

## KİTİN (CHITİN), KİTOSAN (CHITOSAN) VE TÜREVLERİNİN GIDALARDA KULLANIM OLANAKLARI

### POTENTIAL APPLICATION OPPORTUNITIES OF CHITIN, CHITOSAN AND THEIR DERIVATIVES IN FOODS

Şükrü KURT, Ömer ZORBA

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van

**ÖZET:** Kitin,  $\beta$ -1,4- glikozidik bağlara sahip N-asetil-D-glukozamin (GlcNAc) rezidülerinden oluşmuş bir organik polimerdir. Selülozdan sonra doğada en fazla bulunan biyopolimer olup, yengeç, istakoz ve karides gibi deniz kabuklularının dış iskelet yapılarından, böceklerden ve fungusların hücre duvarlarından elde edilmektedir. Kitosan ise, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilmektedir. Gıda uygulamalarında çözünürlüğü ve aktivitesi kitinden daha fazladır. Polikationik özelliğe sahip olan kitosanın, bakteri ve funguslara karşı etkilerinin yanısıra, antioksidan etkileri, yüksek adsorbsiyon kapasitesi, jel oluşturma kabiliyeti ve çelât oluşturma yeteneği de bulunmaktadır. Et, meyve, sebze ve bunların ürünleri başta olmak üzere, bir çok gıdada kullanım olanakları bulunmasıyla birlikte, suların arıtılmasında, meyve suyunun durultulmasında, yenilebilir filmlerin üretilmesinde de kullanım olanakları bulunmaktadır. Kitosanın gıdalarda kullanımı, bağırsaklarda yağ emilimini azaltmakta ve plazma kolesterolü ve trigliseridler seviyelerini düşürmektedir. Bununla birlikte toksik olmamaları, vücutta parçalanabilmeleri, ekonomik olmaları da gıdalarda kullanım potansiyellerini artırmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Kitin, kitosan, antimikrobiyal, antioksidan, durultma, yenilebilir film

**ABSTRACT:** Chitin is an organic biopolymer of N-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc) units linked together by  $\beta$ -(1,4)-glycosidic bonds. It is the second most abundant biopolymer on earth after cellulose and is obtained from the shell waste of crustaceans (crab, shrimp) and also from cell walls of fungi and insects. Chitosan is the N-deacetylated product of chitin. It has higher solubility and activity than chitin in food applications. Due to its polycationic properties, it has antimicrobial activity on bacteria and fungi, and it has also antioxidant property, high adsorption activity, gel forming ability and chelating ability. Chitosan has high potential for using in meat, vegetable, fruit and many other food products. However it has high potential for purification of water, clarification of fruit juice and production of edible films. It decreases absorption of fat in intestines, and also decreases the levels of serum cholesterol and triglyceride. However, the potential usage of chitin and chitosan in food application is increased because of its nontoxic, biodegradable and low cost properties.

**Keywords:** Chitin, chitosan, antimicrobial, antioxidant, clarification, edible film

### GİRİŞ

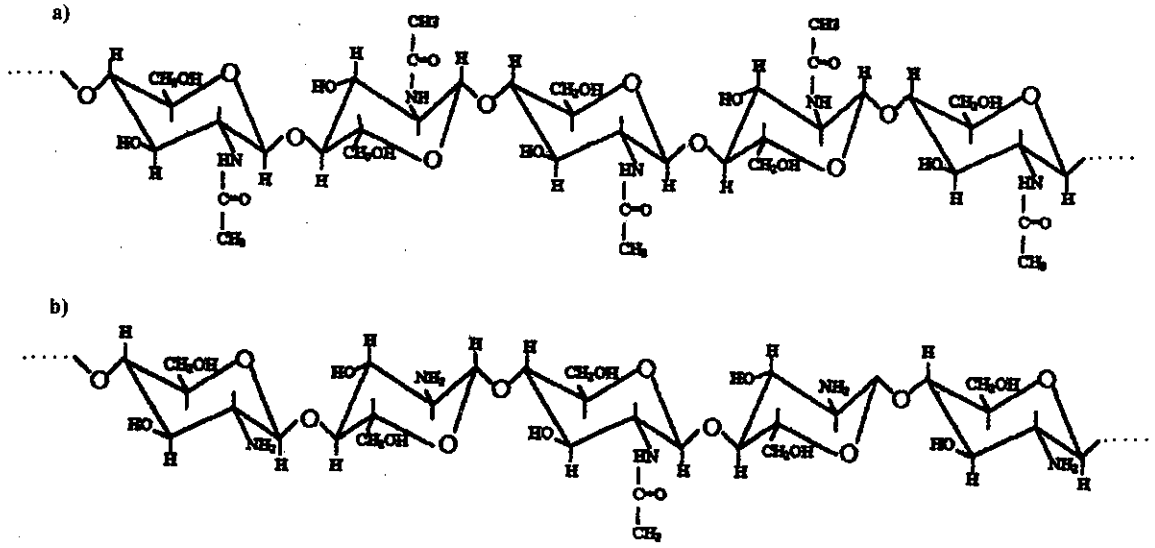
Kitin ilk olarak 1811'de mantarın yapısında tespit edilerek tanımlanmıştır. Kitin ismi Yunanca' da zarf anlamına gelen 'chiton' kelimesinden türetilmiştir. Yer yüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal biyopolimer olarak bilinmektedir. Bu polimerler, yengeç, istakoz ve karides gibi deniz kabuklularının dış iskelet yapılarından, böceklerden ve fungusların hücre duvarlarından elde edilmektedir. Su ürünlerinin işlenmesinden sonra, bir yan ürün olarak atık durumuna gelen deniz kabuklularının dış iskelet yapıları, kitin elde edilebilen önemli bir kaynak haline gelmiştir. Dolayısıyla bu durum ekonomik olarak önemli bir kazanç sağlamaktadır. Ancak kitinin funguslardan elde edilmesi deniz kabuklularından daha avantajlıdır. Yıl boyunca elde edilebilmesi, ham materyalin homojen kompozisyona sahip olması, demineralizasyon aşaması gerektirmemesi, funguslardan kitini elde etmeyi daha avantajlı hale getirmektedir (Agulló, Rodríguez, Ramos ve Albertengo 2003).

