

Balıklardan Proteinlerin İzole Edilme Yöntemleri

Necla Demir, F. Yeşim Ekinci ve Gülsüm Arıkan
Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

ÖZET

Günümüzde, fonksiyonelliği ve besleyici özelliğinden dolayı dünyada balık proteinlerinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Bununla birlikte geleneksel ve ticari değeri yüksek balık çeşitlerinin yok olma tehlikesi, proteinlerin daha az ticari değerli balıklardan eldesini zorunlu kılmaktadır. Geleneksel yöntemlerin balık işlemede kullanılması istenilen randımanı sağlamadığından alternatif metodlar geliştirilmektedir. Geleneksel surimi eldesine alternatif olarak, asit ve alkali yardımıyla proteinlerin pH'ya bağlı çözme/çökeltme işlemleri geliştirilmektedir. Balıkların işlenmesi sırasında arta kalan yüksek kalitede protein (>10%) içeren yan ürünler (>%60) hayvan besleme ürünleri ve gübre olarak yönlendirilmesine rağmen insan beslenmesinde kullanılmamaktadır. Geliştirilen yeni işleme teknikleri söz konusu kayıpları insan beslenmesine ekonomik olarak geri kazandırmayı amaçlamaktadır. Balık türlerinin sezonluk olmaları, oksidasyona stabil olmayan yağları fazla miktarda içermeleri, değişik boyutta olmaları, fazlaca pro-oksidadant içermeleri, düşük fonksiyonlu ve yüksek proteolitik aktiviteli stabil olmayan kas proteinlerini fazlaca içermeleri gibi dezavantajları; geliştirilmekte olan asit/alkali uygulamalarıyla minimize edilebilecektir. Bu teknikler kullanılarak proteinlerin geri kazanımı ekonomik olmasının yanında yeterli düzeyde protein alınmaması sonucu oluşan hastalıkların gelişimini de önleyebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel balık proteinleri,

Geleneksel surimi prosesi , asit ve alkali yardımıyla proses, balık işleme yan ürünleri

ABSTRACT

Presently the demand for fish proteins in the world is growing at a faster pace due to their functional and nutritional properties. However, danger of extinction of conventional and high value fish sources leads to economically produce protein isolates from fish sources from low value. Alternative methods has been developed since using conventional technologies to process fish does not provide the willing yield. During fish processing large amount of protein (10%) rich byproducts (60%) are not used for human food but directed toward animal feed production or fertilizer. Developing new process technics aims to economically recover mentioned lost to human food. Asit / alkali aided process which is being developed as new process will minimize the disadvantages of fish species seasonality, abundance of oxidatively unstable lipids, being in different size, large amounts of pro-oxidants, unstable muscle proteins of low functionality and relatively high proteolytic activities. Recovery of proteins using these new technics will prevent diseases occurring from protein deficiency as well as being more economically feasible.

Key Words: Functional fish proteins, conventional surimi processing, acid and alkali-aided processing, fish processing byproducts

1. GİRİŞ

Proteinler her canlı hücrenin temel bileşenini oluşturmakta ve dokuların oluşumunda kullanılmaktadır. İnsanlar ve hayvanlar vücutlarında proteinleri sentez edebilmek için diyetlerinde bitkisel ve hayvansal proteinlere gereksinim duyarlar. Dünya nüfusunun hızlı artışı ve insanlığın yeni protein kaynaklarına yönelmesi karşısında balıklar başta olmak üzere su ürünleri besin maddeleri arasında önemli bir yer tutmaktadır [1].

Günümüzde tüketicilerimiz ekonomik nedenlerden dolayı yeterince hayvansal protein alamamakta ve bu eksikliği hububatlardan sağlama yoluna gitmektedir. Her ne kadar soya, yer fıstığı, bezelye ve benzeri gıdalarda proteinler miktar olarak fazla olsa da, hayvansal gıdalar ve bunun içinde balık proteinleri biyolojik değer bakımından bitkisel proteinlerden üstün düzeydedir. Dolayısıyla insanların günlük ihtiyaç duyduğu besin elementlerinin karşılanması bakımından balık eti çok büyük önem taşımaktadır [1].

Ülkemizde kişi başına yetersiz hayvansal protein tüketiminin istenilen düzeye çıkarılması gerekmektedir. Hayvansal protein açığının kapatılabilmesi için de özellikle su ürünleri önemli bir seçenektir. Su ürünleri besin değeri yüksek, doğal stokların yanında kültür yoluyla üretimi her geçen gün artış gösteren bir hayvansal besin maddesi olarak bu açığın kapatılmasında önemli bir kaynaktır. Dünya su ürünleri tüketiminin ortalama kişi başına 15kg, AB ülkelerinde ise 22kg olduğu dikkate alındığında Türkiye'de kişi başına su ürünleri tüketiminin en az 2-3 kat artırılması gerekmektedir [2].

Balık etinde yüksek düzeyde protein bulunmasının yanı sıra fosfor, iyot, demir, flor, kalsiyum gibi çeşitli mineral maddeleri de bulunmaktadır. Balık eti, özellikle A, D vitaminleri açısından da zengin bir gıda maddesi olma özelliğini taşımaktadır [3].

Dünyada balık proteinlerine olan talep bütün pişmiş balık tüketimine göre gittikçe artmaktadır. Bu durum balık avcılığını arttırmış fakat yaygın olarak kullanılan balıkların avlanması ise soylarının tükenme tehlikesini ortaya çıkarmıştır. Tüketim açık denizlerde yaşayan bol balık çeşitlerine ve onların işlenmesine yönlendirilmelidir. Balıkların işlenmesi sırasında kayıpların minimize edilip geri kazanımının sağlanmasının yanında normalde insan beslenmesinde kullanılmayıp hayvan beslenmesi ve gübre olarak kullanımının sınırlandırılmasına dikkat çekilmelidir. Açık denizlerde yaşayan balık türleri bol miktarda olmalarına rağmen sezonluk olmaları, oksidasyona stabil olmayan yağları fazla miktarda içermeleri, çeşitli boyutta olmaları, pro-oksidant ve düşük fonksiyonlu stabil olmayan kas proteinlerini fazlaca içermeleri ve yüksek proteolitik aktivite göstermeleri nedeniyle işleme sırasında birçok zorluklara yol açmaktadırlar. Bu dezavantajları minimize edebilmek ancak bu balık türlerinden en iyi şekilde yararlanılmasıyla mümkün olacaktır [4,5].

