

## Chitozanas ir jo pritaikymas maisto pramonėje (apžvalga)

V. Speičienė, D. Sekmokienė

KTU Maisto institutas, Taikos pr. 92, LT-51180 Kaunas; lmai@lmai.lt

Straipsnyje apžvelgiamos aminopolisacharido chitozono panaudojimo maisto produktams gaminti galimybės. Aptariama chitozono struktūra, fizikinės-cheminės bei funkcinės savybės. Nagrinėjamas chitozono biologinis aktyvumas, jo įtaka žmogaus organizmui, antioksidacinis, antimikrobinis veikimas. Detaliau išnagrinėtos chitozono technologinės savybės, jo pritaikymas maisto produktų gamyboje. Nurodoma, kad chitozanas į maisto produktus gali būti pridėdamas siekiant modifikuoti produkto tekstūrą. Jam būdingos tirštiklio bei gelį sudarančios medžiagos savybės. Dėl technologinių ir antimikrobinų savybių plačiausiai jis taikomas mėsos ir pieno produktų gamyboje. Išanalizuotos chitozono, kaip maistinio apvalkalo, panaudojimo galimybės. Vykdomi išsamūs moksliniai tyrimai panaudojant chitozaną ir jo darinius įvairiose maisto gamybos bei kitose pramonės šakose, nes jo technologinės savybės nėra visiškai ištyrinėtos.

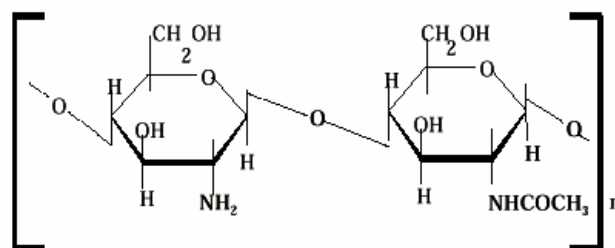
**Raktažodžiai:** chitozanas, fizikinės cheminės savybės, funkcinės savybės, biologinis aktyvumas.

### Įvadas

Chitozanas yra chitino, vieno iš gausiausiai gamtoje randamų polisacharidų, darinys [1, 2]. Chitinas yra pagrindinė jūrų vėžiagyvių, vabzdžių ir kitų gyvūnų dengiamųjų audinių dalis, taip pat jo randama kai kurių mikroorganizmų ląstelių sienelių sudėtyje [3, 4]. Chitozono gamybą iš vėžiagyvių kriauklelių sudaro daugelis technologinių etapų: baltymų pašalinimas, kriaukleles apdorojant 1–2 % NaOH tirpalu, kalcio pašalinimas, apdorojant 10 % HCl, chitino deacetilinimas 40–50 % NaOH, plovimas, pH reguliavimas ir džiovinimas [5]. Medikai yra ištyrę chitozono biologinį poveikį žmogaus organizmui. Nustatyta, jog chitozanas efektyviau už daugelį maistinių skaidulų reguliuoja daugelį organizmo funkcijų [6, 7]. Ši medžiaga yra netoksiška. Yra žinomi bandymai sukurti funkcinio maisto produktus su chitozanu ir jo fermentacijos produktais [8, 9]. Tačiau technologiniu požiūriu chitozanas dar mažai ištirtas.

KTU Maisto institute plėtojami tyrimai siekiant sukurti funkcinis maisto produktus (tarp jų ir su chitozanu), reglamentuoti jų klasifikavimą, gamybą, žymėjimą, vertinimą [10–13]. Chitozanas yra biologiškai veikli medžiaga, kuri galėtų būti svarbus funkcinio maisto produktų ingredientas. Straipsnio tikslas – atlikti chitozono mokslinių tyrimo duomenų analizę, kurios pagrindu galima būtų jį pritaikyti įvairių maisto produktų gamyboje. Užduotis – apibendrinti literatūrinę medžiagą apie chitozono fizikines-chemines, biologines bei technologines savybes.

**Chitozono struktūra, fizikinės cheminės bei funkcinės savybės.** Cheminiu požiūriu chitinas ir chitozanas yra į celiuliozę panašūs poliglukozaminai (pav.), besiskiriantys acetilinimo laipsniu, kuris yra vienas iš pagrindinių rodiklių, nulemiančių šių junginių tirpumą bei tirpalų savybes. Chitinas – linijinės struktūros polimeras, sudarytas iš 70–90 % N-acetil-D-gliukozamino ir 10–30 % D-gliukozamino vienetų, sujungtų β-1,4-glikozidinėmis jungtimis atsitiktine tvarka. Chitozanas yra sudarytas iš 75–95 % gliukozamino ir 5–25 % N-acetil-D-gliukozamino vienetų [2, 5].



Pav. Chitozono cheminė formulė

Pramoniniu būdu gaminamas chitozanas yra baltos, rausvos arba gelsvos spalvos bekvapiai, beskoniai milteliai. Jo fizikinės-cheminės savybės kinta priklausomai nuo gaminimo sąlygų bei žaliavos. Chitozono molekulinė masė gali kisti nuo  $1 \times 10^3$  iki  $3 \times 10^5$ . Šis aminopolisacharidas tirpsta

silpnose rūgštyse (pH<6,0), o rūgštesnėse terpėse (pH<5,5) sudaro gelį. Chitozono klampa, ištirpinus jį 1 % ledinėje acto rūgštyje, gali siekti 2000 mPa·s. Chitozono molekulinei masei mažėjant jo tirpumas vandenyje gerėja. Nustatyta, kad chitozanas (85,5 % deacetilinio laipsnis), kurio  $M < 1,5 \times 10^3$ , yra tirpus vandenyje plačiose terpės pH ribose, tuo tarpu chitozanas, kurio  $M < 10 \times 10^3$ , pasižymi geru tirpumu tik rūgštinėje aplinkoje, o esant pH reikšmėms kiek didesnėms nei 7, tirpumas staigiai sumažėja [7].

Chitozaną skaido tokie fermentai kaip chitozanzė ar chitinazė, bandoma tam pritaikyti ir kitus hidrolizinius fermentus [14, 15].