<sup>1</sup> E-posta: omerzorba@yahoo.com

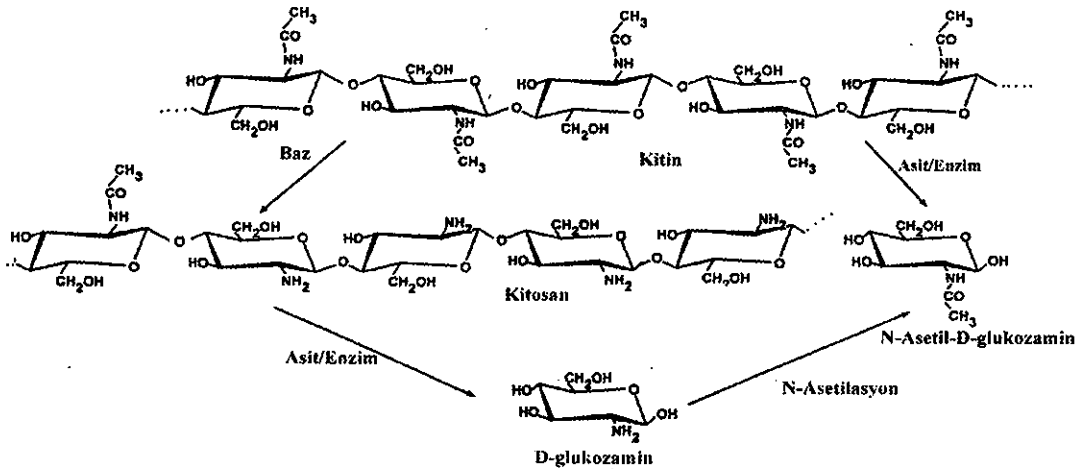
Kitin, kitosan ve türevleri gıda uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip olup, kullanım alanları; bakteriyosidal ve fungosidal etkilerinden dolayı antimikrobiyal ajan olarak, yenilebilir filmlerin yapılmasında, gıda proseslerinde atık durumuna gelen suyun içerisindeki materyalin geri kazanılmasında, meyve suyunun durultulmasında ve asiditesinin kontrolünde, oksidasyonun önlenmesinde, reolojik özelliklerin ve emülsifikasyon özelliklerinin geliştirilmesinde, enkapsülasyon ve enzim immobilizasyonu gibi daha bir çok farklı amaçlar için kullanım olanakları bulunmaktadır. İnsan sağlığı açısından ise, doğal olması, toksik olmaması, tümör oluşumunu engelleyebilmesi, serum kolesterolü seviyesini düşürebilmesi gibi yararlı etkilerinin olması oldukça önemlidir (Shahidi, Arachchi ve Jeon 1999, Lin ve Chao 2001, Yang, Chou ve Li 2002, Agulló vd 2003).

#### Kitin ve kitosanın moleküler yapıları ve kimyasal özellikleri

Kitin,  $\beta$ -1,4- glikozidik bağlara sahip N-asetil-D-glukozamin (GlcNAc) rezidülerinden oluşmuş bir polimer olup (Şekil 1), paralel zincirler şeklinde kristalli bir yapıya sahiptir. Kitosan ise kitinin bir türevi olup, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilmektedir (Şekil 2). Kitosan yaklaşık %80 D-glukozamin (GlcN) ve %20 N-asetil-



Şekil 1. Kitin (a) ve kitosanın (b) moleküler yapıları



Şekil 2. Kitinden kitin türevlerinin oluşumu

D-glukozamin birimlerinden oluşmuş bir polimerdir. Bu birimlerin (GlcNAc ve GlcN rezidüleri) dizilişleri rasgele veya blok halindedir. Doğal olarak elde edilebilmesinin yanı sıra daha çok, kitine sıcak alkali (NaOH) uygulanması sonucu ticari olarak elde edilmektedir. N-asetilasyon ve polimerizasyon derecesi kitosanın çeşitli uygulamalar için molekül ağırlığını belirleyen önemli parametrelerdir. Bu polimerlerin molekül ağırlıkları  $10^6$  Dalton'a kadar çıkmaktadır. Isıl işlemde sonra ve erimeden önce, bozulmaya uğramaları erime noktalarının olmadığını da göstermektedir. Kitinin azot oranı yaklaşık %7 olup, tam asetile olmuş kitinde N/C oranı ise 0.146'dır. Kitosanın azot içeriği %7'den daha fazla olup, asetilasyon derecesi ise 0.40'tan daha azdır (Terbojevich ve Muzzarelli 2000).

