

Proses Penghasilan Kitin daripada Kulit Udang

WAN RAMLI BIN WAN DAUD dan PARATHAN GOVINDASAMY

Jabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses

Universiti Kebangsaan Malaysia

43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

Key words: application of factor analysis, chitin, production of chitin.

ABSTRAK

Kitin dihasilkan daripada kulit udang membuang protein dan kapur (kalsium karbonat). Proses penghasilan ini tidak difahami dengan jelas dan seterusnya tidak boleh diperihalkan dengan model matematik seperti yang lazim dilakukan terhadap proses kimia yang lain. Tujuan utama kajian ini mencam pembolehubah-pembolehubah proses seperti saiz zarah, kepekatan larutan NaOH, suhu dan masa pembuangan protein, kepekatan asid HCl, suhu dan masa pembuangan kapur, yang memberi kesan bererti terhadap kandungan kitin, abu (penunjuk pembuangan kapur) dan nitrogen (penunjuk pembuangan protein). Kaedah analisis faktor telah digunakan. Kajian ini mendapati kepekatan NaOH, suhu dan masa pembuangan kapur didapati mempengaruhi proses pembuangan kapur. Model lelurus telah dihasilkan untuk setiap kes ini dengan menggunakan regresi lelurus. Proses ini sedang dioptimumkan dalam kajian lanjut.

ABSTRACT

Chitin is produced from prawn shells by removing protein and calcium carbonate. This production process is not well understood and is not amenable to mathematical modelling normally applicable to other chemical processes. The main aim of the present study is to identify process variables such as particle size, concentration of NaOH solution, temperature and protein removal time, concentration of HCl acid, temperature and chalk removal time which have significant effect on the chitin content (an indicator for chalk removal) and nitrogen (an indicator for protein removal) in the product. Factor analysis method is used. This study found that NaOH concentration, temperature and protein removal time affect the protein removal rate whereas the effect of particule size non-existent. HCl concentration, temperature and chalk removal time are found to affect the chalk removal process. Linear models have been proposed for both cases by using the linear regression method. This process is currently being optimised in a further study.

PENDAHULUAN

Pemprosesan udang sebagai makanan menghasilkan bahan buangan kulit udang yang pada lazimnya dijual sebagai makanan bermutu rendah untuk binatang ternakan setelah dikering dan dihancurkan untuk mengelak pencemaran alam sekitar. Kulit udang dan krustasia yang lain seperti ketam mempunyai sejenis polimer semula jadi yang digelar kitin. Kitin boleh digunakan untuk menghasilkan bahan yang lebih berharga daripada makanan ternakan seperti filem dan gentian, membran dan bahan pemendak. Kulit krustasia yang keras

mengandungi 15-20% kitin, 75% kalsium karbonat dan protein. Kulit krustasia yang lembut seperti kulit udang yang kecil dan sederhana mengandungi 15-30% kitin serta 40-60% kalsium karbonat dan protein. Kandungan kitin yang tinggi di dalam kulit udang ini telah menjadikan kulit udang sebagai sumber kitin yang utama. Pendaratan udang dan ketam di Malaysia untuk tahun 1983 adalah sebanyak 92,398.31 ton metrik (Jabatan Pertanian, 1983). Jenis udang yang lazim ditangkap di Malaysia boleh digolongkan kepada udang karang lopak, udang besar, udang sedang, udang kecil dan

udang baring. 20% daripada jumlah pendaratan ini adalah 5543.9 ton metrik kitin. Perangkaan ini menunjukkan bahawa Malaysia berupaya menghasilkan kitin sebagai keluaran sampingan industri udang.

Rigby (1936), Blumberg drk. (1951) Whistler dan BeMiller (1962), Takeda dan Abe (1962), Takeda dan Katsuura (1964) dan Peniston dan Johnson (1970) telah memperihalkan berbagai-bagai proses untuk menghasilkan kitin daripada kulit udang yang melibatkan dua peringkat utama: nyahprotein dengan larutan 1-5% natrium hidroksida dan nyahkapur dengan larutan 1-5% asid hidroklorida. Semua penyelidik ini mengkaji pemprosesan kitin tanpa mengetahui mekanisma tindak balas yang terlibat kerana bahan biologi seperti kulit udang adalah kompleks dan sukar di modelkan secara matematik.