Chitozanas, kurio sudėtyje yra daug pirminių amino grupių, tirpale pasižymi katijoninių molekulių savybėmis – sąveikaudamas su įvairiais anijoniniais junginiais sudaro druskas ar kompleksus. Dalyvaudamas jonų mainų reakcijose, chitozanas sudaro kompleksus su daugeliu sunkiųjų metalų (Cd, Zn, Ni, Fe, Cu, Hg, Pb ir kt.) [16]. Kompleksų susidarymo greitį bei stabilumą nulemia chitozono molekulinis svoris, deacetilimo laipsnis, tirpale esantys priešingo ženklo jonai, tirpalo joninė jėga, pH bei temperatūra [17].

Chitozanas sudaro kompleksus ir su baltymais. Plačiau nagrinėta chitozono ir kolageno sąveika [18, 19, 20]. Nustatyta, kad tarp šių polimerų gali vykti dviejų rūšių sąveika. Visiškai deacetilinto chitozono chlorido tirpalą sumaišius su kolageno, kurio visos joninės grupės visiškai disocijuotos tirpale, susidaro gryni polianijoniniai-polikatijoniniai (PA-PK) kompleksai, kurie iškrenta nuosėdomis. Nustatyta, kad tik dalis neigiamą krūvį turinčių kolageno molekulių grupių dalyvauja sudarant kompleksus su chitozanu, kita dalis dalyvauja gelio susidarymo procese [18]. Esant dideliame chitozono pertekliui susidaro kompleksai, kuriuose chitozono kiekis gerokai viršija teorišką maksimalų kiekį, kuris galėtų dalyvauti susidarant gryniems PA-PK kompleksams. Autorių nuomone šie chitozono-kolageno kompleksai sujungti vandeniliniiais ryšiais [19].

Ausar su kolegomis [21] tyrė įvairios molekulinės masės, 80 % deacetilimo laipsnio, chitozanų sąveiką su kazeiniais. Autoriai nustatė, kad tarp kazeino micelių ir chitozono susidarant kompleksams (pH 5,9) tarp didelės ( $60 \times 10^3$ ), vidutinės ( $40 \times 10^3$ ) ir mažos ( $80 \times 10^3$ ) molekulinės masės chitozanų bei kazeino veikia elektrostatinės ir hidrofobinės jėgos, o tarp chitozono oligosacharidų (di-, tri-, tetra- ir pentasacharidų mišinio) ir minėtų baltymų – tik elektrostatinės. Šiame darbe minėti autoriai taip pat nustatė, kad chitozono sąveika su individualiais kazeiniais:  $\alpha$ -,  $\beta$ - ir  $\kappa$ -, yra panaši ir nepriklauso nuo fosfato grupių skaičiaus jų sudėtyje.

Chitozanų, kuriems būdingos skirtingos fizikinės cheminės savybės, funkcinės savybės taip pat labai kinta. Ištyrus skirtingus chitozanas, nustatyta, kad jie gali sujungti nuo 3,6 iki 6,1 kartų daugiau riebalų ir nuo 2,2 iki 4 kartų daugiau vandens nei jų svoris, taip pat pasižymi savybe sujungti dažus (tyrimams buvo naudoti FD&C azo dažai) [22–25].

Apie chitozono emulsavimo savybes randama prieštaringos informacijos. Knorr savo darbe [22] teigia, kad chitozanas nepasižymi emulsavimo savybėmis. Jumaa su kolegomis [26, 27] tyrė A-V emulsijas, stabilizuotas chitozanu kartu su nejoniniais emulsikliais (Synperonic F68, Poloxamer 188) ir fosfolipidais. Su F68 bei chitozanu paruoštos emulsijos [26] net po sterilizavimo autoklave lieka pakankamai stabilios, tuo tarpu kai emulsijoms su chitozanu ir fosfolipidais ar F68 ir fosfolipidais būdingas mažesnis stabilumas, o sterilizavimo metu šios emulsijos išsisluoksniuoja. Autorių nuomone, didėjančios riebalų rutulėlių paviršiaus krūvio teigiamos reikšmės didėjant chitozono kiekiui rodo, kad chitozono molekulės adsorbuojasi ant paviršiaus kartu su nejoniniu emulsikliu. Rodriguez ir kiti autoriai [28] teigia, kad chitozanas gali sudaryti stabilias emulsijas nepridedant jokių kitų paviršiaus aktyvių medžiagų (PAM). Be to, minėti autoriai nustatė, kad chitozono molekulės, turinčios didelį deacetilimo laipsnį, sudaro emulsijas, kuriose aliejus emulguotas vandenyje, o turinčios mažą deacetilimo laipsnį – atvirkštines emulsijas, tai yra emulsijas, kuriose vanduo emulguotas aliejuje. Song su kolegomis [29] tyrė lizocimo, iš kiaušinio baltymo išskirto baltymo, ir chitozono mišinių bei kovalentinių kompleksų, gautų Majero reakcijos metu, emulsavimo savybes. Jie nustatė, kad lizocimo-chitozono mišinių bei kompleksų emulsavimo aktyvumas esant pH 4 ir pH 7 yra daug didesnis nei vien lizocimo ar chitozono. Nors emulsijoms, paruoštomis su lizocimo-chitozono kompleksais, esant pH 4 būdingas daug didesnis stabilumas nei vien su lizocimu paruoštomis, esant pH 7 šis efektas nėra toks žymus.

KTU Maisto institute tyrinėta chitozono ir išrūgų baltymų sistemų įtaka koncentruotų tiesioginio tipo emulsijų savybėms [30–32]. Nustatyta chitozono bei išrūgų baltymų kiekio, taip pat pH bei NaCl kiekio įtaka emulsijų stabilumui, reologinėms savybėms bei mikrostruktūrai. Šias emulsijas būtų galima panaudoti kuriant sveikos mitybos požiūriu labiau priimtinus maisto produktus, kuriuose dalis gyvulinių riebalų pakeista augaliniais, juos kartu papildant ir biologiškai aktyvia medžiaga – chitozanu.

Tyrinėjamos ir kitos chitozono cheminės savybės, jo geba dalyvauti reakcijose su įvairiomis medžiagomis [33–35].