Kitin ve kitosanın moleküler yapıları benzer görünmesine rağmen, kimyasal özellikleri önemli derecede farklıdır. Kitin, yapısındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları veya hidrofobik interaksyonlar nedeniyle, kimyasal olarak daha yüksek stabiliteye sahiptir. Ayrıca, kitinin kitosandan daha fazla kristalizasyona sahip olması, çeşitli uygulamalarda daha az reaktif olmasına neden olmaktadır (Mazeau ve Rinaudo 2004). Şüphesiz ki bu tür katkıların gıda uygulamalarında en önemli özelliklerinden biri de çözünürlükleridir. Kitosanın zincir boyunca çok sayıda katyonik kısmının olması, polariteyi ve elektrostatik itme derecesini artırarak çözünürlüğünü artırmaktadır. Çözünürlük derecesi kitosanı kitinden ayıran en önemli farklardan biridir. Kitinin çözünürlüğü sınırlı olup, çözücü konusunda seçicidir. Ancak kitosan formik asit, asetik asit ve laktik asit gibi bir çok sulu asit çözeltisinde çözünebilmektedir. Bununla birlikte, kitosanın polikatonik özelliğe sahip olması, protein, anyonik polisakaritler (alginat, karagenan ve pektin gibi), yağ asitleri ve fosfolipidler gibi negatif yüklü olabilen bileşenlerle kolay bir şekilde etkileşime girmesini sağlamaktadır (Tharanathan ve Kittur 2003). Dolayısıyla kitosanın bu özellikleri, kitosanı gıdalarda kullanımı açısından kitine kıyasla daha önemli yapmaktadır.

Kitosanın üç çeşit reaktif fonksiyonel grubu bulunmaktadır. Bunlar; C-2 pozisyonunda bir amino grubu ve C-3 ve C-6 pozisyonlarında iki hidroksil grubudur. Dolayısıyla bu gruplar üzerinde yapılacak kimyasal modifikasyonlar, bu polimerlerin farklı uygulamalarda ve daha etkili kullanımını da sağlayabilecektir. Nitekim, N-acetylated chitosan (NAC), kitosanın gıda uygulamalarında suda çözünürlüğünü artıran bir modifikasyondur. Yine kitosanın fosforik gruplarla muamelesi suda çözünürlüğünü ve çelat oluşturma ve emülsifikasyon yeteneklerini artırmaktadır (Agulló vd 2003).

Kitosan hafif asidik koşullarda ve oda sıcaklığında hızlı ve homojen bir şekilde nitroz asitle ( $\text{HNO}_2$ ) reaksiyona girebilmektedir. Nitroz asit, kitosanın serbest amino gruplarıyla reaksiyona girerek  $\beta$ -glikozidik bağın kırılmasına ve kitosanın deamidasyonuna yol açmaktadır (Terbojevich ve Muzzarelli 2000). Kitosanın nitroz asitle reaksiyona girmesinin etkileri, özellikle et ürünlerinde araştırılması gereken önemli bir konudur.

#### **Kitin ve kitosanın antimikrobiyal aktiviteleri**

Kitin ve kitosanın antimikrobiyal etkilerinin tespit edilmesine rağmen, antimikrobiyal etki mekanizmaları henüz tam olarak belirlenememiştir. Kitosanın antimikrobiyal etkisi polikatonik özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla negatif yüklü maddelere karşı interaksyon etkisi göstermesinden dolayı, bakteri, maya ve küflere karşı etkili olabilmektedir. Glikozamin rezidülerinin amin grubunun pKa değeri 6.3'tür. Dolayısıyla, pH 6.3'ün altında kitosanın glikoz monomerinin C-2 pozisyonunda bulunan  $\text{NH}_3^+$  grubunun pozitif yükü, negatif yüklü mikrobiyal hücre zarlarıyla elektrostatik etkileşimlere girmeleri sonucu, mikrobiyal zarların bütünlüğünü bozup, hücre bileşenlerinin iç ve dış zarlardan sızmasına yol açmaktadır (Liu, Du, Wang ve Sun 2004). Kitin ve kitosanın ileri sürülen diğer muhtemel antimikrobiyal etki mekanizmaları ise;

- Kitosanın çelat ajanı gibi davranması sonucu, seçici bir şekilde metallere bağlanarak mikrobiyal gelişimi ve toksinlerin üretimini engellemektedir.
- Su bağlayıcı ajan olarak davranmakta ve çeşitli enzimleri inhibe etmektedirler.
- Konakçı dokuda defans proseslerinin bir çoğunu aktif hale getirmektedirler.
- Kitosan mikroorganizmanın nükleusuna girerek DNA'ya bağlamakta ve mRNA'nın sentezini engellemektedir.

