur komt chitine in verschillende kristallijne vormen voor: alfa-, bèta- en gamma-chitine, afhankelijk van de ordening van de ketens. In alfa-chitine liggen de ketens anti-parallel naast elkaar, wat zorgt voor een compactere, stijvere

structuur dan bij bèta-chitine, waarin de ketens parallel aan elkaar liggen. In gamma-chitine liggen twee ketens parallel en een keten antiparallel.

Alle vormen van chitine kunnen voorkomen in hetzelfde organisme, maar in het pantser van bijvoorbeeld garnalen, krabben en kreeften is vooral alfa-chitine te vinden. De kristallijne structuur is overigens maar een onderdeel van de architectuur die de mechanische sterkte in een pantser bepaalt.

Het enige verschil met het meest voorkomende biopolymeer, het houtbestanddeel cellulose, is de aanwezigheid van glucosamine in plaats van glucose. Dit geeft chitine een positieve lading en allerlei boeiende chemische eigenschappen. Een daarvan is een grote weerstand tegen afbraak door enzymen en chemicaliën.

moet je het chitine bevrijden van mineralen, eiwitten, kleurstoffen en zelfs wasachtige substanties die zich bevinden op het oppervlak van het pantser. Bovendien moet je voor veel toepassingen eerst de oplosbaarheid van chitine verbeteren, door een deel van de kenmerkende acetyl-groepen te verwijderen.

De industriële standaardaanpak begint met schalen wassen met kokend water om oplosbare stoffen en vastgekoekte vleeseiwitten te verwijderen. Daarna volgt droging en een maalstap, waarbij je de pantsers verkleint tot brokjes van enkele millimeters groot.

Verpulveren vergroot de toegankelijkheid voor de volgende stap: demineralisatie in zuur, om de aanwezige mineralen kwijt te raken. Meestal betekent dat onderdompelen in 0,25 à 2 molair zoutzuur bij kamertemperatuur of onderverhitting. Dat proces duurt 1 tot 48 uur, afhankelijk van zuurconcentratie en temperatuur.

Daarop volgt een alkalische behandeling om de aan het chitine gebonden eiwitten te verwijderen. Bij dat proces week je het materiaal 1 tot 72 uur in 0,125 à 2,5 molair natriumhydroxide bij een temperatuur van 65 à 100 °C. Na die extractie volgt een wasstap met water, met daarna eventueel een bleekbehandeling met kaliumpermanganaat of waterstofperoxide.

LOG EN ZOUTZUUR

Het chitine dat uit zo'n proces komt, is nog nauwelijks oplosbaar in water, wat de toepassing beperkt, net als de mogelijkheden om het chitine chemisch te modifieren. Chitine omzetten in chitosan door 75 procent of meer van de acetyl-groepen te verwijderen, kan dat

OPWERKEN CHITOSAN

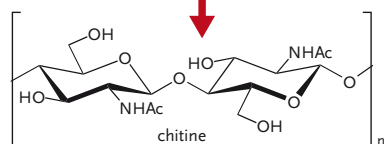
Schaal- en schelpdierafval uit de voedselverwerking (kreeft, garnaal, krab)



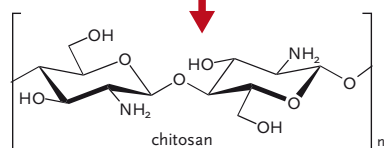
Ontkalking in verdunde HCl-oplossing (3 - 5% w/v HCl op kamertemperatuur)

Ontdoen van eiwitten in verdunde NaOH-oplossing. (3 - 5% w/v NaOH, 80 - 100 °C enkele uren of overnacht op kamertemperatuur)

Ontkleuren in 0,5% KMnO₄ en oxaalzuuroplossing of met zonlicht



Deacetylering in een geconcentreerde NaOH-oplossing. (40 - 50% w/v NaOH, 90 - 120 °C, 4 - 5 uur)



De ruwe chitosan wordt opgelost in een 2% azijnzuuroplossing. Het onoplosbare materiaal wordt verwijderd en een kleurloos supernatant is het resultaat. De oplossing wordt geneutraliseerd met een NaOH-oplossing en levert gezuiverd chitosan als een witte neerslag. Eventuele verdere zuivering kan nodig zijn voor medische en farmaceutische toepassingen.