**Chitozono biologinis aktyvumas.** Chitozanas yra maistinė skaidula, kurios žmogaus organizmo gaminami fermentai neskaiddo. Pažymima, kad chitozanas yra netoksiškas junginys, kurio toksiškumas gali būti prilygintas cukraus ar druskos toksiškumui [36, 37]. Chitozanoi būdingos savybės, kuriomis augalinės kilmės skaidulos (celiuliozė, pektinas ir kt.) nepasižymi. Mokslinėje literatūroje paskelbta daug darbų, kuriuose buvo nustatytas chitozono teigiamas poveikis mažinant riebalų ir cholesterolio kiekio įsisavinimą tiek gyvūnų [38–40], tiek žmonių [41] organizme. Manoma, kad chitozanas, kliudydamas normaliai tulžies rūgščių, kurios reikalingos cholesterolio emulsavimui, cirkuliacijai, lemia mažesnę cholesterolio pasisavinimą. Mechanizmas kaip chitozanas sumažina emulsuoto cholesterolio koncentraciją virškinimo trakte nėra gerai žinomas. Spėjama, kad chitozanas sudaro gelio tinklą, kuriame sulaikomi riebalai bei cholesterolis [42]. Nustatyta, kad šios savybės būdingos tik iš daugiau nei šešių vidutinio deacetilavimo laipsnio gliukozamino vienetų sudarytam chitozanoi [40]. Pastebėta, kad askorbo rūgštis padeda formuotis chitozono geliui ir taip padidina šio polimero efektyvumą blokuojant cholesterolio ir riebalų adsorbciją virškinimo trakte [40].

Chitozanas ir jo junginiai pasižymi antibakteriniu ir antigrybiniu aktyvumu – stabdo mikroorganizmų augimą *in vitro* bei *in vivo* apsaugo nuo infekcijų [43]. Nustatyta, kad chitozanas *in vitro* mažina daugelio mikroskopinių grybų, išskyrus *Zygomycetes* (grybų, kurių pagrindinis ląstelių sienelių komponentas yra chitozanas), augimą. Chitozono antimikrobinio veikimo mechanizmas dar nėra aiškus. Vieni mokslininkai [8] mano, kad teigiamą krūvį turinčios chitozono molekulės, sąveikaudamos su mikroorganizmų ląstelių sienelių komponentais, turinčiais neigiamą krūvį, lemia sienelių suardymą. Yra mokslininkų [44], kurie mano, kad didelės molekulinės masės chitozanas gali sudaryti membraną ant mikroorganizmo ląstelės sienelės paviršiaus, kuri kliudo maisto medžiagoms patekti į ląstelės vidų. Mažos molekulinės masės chitozanas šių mokslininkų manymu gali patekti į ląstelės vidų ir nulemti joje esančių medžiagų flokuliaciją, kuri sutrikdo bakterijos fiziologinį aktyvumą, ir bakterija žūva [44]. Minimalios chitozono koncentracijos, turinčios įtakos mikroorganizmų augimui, skirtingoms bakterinėms kultūroms gana žymiai skiriasi (lentelė) [2]. Nustatyta, kad mažos molekulinės masės chitozanas stabdo vėžinių ląstelių augimą [7].

Vandenyje tirpus chitozanas pasižymi ir antioksidacinėmis savybėmis, kurios stiprėja didėjant chitozono koncentracijai bei deacetilavimo laipsniui [45, 46]. Tai gali būti susiję su laisvų radikalų gebėjimu reaguoti su laisvomis chitozono molekulės amino grupėmis ir sudaryti patvarius makromolekulių radikalus [45].

**Lentelė.** Minimalios chitozono ir jo junginių koncentracijos (ppm), slopinančios įvairių bakterinių kultūrų augimą

Bakterinės kultūros	DL69*	SC1*	SC2*
<b>Gramteigiamos</b>			
<i>Staphylococcus aureus</i>	100	100	>2000
<i>Listeria monocytogenes</i>	100	100	>2000
<i>Bacillus cereus</i>	1000	500	netirta
<b>Gramneigiamos</b>			
<i>Escherichia coli</i>	100	100	netirta
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	100	100	>2000
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	200	200	>2000
<i>Shigella dysenteriae</i>	200	100	>2000
<i>Vibrio cholerae</i>	200	>2000	>2000
<i>Aeromonas Hydrophila YMI</i>	500	200	>2000
<i>Salmonella typhimurium</i>	>2000	200	>2000

\*- DL69 – chitozanas, kurio deacetilavimo laipsnis 69 %, SC1 – sulfonintas chitozanas, sulfoninimo laipsnis – 0,63 %, SC2 – sulfonintas chitozanas, sulfoninimo laipsnis – 13,03 %.

#### Chitozono panaudojimas maisto pramonėje.

Chitozanas į maisto produktus gali būti pridėdamas siekiant modifikuoti produkto tekstūrą. Jam būdingos tirštiklio bei gelį sudarančios medžiagos savybės [47]. Pažymima, kad chitozanas yra termostabili medžiaga (<120–140 °C) ir gali būti naudojama termiškai apdorojamuose maisto produktuose [7]. Nustatyta, kad ledai, į kuriuos pridėta 0,01–0,50 % chitozono, yra mažai tirpūs, laikant juos 20 °C temperatūroje 60 min [48]. Sumaišius chitozono tirpalą su apelsinų sultimis, sacharozė, citrinos rūgštimi ir karageninu susidaro gelis, panašus į vaisiaus minkštimo struktūrą [49]. Taip pat chitozanas pritaikytas stabilizuoti emulsijas, skirtas margariniui gaminti. Šios emulsijos ruošiamos iš sojos aliejaus, riebalų rūgščių esterių ir lieso pieno [50].

Kai kuriose šalyse chitozanas naudojamas kaip teigiamu fiziologiniu poveikiu pasižymintis ingredientas, kaip jau minėta, mažinantis organizmo įsisavinamų riebalų bei cholesterolio kiekį. Japonijoje gaminami sausainiai, bulvių traškučiai, makaronai ir actas, papildyti chitozanu [8]. Rusijoje ir kitose šalyse gaminami maisto papildai iš chitozono ar kuriuose chitozanas sumaišomas su kitomis maistinėmis skaidulomis [51].