Surimi mevcut yöntemlerle balıklardan protein ve mineral maddelerce değer kazandırılmış gıdaların üretimidir. Elde edilen surimi sahte yengeç, istakoz gibi etlerin üretiminde kullanılmaktadır. Geleneksel surimi

eldesi, asit ve alkali yardımıyla çözme/çökeltme işlemleri balıklardan proteinlerin izole edilmesinde kullanılan mevcut yöntemlerdir. Balık işleme ve kaliteli balık yan ürününün eldesi için kullanılan geleneksel teknolojiler genelde hayvanların sınırlı kullanımına yol açar ve proteince zengin yan ürün maddelerinin çoğunun kaybına ve yeniden kazanılamamasına neden olur. Fileto edildikten sonra kalan balık dokusunun %60'ından fazlası işleme atığı olmakta ve insan besini olarak kullanılamamaktadır. Bu kalan balık dokusunda kaliteli protein ve insan tüketimine sunulabilen diğer değerli bileşikler çok yüksek miktarlarda bulunmaktadır [4].

Surimi gibi besin değeri yüksek gıdaların üretimi sırasında işleme metodlarına bağlı olarak fazla miktarda protein kayıpları söz konusu olmaktadır. Filetolardan yapılan surimi, balık çeşidine bağlı olmak üzere orijinal fileto proteininin %50-70 ini içerir çünkü işlem son ürünü olumsuz etkileyen çözünebilir bileşikler uzaklaştırılmak için birkaç yıkama basamağı içermektedir. Tahminlere göre avlanan balıkların yaklaşık %30' u hayvan beslenmesinde balık yemi olarak kullanılmakta ve diğer kalıntıların %30' undan ise hiç bir şekilde yararlanılamamaktadır [6].

Dünyadaki nüfusun artışı, aşırı avlanma tehlikesi ve bazı balık çeşitlerinin sınırlı kullanımı şu an kullanılan balıkların ve yan ürünlerin işlenmesinde daha dikkatli ve akıllıca davranılmasını gerektirmektedir. Artan kullanım sadece çevresel ses getirmeyecek aynı zamanda sıkıntı çeken deniz ürünleri endüstrisine de çeşitlilik getirecektir. Endüstriye kabul ettirmek için verimi artırmayı ve geleneksel olmayan balık kaynaklarının kullanımını yarmayı amaçlayan yeni işlemler geliştirilmelidir. Yeni geliştirilecek işlemler işleme sırasında elde edilen balık atıklarının sadece gübre ya da hayvan besin kaynağı olarak kullanılmasının yanında, ekonomik ve fizible olmadır.

Bahsedilen problemleri çözebilmek için düşük değerli balıklardan fonksiyonel balık proteinlerinin üretimi geliştirilmektedir. Bu işlem proteinlerin ayırımını sağlamak için balık kas proteinlerinin pH'a bağlı çözünürlük özelliklerini kullanır ve kas proteinlerinin son üründe arzu edilmeyen diğer bileşiklerden geri kazanımını sağlar [4,6].

2. GELENEKSEL SURİMİ

Japonya'ya özgü bir balık işleme ürünü olan surimi; kıyılmış, yıkanmış ve stabilize kazandırılmış bir çeşit protein ürünüdür. "Sir-Ree-Mee" şeklinde telaffuz edilir. Bu teknolojiye, doğrudan tüketilmeyen balıklar temizlenerek (baş, iç organlar, kılçık ve derinin ayıklanması) çok ince kıyma haline getirilirler. Bu kıyma birkaç defa bol sudan geçirilir. Bu şekilde suda çözünebilir proteinler, enzimler, pigmentler, lipidler yıkanmış, ayrıca balık etinin kendine has karakteristik tadı ve kokusu giderilmiş olur. Bu amaçla daha çok beyaz etli ve yağsız balıklar (Alaska mezgiti, Northern blue whiting, Itovori vb.) tercih edilir. Ayrıca, bünyelerindeki proteolitik enzim aktiviteleri düşük olan balık türlerinin daha iyi sonuçlar verdiği de bilinir [7].

Surimiden elde edilen nötr tat ve aromalı ürün doğrudan değerlendirilebileceği gibi, pek çok gıdada katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Özellikle jel tipi

gıdalarda hammadde kaynağıdır. Yengeç ve istakoz gibi çeşitli su ürünlerinin yapay üretiminde (gerçeklerine benzer şekilde) de ham madde olarak kullanımı yaygındır. Ayrıca surimiye çeşitli cryoprotectan maddeler (şeker, sorbitol, fosfat vb.) ilavesiyle dondurulup muhafazası protein kalitesi bozulmadan uzun süre sağlanabilir [7].

Surimi, işlenmiş gıdaların değişik çeşitlerini üretmek için kullanılan yararlı bir katkı maddesidir. Tüketiciye, oldukça düşük maliyet kullanılarak istakoz kuyruğu gibi yüksek kalitede bir ürünün orijinaline yakın tat ve tekstürünü sunmayı sağlar. Asya kültürlerinde surimi bir gıda türü olarak kullanılabildiği gibi pahalı deniz ürünlerine alternatif taklit yengeç eti üretiminde de değerlendirilir.

Japonya kamaboko, nerisehin, chikuwa, hanpen, kanibo, kanikame, naruto, satsumage, shio-surimi gibi surimi ürünlerini çok tüketmektedir. [8] Kamaboko ürünlerinin ticari şekli 19.yy da az yakalanan balıkların kullanılmasıyla küçük miktarlarda başladıysa da modern kamaboko endüstrisinin gelişmesine temel teşkil etmiştir. Trol balıkçılığının gelişimi ile balık yakalama miktarı artmıştır. Hammadde artışının sağlanması ile kamaboko üretimi 1910'larda 1000 ton dan 1940 yılında 185.000 tona yükselmiştir. Kamabokonun teknolojik olarak gelişmesi günümüze kadar artan şekilde devam etmektedir [8].

Nishiya (1959), suriminin dondurulmuş halde depolanması sırasında kas protein stabilitesinin artırılması tekniğini keşfetmiştir. Kıyılmış balıkta suda çözülmüş bileşiklerin yıkanarak giderilmesi ve şeker bileşikleri, polifosfat gibi cryoprotectanların eklenmesi ile fonksiyonel özelliklerin dondurulması ve donmuş olarak depolanması yöntemi geliştirilmiştir. Ikeuchi ve Simidu (1963) surimiye % 2 tuz ile %10 şeker eklemişler ve son ürünü "tuz eklenmiş surimi" olarak adlandırmışlardır [8,9,10].