Tujuan utama kajian ini adalah untuk mencam pembolehubah proses seperti saiz butiran, kepekatan larutan HCl dan larutan NaOH, masa dan suhu nyahprotein, masa dan suhu nyahkapur yang memberi kesan yang bererti terhadap pembolehubah bersandar seperti kandungan nitrogen, kandungan abu dan kuantiti kitin yang terhasil. Kaedah analisis faktor digunakan untuk tujuan ini. Perubahan kandungan nitrogen mewakili perubahan kandungan protein yang terhasil (dengan syarat perubahan struktur kitin tidak berlaku dan perubahan kandungan kapur berlaku) dan perubahan kandungan kapur (kalsium karbonat) diwakili oleh perubahan kandungan abu yang terhasil.

Lantaran kaedah analisis faktor telah diberi di dalam kebanyakan teks statistik kertas ini hanya akan menerangkan kaedah ini secara ringkas sahaja. Sebarang proses ada beberapa pembolehubah proses yang bebas dan beberapa pembolehubah yang bergantung kepada pembolehubah bebas tersebut. Contohnya, dalam proses pengeluaran bromelin nisbah agen pemendak; jus batang, masa pemendakan dan pengemparan merupakan satu set pembolehubah bebas, manakala hasil dan keaktifan bromelin adalah satu set pembolehubah yang bergantung kepada pembolehubah proses yang bebas itu. Pembolehubah-pembolehubah yang

bebas ditetapkan pada beberapa paras nilai dan beberapa ujikaji dilakukan untuk gabungan paras-paras pembolehubah bebas yang dipilih secara rawak dan hasil serta keaktifan bromelin diukur.

Min, varian serta pekali korelasi pembolehubah bebas dan faktor mestilah dirujukan kepada asas yang sama dengan menghitung pembolehubah piawai yang ditakrifkan sebagai

$$Z_{ij} = (X_{ij} - U_i)/S_i \quad (1)$$

dengan X_{ij} sebagai pembolehubah i dalam ujikaji j , U sebagai nilai min pembolehubah i , S_i sebagai sisihan piawai pembolehubah i dan Z_{ij} sebagai pembolehubah X_{ij} yang telah dipiaawaikan. Min dan varian pembolehubah piawai ini masing-masing bernilai sifar dan satu, iaitu

$$(\sum_{j=1}^N Z_{ij})/N = 0 \quad (2)$$

$$\sigma^2 = (\sum_{j=1}^N Z_{ij}^2)/N = 1 \quad (3)$$

dengan N sebagai jumlah bilangan ujikaji yang telah dilakukan. Pekali korelasi antara pembolehubah yang telah dipiaawaikan diberikan oleh:

$$r_{ik} = (\sum_{j=1}^N Z_{ij} Z_{kj})/N \quad (4)$$

dengan r_{ik} sebagai pekali korelasi di antara pembolehubah i dan k . Setiap pembolehubah boleh dimodelkan sebagai hasil tambah lelurus faktor:

$$Z_{ij} = \sum_{p=1}^m \beta_{ip} F_{pj} \quad (5)$$

dengan m sebagai bilangan faktor, β_{ip} sebagai pekali faktor p yang mewakili pembolehubah i dan F sebagai faktor p untuk ujikaji j . Nilai min faktor sifar

$$(\sum_{j=1}^N F_{pj})/N = 0 \quad (6)$$

Nilai variannya satu

$$(\sum_{j=1}^N F_{pj}^2)/N = 1 \quad (7)$$

Nilai pekali korelasi antara faktor sifar kerana

set faktor adalah berortogonal.

$$\sum_{j=1}^N F_{kj} F_{pj} = 0 \quad (8)$$

Dengan menggantikan persamaan (5), (7), dan (8) dalam persamaan (3) dan (4), kita perolehi:

$$\sigma_1^2 = \sum_{p=1}^m \beta_{ip} = 1 \quad (9)$$

$$r_{ik} = \sum_{p=1}^m \beta_{ip} \beta_{kp} \quad (10)$$

Nilai varian keseluruhan S^2 bagi pembolehubah ujikaji adalah:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (\sum_{j=1}^n Z_{ij})/N = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 = n \quad (11)$$

Dengan menggantikan persamaan (9) ke dalam persamaan (11) dan dengan menukar tertib hasil tambah kita perolehi:

$$S^2 = \sum_{p=1}^m \sum_{i=1}^n \beta_{ip}^2 = \sum_{i=1}^n S_p^2 = n \quad (12)$$

dengan S_p^2 sebagai sumbangan faktor F_p kepada varian keseluruhan S^2 .