Chitozanas, kuriam būdingas antimikrobinis ir antigrybinis aktyvumas, yra potencialus natūralios kilmės maisto, ypač mėsos produktų, konservantas, [52]. Darmadži ir Izumimoto [53] tyrė chitozано įtaką mėsos mikrobiologinėms, cheminėms ir juslinėms savybėms. 10 dienų mėsos mėginius išsaugojus 4 °C temperatūroje, mėginiuose su chitozanu (0,5–1,0 %) sustabdytas gedimą sukeliančių bakterijų augimas, nustatyta mažesnė riebalų oksidacija ir geresnės juslinės savybės, nei mėginiuose be chitozано. Sagoo su kolegomis [54] bei Roller su kolegomis [55] nustatė, kad chitozано gliutamatas efektyviai stabdo mikroorganizmų augimą maltose atvėsintose kiaulienos dešrelėse. Youn su kolegomis [56] nustatė, kad 0,2 % chitozано, kurio molekulinė masė 120000, visiškai sustabdė mikroorganizmų augimą, tačiau dėl didelės maltos mėsos su chitozanu klampos susidurta su technologiniais sunkumais. Autoriai rekomenduoja dešrelių gamybai naudoti chitozaną, kurio molekulinė masė yra 30000 ir mažesnė. Jo su kolegomis [57] nustatė, kad chitozано oligomeras (molekulinė masė 5000; 0,2 %), pridėtas į kiaulienos dešreles, neturėjo įtakos mikroorganizmų augimui, bet sumažino riebalų oksidaciją produktą saugant, o jusliškai įvertinus dešrelių kokybę su chitozanu niekuo nesiskyrė nuo dešrelių be jo. Chitozanas sėkmingai pritaikytas ir kietiškų dešrelių su mažesniu riebalų kiekiu gamyboje [58]. Tuo tarpu Rodriguez ir kiti autoriai [59, 60] teigiamai įvertino chitozано antimikrobinį ir antimielinį veikimą įvairiuose maisto produktuose. Pavyzdžiui, nustatyta, kad chitozано plėvelė *acto rūgštyje* (0,079 g/100 g picos) sustabdė *Alternaria sp*, *Penicilli sp* ir *Cladosporium sp* (*Deuteromycetes*) mikroorganizmų veikimą. Poveikis buvo panašus, kaip ir naudojant kalcio propionatą (0,103g/100g picos) arba kalio sorbatą (0,034 g/100 g picos) [60]. *In vitro* bei *in vivo* sąlygomis tyrinėjant įvairaus deacetilavimo chitozано poveikį jo antibakterinėms savybėms įvertinti nustatyta, kad chitozanas pasižymėjo antimikrobinio aktyvumu prieš *Clostridium perfringens*, tačiau probiotikų porūšiai *Lactobacillus* ir *Bifidobacterium* buvo chitozанui atsparios [61]. Tyrinėta ir chitozано geba sumažinti vaisių mieliagybių aktyvumą ir prailginti jų realizacijos laiką [62]. Šie literatūros duomenys rodo, kad chitozано antimikrobinės savybės nėra visiškai ir išsamiai ištyrinėtos bei reikalauja tolimesnių mokslinių tyrimų

Ausar su kolegomis [21] savo darbe nustatė, kad chitozanas gali būti pritaikytas kazeinams nusodinti: į natūralų ar nugriebtą pieną pridėjus chitozано, kazeino micelės koaguliuoja, pieno pH nepakinta, o daugelis išrūgų baltymų lieka tirpale. Chitozано-kazeinų agregatuose randama apie 70 % viso pieno

Ca<sup>2+</sup> (≈ 750 mg/l), o tai – 10 ir 50 % didesnis kiekis nei gaunami rūgštinės ar fermentinės koaguliacijos metu, atitinkamai.

Hwang ir Damodaran [63] pasiūlė paprastą, pramonėje lengvai pritaikomą metodą kaip panaudojant chitozaną iš išrūgų prieš jų ultrafiltraciją atskirti riebalus. Šie mokslininkai nustatė, kad esant pH 4,5 chitozanas sudaro kompleksus su pieno riebalų rutulėlių membranomis, kurie flokuliuoja ir iškrenta nuosėdomis. Po centrifugavimo chitozanu (pakanka 0,01–0,02 %) apdorotose išrūgose, atskyrus nuosėdas, lieka beveik visi išrūgų baltymai ir tik labai nedaug riebalų – mažiau nei 0,26 g/100 g baltymų. Savant ir Torres [64] nustatė, kad ir chitozано-polianijonų (alginato, pektino, karagenino) kompleksai kaip koaguliantas gali būti naudojami išrūgoms apdoroti. Chitozано gebėjimą sudaryti kompleksus su neigiamai įkrautais vandenyje tirpiaisiais, iš sūrio išskirtais, peptidais Fernandez ir Fox [65] pritaikė jiems frakcionuoti. Tirpių ir netirpių komponentų, gautų vandenyje tirpų sūrio ekstraktą apdorojus chitozanu esant pH 4, analizė parodė, kad peptidų koncentracija tirpale yra daug didesnė nei nuosėdose, o tarp pačių peptidų yra didelis kiekybinis ir kokybinis sudėties skirtumas.

Nustatyta [66], kad chitozanas yra labai gera greipfrutų ir apelsinų sultis skaidrinanti medžiaga – panaudojus 0,8 kg/m<sup>3</sup> chitozано, pasiekiamas visiškas produktų skaidrumas.