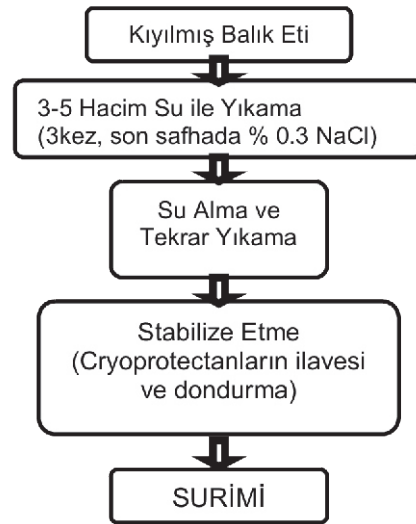
Batı kültürlerinde surimi ürünlerine genelde taklit yengeç eti, shrimp, abalone ve scallop gibi deniz yan ürünlerinin üretiminde rastlandığı gibi bazı şirketler tarafından surimi sosisi, burgeri, jambonu ve sandviç surimi dilimleri olarak da satışa sunulmaktadır.

Surimi üretimi, açık denizlerde bol miktarda bulunan fakat sezon farklılığı, doymamış yağ içeriğinin fazlalığından dolayı oksidasyona stabil olmaması, çok miktarda pro-oksidant içermeleri gibi nedenlerden tüketimi az olan balık türlerinin işlenmesi için uygundur. Surimi üretiminde kullanılan balıkların türüne, şekline, boyutlarına bakılmaksızın üretim aşamasında kullanılabilmesi konuya endüstriyel açıdan farklı bir boyut kazandırmaktadır [8].

Surimi yapımı için her balık türü uygundur; ideal olanı balıkların iyi jel-formasyonlarına sahip olmasıdır. İyi jelleşme özelliği görülen surimi de ideal esnek doku, tat ve beyaz görünüş elde edilmektedir. Üretim aşamasında son ürünlerdeki kalite; parlaklık, tat ve esnek doku ile değerlendirilir. Ekonomik açıdan yaygınlaşabilmesi için elde edilen suriminin ana hammadde olan çiğ balık materyali hem bol bulunmalı hem de ekonomik olmalıdır [8].

2.1. Laboratuvar Koşullarında Geleneksel Surimi Üretimi

Literatürlerden alınan bilgiler doğrultusunda laboratuvar koşullarında geleneksel surimi üretimi sırasında deri ve kılıktan ayrılmış, ince dilimlenmiş balık fletosu balık miktarının üç katı kadar soğuk (4°C) su içerisinde spatula yardımıyla 15 dk karıştırılır ve takiben 15 dk kadar dinlendirilir. Sulu çözelti tülbent yardımıyla gevşekçe sıkılarak suyu uzaklaştırılır. Bu işlem iki kez tekrarlanıp son yıkamada %0.3'lük NaCl eklendikten sonra tekrar yıkanarak suyu uzaklaştırılır. Bütün aşamalar protein denatürasyonunu önlemek için buz içerisinde gerçekleştirilir. Surimiye yıkama işlemleri bittikten ve su uzaklaştırıldıktan sonra stabilizasyonu sağlamak için cryoprotectanlar ilave edilip dondurulur. Cryoprotectan ilavesi dondurma işlemi sırasında jelleşme yeteneğinin azalmasını, proteinlerin toplanmasını ve protein denatürasyonunu engellemek için ilave edilir. Eklenen Cryoprotectanlar genellikle %4 sükröz, %4 sorbitol ve %0.2-%0.3 sodyumtriplifosfattır. Suriminin renk kalitesi yıkama döngüsü, yıkama süresi ve su miktarının artırılmasıyla geliştirilebilmektedir [6,11]. Geleneksel surimi üretimi akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Geleneksel Surimi Üretimi [5].

2.2 Endüstride Surimi Üretimi

Surimi yapımı prensip olarak her balık türü için aynıdır. Fakat bazı balıklarda farklılık gösterebilmektedir. Hammadde olan balığın üretim prosesine girmeden önce çok düşük sıcaklık ya da yarı-donmuş şartlarda tutulması gerekmektedir. Donmuş balıklarda hızlı çözülme suda mümkündür ya da mikrodalga fırınlarda yapılmaktadır. Çözülmüş olan balık hemen işleme tabi tutulmalıdır. Uygun olan en iyi yöntem balıkların yakalandıktan hemen sonra işlenmesidir fakat bu her zaman mümkün değildir. Bu durumda balık yakalandıktan sonra buzlu suda bekletilmelidir. Taze veya çözüldürülmüş balıklarda, surimi kalitesini bozan baş ve iç organların balıktan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Baş ve iç organları ayıklanan balık geri kalan kan, iç organlar, pullar vb. Kısımların uzaklaştırılması için hemen ve çok iyi bir

şekilde yıkanmalıdır. Yıkama makinaları pullar ve diğer artık maddelerin uzaklaştırılmasını kolaylaştıran naylon fırçalarla ve metal ağlarla donatılmalıdır. Ayrıca yıkama işlemi ürün kalitesinin sürekliliği için buzlu suda gerçekleştirilmelidir. Etlerin ayrılması el ile parçalanarak veya fileto haline getirilerek yapılmaktadır. Bu işlem; döner, tırtıklı ve bastırılan tip makinalar kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Kemik ve deri ayrıldıktan sonra kıyılmış balık soğuk su ile defalarca yıkanmaktadır. Yıkama tankları karıştırıcı ve vakum pompa ile donatılmalıdır. Yıkama surimi üretiminde jel-formasyon kabiliyetini arttıran en önemli basamaklardır. Kıyılmış balığın yıkanması suriminin elastikiyetini artırarak yağ, deri, kan gibi artıkları uzaklaştırıp, balıklar yeteri kadar taze değilse kötü kokuların giderilmesini sağladığından, ve dondurulan surimi bloklarının donma zararına karşı dayanıklılığını arttırdığından yapılması gereken bir basamaktır [8,12].

