

GIDA ENDÜSTRİSİNDE KİTOSANIN KULLANIMI

Betül Erkan Koç, Mehmet Özkan*

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

Geliş tarihi / *Received* : 20.01.2011
Kabul tarihi / *Accepted* : 08.03.2011

Özet

Kitosan; kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen modifiye, doğal bir karbonhidrat polimeridir. Antitümör, antibakteriyel, antifungal ve hipokolesterolemik fonksiyonlarının yanı sıra; kıvam artırma, flokleşmeyi sağlama, absorber, emülgatör, durultma, jelleşme ve suyu ve boyayı bağlama gibi önemli teknolojik niteliklere de sahip olması nedeniyle, kitosana olan ilgi son yıllarda önemli düzeyde artmıştır. Kitosanın en temel uygulamalarından biri; *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* gibi bakterileri; *Saccharomyces cerevisiae* ve *Rhodotorula glutensis* gibi maya kültürlerini ve Zygomycetes dışındaki küfleri inaktive edebilmesidir. Kitosan, aynı zamanda özellikle et ürünlerinde kaplama materyali olarak kullanıldığında bu ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Bunun yanında kitosan; ekmek ve yumurta gibi ürünlerde koruyucu bir bariyer oluşturarak nem kaybını engellemekte; ekmek, meyve ve doymamış yağ asitlerince zengin deniz ve et ürünleri gibi çeşitli gıdalarda antioksidan etki göstererek bu ürünleri oksidasyona karşı korumakta ve sosis, mayonez gibi ürünlerde de emülgatör görevi görmektedir. Meyve ve sebzelerden elde edilen ürünlerde kitosanın en ilgi çekici uygulamaları ise, esmerleşmeyi inhibe etmede süfitlere alternatif gösterilmesi ve meyve suyu endüstrisinde gerek durultma yardımcı maddesi gerekse asitliği düzenleyici olarak kullanılmasıdır. Bu derlemede, kitosanın gıda endüstrisindeki uygulamaları ele alınmıştır.

Anahtar kelimeler: Kitosan, antimikrobiyel aktivite, antioksidan aktivite, gıda uygulamaları

UTILIZATION OF CHITOSAN IN FOOD INDUSTRY

Abstract

Chitosan is a modified, natural carbohydrate polymer derived by partial deacetylation of chitin. Chitosan has received considerable attention in recent years because of its biological activities such as antitumor, immunostimulatory, antibacterial, antifungal and hypocholesterolemic functions. In addition to these functions, chitin and chitosan possess several important technological properties such as thickening, flocculating, absorbing, emulsifying, clarifying, gelling and water or dye binding. One of the most potent applications of chitosan is the inactivation of various bacteria such as *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, yeast cultures such as *Saccharomyces cerevisiae* and *Rhodotorula glutensis* and numerous fungi except Zygomycetes. Chitosan has also extended the shelf-life of especially meat products when successfully used as coating., especially in meat products, to extend the shelf-life of food products. Moreover, chitosan is also used as a protective barrier for moisture loss from foods such as bread and eggs. The antioxidative activity of chitosan protects the foods such as bread, fruit as well as foods rich in unsaturated lipids i.e., seafood and meat products against oxidation.; such as bread, fruits as well as foods rich in unsaturated lipids, i.e., seafood and meat products. Moreover, chitosan acts as an emulsifier on products such as sausages and mayonnaise. The most interesting applications of chitosan in fruits and vegetables are to act as the browning inhibitor and, as a clarifying agent and a regulator of acidity in fruit juices. This review summarizes the applications of chitosan in food industry.

Keywords: Chitosan, antimicrobial activity, antioxidant activity, food applications

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ mozkan@ankara.edu.tr, ☎ (+90) 312 596 1146 📠 (+90) 312 317 8711

GİRİŞ

Gıdalara; üretim aşamalarında, depolama sırasında, tekstürün iyileştirilmesi veya kalitenin uzun süre muhafaza edilmesi amacıyla katılan gıda katkı maddelerinden özellikle yapay olanları, izin verilen limitlerin üzerindeki miktarlarda ya da izinsiz kullanıldığında tüketici sağlığının bozulmasına yol açabilmektedir. Bu nedenle; bu maddelerin izin verilen kullanım miktarları azaltılmış, bazılarının kullanımı ise yasaklanmıştır. Bununla birlikte; endüstride bu yapay katkı maddelerinin yerine toksik olmayan, doğal kaynaklardan elde edilen katkı maddelerinin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. İşte bu doğal katkı maddelerinden birisi olan ve kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen kitosana olan ilgi de, kitosanın çöktürme, nem tutma, film oluşturma, antimikrobiyel aktivite, antioksidan aktivite, emülgatör, enzim immobilizasyonu gibi birçok fonksiyonel özelliğe sahip olması nedeniyle son zamanlarda artmıştır. Aynı zamanda; antitümör, hipokolestrolemik gibi biyofonksiyonel etkiler göstermesi ve toksik olmaması nedeniyle kitosanın gıda, ilaç, kozmetik, tıp, tarım ve tekstil alanlarında kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Kitin ve kitosanın kullanımının yaygınlaşmasının diğer bir nedeni ise, son yıllarda atıkların değerlendirilmesinin gündeme gelmesiyle birlikte; kabuklu deniz ürünleri işleyen birçok firmanın, üretim sonrası açığa çıkan kabukları değerlendirme çabasına girmeleridir.

