

## **Manta Karidesi (*Squilla sp.*) ve Mavi Yengeç (*Callinectes sapidus*, Rathbun, 1896) Atık Kabuklarından Üretilen Kitin ve Kitosanın Fizikokimyasal Özellikleri**

**Teslime ÖZBAY<sup>1\*</sup>, Özden BAŞTÜRK<sup>1</sup>, Mehmet Ali SUNGUR<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Mersin Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yenişehir Kampüsü, Mersin

<sup>2</sup>Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi/ Biyoistatistik ve Tıbbi Bilişim Ana Bilim Dalı, Mersin

\*Sorumlu yazar: teslimetoku@gmail.com

### **Özet**

Bu çalışma manta karidesi (*Squilla sp.*) ve mavi yengeç (*Callinectes sapidus*, Rathbun, 1896) atık kabuklarından elde edilen kitin ve kitosanın fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra yağ ve su bağlama kapasitelerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışmada kontrol grubu olarak ticari kitin ve kitosan kullanılmıştır. Atık kabuklardan kimyasal yolla elde edilen kitin ve kitosanın yağ bağlama kapasitesi iki farklı yağ (ayçiçeği ve mısır özü) kullanılarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, manta karidesi kitin ve kitosanının hem mavi yengeç hem de ticari kitin ve kitosandan daha yüksek yağ ve su bağlama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Daha önce çalışılmamış ve iskarta ürün olarak değerlendirilmiş manta karidesi kabuklarından üretilen kitin ve kitosanın yüksek yağ ve su bağlama kapasitesi nedeni ile endüstriyel alanda kullanılabileceği düşünülmektedir.

*Anahtar Kelimeler:* Atık Kabuk, Kitin, Kitosan, Manta Karidesi, Mavi Yengeç

### **Physicochemical Characterization of Chitin and Chitosan Extracted from Shell Waste of Mantis Shrimp (*Squilla sp.*) and Blue Crab (*Callinectes sapidus*, Rathbun, 1896)**

#### **Abstract**

This study was undertaken to determine the physicochemical parameters of chitin and chitosan extracted from shell waste of manta shrimp and blue crab and to determine their fat-water binding capacity. The commercial chitin and chitosan was used as a control group. Chitin and chitosan production was carried out by a chemical method. In the analysis of fat binding capacity, two different types of oil (sunflower and corn) were used. Consequently, it was determined that the chitin and chitosan of manta shrimp had higher fat-water binding capacity than the capacity of the blue crab and commercial chitin and chitosan when compared. Due to their high fat-water binding capacity of chitin and chitosan of shell waste of manta shrimp used as waste product but not studied before, they have been thought to be used in industrial field.

*Key words:* Blue Crab, Chitin, Chitosan, Manta Shrimp, Shell Waste

## **GİRİŞ**

Kabuklu su ürünlerinin avlanması ya da işleme fabrikalarının faaliyetleri sonrasında büyük miktarda atık meydana gelmektedir. Türlerine göre atık oranları incelendiğinde (% vücut ağırlığı üzerinden) tarakta %88-86, istiridyeye ve midyede %86, deniz salyangozunda %77, yengeçte %68, karidede %60-65, kabuklularda %61 ve istakozda %56 dolaylarındadır (Archer, 2004). Yengeç, istakoz ve karides gibi türlerde bu atıkların yapısal bileşenlerini (kuru ağırlık üzerinden) ortalama %20-40 kitin, %30-40 geri kazanılabilir protein ve %20-30 kalsiyum karbonat oluşturmaktadır (Khor, 2001).

