

# Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıklarının Endüstriyel Alanda Değerlendirilmesi

\*Şükran Çaklı, Berna Kılınç

Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye  
\*E mail: cakli@sufak.ege.edu.tr

**Abstract: Utilization of crustacea processing wastes.** Processing waste treatment is one of the major obstacles in the development of seafood processing industry. Crustacea processing large amounts of liquid (wash water from various processing stages) and solid (bellies and shells) waste effluents are produced. The liquid effluents contain soluble and suspended solids which are composed of appreciable quantities of protein and small pieces of meat. Traditionally, these liquid and solid waste effluents are discarded in landfills or into natural waterways. Some of these solid wastes are used for producing fish meal. Recovery of these wastes for human consumption or animal feeds could be fundamental benefits to both seafood industry and public health.

**Key Words:** Processing waste, utilization, crustacea

**Özet:** Su ürünleri işleme endüstrisinin gelişiminde en önemli faktörlerden birisi işleme artıklarıdır. Kabuklu su ürünleri (karides, krill, yengeç, midye, istiridye v.s.) işlendiklerinde büyük miktarlarda sıvı (çeşitli işleme aşamalarından yıkama suları) ve katı (kabuk, iç organlar v.s.) artıklar üretilmektedir. Sıvı artıklar protein ve küçük miktarlarda etten oluşan çözülebilir ve suspense olmuş katıları içermektedir. Genellikle Türkiye'de bu sıvı ve katı artıklar arazilere veya doğal su kanallarına atılmaktadır. Sadece bazı katı artıklar balık unu üretiminde kullanılmaktadır. Bu artıkların tamamının insanların tüketimine ve hayvan besinlerine dönüştürülmesi su ürünleri endüstrisi ve halk sağlığı için yararlar sağlayabilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** İşleme artıkları, değerlendirme, kabuklu su ürünleri

## Giriş

Su ürünleri işleme fabrikalarında değerlendirilmeyen kabuklu katı ve sıvı artıkları büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan katı artıkların %10-%50'sini kabuklu su ürünleri işleme artıkları oluşturmaktadır. Bu artıkların dünyadaki toplam miktarının  $5.118 \times 10^6$  metrik ton civarında olduğu 1984 yılında Knorr tarafından bildirilmiştir (Shahidi ve diğ., 1999). Kabuklu artıkları çoğunlukla kabuk, iç organlar ve küçük miktarda et parçalarından oluşmaktadır (Jaswal, 1989). İşleme fabrikaları artıkları değerlendirilmeden denize döküldüğünde kirlilik gibi önemli problemlere sebep olarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu artıkların değerlendirilmesi hem su ürünleri endüstrisi açısından hem de halk sağlığı açısından oldukça önemli bir konudur.

(Anon, 90, 99) verilerine göre; Türkiye'de kabuklu su ürünleri için verilen üretim miktarları, karides için 6383-890, istiridye için 2471-840, akivades için 13.207-3585, salyangoz için 6100-3638, midye için 6328-1800 ton olarak bildirilmiş fakat artıkların miktarı ve değerlendirilmesine yönelik herhangi bir bilimsel veriye rastlanılmamıştır.

Kabuklu su ürünleri işleme artıkları Türkiye'de değerlendirilmemesine rağmen, çeşitli ülkelerde karides, krill, yengeç, midye, istiridye kabuklu katı ve sıvı işleme artıklarından çeşitli endüstriyel ürünler elde edilmekte ve bu ürünlerden çeşitli sektörlerde yararlanılmaktadır. Kabuklu su ürünleri işleme artıkları katı ve sıvı olmak üzere iki gruba

ayrılmaktadır. Kabuklu su ürünleri katı artıklarından kitin (Nicol ve Hosie, 1993; Rao ve diğ., 2000; Synowiecki ve diğ., 2000), protein hidrolizati (Jaswal, 1990; Synowiecki ve Al-Khateeb, 2000), karotenoproteinler (Cano-Lopez ve diğ., 1987) pigmentlerin ekstraksiyonu (Chen ve Meyers, 1982; Chen ve Meyers, 1983), kabuklu sıvı artıklarından aroma maddeleri (Reddy ve diğ., 1989), kabuklu konsantreleri ve çorbalar (Shiau ve Chai, 1990) elde edilmektedir.

## Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıkları

Ashford ve diğerleri tarafından 1977 yılında böyle bir tesisin 180 gün çalıştığı varsayılmıştır. Sonuçta 6069 kg günde oluşacak atığa eşdeğer günde 1670 kg katı artık meydana geldiği belirtilmiştir. Böyle bir atığın bileşimi analiz edildiğinde ise %34.9 protein, %27.6 CaCO<sub>3</sub>, %18.1 kitin ve çözümlü maddeler yağ v.s. gibi diğer bileşim öğeleri saptanmıştır. Depaola tarafından 1989 yılında mekanik soyucuların karides işlemede gerekli işgücünü önemli ölçüde azaltmakta ancak büyük hacimde ve protein içeren sıvı artıklar meydana getirmekte olduğu belirtilmiştir. Her kilo karides başı için yaklaşık 50 litre olan bu sıvı artık çoğunlukla belediye atık su sistemine veya doğrudan su kanalları sistemine boşaltılmaktadır (Karaibrahimoğlu, 1992).

Kabuklu su ürünleri artıklarının, balık artıkları ile karşılaştırıldığında daha büyük bir potansiyel oluşturduğu görülmektedir. İstiridyelerin %75-80'ini, yengeçlerin %70-75'ini, karideslerin %50-55'ini artık maddeler oluşturmalarına

rağmen ton balığının %40-50'sini, somon balıklarının %30-35'ini artıklar oluşturmaktadır (Espejo-Hermes, 1998).

Karideslerin başları bütün taze karideslerin % 35-45'ini oluşturmaktadır. Karides başlarının insan gıdalarında tatlandırıcı olarak ve yetiştiricilikte besin maddelerinde protein kaynağı olarak veya karides unu üretiminde değerlendirildiği 1986 yılında Meyers tarafından belirtilmiştir (Fagbenro, 1996).