Jumlah bilangan faktor m diperolehi apabila penambahan faktor ke- $(m + 1)$ tidak memberi sebarang penambahan varian yang bererti dalam paras keyakinan yang diberi. Jadi kita boleh anggap pada mulanya bahawa bilangan pembolehubah adalah sama dengan bilangan faktor. Oleh yang demikian persamaan (10) dan (12) boleh ditulis semula seperti berikut:

$$r_{lm} = \sum_{p=1}^n \beta_{ip} \beta_{kp} \quad (13)$$

$$S^2 = \sum_{p=1}^n S_p^2 \quad (14)$$

Sumbangan S^2 digelar nilai eigen. Persamaan (5) pula boleh ditulis dalam bentuk terbalik sebagai:

$$F_{pj} = \sum_{i=1}^n m_{pi} Z_{ij} \quad (15)$$

dengan m_{pi} sebagai vektor eigen yang bersekutu dengan nilai eigen yang diperolehi daripada matriks eigen yang diperolehi daripada matriks pembolehubah yang dipiawaikan. Dengan menggunakan hubungan ini, faktor F_{pj} dapat

ditetunkan daripada hasil tambah hasil darab pekali vektor eigen dan pembolehubah yang dipiawaikan.

Model ramalan dibina dengan menganggap bahawa hubungan di antara pembolehubah bersandar dan faktor adalah lelurus.

$$Y = a_o + \sum_{p=1}^n a_p F_p \quad (16)$$

dengan a_o sebagai pemalar regresi lelurus, a_p sebagai pekali regresi bagi faktor F_p dan Y sebagai pembolehubah bersandar seperti keaktifan enzim. Penganggaran pekali regresi untuk semua model yang dibina dibuat dengan menggunakan rutin yang ada di dalam sebuah perpustakaan aturcara FORTRAN yang digelar Numerical Algoirthman Group (NAG).

Ujian statistik-F digunakan untuk mendapatkan satu model yang terbaik dengan bilangan faktor yang minimum. Untuk mencapai matlamat di atas, faktor F_p yang memberi min ralat gandaan (MRG) terendah dieluarkan daripada model. Seterusnya kesan yang bererti bagi pengeluaran faktor ini diuji dengan menggunakan ujian statistik-F. Sekiranya pengeluaran faktor tidak memberi kesan yang bererti pada paras keyakinan yang dikehendaki, faktor yang memberi min ralat gandaan yang kedua terkecil dikeluarkan dan kesan bererti pengeluaran ini diuji. Langkah ini diteruskan sehingga satu model yang mempunyai bilangan faktor yang minimum memberi kesan yang bererti secara ujian statistik F diperolehi dengan pengeluaran faktor seterusnya. Nisbah min ralat gandaan model terhadap min ralat gandaan model penuh akan memberi nilai F model regresi

$$F = \frac{MRG(S^2)}{MRG1(S_1^2)} \quad (17)$$

dengan MRG sebagai min ralat gandaan model yang diuji dan MRG 1 sebagai min ralat gandaan model penuh. Model ditolak pada paras keyakinan $(1 - \alpha)\%$ sekiranya $F > F_{v, v_1}$ dengan v sebagai darjah kebebasan model yang diuji dan v_1 sebagai darjah kebebasan model penuh.

Kaedah dan Bahan

Kulit udang jenis kecil dan sederhana diambil daripada sebuah kilang memproses udang di Pelabuhan Kelang. Hampir separuh daripada kulit udang ini terdiri daripada bahagian ekor dan kepala. Sampel dikeringkan oleh sinaran matahari selama beberapa hari sehingga menjadi cukup kering. Sampel yang telah kering dihancurkan menggunakan pengisar elektrik. Sampel butiran diayak untuk mendapatkan saiz butiran di antara 0 mm hingga 2.5 mm (saiz 1) dan di antara 4.75 mm hingga 9.45 mm (saiz 2). Paras setiap pembolehubah yang dipilih diberi di dalam Jadual 1 di bawah.