Kitin, dünyada selülozdan sonra en yaygın bulunan ikinci biyopolimerdir. Omurgasızlar, böcekler, mantar, yengeç ve karides gibi canlı kabuklarına sağlam yapı kazandıran kitin, kararlı bir yapıya sahip olup su, alkol, seyreltik asit ve baz çözeltilerde çözünmez. Kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen kitosan ise bir poliaminosakkarit olup zayıf organik asitlerde çözünebilmektedir (Fernandez-Kim, 2004). Kitin ve kitosan moleküler yapı bakımından birbirine benzerlik göstermektedir. Kitin, yapısında asetil amin ünitesine kitosan ise amin ünitesine sahiptir. Bu farklılık kitosan kullanım olanakları açısından daha değerli hale getirmektedir. Kullanım alanları bakımından kitin, kitosan ve türevleri 1970'li yıllardan sonra suların boya, protein, metal iyonlarından arıtılmasında; gıda sanayinde kilo kontrolü, kaplama materyali, antioksidan madde, yağ ve su bağlama özelliği nedeniyle tercih edilmekteyken, günümüzde medikal, farmakoloji, kozmetik, kâğıt ve tekstil sanayi gibi diğer endüstriyel alanlarda da kullanılmaktadır (Khor, 2001, Goosen, 1997). Su ürünleri atık kabuklarından kitin üretiminde öncelikle kabuktan mineral maddelerin uzaklaştırılması amacı ile demineralizasyon, proteinlerin uzaklaştırılması için deproteinizasyon ve pigment maddelerinin uzaklaştırılması için ise renksizleştirme işlemleri uygulanmaktadır (Tajik ve ark. 2008, Fernandez-Kim, 2004, Peker ve ark. 2006). Proteinlerin uzaklaştırılmasında yaygın kullanılan kimyasal düşük derişimli sodyum hidroksit iken mineral maddelerin uzaklaştırılmasında düşük derişimli hidroklorik asit tercih edilmektedir (Nemtsev ve ark. 2002). Renksizleştirme işlemi güneş ışınları ile doğal olarak yapılabileceği gibi etanol, sodyum hipoklorit çözeltisi, saf aseton, hidrojen peroksit vb. kimyasal maddelerde kullanılabilir. Kitinin kitosana dönüşümü için kitinin asetil gruplarının çıkarılması gerekmektedir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan prosedür kuvvetli alkali çözeltinin (%40-50 sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ya da lityum hidroksit) yanı sıra yüksek sıcaklığa (100-150°C) sahip reaksiyon koşullarıdır (Fernandez-Kim, 2004).

Atık kabuklardan ekstrakte edilen kitin ya da kitosanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini birçok faktör etkilemektedir. Bunlar deasetilasyon şartları (Yaghoobi ve Mirzadeh, 2004), işlem basamaklarının yer değiştirilerek uygulanması (Nadarajah ve ark. 2006, Lavall ve ark. 2007), farklı kimyasallar ya da yöntemler kullanılması (Naczki ve ark. 1981), ürünlerin depolama süresi (No ve Prinyawiwatkul, 2009), mineral maddeleri uzaklaştırılma işlemi ile prosese başlanması (Fernandez-Kim, 2004), kitin ya da kitosanın kristal yapısı, fonksiyonel grup miktarı, kalıntı olarak bulunan protein miktarı ve üretici firmaların farklı kalitede ürün imalatından (Cho ve ark. 1998), ayrıca türlerin avlama yıllarındaki farklılıktan (Youn ve ark. 2009) kaynaklandığı önceki yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

Manta karidesi vücut yapısı bakımından karidese benzemekle birlikte, et verimliliğinin düşük olmasından dolayı beslenme amaçlı kullanılmamaktadır (Cunningham ve ark. 2008). Mavi yengeç eti ise sevilerek tüketilen ekonomik bir türdür. Bu türlerin fazla miktarda avlanması ya da tüketilmeleri sonucunda kullanılmayan ve kitin içeren önemli oranlarda atıklar oluşmaktadır.