Böcek kuyruk eti değerlendirilebilen kısmı olup ağırlığın %15'ini oluşturmaktadır. Kalan %85'i potansiyel olarak değerlendirilebilen atılan kabuk kısmıdır. Louisiana böcek işleme fabrikalarının her yıl 80 milyon pound'un üzerinde artık ürettiği bunların Japonya'da mercan balıklarının yetiştiriciliğinde astaxanthin pigmentine dönüştürülerek değerlendirildiği 1987 yılında Meyers tarafından belirtilmiştir (Tanchotikul ve Hsieh, 1989).

1989 yılında Pelletier tarafından Kanada'nın batı kesiminde New Brunswick eyaletinde 7500 metrik ton yengeç (*Chionoecetes opilio*) işlendiği bunun 5700 metrik tonunun katı artık olduğu bildirilmiştir. 1986 yılında Catheart ve diğerleri

tarafından mavi yengeç işleme artıklarının gübrelemede, 1974 yılında Spinelli ve diğerleri tarafından kırmızı yengeç işleme artıklarının yetiştiricilikte rasyonların hazırlanmasında kullanıldığı belirtilmiştir. 1979 yılında Green ve Kramer tarafından karides artık protein konsantrelerinin, balık unu ve protein hidrolizatlarının çeşitli hayvan beslenmelerinde kullanıldığına değinilmiştir (Jaswal, 1990).

Katı artıkların 1974 yılında Tarquin tarafından çayırları tazelandirmek için, 1979 yılında Hashimoto ve diğerleri tarafından metan üretimi için, 1986 yılında Hassan ve Health tarafından hayvanların beslenmesinde kullanmak amacıyla yüksek kalitede proteinle zenginleştirilmiş balık unu üretiminde kullanıldığı bildirilmiştir. Karides unları karotenoid pigment astaxanthin açısından zengindir. Alabalıkların doğal pigmentasyonunu yükseltmek için beslenmede değerlendirildiği Torrissen ve diğerleri tarafından 1981 yılında belirtilmiştir (Jaswal, 1989).

Şekil 1'de karides işleme artıkları şeması görülmektedir.



Şekil 1. Karides işleme tesisi artıkları (Karaibrahimoğlu, 1992).

## Kabuklu Katı Artıkların Değerlendirilmesi

### Kabuklu Artıklarından Kitin Eldesi

Doğal, toksik olmayan biopolimerler olan kitin ve kitosan yengeç ve karides kabuk artıklarından üretilmektedir. Bu iki fonksiyonel polimer özellikle kitosan biomedikal, gıda, tekstil, kimya endüstrileri gibi çeşitli bilimsel alanlarda kullanılmaktadır (Cho ve diğ., 1998). Kitin selülozdan sonra dünyada ikinci en önemli biopolimer ve  $\beta(1\rightarrow4)$ 'e bağlı glikandır. 2 acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glikoz (N-asetilglikoz-

amin)'den ibaret en önemli polisakaritlerden biri olup poli $\beta(1\rightarrow4)$ -2 acetamido-2-deoxy-D-glikoz olarak adlandırılmıştır. Kitosan kitin'in asitlendirilmiş formu için kullanılmakta ve 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glikoz, glikozamin'den ibaret (1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxy-(D-glikoz olarak bilinmektedir (Şekil 2).

1996 yılında Furusaki ve diğerleri tarafından kitosan'ın C-2, C-3 ve C-6 pozisyonlarında ilk ve orta hidroksil gruplarının her ikisinde olduğu kadar amino grubu gibi 3 tip reaktif fonksiyonel gruba sahip olduğu belirtilmiştir. 1986 yılında Kurita tarafından bu grupların kimyasal

modifikasyonlarının çok sayıda yararlı materyaller sağladığı ve bunların farklı alanlarda kullanıldığını bildirilmiştir Şekil 3'de kabuk artıklarından kitin ve kitosan onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi görülmektedir (Shahidi ve diğ.,1999). Kitin ve kitosanın su tutma kapasitesi, yağ bağlama kapasitesi, bioaktivitesi, indirgenmesi, sertliği onları çekici özellikte materyal haline getirmiştir. Kitin ve kitosanın düşük toksite ve sindirilebilirliği olduğu kadar kitosanın aşırı yağ ve kolesterolü düşürücü etkisi olduğu belirtilerek bu selüloz benzeri biopolimerlerin gıdalarda kullanımına potansiyel oluşturduğu 1980 yılında Sugano ve diğerleri, 1982 yılında Watkins ve Knorr tarafından bildirilmiştir (Knorr, 1983).

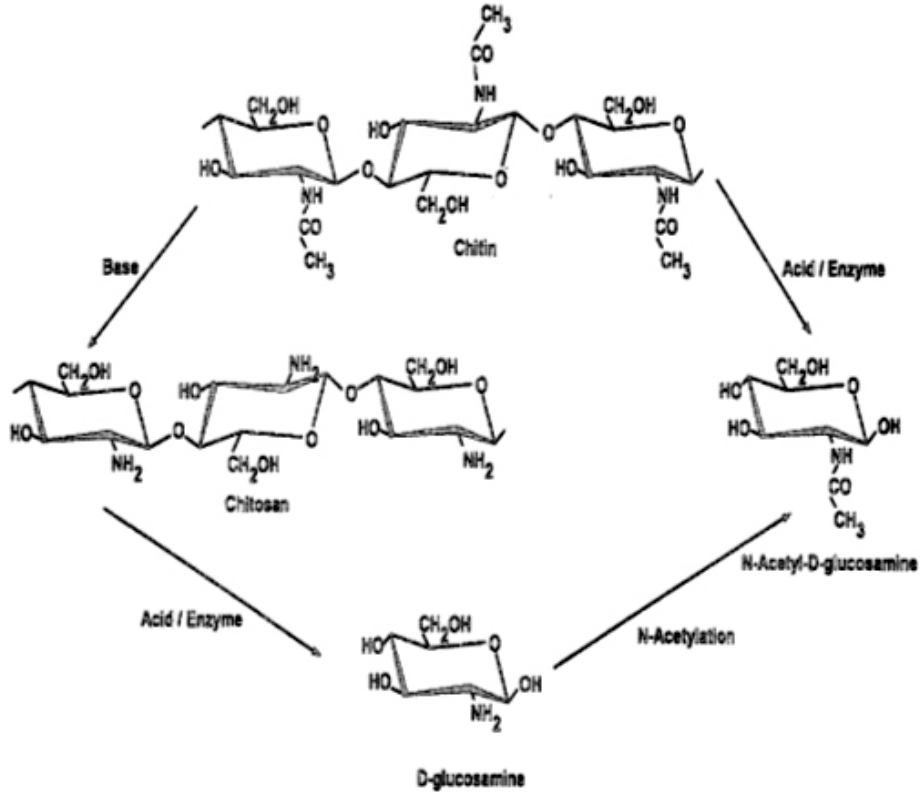
Şekil 3'de kabuklu artıklarından kitinin izolasyonu üç basamaktan oluşmaktadır. 1. Protein ayırımı: Deproteinizasyon 2. Kalsiyum karbonat (ve kalsiyum fosfat) ayırımı:: Demineralizasyon 3. Renk ayırımı: Dekolorasyon (Shahidi ve diğ.,1999).