Bununla birlikte suda çözünür proteinler ve aroma yıkama ile kaybolmaktadır. Yıkamadan sonra et dokularında bulunan su uzaklaştırılmalıdır. Suyun alınması preslerde ve santrifüjlerde yapılmaktadır. Suyu uzaklaştırılan et, parçalayıcı sisteme verilir ve parçalanmış ürün elde edilir. Parçalama ve süzmeden sonra balık etini düzgün hale getirmek, ilave edilen maddelere düzgün yapı kazandırmak ve daha iyi karıştırmak için havana gönderilir. Endüstriyel surimi prosesinin en önemli iki aşaması öğütme ve karıştırmadır. Bu işlemler üç basamak halinde yapılmaktadır: 1) Balık etinin katkı konulmadan öğütülmesidir. Bu basamak et hücrelerini öldürür. Böylece proteinlerin denatürasyonu ikinci adımda eklenen tuz ile daha da kolaylaşır. Öğütmenin etkisi morina gruplarına ve dokuları katılmış balıklara daha fazladır. Bu işlem çabuk yapılmalıdır aksi takdirde jel-formasyon kabiliyeti azalmaktadır. 2) Öğütme aşamasında tuz eklenmesi. Eklenen tuz yoğurulmuş ürünün düşen elastikiyetini artırır. 3) Surimi hamuruna şeker, nişasta ve aroma vericilerin katılması. Potasyum bromat (KBrO) ve Kalsiyum klorür (CaCl₂) jelatin değerini yükselttiğinden bu basamağın sonunda eklenmelidir. Elde edilen son ürün surimi yada parçalanmış balık hamuru olarak adlandırılmaktadır. Dondurulacak surimi bloklar halinde derin

donduruculara gönderilmektedir [8,12]. Endüstriyel surimi üretimi Şekil 2'de gösterilmiştir [8].

3. FONKSİYONEL PROTEİN İZOLATI

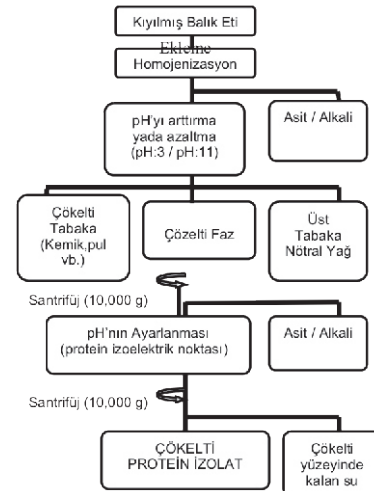
Fonksiyonel protein izolatları düşük değerli balık kaynaklarından ekonomik olarak üretilmektedir. Balık kas proteinlerinin pH'ya bağlı çözünürlük özellikleri kullanı-

larak ayırımı ve izoelektrik çöktürülmesi ile elde edilen izolatlardır. İşlem saf suyla (1:9 oranında) seyreltilmiş ve homojenize edilmiş kas dokusuna düşük pH (2-3.5) ya da yüksek pH (10.5-11.5) uygulamasını içermektedir. Bu pH değerleri kas proteinlerinin çözünmesini sağladığı gibi myofibriler proteinleri çevreleyen hücre zarlarını parçalar. Bu işlemde kullanılan asit ve alkali koşullar kas proteinlerinin izoelektrik noktalarından (~pH 5-6) oldukça uzaktır. Bu izoelektrik noktalarda protein yan zincirleri, proteinlerin birbirinden uzaklaşıp çözünmesine sebep olarak asit ortamda pozitif yük ya da alkali ortamda ise negatif yük kazanırlar. Kas hücrelerinin parçalanması ve proteinlerin çözünmesi çözeltinin viskozitesinde oldukça fazla düşüşe neden olur. Bu durum santrifüjleme işlemi ile çözünür proteinlerden hücre zarlarının ayırımını sağlamaktadır [4].

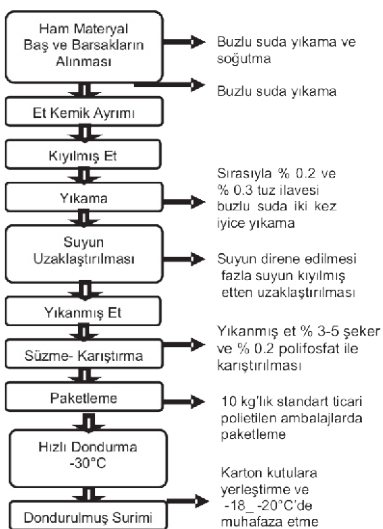
Proteinlerin izole edilmesinde kullanılan bu gibi yöntemlerde uygulanan santrifüjleme işlemi çözünebilir proteinlerden hücre zarlarının ayırımını ve kemik, deri ve nötral yağlar gibi katıların uzaklaştırılmasını sağlar. Hücre zarı ve yağdan arındırılmış çözünebilir proteinler pH'nın 5.5'a yükseltilmesi sonucu izoelektrik çöktürmeyle geri kazanılır. Elde edilen izolatlar gıda katkı maddesi olarak ya da surimi gibi değer kazandırılmış balık ürünü olarak kullanılır [4,5,6].

3.1. Fonksiyonel Protein İzolatı Üretim Aşamaları

Fonksiyonel protein izolatlarının üretiminde kullanılan iki yöntem olan asit ve alkali uygulamasında; derisinden ayrılmış kıyılmış balık filetosu 1:9 oranında soğuk saf su ilave edilerek homojenize edilir. Elde edilen homojen çözelti ikiye ayrılır. Birinci bölümde pH asit ilavesi ile pH=3'e düşürülür. İkinci bölümde ise pH alkali ilavesi ile pH=11'e ayarlanır. Her iki ayarlamadan alınan çözeltiler santrifüj tüplerine aktarılır ve santrifüj edilirler. Santrifüjleme ile çözünür proteinler solüsyonun üzerinde bulunan nötral yağlardan (depo yağları), fosfolipid içeren hücre zarlarından ve şişenin tabanını kaplayan balıktaki bağ doku, kemik, deri ve pul gibi katı materyallerden ayrılır. Santrifüj tüpündeki içerik iki katlı tülbentten süzülerek çözülmüş kas proteinlerini içeren orta faz ayrılır. Sonra elde edilen orta fazın pH' ı proteinleri bir araya getirip çöktürmek için pH=5.5'e ayarlanır. İkinci kez santrifüjlemeden sonra elde edilen çöktürme protein izolatıdır (4,5,6). Asit ve alkali yardımıyla fonksiyonel protein izolasyon üretim metodu Şekil 3'de sunulmaktadır [5].