JADUAL 1
Paras pembolehubah proses yang dipilih

Pembolehubah	Paras yang dipilih	Unit
Saiz Butiran S	0 – 2.5, 4.75 – 9.5	mm
Kepekatan NaOH C ₁	1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0	%b/b
Suhu Nyahprotein O ₁	suhu bilik, 50, 60, 70, 80, 85	°C
Masa Nyahprotein t ₁	0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	jam
Kepekatan HCl C ₂	0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0	N
Suhu Nyahkapur O ₂	suhu bilik, 40, 50, 60, 80	°C
Masa Nyahkapur t ₂	0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 3.0	jam

15 g sampel kulit udang yang telah dikelaskan mengikut saiz di timbang dan dimasukkan ke dalam bikar 600 ml yang mengandungi 350 ml larutan NaOH. Suhu larutan NaOH ditetapkan dengan meletakkan bikar di dalam sebuah kukus air suhu tetap pada suhu yang dipilih. Campuran kulit udang-larutan NaOH ini diaduk pada kadar 60

putaran per minit. Setelah proses nyahprotein tamat, sampel ini dibasuh dua kali dengan 700 ml dan 500 ml air supaya ia bebas daripada alkali.

Sampel yang telah dinyahprotein dan bebas daripada alkali dimasukkan ke dalam sebuah bikar 600 ml yang ada asid HCl. Mengikut stoikiometri tindak balas, 1 mol kalsium karbonat (CaCO_3) memerlukan 2 mol asid HCl bagi tindak balas yang lengkap. Terdapat kira 45% ataupun kira-kira 0.068 mol CaCO_2 di dalam 15 g sampel. Maka sekurang-kurangnya 0.136 mol asid HCl diperlukan untuk bertindak balas. Nilai minimum stoikiometri ini dibulatkan kepada 0.2 mol supaya tindak balas berlaku dengan berkesan tanpa mengalami kekurangan bilangan mol asid HCl. 200 ml asid digunakan bagi kepekatan 1.0N, 1.5N dan 2.0N manakala 400 ml dan 300 ml digunakan masing-masing bagi kepekatan 0.5N dan 0.75N. Suhu campuran sampel-asid ditetapkan dengan meletakkan bikar di dalam sebuah kukus air suhu tetap pada suhu yang dipilih. Campuran sampel asid diaduk pada kadar 45 putaran per minit. Setelah proses nyahkapur tamat, sampel dibasuh dua kali dengan kira-kira 150 ml dan 250 ml air supaya ia bebas daripada asid. Sampel ini dikeringkan di dalam sebuah ketuhar pada suhu 100°C selama lapan jam. Sampel yang kering dibiarkan berada pada suhu bilik selama 1 - 2 jam supaya ia mencapai suhu bilik sebelum ia ditimbang.

Jumlah kandungan nitrogen ditentukan dengan menggunakan kaedah semi-mikro Kjeldhal (Association of Official Analytical Chemists 1970). Sebanyak 1.0 g sampel dimasukkan ke dalam sebuah kelalang penghadaman yang berleher panjang. Mangkin campuran hablur kalium sulfat dan kupram sulfat pada nisbah 10:1 sebanyak separuh sudu teh dan asid sulfurik (H_2SO_4) pekat sebanyak 25 ml dimasukkan ke dalam kelalang yang sama. Kandungan kelalang dipanaskan di dalam sebuah almari wasap. Proses penghadaman dihentikan apabila kandungan kelalang bertukar warna menjadi hijau atau hijau kekuningan. Masa penghadaman yang biasa bagi 1.0 g sampel kitin lebih kurang dua jam. Kandungan kelalang yang sejuk dibasuh dengan 60 ml air suling dan dimasukkan ke

dalam sebuah bekas silinder. Bekas ini ditempatkan di dalam sebuah penyuling Butchi 321. Sebanyak 125 ml larutan NaOH berkepekatan 32% (b/b) dimasukkan ke dalam bekas tersebut dan kandungannya disulung selama 4 minit. Gas amonia yang tersulung dimasukkan ke dalam sebuah kelalang yang ada campuran 100 ml asid borik 2% (b/b) dan tiga titik penunjuk Tashiro berwarna hijau. Penunjuk Tashiro ini dibuat dengan melarutkan 80 mg metil merah dan 20 mg metilin biru dalam 100 ml 95% b/b etanol. Setelah penyulingan tamat, kandungan kelalang kun ini dititratkan dengan asid HCl berkepekatan 0.1 M sehingga warnanya berubah menjadi merah. Peratus kandungan nitrogen ditentukan dengan

$$\% N = \frac{\text{Nilai titratan (ml)} \times \text{Kepakatan HCl (N)} \times 14.0}{1000 \times \text{Berat sampel (g)}} \quad (18)$$