Bu çalışma; çeşitli alanlarda kullanımı giderek yaygınlaşan kitosanın, gıda endüstrisindeki uygulamalarının derlenmesi amacıyla hazırlanmıştır.

KİTİN ve KİTOSAN

Kitin; yengeç, karides gibi kabuklu deniz hayvanlarının esas yapısal bileşeni olup, kelebeklerin kanatları, böceklerin dış iskeletleri ve fungusların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Bir polisakkarit olan kitin, 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glukoz (N-asetilglukozamin) monomerlerinin $\beta(1-4)$ bağlarıyla bağlanması sonucu oluşmakta ve poli $\beta(1-4)$ -2-asetamido-2-deoksi-D-glukoz olarak da adlandırılmaktadır. Kitosan ise; kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen, reaktif fonksiyonel amino gruplarına sahip, modifiye doğal bir biyopolimerdir (1-3). (1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukoz (glukozamin)

olarak da adlandırılan kitosanın 3 tane reaktif fonksiyonel grubu olup, bunlar; C-3 ve C-6 pozisyonlarındaki birincil ve ikincil hidroksil grupları ve C-2 pozisyonunda bulunan amino grubudur (1).

Kitin ve dolayısıyla da kitosan, yapısal olarak selüloza benzeyen ve dünyada selülozdan sonra en çok bulunan biyopolimerlerdir (4, 5). Selüloz, kitin ve kitosanın yapısal farklılığı; selülozun ikinci karbon atomundaki hidroksil ($-OH$) yerine, kitinde asetamid ($-NHCOCH_3$), kitosanda ise, amin ($-NH_2$) grubu bağlı olmasıdır (6).

Kitinden Kitosan Eldesi

Kitinden kısmi deasetilasyonla kitosan elde etmek amacıyla; öncelikle kitinin elde edileceği doğal kaynak (kabuklu deniz ürünleri, böcekler, kelebekler vb.), kum gibi yabancı maddelerden arındırılmak üzere yıkanır ve sonrasında mekanik olarak parçalanır. Daha sonra kabukların üzerindeki doku kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla, kabuklar %3'lük NaOH ile 30 dak. kaynatılarak kitinin protein kompleksindeki kovalent bağlar parçalandıktan sonra soğutulur ve alkali kalıntısı suyla iyice yıkanır. Bu işlem deproteinizasyon işlemi olarak adlandırılır. Deproteinizasyon işlemi takiben demineralizasyon işlemi uygulanır. Bu işlem, alkali muamelesiyle doku kalıntılarının arındırılmış kabukların, 30 dak. süreyle oda sıcaklığında %3'lük HCL ile muamele edilmesi ve ardından yine suyla yıkanması basamaklarından oluşur. Deproteinizasyon ve demineralizasyon işlemleri uygulanan kabukların, su oranı %6'nın altına düşüncüye kadar preslenmesiyle kitin elde edilir. Elde edilen kitin, kitosan üretimi amacıyla deasetilasyon işlemine tabi tutulur (Şekil 2). Bu amaçla; kitin öncelikle kostik soda (NaOH) içinde 90-95 °C sıcaklığa ısıtılır, filtre edilir ve alkali kalıntısı kalmayacak şekilde suyla yıkandıktan sonra, kalıntı preslenerek fazla su uzaklaştırılır. Bu işlemler sonucu elde edilen nem içeriği yüksek kitosan, güneşte veya bir kurutucuda nem oranı %5'in altına düşene kadar kurutulur. Kurutma işlemi takiben öğütme yapılarak kitosan elde edilir (7, 8).

Kitosanın Özellikleri

Polisakkarit yapısında olan kitosan, katı durumdayken sarımsı-beyaz renkte, yarı-şeffaf, kokusuz ve tatsızdır (7). Kitosan, kitinin aksine asidik