Tirtos chitozано kaip maistinio apvalkalo panaudojimo galimybės. Chitozanas pasižymi savybe sudaryti pusiau pralaidžias plėveles, į kurias įpakavus maisto produktus, kontroliuojami drėgmės mainai su aplinka [67–69]. Tiriamos šių plėvelių savybės, kuriams nauji tyrimo metodai, leidžiantys įvertinti plėvelių iš chitozано kokybę [70]. Be to, šioms plėvelėms būdingas ir antimikrobinis aktyvumas. Teigiamas chitozано apvalkalų antimikrobinis poveikis nustatytas sūriams, mėsos produktams bei picai [60, 71, 72]. Daržovės bei uogos, laikomos chitozано plėvelių apvalkaluose, apsaugomos ir nuo fermentinio rudavimo [73]. Be to, chitozanas prailgina kiaušinių realizacijos laiką [74]. Nustatyta, kad šiam tikslui labiausiai tinka mažo molekulinio svorio chitozanas. Chitozано plėvelės panaudojamos ir žuvies pramonėje, vadinamiems žuvies piršteliams, kitiems žuvies gaminiams apsaugoti nuo gedimo. Į žuvies piršteliams jis taip pat dedamas ir netirpios formos, miltelių pavidalu [75].

Viena iš chitozано pritaikymo sričių – vandens bei maistinių pramonės nuotėkų valymas. Geriamam vandeniui valyti panaudotas chitozано gebėjimas sudaryti kompleksus su sunkiųjų metalo jonais [76]. Chitozanas taip pat veikia kaip polikatijoninis

koaguliantas, ypač efektyviai iš nuotėkų pašalinantis baltymus. Pinotti ir kolegos [77] tyrė emulguotų riebalų, kurių esama maisto pramonės nuotėkose, pašalinimą panaudojant chitozaną. Autoriai darbe nagrinėjo, kokią įtaką daro joninė jėga, pH, emulsijų riebalų rutulėlių dydis, aliejaus bei emulsiklio koncentracija chitozono kiekiui, kuris modelinėse maisto emulsijose gali inicijuoti flokuliaciją. Nustatyta, kad didėjant NaCl koncentracijai mažėja chitozono kiekis, reikalingas emulsijai destabilizuoti. Atvirkščias efektas nustatytas didėjant emulsiklio grandinės ilgiui.

Vykdomi išsamūs įvairių polimerų, gautų iš chitozono biotechnologijos būdu, tyrimai norint juos panaudoti maisto, kosmetikos ir farmacijos pramonėje [9, 78, 79].

Apibendrinus visą literatūros analizę matyti, kad chitozanas yra perspektyvus biologiškai-fiziologiškai aktyvus į maistą dedamas priedas. Jis gali būti vertinamas kaip funkcinio maisto ingredientas. Įvairiose šalyse vykdomi išsamūs tyrimai, kurių tikslas – pritaikyti chitozaną ir jo fermentinio skilimo produktus (įvairius biopolimerus) maisto produktų gamybos technologijose, ypač mėsos, pieno produktų gamyboje, kaip apsauginę plėvelę įvairių vaisių, daržovių, kiaušinių realizacijos trukmei prailginti.

Chitozono pritaikymo maisto produktuose galimybės didelės, tačiau egzistuoja jo identifikavimo bei kiekybinio nustatymo problema. Greiti ir nesudėtingi kiekybiniai chitozono nustatymo metodai, pagrįsti pirminės amino grupės spalvine reakcija su ninhidrinu [81] ar anijoniniais dažais [82] maisto produktuose, kurių sudėtyje yra baltymų, netinkami. Daugelis polisacharidų kiekybinės analizės metodų pagrįsti jų hidrolize iki monosacharidų bei tolesnio monomerų charakterizavimo. Chitozono sudėtyje esančios teigiamai įkrautos amino grupės rūgštinės hidrolizės metu kliudo suardyti glikozidines jungtis, o netgi labai stiprioje šarminėje aplinkoje chitiną deacetylinauti iki chitozono ne visada įvyksta ryški depolimerizacija [83]. Tai yra viena iš priežasčių, kodėl metodai, skirti polisacharidams nustatyti, chitozalui yra sunkiai pritaikomi.

Pritaikius nesudėtingą metodą kiekybiniam chitozono identifikavimui maistinėse matricose, jo panaudojimo bei kontrolės, saugos galimybės dar padidėtų.

## Išvados

1. Chitozanas pasižymi dideliu biologiniu aktyvumu tiek žmogaus organizme, tiek maistinėse matricose. Chitozalui būdingos savybės, kuriomis augalinės kilmės skaidulos (celiuliozė, pektinas ir kt.) nepasižymi.

Nustatytas chitozono teigiamas poveikis mažinant riebalų ir cholesterolio kiekio įsisavinimą tiek gyvūnų, tiek žmonių organizme. Chitozanas blokuoja riebalų adsorbciją virškinamajame trakte, chitozanas ir jo junginiai pasižymi antibakteriniu ir antigrybiniu aktyvumu, stabdo mikroorganizmų augimą *in vitro* bei *in vivo* apsaugo nuo infekcijų. Nustatyta, kad mažo molekulinio svorio chitozanas stabdo vėžinių ląstelių augimą.

2. Pasaulyje vis daugiau gaminama produktų su chitozanu, plečiasi jo pritaikymo maisto produktų gamyboje galimybės. Chitozanas maisto produktų technologijose vartojamas kaip emulsiklis ir tirštinanti medžiaga, taip pat dėl savo antimikrobinio aktyvumo bei gebos sudaryti apsaugines maistines plėveles. Chitozanas naudojamas mėsos, žuvies ir pieno produktams gaminti bei kaip apsauginė maistinė plėvelė – įvairių vaisių, daržovių, kiaušinių, picos ir kitiems produktams įpakuoti.
3. Chitozono vartojimas maisto produktuose gerina šių produktų saugą, o kartu poveikį vartotojų sveikatai, nes chitozanas yra biologiškai-fiziologiškai veikli medžiaga.
4. Būtina plėsti chitozono pritaikymo galimybes Lietuvoje naudojamose maisto produktų technologijose, ypač funkcinio maisto, įteisinant jo identifikavimą maisto produktuose.