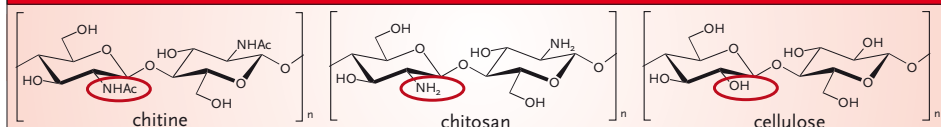
BIOLOGISCH MULTIPLEX

In schaaldierpantsers zitten 18 à 25 chitinemoleculen samengebundeld en omhuld door eiwitten, tot eenheden die samenklonteren tot grotere fibrillen. Die strengen aggregeren op hun beurt tot een vlakke structuur, die je kunt stapelen tot een soort biologisch multiplex, waarin elke laag een paar graden gedraaid ligt ten opzichte van de onderliggende laag.

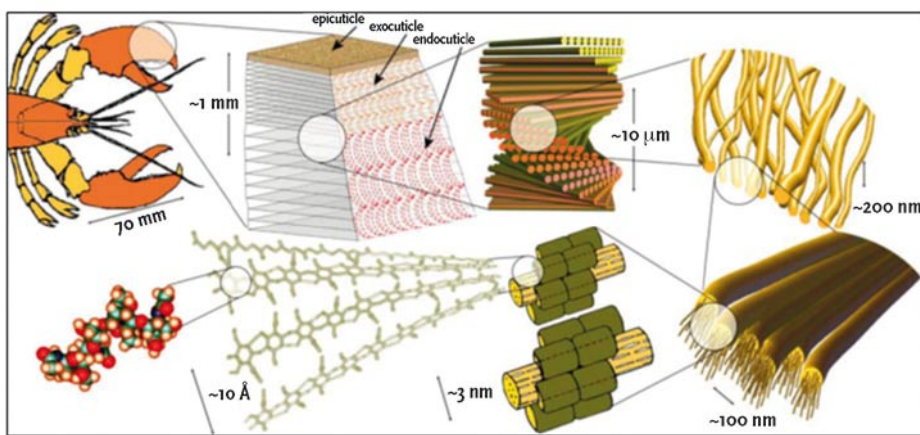
Op en tussen die organische lagen vindt afzetting plaats van calciumcarbonaat en calciumfosfaat, totdat de chitine-eiwitfibrillen zijn ingebed als ware het wapening in beton. Vooral de ordening van de chitinemoleculen in grotere complexen zorgt voor bijzondere eigenschappen, zoals weerstand tegen scheuren.

Het levert een fraai composiet, maar ook een uitdaging voor mensen die zuiver chitine in handen willen krijgen. Hiervoor

STRUCTUUR CHITINE, CHITOSAN EN CELLULOSE



OPBOUW VAN CHITINE IN KREEFTENPANTSER



Systematische weergave van hoe chitine zit ingebouwd in eiwitten en mineralen in een kreeftenpantser (bron: Max Planck Institute für Eisenforschung).

veranderen. Die N-deacetylering vraagt een vrij extreme chemische behandeling: de amidebinding in chitine is namelijk zeer stabiel.

Deacetylering toch voor elkaar krijgen, vereist een onderdompeling van enkele uren in een waterige oplossing met vijftig procent natriumhydroxide bij een temperatuur van 60 à 140 °C. De extractie vindt plaats onder stikstof om afbraak van de chitineketens te voorkomen. Na die behandeling is het tijd voor een was- en droogstap.

Om een kilogram chitosan te produceren met de industriële standaardmethodes is zo'n 6,3 kilogram zoutzuur en 1,8 kilogram natriumhydroxide nodig en vele tientallen liters water. Het is een belangrijke reden om te zoeken naar alternatieve methodes, zoals demineraliseren met azijnzuur of melkzuur. Verder beproeven onderzoekers methodes om eiwitten te verwijderen met enzymen.