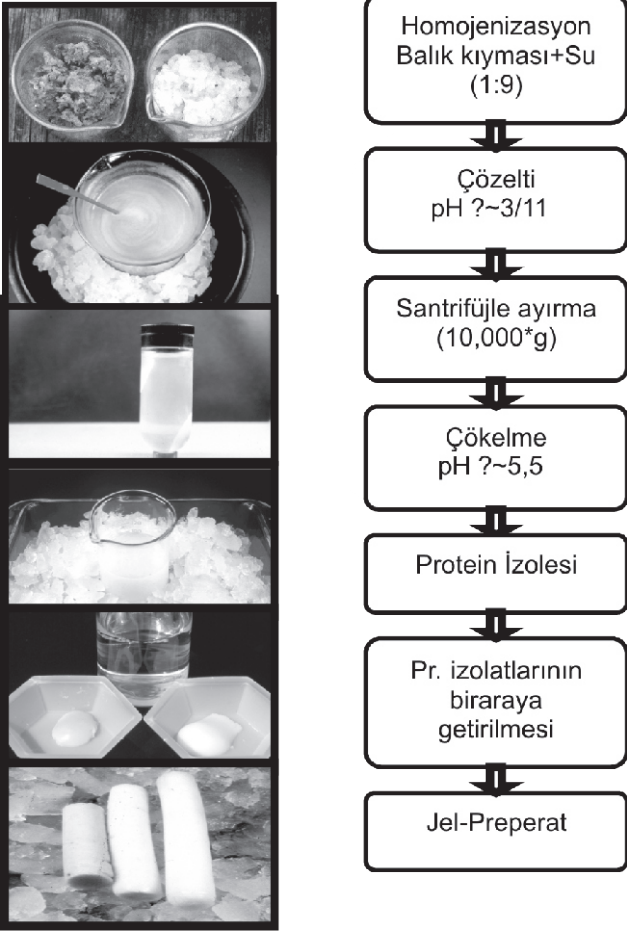


Şekil 3. Asit ve Alkali Yardımıyla İzolasyon Prosesi [4,5].



Şekil 2. Endüstriyel Surimi Üretimi [8].

Son ürünün kalitesi ve stabil olması elde edilen proteinlerin çözünürlük, viskozite, su tutma kapasitesi, renk jelleşme gibi fonksiyonel özelliklerine bağlıdır. (4,5,6). Asit alkali yardımıyla elde edilen protein izolatları, üretim basamakları ve son ürün kalitesini gösteren resimler Şekil 4'de sunulmuştur [14,16].



Şekil 4. Asit/Alkali Yardımıyla İzole Proteinlerin Üretim Basamakları ve Son Ürün kalitesi [16].

4. ASİT VE ALKALİ PROSES İLE GELENEKSEL SURİMİ PROSESİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Asit ve alkali prosesinin geleneksel yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- Asit ve alkali prosesi ile elde edilen protein miktarı, myofibrilik ve sarkoplazmik proteinlerin yüksek miktarda geri kazanımından dolayı surimi prosesine göre çok daha fazladır [5,6].
- Asit ve alkali proses surimi prosese göre daha basit, kontrolü daha kolay ve daha az iş gücü gerektirir [5,6].
- Yıkama sırasında sarkoplazmik proteinlerin kaybından dolayı surimi eldesinde ürün miktarı azdır [5,6].
- Yağlı, kemikli ve derili bir balık asit ve alkali proseste kullanılabilir çünkü proteinler seçici bir şekilde kolayca ayrılabilir ve istenmeyen kas bileşiklerinden de geri kazanılabilmektedir. Oysaki bu özellikler surimi üretiminde; geri kazanımı ve kaliteyi olumsuz etkilemektedir [5,6].
- Yağlar ve hücre zarları asit ve alkali proseslerde kolayca uzaklaştırılabildiğinden surimi prosesi ile karşılaştırıldığında son üründe renk ve oksidasyona

dayanıklılık önemli şekilde artar [4].

- Alkali işlemlerin kullanımı ile heme proteinlerin çıkarımı surimi işlemine göre daha kolaydır [5,6].
- Alkali işlemler proteinleri çözmek için surimi gibi tuza ihtiyaç duymaz. Alkali işlemlerle elde edilen son ürünler daha beyaz ve oksidasyona daha dayanıklıdır. Heme proteinler denatürasyon ve ootoksidasyona daha dayanıklıdır. Asit prosesi ise heme proteinlerin denatürasyonuna, kas proteinlerinin çökmesine ve renk ve oksidasyon problemlerine yol açar [4,5].
- Yağların emülsiyonu ve köpüklenme ile ilgili problemler asit ve alkali işlemlerinin ticari kullanımında sorun olabilir ve protein geri kazanımının azalmasına neden olabilir [4].
- Asit hidrolizi aminoasitlerin parçalanmasına neden olur. Asit ve alkali prosesi ile kısa süre ve düşük sıcaklık uygulanmasından dolayı bu problem ortadan kaldırılır [4].
- Surimi prosesi oksidasyona stabil olmayan yağların ve pro-oksidantların fazlalığından dolayı açık denizlerde yaşayan balık türleri için uygun değildir [5,6].
- Asit ve alkali prosesler sonucu elde edilen izolatlarda iyi jelleşme özelliği sağlanmaktadır [5].

5. İZOLE PROTEİN VE SURİMİNİN KULLANIM AMACI

Tüketiciler hızlı gelişen ve zamanın çok kısıtlı olduğu günümüzde kullanımı pratik olduğundan işlenmiş, tüketime hazır ürünleri tercih etmektedirler. İşlenmiş ürünlere karşı duyulan bu ilgiden, su ürünleri de yeterince payını almaktadır [2].

Dünya'nın gelişmemiş ve az gelişmiş bölgelerinde yeterli protein alınmaması nedeniyle insanlarda ve özellikle çocuklarda bazı hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Bu hastalıkları önlemek ve protein eksikliğini gidermek amacıyla doğal yiyeceklerden doğrudan alınan protein yanında, balıklardan elde edilen protein izolatlarının tüketime sunulması giderek önem kazanmaktadır. Ayrıca işe yaramaz olarak nitelendirilip atılan ancak içinde hala protein ihtiva eden bazı atıkların proteinlerinin geri kazanılarak izolat haline getirilmesi konuya ekonomik açıdan da önem kazandırmaktadır [2]. Asit ve alkali uygulaması ile 50 milyon tondan fazla balık türü ve yan ürünlerinden insan beslenmesinde yararlanılmaktadır. Bu yöntemlerle düşük değerli, bütün, koyu kaslı balık türlerinin düşük yağ içerikli protein izolatlarına dönüştürülerek insan beslenmesine kazandırılması amaçlanmaktadır [4].

Protein izolatının hazırlanmasının önemli amaçlarından biri de elde edilen izolatın istendiği zaman ve istendiği yerde kullanıma sunulabilmesidir. İzolatlar balığın kendisinden çok daha uzun süre saklanabilmekte ve balığın taze olarak ulaştırılamadığı bölgelere alternatif protein kaynağı olarak iletilebilmektedir. Ayrıca üretimin yaygınlaştırılmasındaki önemli bir amaç da ihtiyaç fazlası protein kaynaklarının değerlendirilmesidir. Elde edilen izolatlar protein tozları, taklit gıda üretiminde katkı maddesi gibi çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Balık kas proteinlerinin fonksiyonel, besleyici ve kolay sindirilebilir olması tüketiciler arasında yaygınlaştırılmasında önem taşımaktadır [2].

