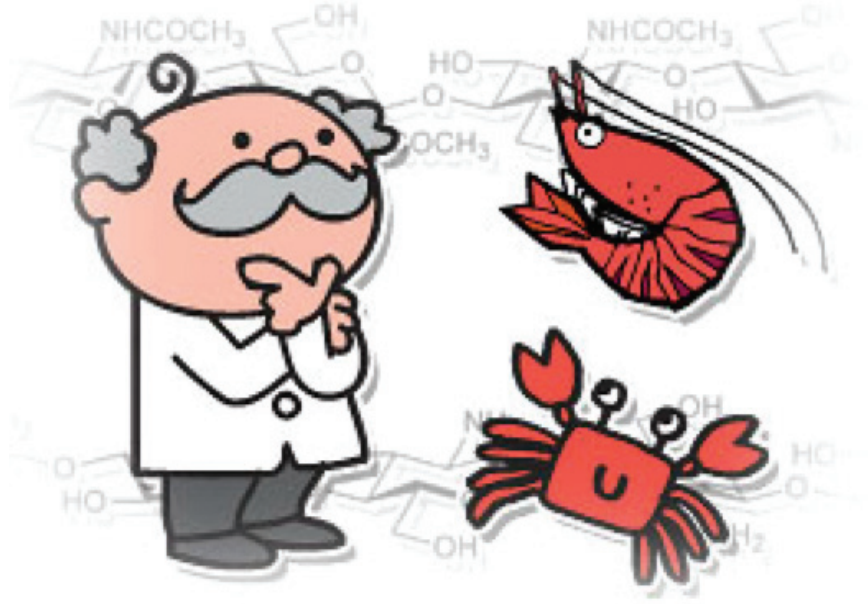


# HER DERDE DEVA POLİMERLER

## KİTİN VE KİTOSAN

Son yıllarda toplum sağlığı ve çevrenin korunması konularında giderek artan duyarlılık, atıkların arıtılmasıyla ilgili çeşitli düzenlemeler ve yaptırımları da beraberinde getirmekte. Hepimizin bildiği gibi, günlük yaşamımızın vazgeçilmezlerini oluşturan plastik malzemeler, çevre kirliliğinin en büyük etkeni. Şu anda kullanılmakta olan plastiklerin hemen tamamı petrol temelli yapay polimerlerden üretiliyor. Bu durumda uygun çözüm, “biyopolimer” olarak da adlandırılan doğal polimerlere yönelmek. Biyopolimerler, doğada bulunan canlı organizmalar ya da bitkiler tarafından üretilen, biyoçevrimin içinde yer alan ve parçalanarak tekrar doğa tarafından emilebilen yapılar. En iyi bilinen biyopolimerler selüloz, nişasta, kitin ve lignin gibi, tekrarlanabilen şeker birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan polisakkaritler. Bu polimerlerin suda şişebilmeleri, viskoz (özlü) çözelti oluşturabilmeleri ve jel formuna geçebilmeleri, çok sayıda endüstriyel ürün üretiminde kullanılabilirlerine olanak veriyor. Ancak bu polimerler içerisinde de kitin ve birincil türevi kitosanın çok farklı bir yeri var. Kitin ve kitosan, hemen tüm alanlarda kullanılabilen, gerçekten her derde deva olabilen polimerler.

Deniz kabukluları ve böceklerin gövdelerindeki destek malzemeyi oluşturan kitin, günümüzde en değerli yenilenebilir organik kaynak sayılmakta. Kitin eldesi için gerekli işlemler kolay, kısa süreli ve düşük maliyetli. Yengeç ve karides kabuklarından ve mantarların hücre duvarlarından kolaylıkla elde ediliyor. Öncelikle kabuklardan proteinler uzaklaştırılıyor, ardından özellikle yengeç kabuklarında yüksek oranda bulunan kalsiyum karbonat eritiliyor ve geride kitin kalıyor. Kitin, %40'lık sodyum hidroksitte 120°C'de 1-3 saat deasetillendiğinde, %70 deasetillenmiş kitosan oluşuyor. Kitin ve kitosan, Hindistan, Japonya, Polonya, Norveç ve Avustralya'da ticari olarak üretiliyor. Satış fiyatı da ol-