Op labschaal zijn al successen geboekt met fermentatie van garnalenschillen met een mengsel van melkzuurbacteriën. De enzymen die de bacteriën produceren, verteren in enkele dagen de eiwitten. En het afgescheiden melkzuur lost tegelijker-

tijd de mineralen op. Het levert een eenstapsproces, en de chitine die het oplevert is van prima kwaliteit.

Er is een zoektocht gaande naar manieren om deacetylering enzymatisch te verrichten, in plaats van koken in geconcentreerd natronloog. Uit schimmels en bacteriën zijn chitine-deacetylases bekend die chitine efficiënt kunnen ontdoen van acetylgroepen. Maar de slechte oplosbaarheid van chitine vormt een probleem: enzymatische deacetylering is nog verre van volledig, doordat het enzym een groot deel van de acetylgroepen in het kristallijne chitine niet kan bereiken.

FILMS EN DRADEN

Om chitosan verder te verwerken, los je het op in een waterige oplossing met verdund azijn- of citroenzuur. Beneden de pH 6,3 lost chitosan volledig op, daarboven slaat het neer in gelachtige vlokken. Met opgelost chitosan kun je draden spinnen en gels en dunne films maken.

Behalve betere oplosbaarheid heeft chitosan meer voordelen ten opzichte van chitine. De aanwezigheid van vrije aminogroepen betekent dat het makke-

CHITINE IN DE LANDBOUW

Meng garnalenschillenpoeder of chitosan door een akker en veel gewassen blijken beter bestand tegen bodeminfecties. De werking berust op verschillende mechanismen, variërend van directe remming van schadelijke bacteriesoorten tot een verschuiving in samenstelling van de bodemgemeenschap. Chitine toevoegen stimuleert namelijk de groei van soorten die chitine-afbrekende enzymen afscheiden, die sommige ziekteverwekkers het leven zuur maken. Verder blijkt chitine de afweer van planten in een hogere staat van paraatheid te kunnen brengen. Chitine lijkt namelijk op celwandbestanddelen van bijvoorbeeld schimmels. De moleculaire machinerie van de plant herkent dat signaal, en start afweermechanismen op.

lijkcomplexen vormt met andere, negatief geladen moleculen, zoals polysachariden, eiwitten, vetten, verfstoffen en allerlei synthetische polymeren. Dat is een van de redenen om het in cosmetica toe te passen. Chitine hecht goed aan negatief geladen haar. Zo vormt het een transparante, gladde film op het haaroppervlak. Chitosan bindt ook stevig aan de negatief geladen celwandstructuren van bacteriën, wat de bacteriegroei remmende werking verklaart.

Chitosan kan door zijn hydroxyl- en aminogroepen tevens verschillende metaalionen invangen. Wat het geschikt maakt als chelator in de waterzuivering. Daarnaast vindt chemische modificatie plaats om de oplosbaarheid van chitosan en andere eigenschappen verder te verbeteren. Het aantal chemische derivaten van chitine en chitosan is eindeloos. Zo lost carboxymethylchitosan beter op en heeft dibutyrylchitine interessante eigenschappen om toe te passen in verbandgaas voor wondverzorging.

URANIUM UIT ZEE

Chitosan heeft affiniteit voor allerlei ionen, een eigenschap die met de juiste chemische creativiteit nog verder is uit te bouwen. Amerikaanse chemici hebben zo chitine afkomstig van de garnalenvisserij uit de Golf van Mexico omgezet in chitosan en vervolgens voorzien van amidoximgroepen met een hoge affiniteit voor uranylonen. Het gefunctionaliseerde chitosan vangt effectief uranylonen uit een zeer verdunde oplossing. De onderzoekers speculeren over een nieuwe manier om uranium te winnen uit zeewater, als alternatief voor traditionele mijnbouw. Op dit moment is dat echter nog verre van commercieel haalbaar.