Crustaceae kabuk artıklarının %30-40'ı protein, %30-50'si kalsiyum karbonat, %20-30'u kitinden oluşmaktadır. Bu oranlar türler ve mevsimlere bağlı olarak da değişim göstermektedir (Cho ve diğ., 1998). Kabuk artıklarından kitin eldesi için, kabuk artıkları alkali ve asit ile muamele edilerek, bu artıklarından protein ve mineral maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sonuçta uygun işleme metotları uygulanarak yüksek kalitede kitin elde edilebilmektedir (Pinelli ve diğ., 1998). Kitin ve kitosan hazırlama metodu et kompozisyon

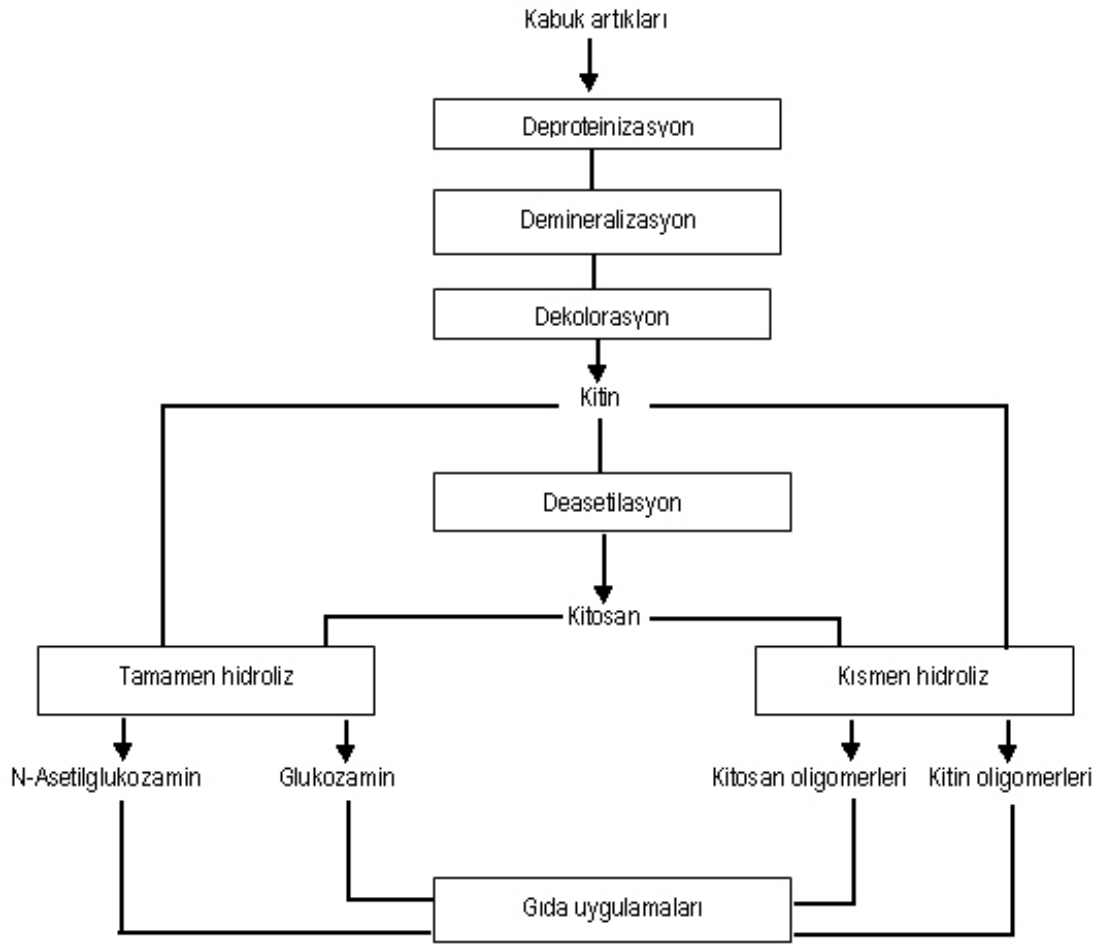
farklarına göre değişebilmektedir. Benzer şekilde kitin ve kitosanın fizikokimyasal karakterleri kabuklu türleri ve hazırlama metotları ile farklılık göstermektedir. Bu ürünlerin spesifik karakterleri; moleküler ağırlığı, asitlendirme derecesi ve işleme koşulları ile değişmektedir (Cho ve diğ.,1998).