Kitosanın fiziksel ve kimyasal bir çok özelliği asetilasyon ve çözünürlük derecesiyle yakından ilişkili olup, bu iki parametre polimerin elektrostatik yük yoğunluğunda önemli rol oynamaktadır. Bu durumun etkisini açıklayabilmek için, kitosanın asetilasyon derecesi ile antimikrobiyal aktivitesi arasındaki korelasyonu tespit etme çalışmaları devam etmektedir.

Kitosanın pH 6.3'ün altında glikoz monomerlerinin C-2 pozisyonundaki pozitif yüklerinden dolayı çözünürlükleri ve antimikrobiyal aktiviteleri kitinden daha fazladır. Kitosan ve türevlerinin minimum inhibisyon konsantrasyonları, bakteri kültürüne bağlı olarak değişmekte ve bu değişim kitosanın depolimerizasyonuna ve asetilasyon derecesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kitosanın düşük depolimerizasyon ve yaklaşık 7.5 asetilasyon derecesi oldukça etkilidir. Kitosanın belli oranda hidrolizi, tuzlu ortamdaki mikrobiyal inaktivasyonu artırmakta ve bir çok küfün gelişimini oldukça önemli derecede engellemektedir. Ancak hidroliz seviyesi oldukça önemli olup, ileri derecede gerçekleştirilen hidroliz kitosanın antimikrobiyal etkisini kaybetmesine neden olmaktadır (Agulló vd 2003, Tharanathan ve Kittur 2003). Kitosanın antimikrobiyal aktivitesi kitosan oligomerlerinden daha fazladır. %0.1 kitosan konsantrasyonunun genel olarak Gram pozitif bakteriler (*L. monocytogenes*, *Bacillus megaterium*, *B. cereus*, *S. aureus*, *L. plantarum*, *L. brevis*, *L. bulgaricus*) üzerindeki bakteriyosidal etkisinin, Gram negatif bakteriler (*E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *S. typhmuri*, *Vibrio parahaemolyticus*) üzerindeki etkisinden daha fazla olduğu bildirilmektedir (No, Park, Lee ve Meyers 2002).

Kitosanın patojen mikroorganizmalar üzerindeki etkileri ile ilgili çok sınırlı çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmalarda önemli sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmalardan birinde, Liu vd (2004) kitosan asetat'ın, *E. coli* ve *S. aureus*' un dış ve iç zarının bütünlüğünü bozarak geçirgenliklerini artırıp, hücre bileşenlerinin sızmasına yol açtığını ve böylece bu mikroorganizmaların gelişimini engellediğini saptamışlardır. Aynı araştırmacılar, hücre zarlarındaki bütünlüğün bozulmasının, kitosan asetatın NH<sub>3</sub><sup>+</sup> gruplarıyla hücre zarlarının fosfolipid bileşenlerinin fosforil grupları arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu gerçekleştiğini bildirmektedirler. Wang (1992), yüksek konsantrasyondaki (%1-1.5) kitosanın pH 5.5 veya 6.5 olan bir ortamda iki günlük inkübasyon sonunda *Staphylococcus aureus*'u tamamen inaktive edilebileceğini saptamıştır. Bu araştırmacı ayrıca, pH 5.5'te %0.5 veya %1 kitosan konsantrasyonunun iki günlük inkübasyon periyodu sonucu *Escherichia coli* 'yi tamamen inaktive ettiğini saptamıştır. Darmadji ve Izomimoto (1994) ise *E. coli* üzerinde yaptıkları çalışmada, bu mikroorganizmanın gelişimini engellemek için %0.1 kitosan konsantrasyonuna ihtiyaç duyulduğunu tespit etmişlerdir.

Sagoo, Board ve Roller (2002) baharatsız domuz eti kıymasında, %0.3 ve 0.6 kitosanın kontrol örneklerine kıyasla 18 gün 4°C'de toplam canlı, laktik asit bakterileri, maya ve küf sayılarını 3 log kob/g azalttığını saptamışlardır. Yine aynı çalışmada %0.25 ve 0.5 kitosanın *Lactobacillus viridescens*, *L. sakei* ve *Listeria innocua*'yı inaktive ettiği tespit edilmiştir. Başka bir çalışma sonucunda, sulfobenzoyl kitosanın ıstiridyelerin doğal korunmasında kullanılabileceği belirtilmiş ve 5 °C'de *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Aeromonas* ve *Vibrio* suşlarının gelişimini engelleyerek, ıstiridyelerin muhafaza süresini artırdığı bildirilmiştir (Synowiecki ve Al-Khateeb 2003). Babiker (2002) ise, gluten peptidlerinin antimikrobiyal etkisinin olmamasına rağmen, kitosanla (400 kDa) birlikte kullanımının *E. coli* gelişimini engellediğini tespit etmiştir. Kitosan, *E. coli*' nin yanı sıra *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella dysenteria*, *Vibrio spp.* ve *Salmonella typhimurium* gibi Gram negatif mikroorganizmaların gelişimini de engelleyebilmektedir. Bununla birlikte, duyarlı Gram negatif bakteriler için minimum inhibitör konsantrasyonu 100 ppm'den 10.000 ppm'e kadar değişmektedir (Helander, Nurmiaho-Lassila, Ahvenainen, Rhoades ve Roller 2001). Gram negatif bakteriler ve funguslar üzerindeki etkileri tespit edilen kitosanın, yine doğal antimikrobiyal katkıları olan ve daha çok Gram pozitif mikroorganizmalar üzerinde etkili olan bakteriyosinlerle, özellikle de nisitle kullanımının ürünün mikrobiyolojik kalitesini önemli derecede artıracığı düşünülmektedir. Ayrıca, kitin ve türevleriyle birlikte radyasyon uygulaması gibi bazı prosesler de antimikrobiyal etkiyi artırabilmektedir (Matsushashi ve Kume 1997).

