

Chitine et chitosan

La production de crevettes augmente chaque année et les échanges internationaux sur ce produit de la mer sont les plus importants en valeur. Les co-produits de crevettes (têtes et carapaces) représentent 50% du poids frais du crustacé. Leur utilisation est donc un enjeu important étant donné leur lente **biodégradabilité*** naturelle. La chitine est le principal produit dérivé de ces co-produits. Elle est en effet un constituant majoritaire des carapaces de **crustacés** (de 17 à 33%), ainsi que des os de **seiche** et des **plumes*** de **calmars**. Elle est aussi présente dans la cuticule des insectes, dans les champignons...



Procédé & composition

La **chitine** est le deuxième **biopolymère*** le plus abondant dans la nature après la cellulose.

La chitine n'a pas une structure chimique unique mais plusieurs ; elle englobe plusieurs polysaccharides composés d'unités de **N-acétyl-β-D-glucosamine** (de 50 à 100%) et d'unités **D-glucosamine** (de 0 à 50%).

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de **complexe chitine-protéines-minéraux** (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- **déminéralisation** par **hydrolyse² acide** pour éliminer les minéraux
- **déprotéinisation** par **hydrolyse² basique** pour éliminer les protéines
- **décoloration** (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires.

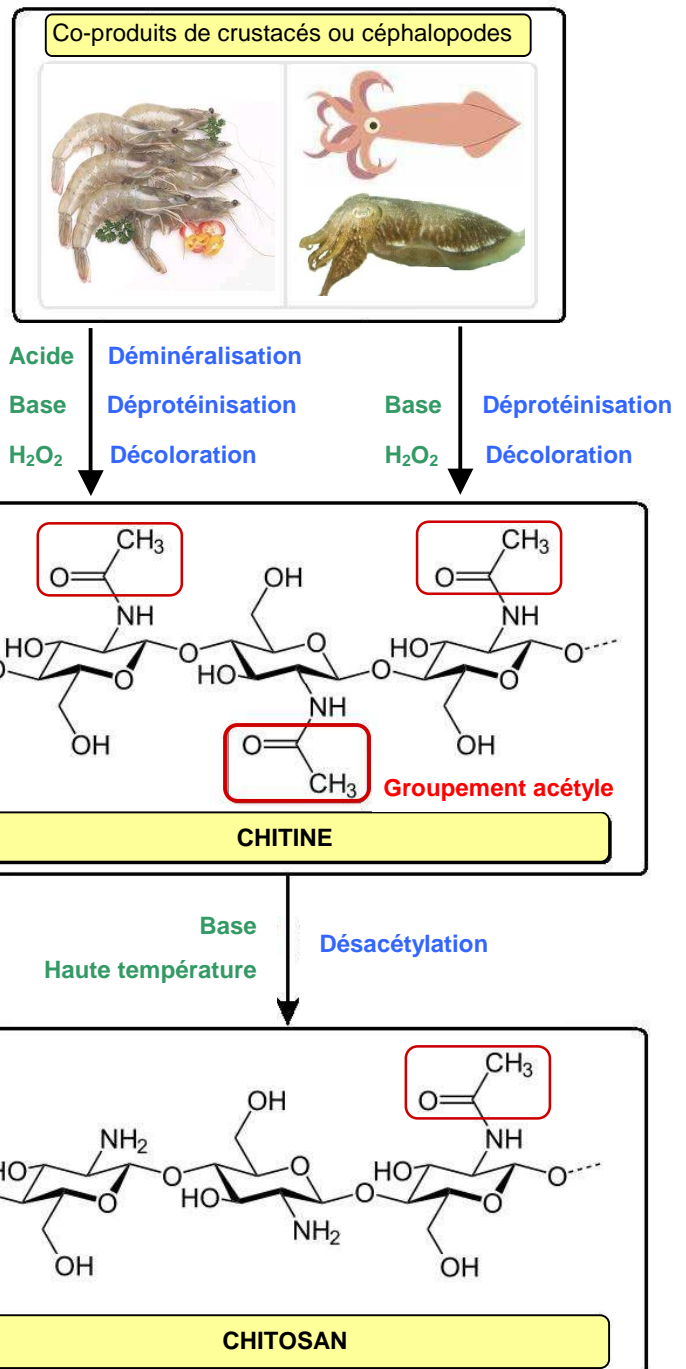
La chitine peut ensuite être **désacétylée¹** pour obtenir le **chitosan**, appelé également « **chitosane** » :

- ⇒ **par voie chimique** : à haute température par une base concentrée (soude par exemple)
- ⇒ **par voie enzymatique*** avec la chitine-désacétylase.