Kitin ve kitosan oligomerlerinin fonksiyonel özellikleri ve fizyolojik aktivitelerinin çoğu onların moleküler ağırlıklarına ve zincir uzunluklarına bağlıdır. Kitinaz ve kitosanaz enzimlerinin insan barsak sisteminde yokluğu nedeniyle, kitin ve kitosan indirgenemez. Bu nedenle kitin ve kitosanın oligomerleri kitin ve kitosandan daha avantajlıdır. Ayrıca bu biopolimerler insan vücudunun metabolizma veya fizyolojik fonksiyonlarını etkilemektedir. Bu nedenle insan sağlığını ve performansını destekleyici iddialarda bulunan çok sayıda bilimsel çalışmanın artması da beklenmektedir. Bu anlamda daha kaliteli ürünlerin yaratılmasında, nasıl yapılacağına daha iyi anlaşılması ve etki mekanizmalarının belirlenmesi için ayrıntılı fizyolojik ve duysal çalışmalar gerekmektedir (Shahidi ve diğ., 1999).

Kitinaz aktivite düzeyi kitin ilave edilmiş rasyonlarla beslenen balıklarda gelişme hızı ile korelasyon taşımaktadır. Araştırmalarda kitinin balıkların sindirim bezlerinde mevcut yüksek kitinaz aktivitesi dolayısıyla balıklarda sindirildiği ve gelişme hızını artırdığı Danulat tarafından 1984 yılında bildirilmiştir. Bu nedenle kültür balıkçılığında kitin içeren besinler ilgi çekici bir potansiyel oluşturmaktadır (Karaibrahimoğlu, 1992).



Şekil 2. Kitin ve türevlerinin hazırlanması (Shahidi ve diğ., 1999).



Şekil 3. Kabuk artıklarından kitin, kitosan ve onların monomer ve oligomerlerinin elde edilmesi (Shahidi ve diğ., 1999).

### Kitinin Kimyasal Olarak Eldesi

Karides artıklarından kitinin eldesi kimyasal olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra, laktik asit fermentasyonu kullanılarak da gerçekleştirilen kitin eldesi işlemi pahalı ve çevresel açıdan uygun olmayan kimyasal işleme alternatif metod olarak düşünülebilmektedir (Rao ve diğ., 2000)

Karides işleme artıklarının bir asit fermentasyon tekniği kullanılarak stabilize edilip gerçekleştirilen enzimatik hidrolizin protein, kitin, astaxanthin gibi faydalı ürünleri ayırmak ve izole etmek için bir tür mekanizma geliştirdikleri gözlenmiştir. De Silva 1989'a göre başlangıçta fermentasyon tekniğinin etkinliği ilave edilen karbonhidrat, inokulum miktarı ve mikroorganizma türlerine bağlı olduğu belirtilmiştir. Jaswal tarafından 1990 yılında değişen HCl oranlarının tatbiki ile karides artıkları asit ile hidrolize tabi tutulmuştur (Karaibrahimoğlu, 1992).

Böcek kabuk artıkları kitin kaynağı açısından mükemmeldir (%23.5). Böcek artıklarının deproteinizasyonu için uygun koşulların %3.5 NaOH (65°C'de 2 saat ) (katı: çözücü oranının 1:10 ağırlık/hacim olduğu belirtilmiştir). Uygun mineralizasyon işlemi için 1 N HCl ile uygun sıcaklıkta 30 dk muamele gerektirmektedir (katı:çözücü; 1:15 w/v). Kabuk

matrix'inden karotenoid astasantini uzaklaştırmak için 5 dk %315'lik sodyum hipoklorit çözeltisi ile ağartılmadan önce aseton ile ekstraksiyon işlemi gereklidir (katı:çözücü; 1:10 w/v). (No ve diğ., 1989).

Yengeç (*Chionoectes opilio*) ve karides (*Pandalus borealis*) işleme artıklarından besinlerin ve değer kazanmış ürünlerin izolasyonu ve karakterizasyonu konulu çalışmada karides ve yengecin %17.0'den %32.2'ye kadar kitin ve 3.4 mg/100 g'dan 14.7 mg'a kadar karotenoid pigmentleri içerdiği belirtilmiştir. (Bunlar çoğunlukla astaxanthin ve onun esterleridir. Uygun deproteinizasyon karidesler için %1 KOH çözeltisi ile yengeç kabukları için %2 KOH (90°C'de 2 saat) gerekmektedir. (Katı:çözücü oranı; 1:20 w/v). Demineralizasyon için uygun koşulların %2.5 HCl ile (20°C'de 1 saat) (katı: çözücü oranı; 1:10 w/v) olduğu belirtilmiştir. Karotenoidlerin başlangıç ekstraksiyonu ile veya ekstraksiyon gerçekleştirilmeksizin kabuk artığından izole edilen kitin farklı değildir. Karideste kitinlerinde %6.29 azot, yengeç kitinlerinde %6.42 azot bulunmaktadır. Kitinde kalan protein içerikleri karides ve yengeç kabuklarında sırasıyla % 2.3 ve % 0.4' tür. İkisinde de kül içerikleri % 0.11'i geçmemektedir (Shahidi ve Synowiecki, 1991).

Yengeç (*Chionoecetes opilio*)'dan kitinin izolasyonu konulu çalışmada; kabuk artıklarının %26.6 kitin içerdiği belirtilmiştir. Yengeç kabuğunun demineralizasyonu için optimal koşulların 1 N HCl ile oda sıcaklığında 30 dk. (katı:çözücü oranı; 1: 15 w/v) uygun deproteinizasyon %5 NaOH ile 65°C'de 1 saat muamele gerektirmektedir. (Katı:çözücü oranı; 1:15 w/v). Etkili renk değişimi %32'lik sodyum hipoklorit çözeltisi ile 3 dk ağartılarak sağlanmaktadır. (katı:çözücü oranı; 1:10 w/v). Ağartma işlemi kitinin viskozitesini azaltmış fakat çözülebilirliğini etkilememiştir (Hong ve Mun, 1995).

Pembe karides (*Solenocero melantho*) kabuk artıklarından kitinin izolasyonu konulu çalışmada; Uygun deproteinizasyon koşulunun 75°C'de 2.5 N NaOH ile meydana geldiği (çözelti:katı oranı; 5 ml/g), optimal demineralizasyon koşulunun uygun sıcaklıkta 1.7 N HCl ile (asit çözelti:katı oranı; 9 ml/g) meydana geldiği belirtilmiştir (Ke ve Gengia, 1997).