GARNALENLEER EN KRABSHIRTS

Leer geïmpregneerd met chitosan remt de Lgroei van allerlei bacteriesoorten, zo toont Portugees labonderzoek. Schoenen gemaakt van zulk leer zouden beter bestand moeten zijn tegen het ontstaan van zweetgeur en microbiële afbraak van het schoeisel. Beide processen spelen namelijk tegelijkertijd in de warme, vochtige omstandigheden rond onze voeten. Dit leer is nog niet op de markt, in tegenstelling tot kle-

ding gemaakt van Crabyon, een kledingvezel van ouderwets cellulose-viscose met daarin 5 à 20 procent chitosan. De Italiaanse producent van Crabyon claimt allerlei bijzondere eigenschappen, waaronder verminderde transpiratiegeur in shirts gemaakt van deze vezel. |



Het merendeel van de bergen chitinerijke garnalenschalen blijft onbenut. Onderzoek naar nieuwe **toepassingen** brengt daar langzaam verandering in.

Pleisters en plastics

Er is inmiddels veel onderzoek gedaan naar het gebruik van chitine en chitosan voor medische toepassingen. Vooral in Japan heeft wondverzorging met pleisters en verbanden met dit materiaal een aardige vlucht genomen. Sinds 1982 is daar bijvoorbeeld Beschitin op de markt, een wondbedekkend materiaal met chitine om grote huid- en brandwonden te behandelen. Een andere fabrikant brengt onder de naam Chitipack een reeks wondverzorgingsmiddelen op de markt: van gevriesdroogd chitine in sponsvorm, tot gesponnen chitosan en een chitinegel op een synthetische ondergrond.

Zulke verbandsoorten blijken de wondgenezing te kunnen bevorderen. De werking berust op antimicrobiële activiteit van chitine, de absorptie van wondvocht en stimulering van weefselherstel. Chitinegels hechten niet aan de wond, wat verwijderen makkelijker maakt. Ook hoeft je ze niet tussentijds te vervangen. Weefselonderzoek heeft getoond dat er in aanwezigheid van chitine meer natuurlijk geordende collageenvezels ontstaan. Dat sluit aan bij waarnemingen in zieken-



Van elke kilogram garnalen die aan land wordt gebracht blijft na het pellen 350 gram aan garnalen over.

huizen waar ze constateren dat wonden verbonden met chitineverband lijken te genezen met minder littekens.

SPONSJES

Op dit moment zijn verbanden en gels met chitine vooral in gebruik in Japan. Europese en Amerikaanse beoordelingsinstanties hebben – op een zeldzame uitzondering na – nog geen goedkeuring gegeven aan die medische hulpmiddelen. Dat zit deels in de aard en herkomst van de grondstof. Het lastig om chitine of chitosan tot in detail chemisch te karakteriseren, en om een gecontroleerde stroom uniform uitgangsmateriaal voor medische toepassingen te organiseren. Daarbij moet je elk risico op verontreinigingen, afwijkingen of aanwezigheid van bacteriën en virussen uitsluiten. Tot slot vragen toelatingsinstanties een dik dossier met chemische specificaties, toxicologische testen en onderzoek met patiënten, met een vergelijking met bestaande wondbehandelingen.

Tot nu toe mag alleen het in Italië geproduceerde wondbehandelmiddel Chitodine in de Europese Unie worden

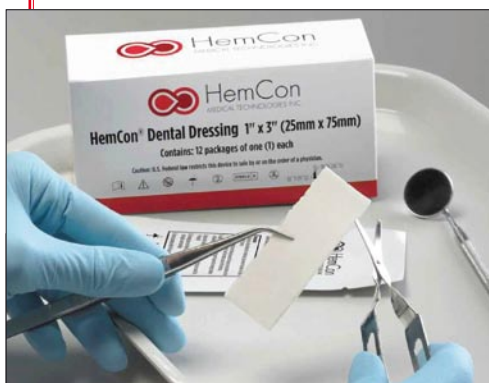
verhandeld. Chitodine is een chitosanpoeder gemengd met elementair jodium om wonden te desinfecteren en behandelen. Het chitosan vormt door de absorptie van wondvocht een afsluitende gel, terwijl het jodium ontsmettend werkt. Verder zijn een aantal merken chitosansponsjes (zoals HemCon) toegelaten om ernstige bloedingen te stelpen. Chitosan brengt de stolling zeer snel op gang doordat het bloedplaatjes en bloedcellen invangt. Tandartsen en kaakchirurgen bijvoorbeeld gebruiken de sponsjes bij ingrepen.