Kandungan abu ditentukan dengan membakar sampel menjadi abu di dalam sebuah ketuhar bersuhu tinggi (Association of Official Analytical Chemists 1970). Mangkuk pijar ditimbang. Sebanyak kira-kira 2.0 g sampel hasil dimasukkan ke dalamnya dan kedua-duanya ditimbang. Mangkuk pijar ini diletakkan di dalam sebuah ketuhar pada suhu 550°C selama 24 jam. Mangkuk pijar dan sampel yang telah menjadi abu dikeluarkan daripada ketuhar dan dibiarkan pada suhu bilik sehingga beratnya menjadi tetap. Peratus kandungan abu sampel ditentukan dengan

$$\% \text{ Abu} = \frac{(\text{Berat mangkuk pijar dan abu} - \text{Berat mangkuk pijar}) \times 100}{\text{Berat sampel}} \quad (19)$$

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Jadual 2 menunjukkan keputusan ujian yang diperolehi. Di sini, H adalah hasil (%), A adalah kandungan abu (%) dan Q adalah kuantiti kitin (%). Matriks pembolehubah yang telah dipiaawaikan diberikan di dalam Jadual 3. Pekali vektor eigen diberi di dalam Jadual 4. Jadual 5 menunjukkan pekali eigen bagi setiap faktor. Daripada jadual ini kita dapat putuskan bahawa:

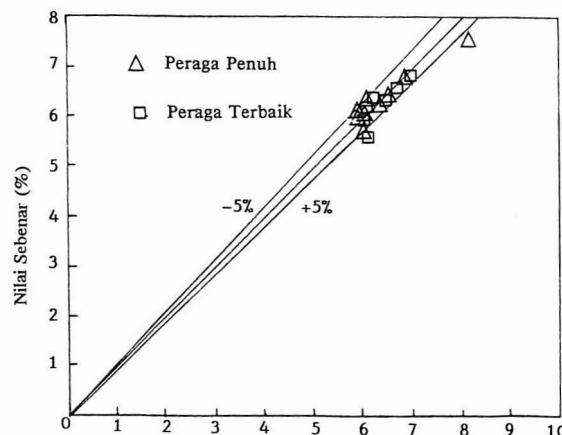
- F_1 lebih diwakili oleh S dan C_2 .
- F_2 adalah faktor persekitaran bagi proses nyahprotein kerana ia lebih diwakili oleh

- O_1 dan C_1 .
- F_3 adalah faktor persekitaran bagi proses nyahprotein kerana ia lebih diwakili oleh O_2 dan C_2 .
- F_4 adalah faktor masa proses kerana faktor ini lebih dicirikan oleh t_1 dan t_2 .
- F_5 juga lebih merupakan faktor persekitaran bagi proses nyahprotein seperti faktor 2 kerana ia diwakili oleh C_1 dan O_1 .
- F_6 lebih diwakili oleh C_2 dan t_2 .
- F_7 lebih diwakili oleh S dan O_2 .

Kandungan Nitrogen

Jadual 6 menunjukkan keputusan ujian F faktor-faktor yang berortogon bagi kandungan nitrogen. Model penuh yang merangkumi semua faktor memberikan min ralat gandaan sebanyak 0.0408 dengan ralat piawai sebanyak 2.73%. Model yang terbaik daripada ujian F ini adalah model ke sebelas yang terdiri daripada faktor-faktor 1, 4 dan 5 yang boleh diterima pada paras keyakinan 75% dengan min ralat gandaan sebanyak 0.058 dan ralat piawai sebanyak 2.48%.

Tanda pekali faktor 5 dan pekali vektor eigen menunjukkan bahawa penambahan kepekatan NaOH dan suhu proses nyahprotein meninggikan pembuangan protein. Tanda pekali faktor 1 dan pekali vektor eigen menunjukkan bahawa pengecilan saiz butiran meningkatkan pembuangan protein. Tanda pekali faktor 4 dan pekali vektor eigen menunjukkan bahawa penambahan masa nyah-



Rajah 1: Perbandingan nilai sebenar dan nilai ramalan bagi peraga penuh terbaik untuk kandungan nitrogen