çözeltilerde çözünebilmektedir. Organik asit çözeltilerinde (pH<6) çözünebilen kitosanın çözünürlüğü; inorganik asit çözeltilerinde sınırlıdır. Kitosan, örneğin; asetik asit (C₂H₄O₂), laktik asit (C₃H₆O₃), formik asit (CH₂O₂), malik asit (C₄H₆O₅), sitrik asit (C₆H₈O₇) gibi organik asitlerin sulu çözeltilerinde ve inorganik asitlerden %1'lik HCL çözeltisinde çözünürken; sülfürik ve fosforik asit (H₃PO₄) gibi diğer inorganik asit çözeltilerinde çözünmez. Çözünürlük özellikleri; kitosanın elde edilmiş yöntemine, asetilasyon derecesine, asetil gruplarının yapıdaki dağılımına, molekül ağırlığına, sıcaklığa, pH'ya, kullanılan asidin özelliğine ve çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık ve pH'nın kitosanın çözünürlüğü üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada; gliserol 2-fosfat varlığında, nötral pH'da elde edilen suda çözünebilir nitelikteki kitosanın, pH 7-7.1'de ve oda sıcaklığında stabil olduğu, sıcaklık yaklaşık 40 °C olduğunda ise, çözeltilinin jel formunu aldığı saptanmıştır (9). Rinaudo ve ark. (1999), kitosanı %1'lik asetik asit çözeltisinde çözündürmüşler ve asit konsantrasyonunun, çözündürülecek kitosan miktarına bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Kitosanı çözmek için kullanılacak çözeltideki proton konsantrasyonunun, en az kitosanın içerdiği amino (-NH₂) gruplarının konsantrasyonu kadar olması gerektiğini saptamışlardır (9).

Lee ve ark. (2003), molekül ağırlığıyla kitosanın etkinliği arasındaki ilişkiyi ortaya koymuşlardır. Kitosan çözeltisine daldırılmış domuz etlerinin depolama stabilitesi üzerine yapılan bu çalışmada; kitosan çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kitosanın molekül ağırlığı arttıkça (30 ve 120 kDa), domuz etlerinde oksidasyonun azaldığı ve raf ömrünün arttığı saptanmıştır (10). Kitosanın deasetilasyon derecesinin emülgatör özelliğe etkisinin araştırıldığı bir çalışmada da, %1'lik asetik asit çözeltisinde çözünmüş ve deasetilasyon dereceleri %73 ile %95 arasında değişen %1'lik kitosan çözeltileri elde edilmiştir. Deasetilasyon derecesi %81 ve %88 olan kitosan çözeltilerinin yağ kalıntısı veya sediment oluşumu olmaksızın tam emülsiyon oluşturduğu saptanmıştır (11).

KİTOSANIN GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI

Kitosan; antitümör, antioksidan, antibakteriyel, antifungal ve hipokolesterolemik fonksiyonları nedeniyle fonksiyonel gıdaların özelliklerinin geliştirilmesinde kullanımı gelecek vaad eden bir

ingrediyendir (12-15). Tüm bu özelliklerinin yanısıra; toksik olmaması nedeniyle de kitosanın, gıda endüstrisinde antimikrobiyel ve antioksidan etki sağlamak, durultma, esmerleşme inhibisyonu, emülsiyon oluşturma, yenilebilir film oluşturma, nem tutma, kıvam arttırma, absorpsiyon vb. amaçlarla gıda katkı maddesi olarak kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (16-18). Kitosanın gıda endüstrisinde kullanım amaçlarından bazılarına aşağıda değinilmiştir:

Antimikrobiyel Aktivite

Son zamanlarda tüketicilerin, kimyasal koruyucular içermeyen gıdalara yönelmesi ve kitin, kitosan ve türevleri gibi doğal polimerlerin *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* gibi bakteriler, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Rhodotorula glutensis* gibi mayalar ve Zygomycetes dışındaki küfler gibi değişik gruplardaki mikroorganizmalara karşı gösterdiği antimikrobiyel aktivite, bu polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır.

Kitosan molekülünde; C-2 pozisyonunun, pH'sı 6'dan düşük ortamlarda sahip olduğu pozitif yük; kitosanın kitine oranla daha iyi çözünürlük ve antimikrobiyel etki göstermesini sağlamaktadır. Kitin, kitosan ve türevlerinin antimikrobiyel aktivitelerinin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte bu konuyla ilgili bazı teoriler öne sürülmektedir. Bunlardan ilki; kitosandaki pozitif yüklü amino (-NH₃⁺) gruplarının bakterinin hücre membranı üzerindeki negatif yüklü karboksilat (-COO⁻) gruplarını bağlaması sonucu hücre membranının bariyer özelliğinin bozulduğu ve protein yapılı bazı hücre içi (intraselüler) öğelerin sızıtısına öncülük ettiği (19). Diğer bir teori; kitosanın seçici davranıp iz metalleri bağlayarak çelat oluşturduğu böylece mikrobiyel gelişimi inhibe ettiği (20). Yapılan diğer çalışmalarda da kitosanın, bulunduğu ortamda su bağlayıcı ve enzim inhibitörü görevi gördüğü ve böylece mikrobiyel gelişimi engellediği öne sürülmektedir. Başka bir teori ise; kitosanın, mikroorganizmanın DNA'sına bağlanarak mRNA ve protein sentezi inhibisyonuna neden olduğudur (20).