Hoewel buiten Japan het medisch gebruik van chitine en chitosan nog beperkt is, vindt veel onderzoek plaats naar modificatie van chitine met allerlei nieuwe functies. Zo blijkt chitosan met nanozilver een extra bacteriedodende werking te hebben. Voorzien van speciale eiwitten blijkt chitine de groei van huidcellen te kunnen bevorderen. Het zijn toepassingen die het laboratorium nog niet hebben verlaten.

De ontwikkeling van dibutyrylchitine (DBC) is al verder gevorderd. DBC is in tegenstelling tot gewoon chitine goed oplosbaar in organische oplosmiddelen. Op die manier zijn gemakkelijk garen, gels en films te maken. Kleinschalig onderzoek met brandwondpatiënten laten zien dat wondgenezing met films van DBC snel verloopt. De pleisters kunnen blijven zitten tot het eind van de behandeling.

LANGER HOUDBAAR

Een ander toepassingsveld voor chitine dat steeds meer aandacht trekt, bestaat uit plastics en verpakkingsmaterialen. Het Nederlandse project ChitoSmart richt zich op de ontwikkeling van nieuwe verpakkingsmaterialen met antimicrobiële



Chitosansponsjes brengen de stolling snel op gang doordat ze bloedplaatjes en bloedcellen invangen.

DODELIJK CHITOSAN

Chitosan heeft vrije aminogroepen waaraan organisch chemici allerlei exotische zijketens kunnen vastknopen. Op die manier vinden er volop experimenten plaats. Zo zijn er de afgelopen jaren diverse N-alkyl- en N-benzylchitosans gemaakt. Sommige van die stoffen blijken in kleine doseringen de groei van schimmels en insecten flink te kunnen remmen, waarschijnlijk doordat ze de chitinehuishouding van die organismen in de war sturen. N-(2,2-difenyethyl)chitosan en N-(3-fenylbutyl)chitosan remmen bijvoorbeeld de groei van zowel schimmels als insectenlarven. Voorzien van zijketens met chloor- en fluoratomen neemt de werking sterk toe. N-(2-chloor-6-fluorbenzyl)chitosan blijkt zeer

dodelijk voor insectenlarven die ervan eten en N-(2,6-dichloorbenzyl)chitosan heeft een sterk remmende werking op sommige soorten schimmels die in de landbouw een plaag vormen. Dit onderzoek laat een nieuwe toepassingsmogelijkheid van chitosan zien: een nieuwe klasse insecticiden en fungiciden.



le eigenschappen, waarmee voedselbederf is tegen te gaan.

In het project werken onderzoekers van Wageningen UR en TNO samen met voedselproducent Heinz, verpakkingsproducent AFP en het Japanse bedrijf Nippon Suisan, een visverwerkingsbedrijf dat ook krabben- en garnalenafval verwerkt tot chitosan en glucosamine.

De antimicrobiële werking van chitosan op schimmels en bacteriën is weliswaar al lang bekend, maar het precieze mechanisme is nog niet compleet opgehelderd. Ook is onduidelijk welke soorten al dan niet gevoelig zijn voor chitosan. Wel is bekend dat opgelost chitosan aan de cel-

wand van bacteriën bindt en zo de groei verstoort, maar het is de vraag of dat ook zo werkt als het chitosan gebonden zit aan een verpakking.

Meer kennis daarover moet leiden tot gerichte chemische modificaties van het chitosan, zodat die werking versterkt. Dat vraagt om nieuw onderzoek met assays om die de groeiremming in beeld kunnen brengen. De kennis en gemodificeerde chitosans die het oplevert, zou je ook kunnen toepassen, bijvoorbeeld in cosmetica en wondcrèmes.