JADUAL 6
Ujian-F untuk kandungan nitrogen

Bil.	Model	MRG	S^2/S_1^2	$F_{0.75}$	$F_{0.90}$	$F_{0.95}$	$F_{0.995}$
1	1234567	0.0408	1.000	-	-	-	-
2	123456	0.0415	1.017	/	/	/	/
3	123457	0.0399	0.970	/	/	/	/
4	123467	0.1368	3.353	X	X	X	X
5	123567	0.0589	1.444	X	/	/	/
6	124567	0.0444	1.088	/	/	/	/
7	134567	0.0427	1.047	/	/	/	/
8	234567	0.0699	1.713	/	/	/	/
9	12345	0.0407	0.998	/	/	/	/
10	1345	0.0425	1.042	/	/	/	/
11	245	0.0458	1.122	/	/	/	/
12	15	0.0622	1.524	X	/	/	/
13	5	0.0875	2.145	X	X	X	/

Perhatian: / - model diterima pada paras keyakinan yang diperlukan

X - model ditolak pada paras keyakinan yang diperlukan

JADUAL 7
Ujian-F untuk Kandungan Abu

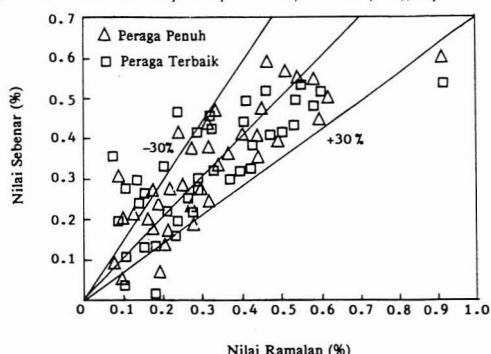
Bil.	Model	MRG	S^2/S_1^2	$F_{0.75}$	$F_{0.90}$	$F_{0.95}$	$F_{0.995}$
1	1234567	0.0115	1.000	-	-	-	-
2	123456	0.0133	1.156	/	X	/	/
3	123457	0.0211	1.835	/	X	X	X
4	123467	0.0133	0.983	/	/	/	/
5	123567	0.0124	1.078	X	/	/	/
6	124567	0.0271	2.356	/	X	X	X
7	134567	0.0112	0.974	/	/	/	/
8	234567	0.0126	1.096	/	/	/	/
9	13467	0.0110	0.966	/	/	/	/
10	1367	0.0118	1.021	/	/	/	/
11	367	0.0128	1.113	/	/	/	/
12	36	0.0143	1.244	X	/	/	/
13	3	0.0227	1.974	X	X	X	/

Perhatian: / - model diterima pada paras keyakinan yang diperlukan; X - model ditolak pada paras keyakinan yang diperlukan

model penuh didapati terletak di dalam jalur sisihan 30% (Rajah 2). 71.7% daripada ramalan yang menggunakan model terbaik ini didapati terletak di dalam jalur sisihan 30% (Rajah 2).

KESIMPULAN

Kajian ini mendapati kepekatan NaOH, suhu dan masa pembuangan protein mempengaruhi proses pembuangan protein manakala kesan zarah sifar. Kepekatan HCl, suhu dan masa pembuangan kapur didapati mempengaruhi proses pembuangan kapur.



Rajah 2: Perbandingan nilai sebenar dengan nilai ramalan bagi peraga penuh dan peraga terbaik untuk kandungan abu

PENGHARGAAN

Kami ingin merakamkan ribuan terima kasih kepada kakitangan Jabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses, Universiti Kebangsaan Malaysia kerana telah membantu dalam penyelidikan ini.

RUJUKAN

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 1970. Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists. 11, 16 and 512. edn.

BLUMBERG, R., C.L. SOUTHHALL, N.J. VAN RENBERG dan O.B. COLCKMAN. 1951. *J. Sci. Food Agr.*, **2**:571.

JABATAN PERIKANAN. 1983. Perangkaan Pendaratan

Ikan Laut Tahun 1983. Kementerian Pertanian Malaysia.

PENISTON, Q.P. dan E.L. JOHNSON. 1970. U.S. Patent 3,533,940.

RIGBY, W.G. 1936. Substantially Undergraded Deacylated Chitin Process, U.S. Patent 2,040,879 and 2,040,880.

TAKEDA, M. dan E. ABE. 1962. *Norin sho Suisan Koshuso Kenkyu Hokoku* **11**: 339.

TAKEDA, M. dan H. KATSUURA. 1964. *Suisan Daigaku Hokoku* **13**: 109.

WHISTLER R.S. dan J.N. BEMILLER. 1962. *J. Org. Chem.* **27**: 1161.

(Diterima 5 Ogos, 1989)