Bu çalışmada mavi yengeç atık kabukları ile daha önce çalışılmamış bir tür olan manta karidesi kabukları materyal olarak seçilmiştir. Kimyasal yolla atık kabuklardan üretilen kitin ve kitosanın tanımlanması/nitelendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kitin ve kitosan gruplarına biyokimyasal analizlerin yanı sıra, endüstrinin birçok alanında kullanılan

özelliklerinden olan yağ ve su bağlama kapasitesinin belirlenmesine yönelik analizler uygulanmıştır.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada materyal olarak kullanılan atık kabuklar balıkçıların ıskarta ürünleri arasından ve Mersin Balık Pazarından temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen kabuklar yıkandıktan sonra 70°C'de 24 saat kuruması için etüvde bekletilerek Waring Commercial Blender ile öğütülmüştür. Kabuklardan kitin ve kitosanın ekstraksiyonu için Chang ve ark. (1997)'nin kullandığı yöntem uygulanmıştır. Bu amaçla atık kabuklardan proteinlerin uzaklaştırılması için kabuklar 2.5 N'lik sodyum hidroksit çözeltisi içinde 6 saat ardından minerallerin uzaklaştırılması için 1.7 M HCl çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. Renksizleştirme işlem basamağı ise örneklerin güneşte bekletilmesi şeklinde uygulanmıştır. Bu aşama sonrasında kitin olarak sınıflandırılan örneklerin asetil gruplarının çıkarılması amacı ile %40'lık NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. Her işlem basamağı sonrasında örnekler bol su ile yıkanarak 70°C'ye ayarlanmış kurutma fırınında kurutulmuştur. Kitosan olarak sınıflandırılan örneklerin deasetilasyon derecelerinin belirlenmesi amacıyla potansiyometrik analiz metodu kullanılmıştır (Jia ve Shen, 2002). Atık kabukların kitin ve kitosan verimlerini belirlemek amacıyla, atık kabukların başlangıç ağırlığı kitin ve kitosan ekstraksiyon işlemleri sonrasındaki miktarlarına oranlanmıştır.

Kitin ve kitosan örneklerinin %nem, %N (azot) ve % ham kül analizleri AOAC, (1995)'e göre, ham yağ analizleri ise Bligh and Dyer, (1959)'e göre yapılmıştır.

Kitin ve kitosan örneklerinin yağ (YBK) ve su bağlama kapasiteleri (SBK), Fernandez-Kim, 2004'e göre yapılmıştır. Bu yöntemde göre 0.5 g örnek tartılarak santrifüj tüpüne yerleştirilerek üzerine 10 ml yağ (ayçiçeği ve mısır özü yağından biri) ya da su ilave edilmiştir. Vorteks ile 1 dakika karıştırılarak örneğin yağ içinde dağılması sağlanmıştır. Tüpler oda sıcaklığında 30 dakika süresince her 10 dakikada 5 sn kesikli olarak karıştırılarak bekletilmiştir. Ardından tüpler santrifüje yerleştirilerek 3500 rpm'de 25 dakika santrifüjlenmiştir. Süpernatant kısım süzülerek tüpler tartılmıştır. Elde edilen değer aşağıdaki formülde yerleştirilerek % YBK ve % SBK hesaplanmıştır.

$$\%YBK = \frac{\text{Tutulan yağ miktarı (g)}}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

$$\%SBK = \frac{\text{Tutulan su miktarı (g)}}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

İstatistiki analizler SPSS v.11.5 paket programında yapılmıştır. Analizlere ilişkin verilerin değerlendirilmesinde ise One-Way ANOVA testi kullanılmıştır. ANOVA sonucunda anlamlı farklılık bulunan grupların belirlenmesi amacıyla Tukey HSD post hoc test istatistiğinden yararlanılmıştır. İstatistik analizlerde  $p < 0,05$  ise sonuçlar anlamlı kabul edilmiştir.

## BULGULAR

Çalışmada materyal olarak kullanılan manta karidesi ve mavi yengeç atık kabuklarının kitin ve kitosan verimleri Tablo 1'de sunulmuştur. Kitin ve kitosan veriminin türler

arasında istatistiksel olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ). Kitin ve kitosan veriminin en düşük mavi yengeçte en yüksek ise manta karidesinde olduğu saptanmıştır (Tablo 1).

**Tablo 1.** Atık kabukların kitin ve kitosan verimi (%)

Türler	Kitin (%) $\bar{X} \pm S\bar{x}$	Kitosan(%) $\bar{X} \pm S\bar{x}$
Manta Karidesi	14,89±1,47 <sup>a</sup>	12,52±1,24 <sup>a</sup>
Mavi Yengeç	10,21±0,83 <sup>b</sup>	7,55±1,13 <sup>b</sup>

$\bar{X} \pm S\bar{x}$ : Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

a ve b harfleri örnek grupları arasındaki farkı belirtmek amacıyla kullanılmıştır.