Literatürde kitosanın antimikrobiyel etkisi üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur. Chang ve ark. (1989), *S. aureus*'u tam olarak inaktive edebilmek için %0.5'lik kitosan konsantrasyonunun yeterli

olduğunu ortaya koymuştur (20). Kitosanın antimikrobiyel etkisi; taze etin muhafazasında, *Staphylococcus aureus* IAM 1011'in yanısıra *Bacillus subtilis* IFO 3025, *Escherichia coli* RB, ve *Pseudomonas fragi* IFO 3458 gibi bozulma etmeni bakterilere karşı da saptanmıştır (21, 22).

Çileklerde hücre içinde yaygın hasat sonrası fungal patojenlerin gelişimi üzerine yapılan başka bir çalışmada da; *Botrytis cinerea* ve *Rhizopus stolonifer* ile inoküle edilen çileklerin bir kısmı kitosan çözeltisiyle kaplanmış, bir kısmı ise kaplanmamıştır. Kitosana kaplanmış ve kaplanmamış çilekler, 13 °C'de depolandığında kontrol grubunda 1 gün sonra fungal bulaşı tespit edilirken; kitosana kaplanmış olanlarda ancak 5 gün sonra bir bulaşıya rastlanmıştır. 14 gün depolama sonunda ise; 15 mg/mL düzeyinde kitosana kaplı çileklerin, yine aynı funguslar (*Botrytis cinerea* ve *Rhizopus stolonifer*) tarafından bozulması %60 oranında azalmış ve aynı zamanda bu meyvelerin olgunlaşmaları sırasında hiçbir fitotoksineye rastlanmamıştır. Kitosanın, çileklerin çürümelerini ya mikroorganizmanın hücre duvarında incelmeye ve yıkıma yol açarak (fungustatik niteliği dolayısıyla) ya savunma enzimleri (kitinaz, kitosana ve β -1,3-glukanaz) oluşturarak ya da bunların kombinasyonu ile kontrol altına aldığı düşünülmüş, bu 3 mekanizma arasında en muhtemel olanın fungustatik etki olduğu bildirilmiştir (23). Bir başka çalışmada; Park ve ark. (2005), %0.5'lik asetik asit içinde çözünmüş %2'lik kitosanın *Cladosporium sp.* ve *Rhizopus sp.*'a karşı antifungal etki gösterdiğini ortaya koymuşlardır (24). Kitosanın bu etkisi; Chien ve ark. (2007) tarafından *Penicillium digitatum* ve *Penicillium italicum* üzerine turunçgil (Murcott tangor) meyvelerinde, Chien ve Chou (2006) tarafından da bu iki mikroorganizmaya ilaveten *Botrytis cinerea* ve *Botrydiodia lecanidion* üzerine Tankan turunçgil meyvelerinde yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır (25, 26).

Kitosanın antimikrobiyel etkisi üzerine yapılmış bir başka çalışmada, Roller ve Covill (1999); 25 °C sıcaklıktaki elma suyunda (pH 3.4) 0.1–5 g/L düzeyinde kitosan bulunmasının bozulma etmeni tüm mayaların (*Zygosaccharomyces bailii* 906 ve HP; *Saccharomyces cerevisiae* 3085, SD ve 28; *Schizosaccharomyces pombe*; *Saccharomyces exiguous*; *Saccharomyces ludwigii*) gelişimlerini inhibe ettiğini ortaya koymuşlardır (27).

Diğer çalışmalarla da kitosanın; *Aspergillus niger* (28), taze ve minimal işlem görmüş çileklerde psikrotrof ve mezofil bakteriler, laktik asit bakterileri, maya ve küfler (29, 30), havuçlarda ve minimal işlem görmüş havuçlarda koliform ve laktik asit bakterileri (31), domateste *Botrytis cinerea* ve *Penicillium expansum* (32), elma suyunda *Escherichia coli* K-12 (33), çiğ karideslerde *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* ve *Proteus vulgaris* (34), sığır ve hindi kıymasında *Clostridium perfringens*'e (19) karşı antimikrobiyel aktivite gösterdiği ortaya konmuştur.

Enzimatik Esmerleşme

Hasat veya proses sırasında zarar gören bitki hücrelerinde, zarar görmemiş hücrede ayrı organellerde bulunan fenolik bileşikler ile polifenol oksidaz enziminin (PPO) etkileşimi sonucu, enzimatik esmerleşme meydana gelmektedir. Enzimatik esmerleşme reaksiyonları; açık renkli meyve ve sebzelerin (kayısı, elma, armut, patates vb.) dokularındaki fenolik maddelerin (mono ve o-difenoller), PPO enzimi katalizörlüğünde o-kinonlara hidrosilasyonu ve oksidasyonu ile başlamaktadır. Daha sonra, o-kinonların enzimatik olmayan oksidasyonu ve bunu takiben polimerizasyonu sonucunda melanoidinler oluşmakta; böylece bu açık renkli ürünlerde, renk esmerleşmektedir (35).