## Literatūra

1. **Simontachi C.** Frequently asked questions: all about chitosan. Putnam Publication group, 1999. 96 p.
2. **Tharanathan R. N., Kittur F. S.** Chitin – the undisputed biomolecule of great potential // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2003. Vol. 43. P. 61–87.
3. **Roberts G. A. F.** Chitin Chemistry. The Macmillan Press, Basingstoke, Great Britain, 1992. P. 15–30.
4. **Majeti N. V., Kumar R.** A review of chitin and chitosan applications // Reactive & Functional Polymers. 2000. Vol. 46. P. 1–27.
5. **Winterowd J. G., Sanford P. A.** Chitin and chitosan // Polysaccharides and Their Applications. (Ed. Stephen.A. M.) Marcel Dekker, Inc. New York, 1995. P. 441–462.
6. Chitosan: A Medical Dictionary, bibliography, and annotated research guide to internet references. Icon Health Publications, 2004. 256 p.
7. **Qin C., Zhou B., Zeng L., Zhang Z., Liu Y., Du Y., Xiao L.** The physicochemical properties and antitumor activity of cellulase-treated chitosan // Food Chemistry. 2004. Vol. 84. P. 107–115.
8. **Shadhidi F., Arachi J. K. V., Jeon Y. J.** Food applications of chitin and chitosans // Trends in Food Science & Technology. 1999. Vol. 10, No. 2. P. 37–51.

9. **Vishu Kumar A. B., Gowda L. R., Tharanathan R. N.** Non-specific depolymerization of chitosan by pronase and characterization of the resultant products // *European Journal of Biochemistry*. 2004. Vol. 271, No. 4. P. 713–723.
10. **Kačerauskis D., Sekmokienė D., Liutkevičius A., Tamulionytė D.** Naujas požiūris į funkcinio maisto produktus: problemos ir perspektyvos // *Visuomenės sveikata*. 2004. Nr. 1 (24). P. 55–61.
11. **Kačerauskis D., Sekmokienė D., Speičienė V.** Biologiškai aktyvių skaidulinių medžiagų koncentratų įtaka modeliniams maltos mėsos gaminiams // *Maisto chemija ir technologija*. 2001. T. 35. P. 35–40.
12. **Sekmokienė D., Kačerauskis D.** Chitozano įtaka maltos kiaulienos technologinėms savybėms // *Maisto chemija ir technologija*. 2002. T. 36. P. 162–166.
13. **Šimkevičienė Z., Kažemėkaitytė D., Garmienė G., Sekmokienė D.** Biologiškai vertingų komponentų panaudojimas mėsos produktuose: perspektyvos ir sauga (apžvalga) // *Maisto chemija ir technologija*. 2003. T. 37, Nr. 2. P. 80–86.
14. **Kurita K., Kaji Y., Nishiyama Y.** Enzymatic degradation of  $\beta$ -chitin: susceptibility and the influence of deacetylation // *Carbohydrate Polymers*. 2000. Vol. 42. P. 19–21.
15. **Jolles P., Muzzarelli R. A. A.** Chitin and chitinases. Birkhauser Boston, 1999. 340 p.
16. **Varma A. J., Deshpande S. V., Kennedy J. F.** Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 55. P. 77–93.
17. **Vold I. M. N., Varum K. M., Guibal E., Smidsrod O.** Binding of ions to chitosan – selectivity studies // *Carbohydrate Polymers*. 2003. Vol. 54. P. 471–477.
18. **Taravel M. N., Domard A.** Relation between the physicochemical characteristics of collagen and its interactions with chitosan: I. // *Biomaterials*. 1993. Vol. 14. P. 930–938.
19. **Taravel M. N., Domard A.** Collagen and its interaction with chitosan: II. Influence of the physicochemical characteristics of collagen // *Biomaterials*. 1995. Vol. 16. P. 865–871.
20. **Taravel M. N., Domard A.** Collagen and its interaction with chitosan: III. Some biological and mechanical properties // *Biomaterials*. 1996. Vol. 17. P. 451–455.
21. **Ausar S. F., Bianco I. D., Badini R. G., Gastagna L. F., Modesti N. M., Landa C. A., Beltramo D. M.** Characterization of casein micelle precipitation by chitosan // *Journal of Dairy Science*. 2001. Vol. 2. P. 361–369.
22. **Knorr D.** Functional properties of chitin and chitosan // *Journal of Food Science*. 1982. Vol. 47. P. 593–595.
23. **Knorr D.** Dye binding properties of chitin and chitosan // *Journal of Food Science*. 1983. Vol. 48. P. 36–37, 41.
24. **Cho Y., No H. K., Meyers S. P.** Physicochemical characteristics and functional properties of various commercial chitin and chitosan products // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 1998. Vol. 46. P. 3839–3843.
25. **No H. K., Lee K. S., Meyers S. P.** Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products // *Journal of Food Science*. 2000. Vol. 65. P. 1134–1137.
26. **Jumaa M., Müller B. W.** Physicochemical properties of chitosan-lipid emulsions and their stability during the autoclaving process // *International Journal of Pharmaceutics*. 1999. Vol. 183. P. 175–184.
27. **Jumaa M., Furkert F. H., Müller B. W.** A new lipid emulsion with high antimicrobial efficacy using chitosan // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2002. Vol. 53. P. 115–123.
28. **Rodriguez M. S., Ramos V., Agullo E.** Antimicrobial action of chitosan against spoilage organisms in precooked pizza // *Journal of Food Science*. 2003. Vol. 68. P. 271–273.
29. **Song Y., Babiker E. E., Usui M., Saito A., Kato A.** Emulsifying properties and bactericidal action of chitosan-lysozyme conjugates // *Food Research International*. 2002. Vol. 35. P. 459–466.
30. **Speičienė V., Leskauskaitė D., Kačerauskis D.** Chitozano įtaka išrūgų baltymais stabilizuotų emulsijų savybėms // *Maisto chemija ir technologija*. 2002. T. 36. P. 167–171.
31. **Speičienė V., Leskauskaitė D., Kačerauskis D.** NaCl įtaka koncentruotų emulsijų su išrūgų baltymais bei chitozanu savybėms // *Maisto chemija ir technologija*. 2004. T. 38, Nr. 1. P. 74–79.
32. **Speičienė V., Kačerauskis D., Leskauskaitė D.** Aktyviojo rūgštingumo įtaka koncentruotų emulsijų su išrūgų baltymais ir chitozanu formavimuisi bei stabilumui // *Cheminė technologija*. 2004. Nr. 4 (34). P. 76–81.
33. **Knaul J., Hudson S. M., Creber K. A. M.** Crosslinking of chitosan fibres with dialdehydes: proposal of a new reaction mechanism // *Journal of Polymer Science*. 1999. Vol. 38. P. 1079–1094.
34. **Young I. Ch., Hong K. N., Meyers S. P.** Physicochemical characteristics and functional properties of various commercial chitin and chitosan // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998. Vol. 46, No. 9. P. 3839–3843.
35. **Kawada J., Yui T., Abe Y., Ogawa K.** Crystalline features of chitosan-L- and D-lactic acid salts // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 1998. Vol. 62, No. 4. P. 700–704.
36. **Furda I.** Aminopolysaccharides – their potential as dietary fiber // *Unconventional Sources of Dietary Fiber*. American Chemical Society, 1983. P. 105–122.
37. **Hirano Sh., Itakura Ch., Seino H., Akiyama Y., Nonaka I., Kanbara N., Kawakami T.** Chitosan as an ingredient for domestic animal feeds // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 1990. Vol. 38. P. 1214–1217.
38. **Ikeda I., Sugano M., Yoshida K., Sasaki E., Ivamoto Y., Hatano K.** Effects of chitosan hydrolysates on lipid absorption and on serum and liver lipid concentration in rats // *Journal of*