#### **Kitin ve kitosan'ın antioksidan aktiviteleri**

Başta et ve süt ürünleri olmak üzere, gıdaların bir çoğu yüksek seviyede yağ içermektedirler. Bu gıdalar içerisinde özellikle et ve ürünlerinde yağ oksidasyonu oldukça önemli bir problem olup, muhafaza süresini

sınırlayan en önemli faktörlerden biridir. Yağlarda meydana gelen oksidasyonu önlemek amacıyla primer ve sekonder antioksidanlar kullanılabilir. Primer antioksidanlar fenolik gruplara sahip olmaları nedeniyle, oksidasyondan önce reaksiyona girmektedirler. Sekonder antioksidanlar ise, oksidatif reaksiyonu katalizleyen metal iyonlarıyla çelat oluşturan antioksidanlardır. Kitosanın ise daha çok sekonder antioksidan etkisi bulunmaktadır (Agulló vd 2003).

Darmadji ve Izomimoto (1994) yaptıkları çalışmada, %0.2, %0.5 ve %1 kitosanın etlere ilave edilmesinin 2-tiyobarbiturik asit (TBA) sayısını sırasıyla %10, 25 ve 40 azalttığını tespit etmişlerdir. Yine aynı çalışmada, 3 gün 4 °C' de muhafaza ettikleri etlerde %1 kitosanın TBA değerlerini %70 azalttığını saptamışlardır. Jo, Lee, Lee ve Byun (2001) %0.2 kitosan oligomerinin (5000 Da) aerobik paketlenen sosislerin lipid oksidasyonunu 4°C'de 3 haftalık muhafaza sonunda önemli ( $p < 0.05$ ) düzeyde azalttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada, kitosan oligomerinin renk tat ve tekstür üzerinde önemli bir farklılığa neden olmadığı da bildirilmektedir. Lin ve Chou (2004) çözünürlüğü yüksek olan kitosan türevlerinin antioksidan etkilerinin araştırılmasını amaçladıkları çalışmalarında, farklı oranlarda disakkaritlerle (laktöz, maltoz veya sellebioz) ikame ettikleri  $\alpha$ -kitosanın oluşan türevlerinin önemli derecede antioksidan etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca düşük oranda ikame derecesinin (%20-30), yüksek ikame derecesine (%60-70) kıyasla, süperoksit anyon radikalleri,  $H_2O_2$ , DPPH ( $\alpha, \alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picryl-hydrazyl) radikalleri üzerinde önemli derecede etkili olduğunu bildirmektedirler.

Kamil, Jeon ve Shahidi (2002) farklı viskozitelere (14, 57, 360 cP) sahip kitosanların taze kıyılmış ve pişirilmiş balıkta (*Clupea harengus*) antioksidan etkilerini araştırmışlardır. 200 ppm kitosanın (14 cP) 4°C'de 8 günlük muhafaza sonunda, hidroperoksitleri % 61 ve TBARS değerini % 52 azalttığını saptamışlardır. Bu araştırmacılar ayrıca, düşük viskoziteye sahip (14 cP) kitosanın antioksidan etkisinin, diğer yüksek viskoziteye sahip kitosanolardan daha fazla olduğunu da bildirmişlerdir. Isıl işlem gören etlerde istenmeyen kokuların (warmed-over flavour; WOF) kontrol edilmesinde de kitosanın etkili olduğu ve 5000 ppm N-karboksilmetilkitosan'ın kıyılmış siğir etinde hexanal içeriğini %99 ve TBA'yı %93 azalttığı ifade edilmektedir. Bununla birlikte, kitosanın etteki antioksidan etkisinin, ısıl işlem sırasında serbest kalan hem demiri ile çelat oluşturma yeteneğinden kaynaklandığı ifade edilmektedir (Shahidi vd 1999).