Kitin biopolimerlerinin kaynağı olarak Meksika, Sonora ve Guaymas'ta endüstriyel alanda ürün donduran fabrikalardan karides kabuk artıkları sağlanmıştır. Alkali ve asit ile muamele ile protein ve mineral madde uzaklaştırılmıştır. 40, 50 ve 60°C'lerde %0.4 veya %2 NaOH kullanımının proteinlerin uzaklaştırılmasına etkisi ve mineral maddelerin uzaklaştırılmasına aynı sıcaklıklarda %3 veya %5 HCl kullanımının etkisi ölçülmüştür. Optimum işleme koşulları son kül ve kitin değerlerinin ölçülmesi ile saptanmıştır. En uygun koşulun 50°C'de %2 NaOH ve %5 HCl ile sağlandığı belirtilmiştir. Yüksek kalitede kitin %0.00 protein, %0.01 kül ve %99.99 kitin içermelidir. Standart saptanmış kitinle bu oranlar %0.00 protein, %0.09 kül ve %99.13 kitindir. Çalışmanın sonucunda, imalat işleminin işleme koşullarının optimizasyonu ile sağlanacağı belirtilmiştir (Pinelli ve diğ., 1998).

Karides (*Crangon crangon*) kabuk artıkları %17.8 kitin ve %40.6 protein içermektedir. Proteolitik enzimler ile kitinin ve besinsel açıdan değerli protein hidrolizatının elde edilmesini sağlanabilir. Bu ürünler kabuklardan %10 HCl çözeltisi ile 20°C'de 30 dk demineralize edilerek hazırlanmakta bunun için 55°C'de pH 8.5'ta etkili ticari alkalaz enzimi kullanılmaktadır. Kitin moleküllerine bağlı kalıntı küçük peptid ve aminoasitlerin toplam miktarları ve enzimatik hidrolize direnci hidrolizin derecesine bağlıdır. %4.4'de hidroliz derecesi %30'dur. Bu safılıkta kitinin çeşitli amaçlar için etkili olduğu belirtilmiştir (Synowiecki ve Al-Khateeb, 2000).

### **Kitinin Fermentasyon Yoluyla Eldesi**

Karides artıklarından kitin ve protein hidrolizatı üretiminde *Lactobacillus* fermentasyonunu etkileyen faktörler belirlenmiştir. Çalışmada fermentasyonun amacı ortamda *Lactobacillus* yoluyla proteazların üretimi ve pH'ın düşmesinin sağlanması olduğu belirtilmiştir (Rao ve diğ., 2000). *L. plantarum* varlığında karides artıklarından fermentasyon yoluyla laktik asit üretilmektedir. Laktik asit glikozun yıkımı ile pH'ı düşürerek bozulma yapan mikroorganizmaların gelişimini engellemektedir. Kitin fraksiyonunda kalsiyum karbonat

bileşiği ile laktik asit reaksiyona girmekte ve kalsiyum laktat oluşmaktadır. Bu yıkamayla uzaklaştırılabilmektedir. Sonuçta temiz kitin ve çözülebilir peptid ve aminoasitlerce zengin sıvı elde edildiği Woods tarafından belirtilmiştir (Rao ve diğ., 2000). Yapılan çalışmada karides artıklarına %5 glikoz ilavesinin laktik asit bakterilerinin gelişimini destekleyerek daha iyi fermentasyon sağladığı bildirilmiştir. Başlangıçta ve fermentasyon esnasında pH'ı kontrol için test edilen 4 asit arasından en etkili olan asetik asit ve sitrik asittir. Artıklar %6.7 *L. plantarum* inokulum'u, %5 glikoz, ve asetik asit ile pH 6'ya ayarlanarak %75 deproteinizasyon, %86 demineralizasyon sağlanmıştır. Asetik asit yerine sitrik asit kullanımı %88 deproteinizasyon, %90 demineralizasyon sağlamıştır. Asetik asitin varlığında gerçekleştirilen fermentasyon sonucunda iyi kokan protein fraksiyonu ve temiz kitin elde edilmiştir. Elde edilen sıvı kısmın protein mineral kaynağı olarak insan veya hayvan beslenmesinde değerlendirilebileceği belirtilmiştir. Laktik asit bakterileri kullanılarak gerçekleştirilen fermentasyon inokulum miktarına, glikoz, başlangıç pH değerine ve fermentasyon esnasındaki pH değerine, miktarına, kullanılan asit tipine ve fermentasyon zamanına bağlıdır (Rao ve diğ., 2000).

Karides artıklarının gerek kimyasal gerekse laktik asit fermentasyon metodu kullanılarak kitin, protein hidrolizatı gibi ürünlerin eldesinin ekonomiye vereceği kazanç yanı sıra değerlendirilmeyen artıkların çevreye verdiği zarar da önlenmiş olmaktadır.

### **Kitin, Kitosan ve Türevlerinin Gıda Endüstrisinde Kullanımı (Shahidi ve diğ., 1999).**

#### **1. Antimikrobiyal madde olarak:**

- Bakteri, küf gelişimini önleyici,
- Tarımsal hammaddelerde küf kontaminasyonunun ölçümünde kullanılmaktadır.

#### **2. Gıda endüstrisinde:**

- Gıda ve çevre arasında nem transferinin kontrolü,
- Antimikrobiyal bileşiklerin açığa çıkım kontrolü,
- Antioksidanların açığa çıkım kontrolü,
- Besleyici maddelerin, tatlandırıcıların ve ilaçların ortaya çıkışının kontrolü,
- Oksijenin kısmen basıncını azaltma,
- Solunum oranını kontrol etme,
- Sıcaklık kontrol,
- Meyvelerde enzimatik kararmayı kontrol etme,
- Osmatik membranları ters çevirme

#### **3. Katkı maddesi olarak:**

- İçeceklerin ve meyvelerin asitlendirilmesi,
- Doğal tatlandırıcıları artırma,
- Kas yapısı kontrol maddesi,
- Emülsiyecici madde
- Kalınlaştırıcı ve stabilize edici madde
- Gıda taklitçisi
- Renk sabitleştirici