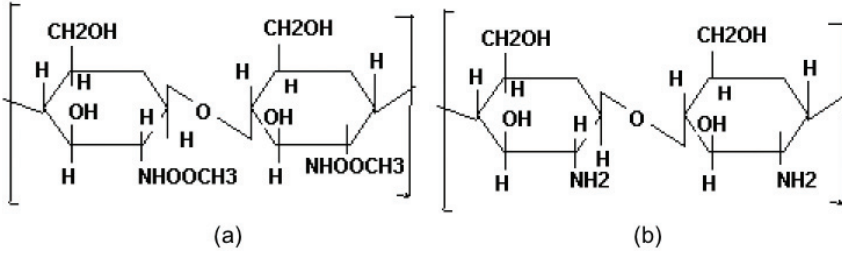
Kitin, deniz ürünleri işleme süreçlerinin atıkları olan kabukluların kabuklarından elde ediliyor.

dukça düşük (100 gramı 75 dolar civarında).

Kitinin kimyasal yapısı, N-asetilglukozamin birimlerinin ardarda dizilmesiyle oluşuyor. Sert, inert (tepkimeye girmeyen) bir katı madde olup suda ve birçok çözücüde çözünmüyor. Kitosan ise kitinin asetil gruplarından bir miktarının yapıdan uzaklaştırılması (deasetilasyonu) sonucu elde ediliyor, ve deasetilasyon derecesine göre karakterize ediliyor. Suda çözünmüyor, yapısındaki amino gruplarının varlığına bağlı olarak asidik çözeltilerde çözünüyor. Kitosanın çözünebilmesi için deasetilasyon derecesi % 80-85 veya daha yüksek olmalı. Kitosanın “her derde deva” özelliği, yapısındaki amino ve hidroksil gruplarından kaynaklanıyor. Çünkü bu gruplar kitosanın çok sayıda reaksiyona (asilasyon, alkilasyon, tosilasyon, Schiff baz oluşumu, aşı kopolimerizasyonu, vb.) girmesine ve böylelikle kimyasal yapısının değiştirilebilmesine olanak sağlıyor. Ayrıca, amino grupları kitosanı katyonik bir polielektrolit haline getiriyor. Böylelikle çözüldüğünde sahip olduğu yüksek

pozitif yük ( $NH_3^+$ ) nedeniyle negatif yüklü yüzeylere yapışabiliyor ve ağır metal iyonlarını yapısında tutabiliyor (şelasyon ajanı). Ayrıca kitin ve kitosanın biyolojik özellikleri, yani biyoyuymululukları, biyolojik ortamlarda parçalanıp zararsız ürünlere dönüşebilmeleri, proteinlere olan yüksek ilgileri, bakteri, tümör ve kolesterol karşıtı etkinliğe sahip oluşları, kullanım alanlarını daha da genişletmekte. Kitin/kitosan temelli malzemeler, toz, jel, membran (zar), kaplama, kapsül, sünger, boncuk, içi boş tüp gibi çeşitli formlarda hazırlanabiliyorlar. Kitin ve kitosanın kullanım alanları 5 ana başlık altında toplanmakta.

- Sağlık: kontrollü ilaç salımı, biyoalgılayıcılar (biyosensörler), yapay organlar, doku mühendisliği,
- Çevre: endüstriyel biyoreaktörler, atık arıtımı,
- Enerji: oksijen zenginleştirilmesi, yakıt hücreleri, hidrojen ekonomisi,
- Su: suyun tekrar kullanımı, virüs içermeyen su kaynakları,
- Gıda: ambalaj malzemesi, içecek filtrasyonu, gıda eşdeğeri.