#### **Kitin ve kitosan'ın yenilebilir filmlerde kullanımı**

Gıdaların dış yüzeyine uygulanan filmler, gıdalardaki fizyolojik, morfolojik ve fizikokimyasal değişimlerin kontrolünde etkili olabilmektedirler. Kitosan filmleri oksijen ve nem geçirgenliğini kontrol edebilmekte, uygulandığı gıda üzerinde antioksidan ve antimikrobiyal etki yapabilmektedir (Roller ve Covill 1999, Coma, Martial-Gros, Garreau, Copinet, Salin ve Deschamps 2002). Bununla birlikte, solunum oranını azaltmakta ve fungal gelişimi engelleyebilmektedir (Kittur, Saroja, Habibunnisa ve Tharanathan 2001). Bu durum özellikle meyve ve sebzelerin olgunlaştırılmasının kontrolünde oldukça önemlidir (El Ghaouth, Arul, Ponnampalam ve Bulet 1991, Jiang ve Li 2001, Kittur vd 2001, Pen ve Jiang 2003, Dong, Cheng, Tan, Zheng ve Jiang 2004). Kitosan filmleri, meyvelerde, polifenol oksidaz ve peroksidaz aktivitelerini azaltmakta, renk, antosiyanin, flavonoid ve toplam fenolik madde içeriğindeki değişimleri geciktirmekte ve bazı duyuşsal özelliklerdeki değişimleri azaltabilmektedirler (Pen ve Jiang 2003, Tharanathan ve Kittur 2003). Jiang ve Li (2001) %0.5, 1.0 ve 2.0 kitosan içeren sulu çözeltileri meyvelere (longan fruits) uyguladıktan sonra 2°C'de ve %90 nispi nemde muhafaza etmişlerdir. Bu uygulamanın muhafaza süresince (40 gün) solunum oranını ve ağırlık kaybını azalttığını, polifenol oksidaz aktivitesini ve renk değişimini geciktirdiğini ve çürümeyi engellediğini saptamışlardır. Enzimatik esmerleşmeyi engelleyebilecek doğal ve güvenilir bileşenlerin tespit edilmesine yönelik çalışmalar, kitosan filminin sülfid kullanımına karşı önemli bir alternatif olabileceğini ortaya koymaktadır (Agulló vd 2003, Pen ve Jiang 2003).

İşlenmiş etlere uygulanan kitosan filmine nisin gibi bazı antimikrobiyal ajanların veya zayıf asitlerin ilavesi bu filmlerin mikrobiyolojik kalitelerini artırmaktadır (Lee, An, Park ve Lee 2003, Ouattara, Simard, Piette, Begin ve Holley 2000). Bu amaçla işlenmiş etler üzerinde yapılan bir çalışmada, propiyonik asidin 48 saat son-

ra kitosan matriksinden tamamen uzaklaştığı, asetik asidin ise bu sürede sınırlı oranda uzaklaştığı ve 168 saat sonra kitosan matriksinde asetik asitin %2-22'sinin geriye kaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, asetik asidin kitosan matriksinden uzaklaşma oranının sosis, jambon ve pastırma uygulamalarında farklılık gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışma ile ayrıca, propiyonik asit ve asetik asitle birlikte cynamaldehide veya laurik asidin kullanıldığı kitosan filmlerinin *Lactobacillus sakei* üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, ancak Enterobacteriaceae ve *Serratia liquefaciens* gelişimini engellediği tespit edilmiştir. Asetik asit ve cynamaldehide içeren film, bologna üzerinde daha etkili olduğu da bildirilmiştir (Ouattara vd 2000).

#### **Kitin ve kitosanın suyun arıtılmasında ve sulu yan ürünlerde bulunan materyalin geri kazanılmasında kullanımı**

Kitosanın, deniz ürünleri atıklarından elde edilen diğer polimerlere kıyasla, çelat oluşturma kabiliyeti oldukça yüksektir. Bir çok ağır ve toksik metali bağlayabilme kapasitesi 1 mM/g dır (Varma, Deshpande ve Kennedy 2004). Dolayısıyla gıda üretimi sırasında atık hale gelen suların tekrar geri kazanılmasında veya güvenli atık olarak doğaya bırakılmasında kitosan ve türevlerinin kullanılması, bu sulardaki ağır ve toksik metallerin uzaklaştırılmasını sağlayabilmektedir. Diğer yöntemlerin uygulanmasının yeterince etkili olmamasından veya yüksek maliyetli olmasından dolayı, kullanılan suyun arıtılmasında kitosan kullanımını önemli bir alternatif haline gelmiştir (Shahidi vd 1999, Tharanathan ve Kittur 2003). Bununla birlikte, kitosanın sorpsiyon kapasitesi ve seçiciliği, diğer ticari yöntemlerde kullanılan zeolitlerden, aktif karbondan veya organik sorbentlerden daha etkili olduğu ifade edilmektedir (Synowiecki ve Al-Khateeb 2003).

Kitosanın metalleri bağlayabilmesinde amino gruplarının önemli rolü bulunmaktadır. Kitosanın NH<sub>2</sub> grubu metal iyonlarıyla koordine kovalent bağ oluşturarak bu iyonları güçlü bir şekilde tutabilmektedir. pH'nın, kitosanın amin grubunun pKa değerinin üzerinde olması durumunda, kitosan tozu veya kuru kitosan filminin serbest amino gruplarının çoğu uzaklaşmakta ve böylece metal iyon kompleksi oluşturma potansiyelleri önemli derecede artmaktadır (Tharanathan ve Kittur 2003). Kitosanın bir çok ağır ve toksik metali adsorblama kapasitesinin yüksek olmasıyla birlikte, örnek olarak Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> yı maksimum adsorblama kapasitesi sırasıyla 92, 558 ve 1123 mg/g dir. Kitosanın yanı sıra, karboksimetilkitosan ve çapraz bağlı kitosan içme suyunun arıtılmasında oldukça önemli olup, özellikle Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> 'nin uzaklaştırılmasında etkilidirler (Varma vd 2004).