#### 4. Besinsel kalite:

- Yüksek kolesterolü azaltıcı etkisi
- Kabuklu ve balık beslenmesinde katkı maddesi
- Yağ absorpsiyonunu azaltma
- Tek hücre protein üretimi
- Gastriti önleyici madde
- Bebek besin içeriğinde

#### 5. Gıda İşleme Artıklarından Katı Materyallerin Yeniden Kazanımı:

- Agarın küçük bir maddesi

#### 6. Suyun saflaştırılması:

- Metal iyonların, pestisitlerin, fenollerin ve PCB'lerin geri alınması
- Renklendiricilerin uzaklaştırılması

#### 7. Diğer uygulamalar:

- Enzim inaktivasyonu
- Kromatografi
- Analitik ayıraç

### **Karides İşleme Artıklarından Karotenoprotein ve Astaxanthin Pigmentinin Eldesi**

Kültüre edilen alabalıkların renk karakteristiklerinin sağlanması için doğal astaxanthin içeren pigmentlerin eldesinin önemi giderek artmaktadır. Karides artıkları astaxanthin pigmenti açısından zengindir. Pembe karides (*Pandalus borealis*) artıklarından kitin ekstraksiyon işlemi içerisinde pigmentlerin uzaklaştırılması aşaması yer almaktadır (Johnson, 1992).

Karotenoid içeren yemler çiftliklerde yetiştirilen balıkların özellikle somonların derisinde, etinde ve yumurtasında istenen renklenmenin sağlanmasındaki rolü nedeni ile giderek artan bir ilgi gördüğü ancak yüksek işleme ve kurutma maliyetinin potansiyel yararı azalttığı 1977 yılında Tibets ve diğerleri tarafından belirtilmiştir. Ayrıca kabuk artıklarını toplamak ve bunları bir işleme merkezine taşımak için de geniş bir ulaşım ağının gerekli olduğu bildirilmiştir (Karaibrahimoğlu, 1992).

Karotenoproteinler kabuklu işleme artıklarından elde edilen bir yan ürün olup, kültür balık rasyonlarında yem katkı maddesi olarak ilave edilmesinin yanı sıra gıda ürünlerinde renklendirici ve tatlandırıcı olarak da kullanıldığı 1985 yılında Simpson ve Haard tarafından belirtilmiştir. Karides artıklarından karotenoprotein eldesi, sığır bovin trypsininin faaliyeti sonucunda karides artığından protein, karotenoprotein olarak elde edilmiştir. Buradan astaxanthin renk maddesinin %49'u ve artıktaki proteinin %65'i kazanılmış olmaktadır (Cano-Lopez ve diğ., 1987).

Böcek (*Procambarus clarkii*) artıklarında yüksek konsantrasyonlarda karotenoidlerin olduğu bunların %49.4'ünün astaxanthin ester, %40.3'ünün astaxanthin ve %10.3'ünün astaceneden oluştuğu Meyers ve Bligh tarafından bildirilmiştir. Çalışmada böcek kabuk artıklarından

astaxanthin pigmentinin elde edilmesi için soya fasulyesi yağ ekstraksiyon işleminin kullanıldığı belirtilmiştir (Chen ve Meyers, 1982).

### **Kabuklu Artıklarından Protein Hidrolizatı Eldesi**

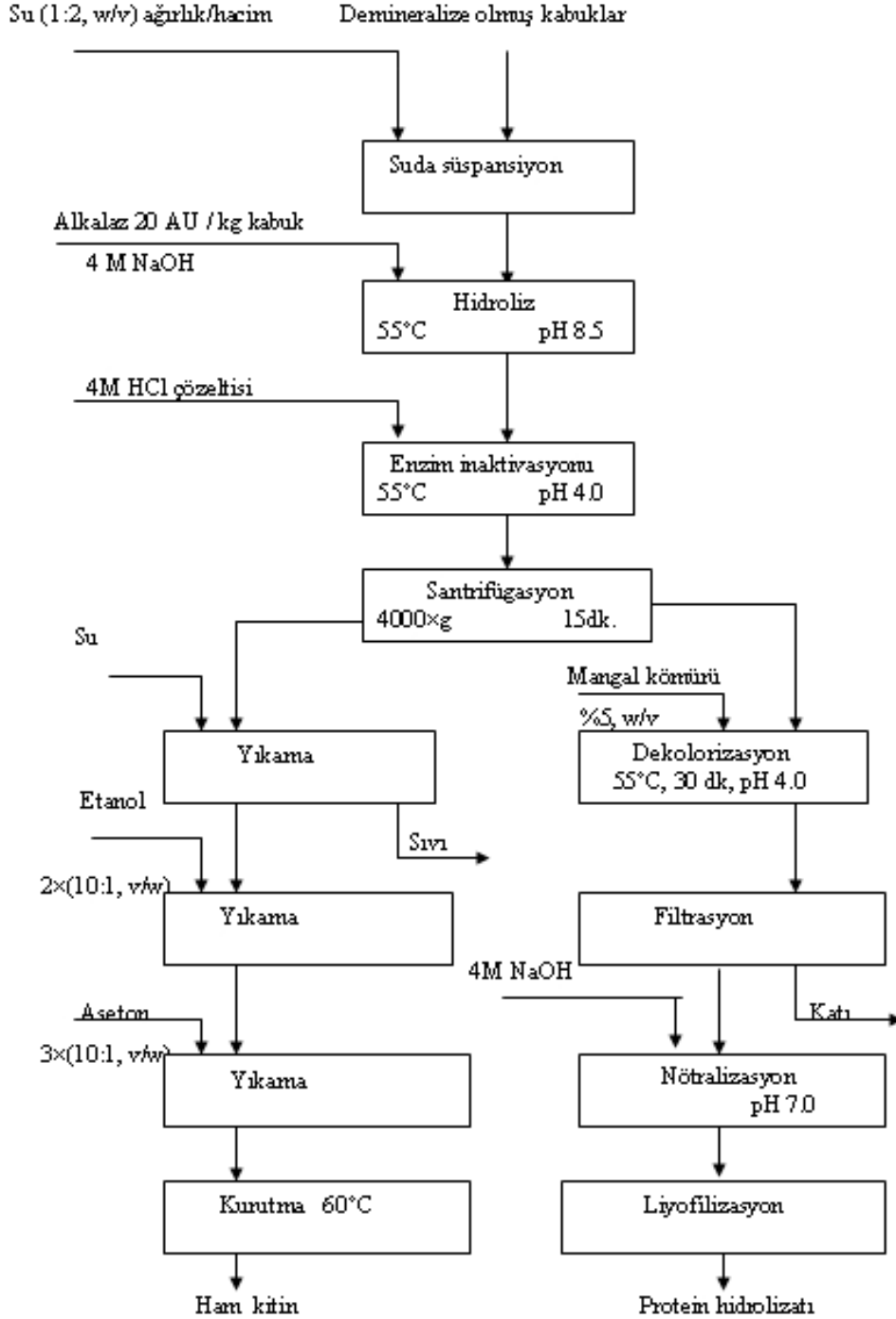
Protein hidrolizatları hayvanların beslenmesinde, gıda ürünlerinde ve mikrobiyal gelişim ortamı olarak kullanılmaktadır (Jaswal, 1990).