- Agricultural Food Chemistry. 1993. Vol. 41. P. 431–435.
39. **Kanauchi O., Deuchi K., Imasato Y., Kobayashi E.** Increasing effect of a chitosan and ascorbic acid mixture on fecal dietary fat excretion // *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*. 1994. Vol. 58. P. 1617–1620.
  40. **Koide S.** Chitin-chitosan: properties, benefits and risks // *Nutrition Research*. 1998. Vol. 18. P. 1091–1101.
  41. **Maezaki Y., Tsuji K., Nakagawa Y.** Hypocholesterolemic effect of chitosan in adult males // *Bioscience Biotechnology Biochemistry*. 1993. Vol. 57. P. 1439–1444.
  42. **Fukada Y., Kimura K., Ayaki Y.** Effect of chitosan feeding on intestinal bile acid metabolism in rats // *Lipids*. 1991. Vol. 26. P. 395–399.
  43. **Pittler M. H., Abbot N. C., Harkness E. F., Ernst E.** Randomized, Double-blind trial of chitosan for body weight reduction // *European Journal of Clinical Nutrition*. 1999. Vol. 5, No. 53. P. 379–381.
  44. **Zheng L. Y., Zhu J. F.** Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights // *Carbohydrate Polymers*. 2003. Vol. 54. P. 527–530.
  45. **Xie W., Xu P., Liu Q.** Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives // *Bioorganic and Medical Chemistry Letters*. 2001. Vol. 11. P. 1699–1701.
  46. **Park P. J., Je J. Y., Kim S. K.** Free radical scavenging activities of differently deacetylated chitosans using ESR spectrometer // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 55. P. 17–22.
  47. **Winterowd J. G., Sanford P. A.** Chitin and chitosan // *Food Polysaccharides and Their Applications*. (Ed. Stephen A. M.) Marcel Dekker. Inc. New York, 1995. P. 441–462.
  48. **Yamane H., Takada K.** Frozen deserts with good shape-retaining chitosan. Jap. Patent 03.143.364. 1991.
  49. **Hanava N., Ro K., Takeuchi M., Nishitani T., Kanazawa H.** Fruit jellies containing chitosan, phosphates, and gelation agents and their manufacture. Jap. Patent 03, 127, 954. 1991.
  50. **Endo S., Suzuki K., Marui K.** Water-in-oil emulsion-type fat compositions containing chitosan for margarine and their manufacture. Jap. Patent 02. 299, 545. 1990.
  51. **Беркетова Л. В.** Биологически активные добавки – источники пищевых волокон // *Пищевая промышленность*. 2003. № 6. С. 80–82.
  52. **Young S. K., Her J. H., Kim Y. J., Choi J. S., Park S. M., Ahn D. H.** Studies on the improvement of shelf-life in spicy beef meat using chitosan // *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*. 2004. Vol. 33, No. 1. P. 207–211.
  53. **Darmadji P., Izumimoto M.** Effect of chitosan in meat preservation // *Meat Science*. 1994. Vol. 38. P. 243–254.
  54. **Sagoo S., Board R., Roller S.** Chitosan inhibits growth of spoilage micro-organisms in chilled pork products // *Food Microbiology*. 2002. Vol. 19. P. 175–182.
  55. **Roller S., Sagoo S., Board R., O'Mahony T., Caplice E., Fitzgerald, Fogden M., Owen M., Fletcher H.** Novel combinations of chitosan, carnocin and sulphite for the preservation of chilled pork sausages // *Meat Science*. 2002. Vol. 62. P. 165–177.
  56. **Youn S. K., Park S. M., Kim Y. J., Ahn D. H.** Effect on storage property and quality in meat sausage by added chitosan // *Journal of Chitin and Chitosan*. 1999. Vol. 4. P. 189–195.
  57. **Jo C., Lee J. W., Lee K. H., Byun M. W.** Quality properties of pork sausage prepared with water-soluble chitosan oligomer // *Meat Science*. 2001. Vol. 59. P. 369–375.
  58. **Lin K. W., Chao J. Y.** Quality characteristics of reduced-fat Chinese-style sausage as related to chitosan's molecular weight // *Meat Science*. 2001. Vol. 59. P. 343–351.
  59. **Rodriguez M. S., Centurion M. E., Agullo E.** Chitosan-yeast interaction in cooked food: influence of the maillard reaction // *Journal of Food Science*. 2002. Vol. 67, No. 7. P. 2576–2578.
  60. **Rodriguez M. S., Ramos V., Agullo E.** Antimicrobial action of chitosan against spoilage organisms in precooked pizza // *Journal of Food Science*. 2003. Vol. 68, N. 1. P. 271–274.
  61. **Hong Kyoon No, Samuel P. Meyers.** Preparation of tofu using chitosan as a coagulant for improved shelf-life // *International Journal of Food Science & Technology*. 2004. Vol. 39, No. 2. P. 133–141.
  62. **Romanazzi G., Nigro F., Ippolito A., Di Venere D., Salerno M.** Effects of pre- and post harvest chitosan treatments to control storage grey mold of table grapes // *Journal of Food Science*. 2002. Vol. 67, No. 5. P. 1962–1967.
  63. **Hwang D. Ch., Damodaran S.** Selective precipitation and removal of lipids from cheese whey using chitosan // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 1995. Vol. 43. P. 33–37.
  64. **Savant V. D., Torres J. A.** Chitosan-based coagulating agents for treatment of Cheddar cheese whey // *Biotechnological Progress*. 2000. Vol. 16. P. 1091–1097.
  65. **Fernandez M., Fox P. F.** Fractionation of cheese nitrogen using chitosan // *Food Chemistry*. 1997. Vol. 58. P. 319–322.
  66. **Imeri A. G., Knorr D.** Effect of chitosan on yield and compositional data of carrot and apple juice // *Journal of Food Science*. 1988. Vol. 53. P. 1707–1709.
  67. **Butler B. L., Vergano P. J., Testin R. F., Bunn J. N., Wiles J. L.** Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage // *Journal of Food Science*. 1996. Vol. 61. P. 953–955, 961.
  68. **Choi W. Y., Park H. J., Anh J., Lee J., Lee C. Y.** Wettability of chitosan coating solution on 'fuji' apple skin // *Journal of Food Science*. 2002. Vol. 67, No. 7. P. 2668–2672.
  69. **Srinisava P. C., Ramesh M. N., Kumar K. R.** Properties of chitosan films under different drying