Gıdalarda esmerleşme reaksiyonlarını engellemek amacıyla sülfidler kullanılmaktadır. Sülfidler bu reaksiyondaki ana görevi; PPO enzimini inaktive ederek o-kinon oluşumunu engellemek ve oluşmuş olan o-kinonları daha stabil yapıda olan 1,2-dihidroksibenzene indirgemek suretiyle esmerleşme reaksiyonlarını başlangıç aşamalarında durdurmaktadır. Son zamanlarda; bilinen en etkili esmerleşme inhibitörü sülfidler, insan sağlığına olumsuz etkileri, özellikle astım hastalarında şiddetli solunum yolu reaksiyonlarına neden olması nedeniyle esmerleşmeyi önleyici alternatif bir bileşik olan kitosan üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Zhang ve Quantick (1997) tarafından yapılan bir çalışmada; %2'lik glutamik asitte çözünmüş %1 ve %2'lik kitosan çözeltisiyle; Joas ve ark. (2005) ise sitrik ve tartarik asit çözeltilerinde çözünmüş %1'lik kitosan çözeltisiyle (pH 0.8, 1.0 ve 1.3) kaplanmış litchi meyvelerinde (Çin'de yetiştirilen

bir meyve); kitosan kaplamanın, fenolik maddelerin oksidasyonuna neden olan PPO aktivitesini inhibe ederek renkte meydana gelen değişimleri geciktirdiğini ayrıca peroksidaz aktivitesini de azalttığını saptamışlardır (10, 36). Bunun nedeninin ise; kitosanın, perikarp yüzeyi üzerinde bir film katmanı oluşturması olabileceği öne sürülmüştür.

Literatürde gıdaların kitosanla kaplanmasının PPO aktivitesini inhibe ettiğini gösteren başka çalışmalara da rastlanmıştır (37-39). Spagna ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, kitosanın, yüksek polifenol içeriğine sahip Trebbiano ve Albana beyaz şaraplarındaki polifenollerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir (39). Bir başka çalışmada; McIntosh elmalarından elde edilen elma suyuna, filtrasyon öncesinde ilave edilen kitosanın, enzimatik esmerleşmeyi önlediği saptanmıştır. Bu çalışmada; kitosan uygulamasının, enzimatik esmerleşmenin kontrolünde elma sularında olduğu gibi; Anjou, Bartlett ve Bosc armutlarından elde edilen armut sularında da başarı sağladığı; ancak, çok olgun olan Bartlett armutlarından elde edilen armut sularında 1000 mg/kg düzeyinde kitosanın bile etki sağlayamadığı görülmüştür (40). Kitosanın, filtre edilmiş elma ve armut sularında esmerleşmeyi önlemesi; pozitif yüklü kitosan polimerinin, PPO'nun substrat olarak kullanacağı askıda kalan bileşenleri koagüle etmesinin bir sonucudur. Çok olgun armutlardan elde edilen armut sularında başarı sağlayamaması ise; esmerleşmenin sadece PPO aktivitesinden kaynaklanmadığı, başka faktörlerin de etkili olabileceğini göstermiştir.

Durultma

Kitosan; yoğun pozitif yük taşıması, ağır metalleri bağlayarak çelat oluşturması, asit bağlayıcı özelliği ve proseste kolloidal ve dispers partiküllerin uzaklaştırılmasında etkili olması nedeniyle meyve suyu üretiminde de kullanılmaktadır. Elma sularında yapılan bir çalışmada; gerek suda gerekse asitte çözünebilen kitosan, elma suyunun bulanıklık değerini "0" NTU'ya düşürecek kadar iyi bir durultma etkisi göstermiştir (41). Ayrıca Chen ve Li (1996) greyfruit sularının (20), Lee ve No (2001b) Trabzon hurması sirkesinin (10) ve Oszmianski ve Wojdylo (2007) ve Rungsardthong ve ark. (2006) da elma sularının durultulmasında kitosanın başarı ile kullanılabilceğini göstermişlerdir (42, 43).

Chatterjee ve ark. (2004) tarafından yapılan bir başka çalışmada, %7'lik asetik asitte hidrolize edilerek hazırlanmış suda çözünür kitosanın; elma, üzüm, limon ve portakal sularının berraklaştırılmasında bentonit ve jelatinden daha etkili olduğu saptanmış ve aynı zamanda bu meyve sularının tüketici tarafından kabul edilebilirliğinin arttığı duyu analize belirlenmiştir. Bu çalışmada; meyve sularının durultulmasında kullanılan bentonit, jelatin ve kitosan uygulamaları arasında, meyve sularının titrasyon asitliğine etkileri bakımından önemli bir farkın olmadığı gözlemlenmiştir (44). Rwan ve Wu (1996) tarafından yapılan diğer bazı çalışmalarda ise; durultma amacıyla kullanılan kitosanın; havuç, elma ve greyfruit sularının titrasyon asitliğinde azalmaya neden olduğu saptanmıştır (20).

Antioksidan Aktivite

Doymamış yağ içeriği yüksek kaslı gıda ürünleri, oksidasyon sonucu aroma kaybı ve ransidite oluşumuna son derece elverişlidir. Antioksidan aktivite gösteren kitosanın, bu ürünlere ilave edilmesi durumunda, depolama süresince lipit oksidasyonunu geciktirdiği veya önlediği öne sürülmektedir.