PLASTIC MENGSELS

Het tweede technologische vraagstuk is de verwerking van chitosan in plastic verpakkingsmaterialen, films en coatings. Daarbij kijken onderzoekers of het mogelijk is om chitosanfilms te maken en ze stevig aan kunststof verpakkingsfolies van bijvoorbeeld polyetheen te laten hechten.

Een andere aanpak is chitosandeeltjes mengen door de plastic grondstoffen waarmee je door verhitting en extrusie flessen en folies maakt. Het levert allerlei materiaalkundige vragen op, want chitosan smelt niet bij verhitting, zoals de veelgebruikte plasticpolymeren. Homogene verdeling in het verpakkingsmateriaal is daarmee een technologische uitdaging, net als het optreden van zichtbare vertoebelingen en verkleuringen in het plastic. Vervolgens zijn er allerhande testen nodig om te zien of de op kleine schaal geproduceerde plastics en folies ook daadwerkelijk een antimicrobiële werking hebben.

De toename van het aantal fundamentele research papers is een teken van gestaag groeiende industriële belangstel-

BIORAFFINAGE

De unieke eigenschappen van chitine en de grote bergen onbenutte garnalenschalen spreken tot de verbeelding. Verschillende wetenschappers doen pogingen om het robuuste biopolymeer om te zetten in materialen voor dagelijks gebruik.

In het Europese ChiBio-project bekijken onderzoekers of chitine kan dienen als groene

grondstof voor de kunststofindustrie. Ze proberen om chitine en chitosan af te breken met een cocktail van enzymen tot de monomeren N-acetylglucosamine en glucosamine.

Vervolgens willen ze die bouwstenen chemisch omzetten in andere stikstofhoudende bouwstenen (amides en isocyanaten) die geschikt zijn om andere polymeren zoals nylons te produceren.

In het proces gebruiken ze enzymatische omzettingmethoden of aangepaste gistcellen, die acetylglucosamine en glucosamine via fermentatie omzetten in bouwstenen voor polymeren. Chemiebedrijf Evonik doet vervolgens polymerisatieproeven met de experimenteel verkregen bouwstenen. Het heeft al de eerste partijen transparante korrels garnalenplastic opgeleverd.

Ook in Wageningen onderzoeken wetenschappers de verschillende routes om acetylglucosamine en glucosamine vrij te maken uit chitine. Zij willen die biobouwstenen toepassen in biobrandstoffen en plastics.



TRANSPARENT KRABBPANTSER



Het is een aardige prestatie in de kantlijn van Japans wetenschappelijk onderzoek naar transparante biopolymeren. De onderzoekers namen een krabbenpantser en behandelden het achtereenvolgens met zoutzuur, natronloog en alcohol. Het pure chitine dat overbleef, dompelden ze in vloeibare acrylhars. Na uitharden ontstond een doorzichtig krabbenpantser, inclusief details zoals de ogen. Met chitinepoeder en acrylhars kunnen de onderzoekers ook dunne vellen chitinecomposiet maken met betere lichtdoorlatende eigenschappen dan glasvezelcomposieten.

ling voor chitine en chitosan. Toch is de afstand naar concrete, marktrijpe toepassingen vaak nog groot.

Voor alle nieuwe productiemethodes en toepassingen van chitine geldt dat ze economisch moeten opboksen tegen bestaande industrieën en technologieën. Met een prijs die begint bij circa acht euro per kilogram voor chitosan uit China is er niet veel ruimte voor innovaties met enzympreparaten en fermentaties die de productie veel duurder maken.

Hetzelfde geldt voor nieuwe verpakkingsmaterialen en coatings op basis van chitosan of kunststoffen gemaakt uit omgebouwde chitine-monomeren; de concurrentie met traditionele verpakkingsmaterialen afkomstig uit de petrochemie is onverbiddeijk. Daar staat tegenover dat de wens om groene grondstoffen te gebruiken en afval te recyclen steeds groter wordt. De komst van krabbenfolies en garnalenflessen lijkt daarmee toch vooral een kwestie van tijd.

Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- Kaur, S. & Dillon, G.S. (2014) The versatile biopolymer chitosan: sources, evaluation of extraction methods and applications. *Crit. Rev. Microbiol.* 40: 155-175.
- Kardas, I, et al (2012) Chitin and chitosan as functional biopolymers for industrial applications. In: Navard, P. (ed.) *EPNOE*: p. 329-373. Springer Verlag. ISBN 9783709104200.
- Kim S., ed. (2013) *Marine Biomaterials: Characterization, Isolation and Applications*. CRC Press. ISBN 9781466505643.
- Jayakumar, R. (2010) Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances* 28: 142-150.
- Sharpe, R.G. (2013) A Review of the Applications of Chitin and Its Derivatives in Agriculture to Modify Plant-Microbial Interactions and Improve Crop Yields. *Agronomy* 3: 757-793.
- *Chemische Feitelijkheden*: 296, Papier; 287, Suiker; 266, Kunststof Composieten; 235, Katoen.

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.mpie.de/index.php?id=2957, structuur en eigenschappen van chitine in de pantsers van krabben en kreeften.
- www.chibiofp7.fraunhofer.de/, achtergronden bij het Europese ChiBio-project.
- www.biobasedperformancematerials.nl/nl/1143/9/0/32, informatie over project ChitoSmart.
- www.wageningenur.nl/nl/show/Chitine-en-chitosan.htm, onderzoek aan chitine en chitosan bij Wageningen UR.

VOOR OP SCHOOL

1. Geef aan waaruit het chemische verschil bestaat tussen de verschillende polysacchariden: cellulose, zetmeel en chitine.
2. Chitine dankt veel bijzonder eigenschappen aan het feit dat het een biocomposiet is. Wat is een composiet precies?



Is dit de nieuwe grondstof voor de chemie?

3. Ongeveer een derde van een schaaldierpantser bestaat uit chitine, de rest is calciumcarbonaat, eiwit en kleurstoffen. Hoe komt het dat krabben en kreeften na het koken een felrode kleur krijgen?
4. Wat is een chelaat?
5. Wat is chitosan precies? En waarom lost chitosan in een zuur milieu goed op?
6. Welke stof zorgt voor de typische geur van zweet? En hoe ontstaat die precies?
7. Waarop berust de wondgenezing door chitinepleisters?
8. Geef aan welke bindingen worden verbroken bij omzetting van chitine in de monomeren N-acetylglucosamine.
9. Waarom is het lastig om met enzymen een acetylgroep van chitine te verwijderen (enzymatische deacetylering)?
10. Waarom is dibutrylchitine goed oplosbaar in een organisch oplosmiddel?

COLOFON

Chemische Feitelijkheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:
Corry van Driel (C2W), Franny Scholte (C2W), Gerard Stout

Redactie en realisatie:
Bèta Publishers, tel. 070-262 91 00
info@betapublishers.nl

Fotoverantwoording:
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van www.dreamstime.com

Opmaak: F.Koeman DTP Services
f.koeman@casema.nl

Basisontwerp: Menno Landstra

Uitgever:
Sijmen Philips, Bèta Publishers
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag
tel. 070-26 29 100, info@betapublishers.nl

Abonnementen:
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822
1910 VB Uitgeest
tel. 0900-226 52 63 (€ 0,10/minuut)
klantenservice@aboland.nl
Abonnementen kunnen elk gewenst moment ingaan. Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenisrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelijkheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep. Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd tenzij 2 maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelijkheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

Tarieven vanaf 2014
Voor particulieren:
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 83,50*.
Leden van KNCV, KVVCV en NVON krijgen € 10,- korting.
Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:
Onbepert toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen): € 250,-*.
Losse nummers: € 9,95* per stuk te bestellen bij Abonnementenland.
*Bij betaling per acceptgiro wordt € 2,95 extra in rekening gebracht.

CHITINE

editie 74
nummer 305
juli 2014

Met dank aan:

- Ben van den Broek, Wageningen UR Food & Biobased Research
ben.vandenbroek@wur.nl

ISSN 0168-3349

KNCV

www.chemischefeitelijkheden.nl