conditions // *Journal of Food Engineering*. 2004. Vol. 63, No. 1. P. 79–85.

70. **Nobile M. A., Buonocore G. G., Conte A.** Oscillatory sorption tests for determining the water-transport properties of chitosan-based edible films // *Journal of Food Science*. 2004. Vol. 69, No. 1. P. 44–49.
71. **Coma V., Martial-Gros A., Garreau S., Copinet A., Salin F., Deschamps A.** Edible antimicrobial films based on chitosan matrix // *Journal of Food Science*. 2002. Vol. 67. P. 1162–1168.
72. **Ouattara B., Simard R. E., Piette G., Begin A., Holley R. A.** Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan // *International Journal of Food Microbiology*. 2000. Vol. 62. P. 139–148.
73. **Ghaouth A., Arul J., Ponnampalam R., Boulet M.** Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries // *Journal of Food Science*. 1991. Vol. 56. P. 1618–1620.
74. **Bhale S., No H. K., Prinyawiwatkul, Farr A. J., Nadarajah K., Meyers S. P.** Chitosan coating improves shelf life of eggs // *Journal of Food Science*. 2003. Vol. 68, No. 7. P. 2378–2383.
75. **Lopez-Caballero M. E., Gomez-Guillen M. C., Perez-Mateos M., Montero P.** A chitosan-gelatin blend as a coating for fish patties // *Food Hydrocolloids*. 2005. Vol. 19, No. 2. P. 303–311.
76. **Onsoyen E., Scaugrud O.** Metal recovery using chitosan // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1990. Vol. 49. P. 395–404.
77. **Pinotti A., Bevilacqua A., Zaritzky N.** Optimization of the flocculation stage in a model system of a food emulsions waste using chitosan as polyelectrolyte // *Journal of Food Engineering*. 1997. Vol. 32. P. 69–81.
78. **Blanchard J., Park J. K., Boucher I., Brzezinski R.** Industrial applications of chitosanase // *Recent Advances in Marine Biotechnology*. Vol. 9: Biomaterials and Bioprocessing (M. Fingerman, R. Nagabhushanam, ed.) Science Publishers Inc., Enfield, (NH) USA, Plymouth, UK, 2003. P. 257–277.
79. **Kato Y., Onishi H., Machida Y.** Application of chitin and chitosan derivatives in the pharmaceutical field // *Current Pharmaceutical Biotechnology*. 2003. Vol. 4, No. 5. P. 303–309.
80. **Prochazkova S., Varum K. M., Ostgaard K.** Quantitative determination of chitosan by ninhydrin // *Carbohydrate Polymers*. 1999. Vol. 38. P. 115–122.
81. **Muzzarelli R. A.** A Colorimetric determination of chitosan // *Analytical Biochemistry*. 1998. Vol. 260. P. 255–257.
82. **Ottoy M. H., Varum K. M., Smidsrod O.** Compositional heterogeneity of heterogeneously deacetylated chitosans // *Carbohydrate Polymers*. 1995. Vol. 29. P. 17–24.

V. Speičienė, D. Sekmokienė

## CHITOSAN AND ITS APPLICATIONS IN THE FOOD INDUSTRY

### Summary

This article reviews the possibilities of applications of aminopolisaccharide chitosan in food processing. The structure, physico-chemical and functional properties of chitosan are described. The biological activity of chitosan, its effect in the humans, antioxidative and antimicrobial activities are analyzed. The technological properties of chitosan and its application in food processing are discussed in more details. Chitosan can be added to the food products with the purpose to modify product structure. It has thickening and gel forming properties. Due to the technological and antimicrobial properties chitosan is most widely used in the meat and dairy industries. Possibilities of applications of chitosan as edible coating are analyzed. Comprehensive studies were performed using chitosan and its modified derivatives in different food and other industries because the technological properties of this substance have not been completely explored.

**Keywords:** chitosan, physico-chemical properties, functional properties, biological activity.

В. Спейчене, Д. Сякмокене

## ХИТОЗАН И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

### Резюме

В статье представлен обзор возможностей применения хитозана в пищевой промышленности. Обсуждается структура, физико-химические и функциональные свойства хитозана. Представлены данные о биологической активности хитозана, его влиянии на человеческий организм, антиоксидантной и антимикробной активности. Детально представлены данные о технологических свойствах хитозана, возможностях его применения в пищевой промышленности. Хитозан добавляется в продукты с целью модификации текстуры, он является загустителем и эмульгатором. Его широкое применение в мясомолочной промышленности объясняется антимикробными и технологическими свойствами. Хитозан применяется как защитная оболочка для множества продуктов. Установлено, что возможности применения хитозана в пищевой промышленности требуют дополнительных исследований, и это является одним из перспективных научных направлений исследования.