Karides işleme artıklarından (kafa ve kabuklarından) sos eldesi ve bunun için öngörülen hızlı fermentasyon için mikroorganizma ve enzim kullanılmıştır. Yine hidrolizden arta kalan katı kısmın maya ile aşılması sonucunda hayvan yemi olarak değerlendirildiği belirtilmiştir (Karaibrahimoğlu, 1992).

Hayvan beslenmesinde ve bazı gıda ürünlerinde kullanılması amacı ile karides artıklarından yüksek kalitede hidrolizat üretmek için çeşitli hidroliz reaksiyon koşulları incelenmiştir. İlk olarak karides artıkları çeşitli konsantrasyonlarda HCl ile hidroliz edilmiştir. Çeşitli hidroliz zamanlarından sonra alınan örnekler 5 N HCl ile 12 saat hidroliz edilmiştir. Bu nedenle en uygun hidrolize eden madde olarak seçilmiştir. Deneyin ikinci aşamasında çeşitli ağırlıklarda karides artıkları çeşitli sürelerde toplam aminoasit miktarının belirlenmesi için 5 N HCl ile hidroliz edilmiştir. 48 saatte uzayan hidroliz zamanı aminoasit değerini %15-20 azalmıştır. Örnek ağırlığında artma ile aminoasit içerikleri azalmaktadır. Toplam aminoasit içeriklerinin yaklaşık %40-42'sini esansiyel aminoasitler oluşturmaktadır ve bunların miktar açısından en önemlileri lysin, valine, leucine ve threoninedir. Kalanın %58-60'ını esansiyel olmayan aminoasitler oluşturmaktadır bunların çoğunluğunu glutamik ve aspartik asitler oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışmayla hayvan beslenmesinde ve diğer gıda ürünlerinde kullanılmak üzere yüksek kalitede aminoasit hidrolizatının üretimi yanı sıra karides artıklarında bulunan proteinlerin miktar ve kaliteleri de belirlenmiştir (Jaswal, 1989).

Yengeç işleme artıklarından elde edilen aminoasit hidrolizatlarının hayvan beslenmesinde ve diğer gıda ürünlerinde kullanıldığı belirtilmiştir. İlk denemede nihydrin pozitif maddelerin varlığına bağlı olarak en uygun hidrolize edici maddenin 5 N HCl olduğu bulgulanmıştır. Hidroliz süresine bağlı olarak toplam aminoasitlerin yaklaşık %42-44'ünün leusin, arginin, valin ve threonin olduğu, kalan esansiyel olmayan aminoasitlerin de çoğunlukla glutamik asit, aspartik asit ve glysinden meydana geldiği bildirilmiştir (Jaswal, 1990).

Demineralize olmuş *C. crangon* kabuklarından protein hidrolizat üretimi için enzimatik hidroliz, asidik koşullar altında enzim inaktivasyonu ve kömürle dekolizasyonu takiben nötralizasyon ve liyofilizasyon işlemleri Şekil 4'de verilmiştir. Alkalaz kullanımı hidrolizin derecesinin kontrolünde kolaylık sağlamaktadır (Synowiecki ve Al-Khateeb, 2000).



Şekil 4. Karides kabuk artıklarından kitin ve protein hidrolizati üretimi (Synowiecki ve Al-Khateeb, 2000).

### Kabuklu İşleme Sıvı Artıkları

İşleme fabrikaları sıvı artıkları, fabrikadan çeşitli işleme aşamalarından elde edilen yıkama sularıdır. Bu sıvı artıkların çözülebilir ve suspans olmuş katıları içermekte olduğu ve bunların (uygun miktarlarda protein ve küçük parçalar halinde kabuklu etlerinden oluştuğu) belirtilmiştir (Reddy ve diğ., 1989).

Ticari ve laboratuvar ortamlarından toplanan ve fiziksel ve kimyasal olarak karakterize edilen işleme fabrikaları sıvı artıkları kabuk, kan, orijinal sıvıları ve yıkama sularını içermektedir. Bu sıvı artıklar %0.01-0.36 protein olmayan azotlu maddeleri, %0.030-0.44 toplam azot, %13-1.64 tuz ve çoğu protein olan 20kD ve 25kD civarında moleküler ağırlıkları ile belirlenen protein profilleri içermektedir. Kabuk soyma işleminden sonra ıstiridyeler kan akması ile çözülebilir katıları

kaybeder. Tatlı su ile yıkadıklarında bir kısım suyu absorblayarak kanlı sıvıyı dışarı vermeye aynı zamanda devam etmekte ve böylece daha çok katı kaybetmektedir. 1962 yılında Fieger ve diğerleri tarafından 2 dk su ile temas ettirilen istiridye etinden 3/1 istiridye dokusunun yıkama suyuna geçtiği belirtilmiştir. Kan kayıplarının derecesi ve istiridyelerin aldığı su, istiridye türleri ve yıkama işlemine bağlı olarak değişmektedir. 1962 yılında Kramer tarafından yıkama işlemi esnasında yıkamayla istiridyelerin katı maddelerinin %14'ünün kaybolabileceği bildirilmiştir (Shiau ve Chai, 1990).