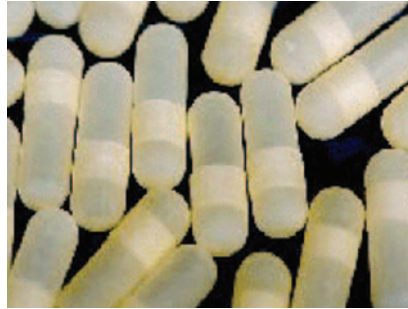


a) Kitinin kimyasal yapısı b) Kitosanın kimyasal yapısı

## Kontrollü Salım Uygulamaları

Kitin ve kitosan bazlı jellerin kontrollü salım uygulamaları eczacılık ve tarım alanlarını kapsıyor. Eczacılıkta çeşitli ilaçları istenilen bölgelere taşıyan ve istenilen hızlarda salacak kitosan jeller tasarlanabiliyor. Boncuk, kapsül, biyoyapışır jel ve film olarak hazırlanan bu jeller, ağızdan alım, enjeksiyon, deriye yapışan sistem ve burun içine uygulama gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir. Bu uygulamalara en basit örnek Aspirin. Ağızdan alınan Aspirin tablet mideden geçerken, mide mukozasına zarar verir. Bu etki, Aspirin tabletlerin kitosan jel ile kaplanmasıyla azaltılmış. Kitosan jeller 5-fluorourasil, cis-platin, mitomycin-C gibi kanser tedavilerinde kullanılan ilaçların etkinliğini, sahip olduğu kendi antitümör özelliğine bağlı olarak artırıyor. Protein ve peptid ilaçların kalın bağırsağa hedeflenmiş salımları, doğum kontrolü için uzun süreli hormon salımı, kitosan jellerin diğer uygulamaları. Göz ve buruna damla şeklinde uygulanan ilaçların salgılanan sıvılarla çok kısa sürelerde dışarı atılmaları, kullanım açısından önemli bir dezavantaj. Kitosanın biyoyapışma özelliğine bağlı olarak ilaç taşıyan kitosan jeller dokuya yapışıyor ve uzun süren salım gerçekleşiyor. Kontrollü ilaç salım sistemlerinde heyecan verici bir yaklaşım, “implantlar”ı içeriyor. Burada önemli nokta implantın yabancı madde olarak algılanmadan, canlı dokuyla uzun süreli etkileşimde bulunabilmesi. Kitosanın zehirli özellikler göstermeyişi, kanser yapıcı etkisi bulunmaması, kan pıhtılaşma mekanizmasını tetiklememesi ve ayrıca yüksek ilaç depolayabilme kapasitesi, sterillenebilir ve biyoparçalanır oluşu, vücut içerisine yerleştirilerek (yani implante edilerek) içerisindeki ilacı salabilmesine izin veriyor. Kito-

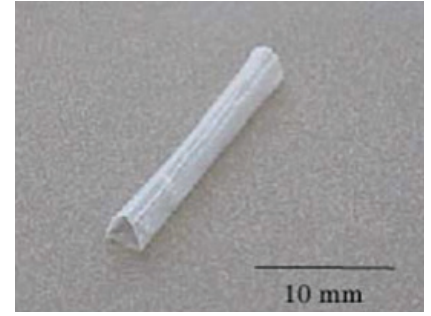
sanın bu alandaki ilk kullanımı kanser tedavisinde, tümörün bulunduğu bölgeye antikanser ilaç taşıyan kitosan implantların yerleştirilmesi. Kitosan jellerin yara tedavileri ve yapay deri çalışmalarında da kullanımları araştırılıyor. Su, oksijen ve karbondioksit geçirgenliklerine bağlı olarak kitosandan yumuşak lensler de hazırlanabilmekte. Tarım alanında, gübreler ve böcek ilaçları kitosana kaplanarak toprağa kontrollü biçimde verilebiliyor ve böylece çevreye verilecek hasar en aza indirilebiliyor. Ayrıca tohumlar ve filiz köklerinin kitosana kaplanması, mikrobiyal enfeksiyonları önüyor ve bitki üretim verimliliğini artırıyor.



Kitosana kaplanmış ilaç tabletleri

## Doku Mühendisliği

Doku mühendisliği, organ/doku hasarı veya kaybı durumunda hastanın kendi kendini iyileştirme potansiyelinden yararlanarak, kayıp fonksiyonların geri kazanılmasına olanak sağlayan bir yaklaşım. Doku gelişiminin sağlanması için 3-boyutlu, biyobozunur yapıda bir destek malzeme (doku iskelesi), destek malzeme üzerinde üreyerek istenilen dokuyu oluşturacak hücreler ve doku gelişimini hızlandıracak büyüme faktörleri gerekiyor. En önemli nokta, destek malzemenin dokuyla bütünleşebilecek özelliklere sahip olması. Doku iskelesi doğrudan vücut içerisindeki hasarlı bölgeye yerleştirilerek doku oluşumunu gerçek-