La frontière entre chitosan et chitine correspond à un **degré de désacétylation*** (DD) de 60-70% : en-deçà le composé est nommé chitine, au-delà, chitosan.

Le **chitosan** est **soluble** en milieu acide (à pH<6,5) contrairement à la chitine qui est insoluble.

De très nombreux dérivés bioactifs peuvent être obtenus à partir de la chitine et du chitosan par diverses réactions chimiques ou **enzymatiques***.



¹ Retrait du groupement « acétyle »

² Cf. Fiche « en savoir plus » sur les techniques d'hydrolyse et les hydrolysats protéiques



Propriétés et applications

La chitine et le chitosan sont **biocompatibles***, **biodégradables*** et non toxiques permettant ainsi leur utilisation dans des domaines allant de l'agriculture à la médecine.






Le **chitosan** a l'exceptionnelle particularité d'être **chargé positivement** (en milieu acide), ce qui lui permet de réagir avec tous les composés biologiques chargés négativement (membranes des muqueuses, parois des bactéries, lipides ...) et de les fixer solidement par liaison ionique. Cette particularité lui confère de très nombreuses propriétés (bio-adhésion, agent filmogène...).

Depuis l'an 2000, la chitine et le chitosan ont fait l'objet de plus de 10 000 publications scientifiques et 40 000 brevets ! Leurs propriétés et applications sont très variées et dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Les chitosans sont caractérisés par :

- la **matière première dont ils sont issus** (crevette, calmar ...)
- leur **viscosité** ou leur poids moléculaire, leur **conformation** et longueur de la chaîne moléculaire
- leur **degré de désacétylation***
- leur **pureté** (grade technique, pur et ultra pur) qui dépend notamment des quantités de cendres et de protéines restantes, de la concentration en substances insolubles (turbidité), en certains métaux lourds, et de la « charge » biologique (bactéries, levures, moisissures...).

Tableau non exhaustif de quelques applications et propriétés du chitosan

Technique	Pur	Ultra pur
Traitement d'eau - Floculant/coagulant - Chélateur* de métaux 	Alimentation et nutraceutique - Agent de conservation (anti-bactérien et anti-fongique) - Epaississant - Emulsifiant - Stabilisant - Antioxydant* - Anti-cholestérolémiant - Fibre diététique – complément alimentaire - Floculant pour la clarification des boissons voir leur désacidification - Films alimentaires de protection - Agent d'encapsulation & d'enrobage 	Biotechnologies & Biomédical - Anti-bactérien & Anti-fongique - Immunostimulant - Hémostatique & Anti-coagulant & Antithrombogène - Agent d'accélération de la cicatrisation - Traitement des brûlures, des lésions épidermiques : pansements, bandages, peau artificielle, lentilles cornéennes, implants, fils de suture... - Matrice pour la régénération des os et substituts de cartilages - Support de transport et de libération contrôlée de médicaments - Immobilisation & encapsulation d'enzymes ou de cellules - Transport de gènes - Biocapteurs - Nanocomposites 
Pâtes et papier - Traitement de surface - Papier carbone	Cosmétique - Hydratant - Anti-bactérien - Anti-odeur - Traitements capillaires - Gel dentaire 	
Agriculture - Enrobage des graines - Relargage contrôlé de produits - Fertilisant - Bio-fongicide - Protection contre le gel - Stimulateur de floraison, germination et fructification 		
Bioplastique en substitution des dérivés pétroliers		

Dans les produits de la mer, le chitosan est très étudié pour ses propriétés anti-bactériennes et **antioxydantes***, en tant que solution de rinçage (trempage), qu'agent d'enrobage ou comme film alimentaire, afin d'augmenter la durée de conservation des produits. Des essais prometteurs ont été menés sur la truite arc-en ciel, la carpe argentée, le saumon, l'huître décoquillée, les soupes de poisson...