Kitosanın antioksidan aktivitesi üzerine yapılan bir çalışmada; %1'lik kitosan çözeltisiyle kaplanan sığır etinde, +4 °C sıcaklıkta 3 gün depolama sonunda 2-tiyobarbiturik asit (TBA) oluşumunda %70 oranında azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca; 10 günlük depolama sonunda, kontrol grubunda TBA değerinde keskin bir artış gözlenirken; %0.5-1 kitosan içeren sığır etlerinde ise, TBA değerinin hemen hemen ilk günkü değere eşit olduğu saptanmıştır (22). Oksidasyonu ve flavor bozulmasını kontrol etmek amacıyla 500-3000 mg/kg *N,O*-karboksimetilkitosan ve onun laktat, asetat ve pirrolidin karboksilat tuzları ile kaplanan pişirilmiş sığır etinin, buzdolabı sıcaklığında 9 gün depolanması sonucunda TBA oluşumunda %47-66 azalma gözlemlenmiştir (20). Kitosanın, oksidasyonu; ısı işlem süresince ette bulunan hemoproteinlerden ortama salınan serbest metalleri bağlaması sonucu önlediği ileri sürülmektedir.

Formülasyonunda kitosan içeren sosislerde, lipit oksidasyonunun, kontrol grubuna göre daha az olduğu saptanmıştır (45). Kitosanın, lipit oksidasyonunu inhibe ettiği Lee ve ark. (2003) tarafından

domuz etlerinde ve Youn ve ark. (2004) tarafından baharatlı sığır etlerinde yapılan çalışmalarla da ortaya konulmuştur (10). Park ve ark. (1999), sosis hamuruna %0.3'lük laktik asit çözeltisinde çözündürülmüş %0.2 kitosan ve %0.005 sodyum nitrit veya tek başına %0.5 kitosan eklenmesinin, %0.01 sodyum nitritle aynı koruyucu etkiyi gösterdiğini ve buna bağlı olarak da sosislerin kürlenmesinde daha az miktarda nitrite ihtiyaç olduğunu belirlemişlerdir (10).

Yenilebilir Film ve Emülgatör

Taze, dondurulmuş ve işlenmiş gıdaların raf ömrünü artırmak ve bu süre içinde kalitesini muhafaza etmek amacıyla yenilebilir film ve kaplamaların kullanımı son zamanlarda artmaktadır. Kitosan, yarı geçirgen film oluşturma özelliği nedeniyle gıda endüstrisinde kaplama amacıyla da kullanılmaktadır. Yenilebilir kitosan filmlerin fiziksel özellikleri, birçok ticari polimer filmle karşılaştırılabilir niteliktedir. Ancak; kitosan filmlerin fiziksel ve bariyer özelliklerinde, depolama süresiyle, az da olsa bazı değişimler meydana gelebilmektedir. Filmin plastik özelliğinin artması; film oluşumu, filmin fiziksel ve kullanım özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahipken, bariyer özelliğini olumsuz etkilemektedir (46). Ancak; kitosan filmlerin bariyer ve mekanik özellikleri, pH veya çözgen modifikasyonu ile iyileştirilebilmektedir (4). Kitosan film kaplamayla gıdalarda yukarıda da bahsedildiği gibi; bir yandan mikrobiyel ve oksidatif stabilite ve enzimatik esmerleşmenin kontrolü sağlanırken diğer yandan gıdanın duyuşsal özellikleri de muhafaza edilebilmektedir (47). Nitekim, 5 mL/L konsantrasyonunda kitosan içeren yenilebilir kaplama ile kaplanan tüketime hazır havuçlarda depolama süresince (4°C sıcaklıkta 12 gün) renk kalitesinin korunduğu ve yüzey renginde meydana gelen beyazlaşmanın azaldığı ortaya konulmuştur (48). Ancak yapılan diğer bazı çalışmalarda; asetik asitle hazırlanmış kitosan çözeltisiyle kaplanan taze çileklerde, acı ve buruk bir tat oluştuğu, asetik ve oleik asit karışımıyla hazırlanmış kitosan çözeltisiyle kaplanan dondurulmuş çileklerde de kitosanın, aroma ve flavoru olumsuz etkilediği saptanmıştır (49, 50).

Kitosanın gıda endüstrisindeki diğer bir kullanım amacı da, emülsiyon oluşturma ve stabilizasyonudur. Kitosan, herhangi bir sürfaktan ilavesi olmadan

su-yağ-su emülsiyonlarının stabilizasyonunu sağlayan bir emülgatör özelliği göstermektedir. Bu durum, kitosanın farklı deasetilasyon derecelerine sahip moleküllerin karışımı olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek deasetilasyon derecesine sahip moleküller, yağ-su emülsiyonlarının oluşumunu sağlarken; düşük deasetilasyon derecesine sahip moleküller ise, su-yağ emülsiyonlarının oluşumunu sağlamaktadır (51). Bu nedenle; kitosan, farklı hidrofilik-lipofilik denge değerlerine sahip sürfaktanların karışımı gibi davranabilmektedir. Kitosanın emülgatör özelliği üzerine Lee (1996) tarafından yapılan bir çalışmada; kitosan ilavesinin yumurta sarısının emülsiyon kapasitesini %10, mayonezinkini ise, yaklaşık %9 oranında artırdığı saptanmıştır (20).