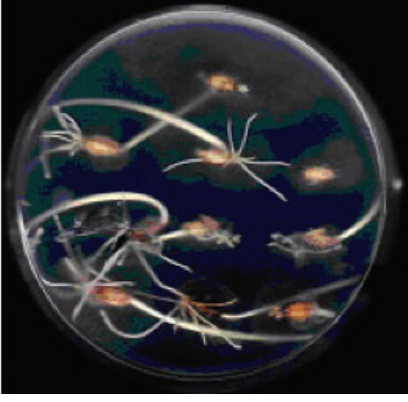


Sinir sistemi için tasarlanmış kitosan implant

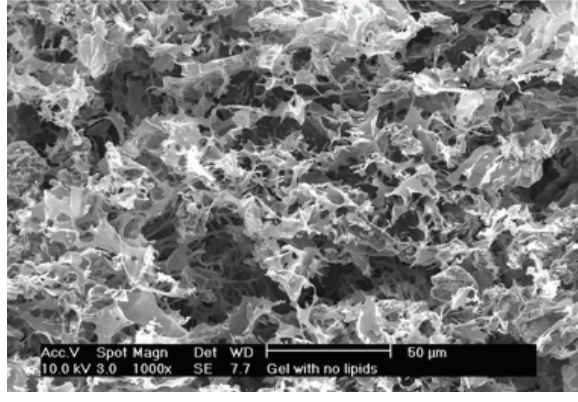
leştirilebileceği gibi, o bölgeye enjekte edilebilir jel formunda da kullanılabilir. Çok sayıda doğal ve yapay polimerin, gerek hidrojel, gerekse açık gözenekli sünger veya lifli yapılar şeklinde kullanılarak doku oluşturmaları konusu araştırılmakta. Doğal dokulara benzerlik açısından doğal polimerlerle daha iyi sonuçlar elde edilmekte. Aljinat, kollajen, hyaluronik asit ve kitosan en çok tercih edilen biyopolimerler. Bunlar arasında da kitosan biyolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol edilebilir oluşu ve son derece ılımlı koşullarda işlenebilmesinden dolayı giderek daha çekici hale gelmekte. Ayrıca, lizozim enzimi varlığında vücut içerisinde parçalanabilmekte. Kıkırdak, kemik doku ve hepatositlerin üretiminde kitosan doku iskeleleri ile umut verici sonuçlar elde edilmiş. Kitosan jeller enjekte edilebilir formda da kullanılmış ve kemik doku onarımı gerçekleştirilmiş. Ayrıca kitosan jeller cerrahide ve diş hekimliğinde doku yapıştırıcı olarak kullanılmakta.

## Biyolojik ve Biyoreaktörler

Bu tür cihazlarda gerçekleşen işlemler için en önemli koşul, kullanılan enzim ve hücrelerin en etkin şekilde harcanmaları. Bunun için genellikle enzim ve hücreler katı bir desteğe tutturulur (immobilizasyon). Immobilizasyonun çeşidine göre organik, inorganik, doğal ve yapay maddeler destek malzemesi olarak seçilebilir. Son yıllarda, özellikle ucuzluğu, enzimlere kolaylıkla bağlanabilmesi, doğaya ve çevreye zarar vermemesi, seçilen sisteme göre yüzey özelliklerinin ayarlanabilmesi ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle kitosan, destek malzemesi olarak üstünlükler sağlıyor.



Kitosanla kaplanmış arpa tohumları



Kıkırdak doku hasarında kullanılan kitosan polimerinin yapısı



Meyve ve sebzeler kitosanla kaplanarak çürümeleri önleniyor.

## Atık Su Arıtımı

Kitosan, yapısında bulunan yüksek yoğunluktaki amino grupları sayesinde iyi bir çöktürme ve ağır metallerle şelat oluşturuşu bir ajan. Endüstriyel ve evsel atıklarda bulunan kirleticilerin, kitosanla çökmesi ve filtre edilmesiyle suyun temizlenmesi sağlanıyor. Atık su arıtımında kitosan, toz, ince film ve jel formlarında kullanılıyor.