Kitosan ağır ve toksik metallerin yanı sıra, gıdaların işlenmesinde kullanılmış sularda bulunan proteinlerin koagülasyonunda da etkili olarak, proteinlerin geri kazanımını sağlayabilmektedir. Ayrıca et ve tavuk işleme atıklarında BOD (Biochemical Oxygen Demand) ve SS'i (Suspended Solid) etkili bir şekilde azaltabilmektedir (Ockerman ve Hansen 1988). Ayrıca, tirozinaz ile birlikte kullanımıyla sularda bulunan kanserojenik fenollerin uzaklaştırılmasında da oldukça etkilidirler (Synowiecki ve Al-Khateeb 2003). Kitin ile N-asetilglikozamin, özellikle tirozin başta olmak üzere aminoasitler, peptidler ve bazı proteinlerle reaksiyona girerek stabil kompleks yapılar oluşturabilmektedirler. Kitin, proteinlerle kovalent bağ oluşturmada ve oluşan bu yapının belli bir esneme ve genleşme kabiliyeti bulunabilmektedir (Tharanathan ve Kittur 2003). Fernandez ve Fox (1997) kitosan kullanarak peyniraltı suyundan protein elde etme işleminin, ultrafiltrasyon işlemine bir alternatif olabileceğini bildirmişlerdir.

#### **Kitosanın meyve sularının durultulmasında ve asiditesinin kontrolünde kullanımı**

Meyve suyu üretiminde, meyvelerin preslenmesinden sonra oluşan bulanıklığın giderilmesi için jelatin gibi ajanlar kullanılmaktadır. Kitosan tuzları güçlü pozitif yükler taşıması nedeniyle, meyve suyundaki negatif yüklü kolloidlerle elektrostatik etkileşime girerek, bulanıklığa neden olan bu parçacıkların çökmesini sağlamaktadırlar. Dolayısıyla kitosan veya tuzları, etkili durultma ajanları olarak kullanılabilirler (Imeri ve Knorr 1998). Nitekim Soto-Perlata, Muller ve Knorr (1999) greyfurt ve elma suyunda kitosanın ve kitosanla birlikte pektinazın etkili bir durultma ajanı olduğunu ve 0.8 kg/m<sup>3</sup> kitosanın üründeki bulanıklığı tamamen giderebildiğini bildirmişlerdir. Greyfurt suyuna 0.015 g/ml kitosanın ilavesi sitrik asidi %56.6, tartarik asidi %41.2, L-malik

asidi %38.8, oksalik asidi %36.8 ve askorbik asidi %6.5 azaltmış ve böylece toplam asitliği de %52.6 oranında azaltmıştır. Dolayısıyla kitosan meyve sularının asiditesinin kontrolünde de önemli rol oynamaktadır (Shahidi vd 1999).

#### **Kitin ve kitosan'ın gıdaların besinsel özellikleri üzerindeki etkileri**

Kitin ve kitosanın besinsel etki mekanizması diyet liflere benzemesi nedeniyle "diyet lif benzeri" olarak tanımlanmaktadır. Ancak klasik liflerden farklıdır. Kitosan midede çözünerek, intragastrik yağ damlacıkları ile emülsiyon oluşturarak pH 6.5-6.8'de ince bağırsakta çökmeye başlamakta ve bağırsaklarda jel oluşturmaktadır (Agulló vd 2003). Lipidleri ve kollesterölü oluşan bu polisakkarit matriks içerisinde tutarak dışkıyla birlikte uzaklaşmasını sağlamaktadır. Ayrıca, askorbik asitin de kitosanın bağırsaklarda jel oluşturma kabiliyetini artırmasından dolayı, plazma kollesterölü seviyesinin düşürülmesinde potansiyel etkisi bulunmaktadır. Kitosanın gıdalarda kullanımı trigliserid seviyesini düşürmekte ve plazma kolesterölü seviyesini düşürebildiğinden, toplam kollesterol içerisinde HDL-kollesterol seviyesini de artırmaktadır. Ancak, minerallerin ve yağda çözünebilir vitaminlerin (A,D,E ve K) bağırsaklarda absorpsiyonunu azaltmaktadır (Koide 1998). Bunların yanı sıra, kitosan ve kitin oligomerlerinin tümör oluşumunu engelleyebildiği de ifade edilmektedir (Qin vd 2004).

#### **SONUÇ**

Kitosanın gıdalarda kullanım alanı oldukça geniş olup, bu derleme kapsamında değinilen kullanım alanlarının dışında, enzim immobilizasyonunda, emülsiyonların oluşturulmasında, jel özelliğine sahip ürünlerin üretilmesinde, dondurma işleminin denatürasyon etkilerine karşı proteinlerin korunmasında ve daha bir çok ürünün özelliklerinin korunmasında ve geliştirilmesinde kullanım olanakları bulunmaktadır. Ancak bu konularda yapılan çalışmalar oldukça sınırlı olup, daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