KAYNAKLAR

1. Furusaki E, Ueno Y, Sakairi N, Nishi N, Tokura S. 1996. Facile preparation and inclusion ability of a chitosan derivative bearing carboxymethyl- β -cyclodextrin. *Carbohydr. Polym.*, 9, 29-34.
2. Hernández-Muoz P, Almenar E, Valle VD, Velez D, Gavara R. 2008. Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria x ananassa*) quality during refrigerated storage. *Food Chem.*, 110, 428-435.
3. Vu KD, Hollingsworth RG, Leroux E, Salmieri S, Lacroix M. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. *Food Res. Int.*, (basımda).
4. Kim KM, Son JH, Kim SK, Weller CL, Hanna MA. 2006. Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type. *J. Food Sci.*, 71(3), 119-124.
5. Dutta PK, Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta J. 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chem.*, 114, 1173-1182.
6. Demir A, Seventekin N. 2009. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
7. Bostan K, Aldemir T, Aydın A. 2007. Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 37(2), 118-127.

8. Dexter LB. 2005. Technical Consultant 2005. *Shrimp-Derived Chitosan GRAS Notification*. Vol. I, Lee B. Dexter and Assoc. Technology Consultants, Austin, TX.
9. Rinaudo M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31, 603-632.
10. No HK, Meyers SP, Prinyawiwatukul W, Xu Z. 2007. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A review. *J. Food Sci.*, 72(5), 87-100.
11. Del Blanco LF, Rodríguez MS, Schulz PC, Agull E. 1999. Influence of the deacetylation degree on chitosan emulsification properties. *Colloid Polym. Sci.*, 277, 1087-1092.
12. Lopez-Caballero ME, Gomez-Guillén MC, Pérez-Mateos M, Montero P. 2005. A functional chitosan-enriched fish sausage treated by high pressure. *J. Food Sci.*, 70(3), 166-171.
13. Jayakumar R, Prabakaran M, Reis RL, Mano JF. 2005. Graft copolymerized chitosan-present status and applications. *Carbohydr. Polym.*, 62, 142-158.
14. Jayakumar R, Reis RL, Mano JF. 2006. Chemistry and applications of phosphorylated chitin and chitosan. *E-Polymers.*, 035.
15. Jayakumar R, Nwe NT, Tokura S, Tamura H. 2007. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. *International J. Biol. Macromol.*, 40, 175-181.
16. Lopez-Caballero ME, Gomez-Guillén MC, Pérez-Mateos M, Montero P. 2005. A chitosan-gelatin blend as a coating for fish patties. *Food Hydrocolloid.*, 19, 303-311.
17. Hernández-Muñoz P, Almenar E, Ocio MJ, Gavara R. 2006. Effect of calcium dips and chitosan coatings on postharvest life of strawberries (*Fragaria x ananassa*). *Postharvest Biol. Tec.*, 39, 247-253.
18. Zivanovic S, Chi S, Draughon AF. 2005. Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. *J. Food Sci.*, 70(1), 45-51.
19. Juneja VK, Thippareddi H, Bari L, Inatsu Y, Kawamoto S, Friedman M. 2006. Chitosan protects cooked ground beef and turkey against *Clostridium perfringens* spores during chilling. *J. Food Sci.*, 71(6), M236-240.
20. Shahidi F, Arachchi JKV, Jeon Y. 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci. Technol.*, 10, 37-51.
21. Darmadji P, Izumimoto M. 1994. Effects of chitosan in meat preservation. *Meat Sci.*, 38, 243-254.
22. Yang T, Chou C, Li C. 2005. Antibacterial activity of *N*-alkylated disaccharide chitosan derivatives. *International J. Food Microbiol.*, 97, 237-245.
23. El Ghaouth A, Arul J, Asselin A, Benhamou N. 1992. Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus Stolonifer*. *Mycol. Res.*, 96, 769-779.
24. Park SI, Stan SD, Daeschel MA, Zhao Y. 2005. Antifungal coatings on fresh strawberries (*Fragaria x ananassa*) to control mold growth during cold storage. *J. Food Sci.*, 70(4), M202-207.
25. Chien P, Sheu F, Lin H. 2007. Coating citrus (Murcott tangor) fruit with low molecular weight chitosan increases postharvest quality and shelf life. *Food Chem.*, 100, 1160-1164.
26. Chien P, Chou C. 2006. Antifungal activity of chitosan and its application to control post-harvest quality and fungal rotting of Tankan citrus fruit (*Citrus tankan Hayata*). *J. Sci. Food Agr.*, 6, 1964-1969.
27. Roller S, Covill N. 1999. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. *Int. J. Food Microbiol.*, 47, 67-77.
28. Sebti I, Martial-Gros A, Carnet-Pantiez A, Grelier S, Coma V. 2005. Chitosan polymer as bioactive coating and film against *Aspergillus niger* contamination. *J. Food Sci.*, 70(2), 100-104.
29. Ribeiro C, Vicente AA, Teixeira JA, Miranda C. 2007. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biol. Tec.*, 44, 63-70.
30. Campaniello D, Bevilacqua A, Sinigaglia M, Corbo MR. 2008. Chitosan: Antimicrobial activity and potential applications for preserving minimally processed strawberries. *Food Microbiol.*, 25, 992-1000.