### **Kabuklu Sıvı Artıklarından Aroma Maddeleri ve Çorba Eldesi**

Böcek işleme artık sularında kabukluların tatları ile bağlantılı olduğu düşünülen serbest aminoasitlerin büyük miktarlarda bulunduğu 1989 yılında No ve Meyers tarafından belirtilmiştir (Tanchotikul ve Hsieh, 1989).

Midye işleme fabrikaları sıvı artıklarının tatlandırıcı madde olarak pazarlanabilir ürünlerde ve gıdaların içeriğinde değerlendirilebileceği bildirilmiştir (Reddy ve diğ., 1989). Ayrıca midye işleme fabrikasından sağlanan yıkama sularının 1976 yılında Hood ve diğerleri tarafından pazarlanabilir midye sularına, 1979 yılında Joh ve Hood tarafından suyu çıkarılmış midye tatlandırıcı maddelerine, 1980 yılında Hang ve diğerleri tarafından protein konsantratlarına başarılı bir şekilde dönüştürüldüğü bildirilmiştir (Reddy ve diğ., 1989).

Eldedilen aroma bileşenlerinin balık ve deniz ürünleri tatlandırıcıları olarak değerlendirilebileceği ayrıca çorba ve surimi gibi ürünlere de katılabileceği belirtilmiştir. Gıda sanayi (snack) çerez ürünlerinde birçok damak zevkine düşkünler için hazırlanan gıda ürünlerinde kullanılmak üzere karides işleme artıklarından karides aromaları karides esanslı konsantrasyonlar geliştirilmektedir (Karaibrahimoğlu, 1992).

İstiridye kabuk sıvı artıkları istiridye çorbası olarak değerlendirilebilmektedir. Su ürünleri işleme endüstrisinin gelişiminde en önemli engellerden biri işleme artıklarıdır. İstiridye sıvı artıkları, kabuk soyma işlemi esnasında değerli proteinleri, protein olmayan azotlu bileşikleri ve diğer organik maddeleri içermektedir. İyi kalite kontrol ve hijyen işlemleri ile bu artık sular insan tüketimi için elde edilen ürünlere potansiyel kaynak olabilmektedir. İstiridye sıvı artıklarından istiridye çorbası elde edilmesi sadece kirlilik problemlerini çözmekle kalmaz aynı zamanda bu artıklar maximum olarak insan tüketimi için değerlendirilmektedir. İstiridye sıvı artıklarının kullanımı için geliştirilen bu tekniğe diğer su ürünleri işleme sıvı artıkları (yengeç, midye, tarak v.s.) için de

başvurulabilmektedir (Shiau ve Chai, 1990).

Sonuç olarak, kabuklu işleme katı ve sıvı artıkları değerlendirilerek ekonomik alanda kazanç sağlanacak ürünlere dönüştürülmektedir. Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında Türkiye'de de kabuklu işleme artıklarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalara bir an önce başlanarak ekonomik alanda kazanç sağlanacak ürünlere dönüştürülmesi yanı sıra artıkların çevreye ve insan sağlığına verdiği zararın önlenmesi de arzu edilmektedir.

### **Kaynakça**

- Anon., 1990-1999. Su Ürünleri İstatistikleri. Devlet İstatistik Enstitüsü. Ankara.
- Cano-Lopez A., B. K. Simpson, N. F. Hard, 1987. Extraction of Carotenoprotein from Shrimp Process Wastes with the aid of Trypsin from Atlantic Cod. *J. Food Sci.* 52 (2): 503-506.
- Chen H., S. P. Meyers, 1982. Extraction of Astaxanthin Pigment from Crawfish Waste Using a Soy Oil Process. *J. Food Sci.*, 47: 892-896.
- Chen H., S. P. Meyers, 1983. Ensilage Treatment of Crawfish Waste for Improvement of Astaxanthin Pigment Extraction. *J. Food Sci.* 48: 1516-1520.
- Cho Y. I., H. K. No, S. P. Meyers, 1998. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3839-3843.
- Espejo-Hermes, 1998. Fish Processing Technology in the Topics. *Waste Management Chapter 17: 272-279.*
- Fagbenro O. A., 1996. Preparation, properties and preservation of lactic acid fermented shrimp heads. *Food Research International.* 29 (7): 595-599.
- Hong K. N., Y. L. Mun 1995. Isolation of chitin from crab shell waste. *J. Korean Society of Food and Nutrition.* 24 (1): 105-113.
- Jaswal A. S., 1989. Methodology Investigations for the Production of Amino acid Hydrolysate From Shrimp Waste. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 22 (5): 460-463.
- Jaswal A. S., 1990. Amino Acid Hydrolysate from Crab Processing Waste. *J. Food Sci.* 55 (2): 379-397.
- Johnson L., 1992. Recovery of Pigments and Chitin from Pink Shrimp Peeling Wastes, p. 123-134. In G. J. Flick and Jr. R. E. Martin [eds.], *Advances in seafood biochemistry. Composition and Quality.*
- Karaibrahimoğlu, Y., 1992. Karides İşleme Yan Ürün ve Artıklarının Mikrobiyal Hidroliz ve Fermentasyon Yolu ile İnsan ve Hayvan Beslenmesinde Değerlendirilmesi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Bornova-İzmir.
- Ke L. B., T. Gengia, 1997. Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Solenocera melanthero*) shell waste. *J. Agric. Food Chem.* 45 (5): 1900-1904.
- Knorr D., 1983. Dye Binding Properties of Chitin and Chitosan. *J. Food Sci.* 48: 36-38.
- Nicol S., G. W. Hosie, 1993. Chitin Production by Krill. *Biochemical Systematics and Ecology.* 21 (2): 181-184.
- No H. K., S. P. Meyers, K. S. Lee, 1989. Isolation and Characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.* 37 (3): 575-579.
- Pinelli S. A., G. A. Toledo, B. I. Esquerro, S. A. Luviano, C. I. Higuera, 1998. Shrimp shell waste as a source of chitin biopolymers. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion.* 48 (1): 58-61.