#### **KAYNAKLAR**

- Agulló E, Rodríguez MS, Ramos V and Albertengo L. 2003. Present and future role of chitin and chitosan in food. *Macromol. Biosci.*, 3: 521-530.
- Babiker EE. 2002. Effect of chitosan conjugation on the functional properties and bactericidal activity of gluten peptides. *Food Chemistry* 79: 367-372.
- Coma V, Martial-Gros A, Garreau S, Copinet A, Salin F and Deschamps A. 2002. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. *Journal of Food Sci. Chicago*, 67(3):1162.
- Darmadji P and Izumimoto M. 1994. Effect of Chitosan in Meat Preservation. *Meat Science*, 38: 243-254.
- Dong H, Cheng L, Tan J, Zheng K and Jiang Y. 2004. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit. *Journal of Food Engineering*, 64:355-358.
- El Ghaouth A, Arul J, Ponnampalam R and Boulet A. 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science*, 56: 1618-1620.
- Fernandez M and Fox PF. 1997. Fractionation of cheese nitrogen using chitosan. *Food Chemistry*, 58: 319-322.
- Helander IM, Nurmiaho-Lassila E-L, Ahvenainen R, Rhoades J and Roller S. 2001. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *International Journal of Food Microbiology* 71: 235-244.
- Imeri AG and Knorr D. 1998. Effect of chitosan on yield and compositional data of carrot and apple juice. *Journal of Food Science*, 53: 1707-1709.
- Jiang Y and Li Y. 2001. Effects of chitosan coating on post harvest life and quality of longan fruit. *Food Chemistry*, 73: 139-143.
- Jo C, Lee JW, Lee KH and Byun MW. 2001. Quality properties of pork sausage prepared with water-soluble chitosan oligomer. *Meat Science*, 59:369-375.
- Kamil JYVA, Jeon Y-J and Shahidi F. 2002. Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (*Clupea harengus*). *Food Chemistry* 79: 69-77.
- Kittur FS, Saroja N, Habibunnisa RN and Tharanathan RN. 2001. Polysaccharide based composite coating formulations for shelf-life extension of fresh banana and mango. *Eur. Food Res. Technol.*, 213: 306-311.
- Koide SS. 1998. Chitin-chitosan: Properties, benefits, and risks. *Nutrition Research*, 18(6): 1091-1101.

- Lee CH, An DS, Park HJ and Lee DS. 2003. Wide-spectrum Antimicrobial Packaging Materials Incorporating Nisin and Chitosan in the Coating. *Packaging Technology and Science*,16:99-106.
- Lin K-W and Chao J-Y. 2001. Quality characteristics of reduced-fat Chinese-style sausage as related to chitosan 's molecular weight. *Meat Science*, 59: 343-351.
- Lin H-Y and Chou C-C. 2004. Antioxidative activities of water-soluble disaccharide chitosan derivatives. *Food Research International*, 37: 883-889.
- Liu H, Du Y, Wang X and Sun L. 2004. Chitosan kills bacteria through cell membrane damage. *International Journal of Food Microbiology* 95: 147-155.
- Matsuhashi S and Kume T. 1997. Enhancement of antimicrobial activity of chitosan by irradiation. *J Sci Food Agric*, 73: 237-241.
- Mazeau K and Rinaudo M. 2004. The prediction of the characteristics of some polysaccharides from molecular modeling. Comparison with effective behavior. *Food Hydrocolloids*, 18: 885-898.
- No HK, Park NY, Lee SH and Meyers SP. 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *Int. Journal of Food Microbiology*,74:65-72.
- Ockerman HW and Hansen CL. 1988. Animal processing waste disposal, reduction and utilization. In *Animal By-Product*. Ellis Horwood Ltd. Chichester-England.
- Quattara B, Simard RE, Piette G, Begin A and Holley RA. 2000. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, 62: 139-148.
- Pen LT and Jiang YM. 2003. Effects of chitosan coating on shelf life and quality of fresh-cut Chinese water chestnut. *Lebensm.-Wiss.U.-Technol.*, 36: 359-364.
- Qin C, Zhou B, Zeng L, Zhang Z, Liu Y, Du Y and Xiao L. 2004. The physicochemical properties and antitumor activity of cellulase-treated chitosan. *Food Chemistry*84:107-115.
- Roller S and Covill N. 1999. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. *International Journal of Food Microbiology*, 47: 67-77.
- Sagoo S, Board R and Roller S. 2002. Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products. *Food Microbiology*, 19: 175-182.
- Shahidi F, Arachchi JKV and Jeon Y-J. 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology*, 10: 37-51.
- Soto-Perlata NV, Muller H and Knorr D. 1999. Effect of chitosan treatment on the clarity and color of apple juice. *Journal of Food Science*, 54: 495-496.
- Synowiecki J and Al-Khateeb NA. 2003. Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. *Critical Reviews in Food Sci. and Nutrition*, 43(29):145-171.
- Terbojevich M and Muzzarelli RAA. 2000. Chitosan. In *Handbook of hydrocolloids*, G.O. Phillips and P.A. Williams (eds). Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Tharanathan RN and Kittur FS. 2003. Chitin-the undisputed biomolecule of great potential. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(1): 61-87.
- Varma AJ, Deshpande SV and Kennedy JF. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, 55: 77-93.
- Wang G. 1992. Inhibition and inactivation of five Species of foodborne pathogens by chitosan. *Journal of Food Protection*, 55: 916-919.
- Yang T-C, Chou C-C and Li C-F. 2002. Preparation, water solubility and rheological property of the N -alkylated mono or disaccharide chitosan derivatives. *Food Research International*, 35: 707-713.