## Gıda Teknolojisi

Son yıllarda ekolojik/sağlıklı ürünlere olan ilgiyle birlikte gıda sanayinde yapay kimyasalların yerine zehirli olmayan doğal bileşikler kullanılmaya başlandı. Kitosan malzemeler bu alanda da başta. Özellikle bulanıklık giderici, tad artırıcı, renk ve görüntü sabitleyici ve antimikrobiyal (mikrop uzaklaştırıcı) ajan şeklinde gıda maddelerine katkı olarak ekleniyor.

Kitosanla ilgili çok tartışılan bir konu, zayıflamak amacıyla kullanılması. Bu amaçla piyasaya sürülmüş, çeşitli firmalara ait ürünler var. Kitosan kimyasal olarak bitki liflerine, yani selüloza benzer yapıda bir lif. Kendi ağırlığının 6-10 katı kadar yağ yapısında tutabiliyor. Kitosanın zayıflama amaçlı kullanımında, ağızdan alınan tabletin yağları emerek mideye ulaşmalarını ve böylelikle sindirilmelerini engellemesi ve böylece kilo kontrolünde kullanılabileceği öne sürülüyor. Yani kısacası yağları tutan bir tuzak şeklinde işlev gördüğü düşünülüyor. Üretici firmalar tarafından kötü huylu kolesterolü (LDL) tuttuğu, kan basıncının kontrolüne yardımcı olduğu, dişlerde mikroorganizmaların neden olduğu plak oluşumunu engelle-

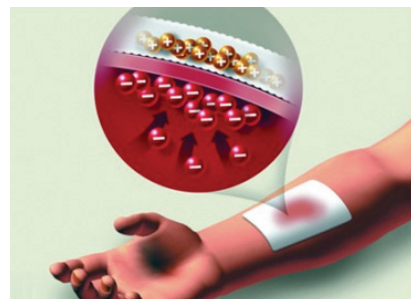
diği, kemikleri güçlendirdiği, kandaki ürik asit seviyesini düşürdüğü, ülserin iyileşmesine yardımcı olduğu da söyleniyor. Ancak, kilo kontrolünde kullanımında uygunluğunu belirlemek amacıyla yapılan bilimsel çalış-



Şekil 7: Diyet amaçlı kitosan



Kitosan ambalaj



Yara tedavisinde kitosan kullanımı

malarda, herhangi olumsuz bir yan etki saptanmamış olmakla birlikte, olumlu sonuçlar da alınmamış.

Gıda sanayinde kitosanın farklı bir kullanımı da ambalaj malzemesi alanında. Bu amaçla kullanılan selüloz asetat membranlar (zarlar) ile karşılaştırıldığında kitosan membranlar orta derecede su geçirgenliğine sahipler ve düşük oksijen, azot ve karbondioksit geçirgenlikleri var. Bu özellikler, bakteri ve mantar uzaklaştırıcı etkisiyle birleştirildiğinde gıdaların korunmasında karşımıza çok iyi bir ambalaj malzemesi çıkıyor. Kitosan, çeşitli besinlerin, özellikle sebze ve meyvelerin çürümesinin geciktirilmesi amacıyla bu tür gıdaların kaplanması da kullanılıyor. Kaplama işlemi, belirli derişimdeki kitosan çözeltisine malzemenin daldırılması şeklinde yapılıyor. Böylelikle çürümeye neden olan tirozinaz enziminin etkisi engelleniyor.

## Diğer Uygulamalar

Kitosan kağıt sanayinde kağıdın mekanik dayanımını, yazım kalitesini ve kurumayı artırıcı yönde kullanılıyor. Tekstil endüstrisinde boyaların renk ömrünü artırmada, antimikrobiyal ve yanmazlık özellikleri kazandırmada işlev görüyor. Kozmetik sektöründe ise deriye su sağlayacak etkin bir nemlendirici ajan olarak kullanılabiliyor.

Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu  
Esra Özdemir  
Hacettepe Üniv., Kimya Mühendisliği Bölümü.

Kaynaklar  
Barbara Krajevská, Separation and Purification Tech., 41, 2005.  
www.aicello.co.jp  
www.ttz-bremerhaven.de