Ülkeler	1988	1990	1992
Japonya	287	235	200
Amerika	57	160	180
Kore	50	60	60
Tayland	20	25	25
Yeni Zelanda	28	20	25
Rusya	15	15	30
Diğerleri	10	15	30
TOPLAM	467	530	540

Tablo 1. Dünya Surimi Üretimi (1000 ton) (Avrupa İstatistikleri, 2005).

Surimi blokları gıda işleme şirketlerinin ürettiği bir yan üründür. Surimi blokları işlenir ve yengeç eti, balık köftesi gibi taklit gıda ürünlerine dönüştürülür. Tüketiciler surimiye çoğunlukla taklit yengeç eti olarak tanımaktadır. Bu çeşit ürünler daha çok Japon restoranlarında hatta son günlerde en yakınımızdaki süpermarketlerin satış reyonlarında bulunmaktadır. Surimi, şekli ve estetiğiyle sadece lezzet olarak iştah açmaz aynı zamanda yemek sanatına güzel bir örnek teşkil etmektedir [3].

6. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DEKİ MEVCUT DURUM

Dünyada surimi üretimi 1954 yılında 268.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Surimi ve balık sosisinin toplam üretimi 1960'da 509.000 tondan 1973'de 1.187.000 tona yükselmiştir. 1980'den 1990'lı yıllara kadar başta Japonya ve Amerika olmak üzere bir çok ülkede surimi üretiminde genel bir artış gözlenmiştir (Tablo 1).

Geleneksel surimi ve surimi kaynaklı ürünlerin üretim ve tüketimi Japonya'da yıllar öncesine dayansa da Avrupa ve Amerika'da üretim çok yakın zamanlarda başlamıştır. Günümüzde Avrupa'daki Hollanda, Fransa, İtalya ve Belçika gibi birçok ülkede yoğun üretimleri yapılmaktadır [7].

Avrupa Birliği üyesi 15 ülkenin ithalat verilerine göre 1994 yılında 23 000 ton olarak gerçekleştirilen surimi ithalatının 2003 yılında 80 000 ton olduğu bildirilmiştir. Hem donmuş hem de taze suriminin her ikisinde 2003-2004 yılı karşılaştırıldığında ortalama ithalat değerleri Avrupa Birliği üyesi ülkeler için daha düşüktür.

1999'dan beri Avrupada surimi ithalatındaki en büyük artış İspanya'da görülmüştür. Fransa ise donmuş surimi ile ikinci sırada yer almaktadır. Fransa ve İspanya 2003 yılında en fazla ithalata sahip olan ülkelerdir [Tablo 3].

Ülkeler	1999	2000	2001	2002	2003
İspanya	22880	21623	23200	20469	22331
Fransa	15744	11711	14259	18771	21242
Bileşik Krallık	6890	8237	8981	8310	8830
İtalya	7330	7324	7996	6815	7993
Diğer	9663	10913	9997	7792	13058
Toplam	62507	59808	64433	62157	73454

Tablo 3. Net Surimi İthalatı (Avrupa İstatistikleri, 2005).

Batıdaki ülkelerinin surimi üretimine başlaması daha çok yenidir. Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Avustralya' da surimi ve surimiye dayalı ürünler için ortaya çıkan pazar ve bu bölgelerin surimi üretimine uygun balık türlerini kontrol altında bulduklarını uygulamaları, yalnızca mevcut surimi teknolojisine önemli miktarda yatırım yapılmasına yol açmakla kalmamış aynı zamanda yeniliklerin ortaya çıkmasını da sağlamıştır. Bu sektörde üretimde en büyük payı Malezya, Kore, Singapur ve Japon firmaları almaktadır. Avrupa pazarında son 5-6 yıldır bu ürünler rastlanmaktadır. Malezya ve Koreli firmalar Pazar rekabeti içerisinde. Surimi üretiminde en çok kullanılan balık Alaska mezgiti ve kırmızı berlam balığıdır. Pasifik mezgiti surimi ürünleri için istenilen kriterlerin çoğunu karşılamaktadır. Pasifik mezgiti bol av vermesi ve pazarı olmaması nedeniyle surimi üretimi için uygun bir balık türüdür. Araştırmacılar mavi tilapia'nın da surimi üretiminde kullanılabileceğine dikkat çekmektedir [13].

Türkiye' de surimi ve surimiye dayalı ürün teknolojisi başlangıç aşamasındadır. Ancak gelişen su ürünleri işleme teknolojisi sektörü içinde işletmelerin yeni teknolojileri uygulama çabalarının olduğu görülmektedir. Türkiye denizlerinde bol av veren tatlı su balıklarının surimi üretiminde kullanılabileceği de düşünülmektedir. Türkiye' de avlanan mezgit ve kırlangıç gibi balıklar surimi üretiminde kullanılabilirlerse de bu balıklar bol av vermemektedir [8].

Dünyada fonksiyonel gıda katkı maddesi olarak izole proteinlerin kullanımı çok yaygın durumdadır. İzolasyon teknolojisi 1998 yılında gelişmeye başlamıştır. Laboratuvar çalışmaları ile balıklardan proteinlerin izole edilmesi ile fonksiyonellik, depolanabilirlik, tad ve koku gibi birçok özellik incelenmiştir. Bu çalışmalar Avrupa Birliği tarafından desteklenmiş hatta Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Örgütü (FDA)'in 2005 Nisan ayında 21:3 nolu ciltte "Direkt insan tüketimi için izin verilen gıda katkıları" konu başlıklı metinde, balık protein izolatlarının taşınması gereken özellikler tanımlanmıştır [13].