Production

En France, la transformation de calmars et de seiches est quasi inexistante : les co-produits sont donc très peu disponibles. De plus, le coût de production des chitines et chitosans est trop élevé par rapport aux prix à l'import. Il n'y a donc pas de production française de ces matériaux : la chitine et le chitosan sont surtout importés d'usines asiatiques (indiennes et chinoises).

Bibliographie

Andrieux G. (2004). La filière française des co-produits de la pêche et de l'aquaculture : état des lieux et analyse. Etude de l'OFIMER. 63 p.

Aranaz I., Harris R et Heras A. (2010). Chitosan amphiphilic derivatives. Chemistry and applications. Current Organic Chemistry. **14**:308-330

Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Panos I., Miralles B., Acosta N., Galed G. et Heras A. (2009). Functional characterization of chitin and chitosan. Current Chemical Biology. **3**: 203-230

Crini G., Badot P.M. et Guidal E. (2009). Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Presses universitaires de Franche-Comté. 308p.

Dumay J. (2006) Extraction de lipides en voie aqueuse par bioréacteur enzymatique combiné à l'ultrafiltration : application à la valorisation de co-produits de poisson *Sardina pilchardus*. Thèse de doctorat : Ifremer et Université de Nantes. 283 p.
<http://archimer.ifremer.fr/doc/2006/these-1556.pdf>

Dutta P.K., Tripathi S., Mehrotra G.K. et Dutta J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. Food Chemistry. **114**: 1173-1182

Fan W., Sun J., Chen Y., Qiu J., Zhang Y. and Chi Y. (2009). Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage. Food Chemistry. **115** (1): 66-70

Fernandez-Saiz P., Soler C., Lagaron J.M. et Ocio M. J. (2010). Effects of chitosan films on the growth of *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* and *Salmonella spp.* in laboratory media and in fish soup. International Journal of Food Microbiology. **137** (2-3):287-294

Gomez-Estaca J., Lopez de Lacey A., Gomez-Guillen M.C., Lopez-Caballero M.E. et Montero P. (2009). Antimicrobial Activity of Composite Edible Films Based on Fish Gelatin and Chitosan Incorporated with Clove Essential Oil. Journal of Aquatic Food Product Technology. **18** (1):46-52

Khoushab F. et Yamabhai M. (2010). Chitin research revisited. Marine drugs. **8**: 1988-2012

Kim S. K. et Mendis E. (2006). Bioactive compounds from marine processing byproducts – A review. Food Research International. **39**: 383-393

Le Roux K. (2009). Rapport d'avancement de thèse : « Application de l'hydrolyse enzymatique pour l'extraction de la chitine ». Documentation interne Ifremer du 29/10/2009. 53p.

Marinard Biotech (2003). Production du chitosan à partir de co-produits de crevette. Proc. Les coproduits marins des usines de transformation : une valeur à exploiter. Rencontres technologiques du Centre Québécois de valorisation des biotechnologies, Québec.

Ojagh S.M., Rezaei M., Razavi S.H. et Hosseini S.M.H. (2010). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. Food Chemistry. **120**(1): 193-198

Perez Galvez R. (2009). Le compactage : une solution pour un meilleur management des bioressources marines. Applications aux rejets et co-produits de poisson. Thèse de doctorat : Ifremer et Université de Nantes. 311 p.
<http://archimer.ifremer.fr/doc/2009/these-7390.pdf>

Rong C., Qi L., Bang-zhong Y. et Lan-lan Z. (2009). Combined effect of ozonated water and chitosan on the shelf-life of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). Innovative Food Science and Emerging Technologies. **11** (1):108-112

Shahidi F. (2007). Chitin and chitosan from marine by-products. *In*: Maximising the value of marine by-products. Shahidi F. Ed. Woodhead Publishing. p 340-373.

Venkatesan J. et Kim S-K. (2010). Chitosan composites for bone tissue engineering – an overview. Marine drugs. **8**: 2252-2266

Ye M., Neetoo H. et Chen H. (2008). Effectiveness of chitosan-coated plastic films incorporating antimicrobials in inhibition of *Listeria monocytogenes* on cold-smoked salmon. International Journal of Food Microbiology. **127**(3):235-240

Zhang J., Xia W., Liu P., Cheng Q., Tahirou T., Gu W. et Bo L. (2010). Chitosan modification and pharmaceutical/biomedical applications. Marine drugs. **8**: 1962-1987

www.marinard.com

www.france-chitine.com