31. Durango AM, Soares NFF, Andrade NJ. 2006. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. *Food Control.*, 17, 336-341.
32. Liu J, Tian S, Meng X, Xu Y. 2007. Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological responses of tomato fruit. *Postharvest Biol. Tec.*, 44, 300-306.
33. Kumar S, Thippareddi H, Subbiah J, Zivanovic S, Davidson PM, Harte F. 2009. Inactivation of *Escherichia coli* K-12 in apple juice using combination of high-pressure homogenization and chitosan. *J. Food Sci.*, 74(1), 8-14.
34. Simpson BK, Gagne N, Ashie INA, Noroozi E. 1997. Utilization of chitosan for preservation of raw shrimp (*Pandalus Borealis*). *Food Biotechnol.*, 11, 25-44.
35. Cemeroglu B, Özkan M. 2009. Kurutma teknolojisi. *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi*, Cemeroglu B (ed), Cilt II, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No : 39, Bizim Grup Basımevi, Ankara, Türkiye, s. 479-626.
36. Joas J, Caro Y, Ducamp MN, Reynes M. 2005. Postharvest control of pericarp browning of litchi fruit (*Litchi chinensis* Sonn cv. Kwai Mi) by treatment with chitosan and organic acids. I. Effect of pH and of pericarp dehydration. *Postharvest Biol. Tec.*, 38, 128-136.
37. Jiang Y, Li J, Jiang W. 2005. Effects of chitosan coating on shelf life of cold-stored litchi fruit at ambient temperature. *Lebensm.-Wiss.U.-Technol.*, 38, 757-761.
38. Caro Y, Joas J. 2005. Postharvest control of litchi pericarp browning (cv. Kwai Mi) by combined treatments of chitosan and organic acids. II. Effect of the initial water content of pericarp. *Postharvest Biol. Tec.*, 38, 137-144.
39. Spagna G, Barbagallo RN, Pifferi PG. 2000. Fining treatments of white wines by means of polymeric adjuvants for their stabilization against browning. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 4619-4627.
40. Sapers GM. 1992. Chitosan enhances control of enzymatic browning in apple and pear juice by filtration. *J. Food Sci.*, 57(5), 1192-1193.
41. Soto-Peralta NV, Müller H, Knorr D. 1989. Effects of chitosan treatments on the clarity and color of apple juice. *J. Food Sci.*, 54(2), 495-496.
42. Oszmianski J, Wojdylo A. 2007. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *Eur. Food Res. Technol.*, 224, 755-762.
43. Rungsardthong V, Wongvuttanakul N, Kongpien N, Chotiwaranon P. 2006. Application of fungal chitosan for clarification of apple juice. *Process Biochem.*, 41, 589-593.
44. Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee BP, Guha AK. 2004. Clarification of fruit juice with chitosan. *Process Biochem.*, 39, 2229-2232.
45. Jo C, Lee JW, Lee KH, Byun MW. 2001. Quality properties of pork sausage prepared with water-soluble chitosan oligomer. *Meat Sci.*, 59, 369-375.
46. Butler BL, Vergano PJ, Testin RF, Bunn JM, Wiles JL. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J. Food Sci.*, 61(5), 953-956.
47. Chien P, Sheu F, Yang F. 2007. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *J. Food Eng.*, 78, 225-229.
48. Sim es ADN, Tudela JA, Allende A, Puschmann R, Gil MI. 2009. Edible coatings containing chitosan and moderate modified atmospheres maintain quality and enhance phytochemicals of carrot sticks. *Postharvest Biol. Tec.*, 51, 364-370.
49. Han C, Lederer C, McDaniel M, Zhao Y. 2005. Sensory evaluation of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*) coated with chitosan-based edible coatings. *J. Food Sci.*, 70(3), 172-178.
50. Vargas M, Albors A, Chiralt A, González-Martínez C. 2006. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. *Postharvest Biol. Tec.*, 41, 164-171.
51. Schulz PC, Rodriguez MS, Del Blanco LF, Pistonesi M, Agull E. 1998. Emulsification properties of chitosan. *Colloid Polym. Sci.*, 276, 1159-1165.