Dünya'da bu konuda yapılan çalışmalar hızlı bir şekilde artmaktadır. Davenport ve Kristinsson (2003) yıkanmış, parçalanmış morina balığını (myofibrillar protein fraksiyonu) yüksek (pH=11) ve düşük (pH=2.5) pH uygulamasına tabi tutmuş, işlem aşamalarından sonra elde edilen izolatın fonksiyonel özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada asit ve alkali uygulamasına tabi tutulmuş myosin doğal myosinle karşılaştırılıp jelleşme direncinin artması araştırılmış fakat direncin önemli derecede gelişmediği bulunmuştur [14]. Demir ve Kristinsson (2003)'ün gerçekleştirdikleri bir çalışmada ise sıcak ve ılıman sularda yetişen balık türlerinden fonksiyonel balık protein izolatlarının üretimi gerçekleştirilmiş ve kullanılan geleneksel surimi prosesi ile asit ve alkali prosesleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada düşük değerli balık kaslarından fonksiyonel protein izolatlarının elde edilmesi amaçlanmıştır. Protein izolatları ve surimi croaker, tekir balığı, uskumru gibi balık türleri kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen izolatlar ve geleneksel surimi de lipid azalması, lipid oksidasyonu, protein içeriği, jelleşme testi, renk değerlendirilmesi gibi analizler gerçekleştirilmiş ve

sonuçta alkali proses sonucu elde edilen izolatin asit proses izolatu ve surimi ile karşılaştırıldığında oldukça iyi renk kalitesi, oksidatif stabilite ve jelleşme özelliği sağladığı gözlenmiştir [4]. Demir ve arkadaşları (2003)'ünün yaptıkları çalışmada ise kedi balığı kaslarından proteinlerin geri kazanımı için kullanılan asit/alkali ve geleneksel surimi proseslerinin karşılaştırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Asit ve alkali proseslerle elde edilen izolatlarda surimi ile kıyaslandığında önemli derecede protein geri kazanımı ve lipid azalması sağladığı bulunmuştur. Ayrıca asit ve alkali proseslerin kullanımı ile proteinlerde hidrolitik parçalanma gözlenmemiş ve ürünlerde daha fazla beyaz renk değeri bulunmuştur. Asit prosesi sonucu elde edilen izolatta diğer iki proses sonucu elde edilen ürüne göre daha fazla sarı renge rastlanmıştır. Bununla beraber alkali prosenin diğer proseslere göre daha fazla protein geri kazanımı sağladığı bulunmuştur. Alkali, asit prosesi ve surimi proseslerinin hepsinden elde edilen ürünlerde düşük düzeyde lipid oksidasyonu gözlenmiştir [6]. Demir ve arkadaşları (2003) gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada surimi ve asit / alkali işlemleriyle elde edilen balık proteinlerinin kalite kontrolü bilgisayarlı görüntüleme sistemi ile izlenmiş ve oksidasyon analizleri yapılmıştır. Sonuçta ise alkali proses ile elde edilen üründe orijinal rengin daha iyi korunduğu, asit prosese göre alkali proses sonucu elde edilen izolatlarda oksidasyona daha stabil olduğu gözlenmiştir [15]. Kristinsson ve Rasco (2000) balık protein hidrolizatlarının üretim, biyokimyasal ve fonksiyonel özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada asit, endojen enzimler ve bakteriyel ya da sindirimi kolaylaştıran proteazlar kullanılarak balık protein hidrolizatlarının çeşitli üretim teknolojileri tanımlanıp biyokimyasal ve kimyasal karakteristikleri tartışılmıştır. Gıda sisteminde balık protein hidrolizatları için yeni proses metodları geliştirilip kullanılmış ve diğer üretim metodları ile karşılaştırılmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada Undeland ve ark. (2002) asit ve alkali proses ile beyaz etli ringa balığı (herring) kaslarından fonksiyonel proteinlerin geri kazanımı sağlanmışlardır.

Gerçekleştirilen tüm çalışmalarda; geleneksel surimi ve asit / alkali işlemleri karşılaştırıldığında alkali işlem düşük yağ içerikli iyi fonksiyonlu ve stabil protein eldesini sağlamıştır. Asit uygulaması sonucu daha çok protein geri kazanımı sağlanmasına rağmen alkali proses son ürünün yağ içeriğini azaltmış ve heme proteinlerin ayırımını sağlayarak daha kaliteli renk ve oksidasyona daha stabil protein eldesine olanak tanımıştır. Alkali proses sonucu elde edilen ürünlerde yapılan mikrobiyolojik analizlerde bu prosesin mikrobiyal bozulmayı geciktirdiği de gözlenmiştir. Ayrıca renk ve oksidatif stabilitenin balık türlerine ve uygulanan prosese bağlı olduğu belirlenmiş ve alkali proses sonucu elde edilen izolatin orijinal rengini daha iyi koruduğu tespit edilmiştir [17, 18, 20].

Ülkemizde ise asit ve alkali yöntemlerle izole protein üretimi ve bu konuda yapılan çalışmalar çok yeni olmakla birlikte Süleyman Demirel Üniversitesi ve Florida Üniversitesi (University of Florida) ortaklığında konuyla ilgili projeler yürütülmektedir. Halen yürütülen ve ileride yapılacak çalışmalarla; balık işleme sonucu elde edilen ve çok yüksek protein içeriği olan yan ürünlerden sadece hayvan besleme ürünü olarak yararlanılmayıp insan beslenmesine geri kazanımı sağlanacaktır. Bununla birlikte geliştirilecek yöntemlerle ekonomik değeri az olan balık türlerinden izole protein üretiminin ülke ekonomisine sağlayacağı katkı önemli olacaktır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Asit/alkali yöntemlerin kullanımıyla, balıkların farklı sezonlarda avlanmasından, balık buyutandan, oksidasyona maruz kalan doymamış yağ içeriğinin zenginliğinden, stabil olmayan düşük fonksiyonlu, zayıf ekstraksiyonlu ve yüksek proteolitik aktiviteli kas proteinlerinin mevcudiyetinden kaynaklanan sorunlar da çözülmüştür. Bu yeni teknoloji ile şu an hayvan besini olarak kullanılan 50 milyon tondan fazla deniz mahsulü ve bunların şu an atık olarak ziyan edilen yan ürünlerinden (fileto yapımı sırasında kılıçlarda kalan balık eti v.s.) proteinlerin eldesi insan tüketimine sunulacaktır [4].

1940'lı yılların başlarından bugüne surimi teknolojisi ve bu

teknolojiye dayanan ürünlerin geliştirilmesi Japonya, Singapur, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkelerinde devam etmektedir. Ülkemizde ise henüz bu teknolojiye dayanan gıda üretimi başlangıç aşamasındadır. Bu amaçla Türkiye'de surimi ve surimiye dayalı yeni ürünlerin geliştirilmesi, üretim yönteminin saptanarak teknolojinin geliştirilmeye çalışılması ana hedeflerimizden birini oluşturmaktadır.

Avrupa ve Amerika'da ekonomik olmayan ya da az ekonomik olan türlerin hammadde olarak başarılı bir şekilde kullanımı, dondurulmuş suriminin uzun raf ömrü ve yüksek fonksiyonel protein içeriğine sahip olması surimi üretiminin gelişimini sağlamıştır. Çeşitli teknolojik işlemlerin yanında katkı maddelerinin uygulanmasıyla surimiye dayalı ürünlerin çeşit ve üretiminin artırılıp, kalite standartlarının yükseltilmesinin de üretimin yaygınlaşmasında payı kaçınılmazdır [7]. Hammaddenin sağlanmasındaki artış, yeni ürünlerin geliştirilmesi, yeni pazarlama tekniklerinin kullanımı, işlenen ürünün hammaddeden satış reyollarına kadar güvenli şekilde ulaşımının sağlanması surimi endüstrinin gelişimini desteklemiştir [7].

Türkiye'de protein izolasyon yöntemlerinin kullanımı çok yeni olmakta birlikte uygulama için tatlı ve tuzlu su kaynaklarımız çoktur. Ülkemizde taze olarak tüketimde yeterince şansı olmayan balıklardan, değişik şekilde işlenmiş ürünlerin eldesi ve ekonomik olarak daha iyi değerlendirilmesi yukarıda bahsedilen yeni tekniklerin kullanımıyla mümkün olabilecektir [19].

Balık işleme tekniklerinin ülkemizde yaygınlaştırılması için teknolojik araştırmalar yanında ekonomik analizlerin de yapılp kar oranının yüksek olduğu ispatlanmalıdır. Ülkemiz su ürünleri işleme sektörünün gelişimi ve kaynaklarımızın israf edilmeden daha iyi değerlendirilmesi yönünde yeni ileri teknikler denemelidir [7].

KAYNAKLAR

- Maksan, M., Ayrancı, E., 1989. Palamut balığından balık protein konsantresi elde edilmesi. *Gıda*, 89 (4) 187-191.
- Doğan, K., 2002. Su ürünleri sektörünün tarım sektörü içindeki yeri ve önemi. *Tarım İstanbul TKB İstanbul İl Müdürlüğü Yayın Organı*, 80: 8-12.
- Martin, A. M. 1994. Biotechnological applications. In *Fisheries Processing*. Chapman & Hall, 494 s., London.
- Kristinsson, H.G., Demir, N., 2003. Functional fish protein ingredients from fish species of warm and temperate waters: comparison of acid and alkali-aided processing vs. conventional surimi processing. *Advances in Seafood Byproducts: 2002 Conference Proceedings*. University of Alaska, Fairbanks, Alaska. Peter J. Bechtel (ed.) Pub. no.: AK-SG-03-01. pp. 277297. ISBN: 1-56612-082-9.
- Ingadottir, B., 2004. The use of acid and alkali-aided protein solubilization methods to produce functional protein ingredients from tilapia. Master of Science. *Dissertation*. University of Florida, Florida, USA.
- Kristinsson, H.G., Theodore, A.E., Demir, N., Ingadottir, B., 2005. A comparative study between acid- and alkali-aided processing and surimi processing for the recovery of proteins from channel catfish muscle. *J Food Sci 70(4):C298-306*.
- Çelikkale, M. S., 1999. Su ürünleri hazır yemek (catering) sanayi, Türkiye su ürünleri sektörü, potansiyeli, mevcut durumu, sorunları ve çözüm önerileri. *Türkiye Su Ürünleri Sektörü. İstanbul Ticaret Odası Yayın Organı*. No: 1999, sayfa 266-270.
- Çaklı, Ş., Duyar, H. A., 2001. Surimi Teknolojisi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, Cilt: 18, Sayı: 1-2, Sayfa: 255-269.
- Nishiya, K., 1961. Method to prevent protein denaturation of moist fish flesh. *Jap. Patent No.* 306, 857.
- Ikeuchi, T., Sımidu, W., 1963. Study on cold storage of brayed fish meat for material of kamaboko. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 29: 157-160, 155-156.
- Kristinsson, H.G., Demir, N., Ingadottir, B., Petty, H., 2003. The functional and physical properties of protein ingredients made from muscles of warm water fish species. *Proceedings of First Joint Trans Atlantic Fisheries Technology 2003 Conference* published by Icelandic Fisheries Laboratory. Conference Reykjavik, Iceland. Pp. 301-303. TAFT 2003 (10th-14th June 2003).
- Lanier, T. C., Lee, C. M., 1992. New technology in surimi manufacture in *Surimi Technology*. University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island, New York Marcel Dekker, Inc., Pub. no.: SH336.S94S97 1992. pp: 167-209. ISBN: 0-8247-8470-7.
- Food and Drug Administration Department of Health and Human Services, 2005. Food additives permitted for direct addition to food for human consumption. Title: 21: 3. part:172, Subpart D: Special dietary and nutritional additives.
- Davenport, M., Kristinsson, H. G., 2003. Low and High pH treatments induce a molten globular structure in myosin which improves its gelation properties. In *Proc of IFT Annual Meeting Book*. IFT annual meeting, P 98. Chicago, Illinois, July 12-16.
- Demir, N., Balaban, M.O., Kristinsson, H.G., 2003. Objective quality assessment of fish protein isolates and surimi using color machine vision and measurements of lipid oxidation products. In *Proc of IFT Annual Meeting Book*. IFT annual meeting, P 94, Chicago, Illinois, July 12-16.
- Kristinsson, H. G., Rasco, B. A., 2002. Fish protein hydrolysates and their potential use in the food industry. In: M. Fingerma and R. Nagabhushanam, Recent advances in marine biotechnology, Vol. 7. Enfield, NH: Science Publishers, Inc. pp: 157-181.
- Demir, N., Kristinsson, H.G. 2003. Composition, quality, and physicochemical properties of catfish surimi compared to catfish protein isolates from acid and alkali-aided processing. In *Proc of IFT Annual Meeting Book* IFT annual meeting, P 94, Chicago, Illinois, July 12-16.
- Demir, N., Balaban, M.O., Kristinsson, H.G. 2003. Quality changes in catfish protein isolates and surimi as assessed by color machine vision and lipid oxidation. In *Proc of IFT Annual Meeting Book*. IFT annual meeting, P 241, Chicago, Illinois, July 12-16.
- Yanar, Y., Fenercioglu, H. 1998. Sazan (Cyprinus carpio) etinin balık köftesi olarak değerlendirilmesi. *Tübitak. Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences* 23 (1999): 361-365.
- Hultin, H. O., 1994. Oxidation of lipids in seafoods. In: F. Shahidi and J. R. Botta, *Seafoods: Chemistry, processing technology and quality*. Blackie Academic, Glasgow, pp: 49-74.