Farklı harflerle gösterilen veriler arasında  $p<0,05$  düzeyinde istatistik ayrım vardır.

Kitin ve kitosan örneklerinin fizikokimyasal analiz sonuçları Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** Kitin ve Kitosanın Fizikokimyasal Analiz Sonuçları, (%)

Örnek Grubu	% N	%Nem	%Kül	% Yağ	%Deasetilasyon Derecesi	
	$\bar{X} \pm S\bar{x}$	$\bar{X} \pm S\bar{x}$	$\bar{X} \pm S\bar{x}$	$\bar{X} \pm S\bar{x}$	$\bar{X} \pm S\bar{x}$	
Kitin	Manta karidesi	6.01±0.14 <sup>a</sup>	1.71±0.08 <sup>a</sup>	1.47±0.25 <sup>a</sup>	0.65±0.04 <sup>a</sup>	-
	Mavi yengeç	5.79±0.39 <sup>a</sup>	1.52±0.14 <sup>a</sup>	1.45±0.26 <sup>a</sup>	0.47±0.10 <sup>b</sup>	-
	Ticari form	6.66±0.08 <sup>b</sup>	1.66±0.17 <sup>a</sup>	2.58±0.28 <sup>b</sup>	0.40±0.01 <sup>b</sup>	-
Kitosan	Manta karidesi	7.12±0.19 <sup>ab</sup>	1.56±0.27 <sup>a</sup>	0.47±0.17 <sup>a</sup>	0.45±0.02 <sup>a</sup>	71.72±1.95 <sup>a</sup>
	Mavi yengeç	7.01±0.15 <sup>a</sup>	1.49±0.07 <sup>a</sup>	1.38±0.32 <sup>b</sup>	0.46±0.15 <sup>a</sup>	67.86±0.97 <sup>b</sup>
	Ticari form	7.31±0.12 <sup>b</sup>	1.67±0.18 <sup>a</sup>	0.19±0.08 <sup>c</sup>	0.32±0.04 <sup>a</sup>	72.25±1.18 <sup>a</sup>

$\bar{X} \pm S\bar{x}$ : Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

a,b ve c harfleri örnek grupları arasındaki farkı belirtmek amacıyla kullanılmıştır.

Farklı harflerle gösterilen veriler arasında  $p<0,05$  düzeyinde istatistik ayrım vardır.

Analiz sonuçlarına göre kitin grubunun %n içeriği %5.79-6.66 arasında değişim gösterirken, en yüksek değer ticari kitinde en düşük değer ise manta karidesi türü kabuklarından elde edilen kitinde olduğu belirlenmiştir (Tablo 2). Kitin örneklerinin %N değerinde ticari kitinden kaynaklı bir farklılık olduğu gözlenmiştir ( $p<0,05$ ). Manta karidesi ve mavi yengeç kitin örneklerinin %N içeriği ise birbirine benzer bulunmuştur ( $p>0,05$ ). Kitosan örneklerinde ise sadece ticari form ile mavi yengeç arasında istatistiksel olarak farklılık olduğu ( $p<0,05$ ), diğer grupların ise birbirine benzer olduğu gözlenmiştir ( $p>0,05$ ).

Tablo 2’nin incelenmesinden manta karidesi ve mavi yengeç kabuklarından ekstrakte edilen kitin ve kitosan örneklerinin %nem değerleri tüm gruplarda birbirine benzer bulunmuştur ( $p>0,05$ ).

Çalışmamızda kitin grubunun %ham kül değerinde ticari formdan kaynaklanan istatistiksel bir ayrıma rastlandığı ( $p<0,05$ ), buna karşın manta karidesi ve mavi yengece ait değerlerin birbirine benzer olduğu ( $p>0,05$ ) saptanmıştır. Kitosan örneklerinde ise yine

örnek grubu arasında bir farklılık olduğu ve en düşük %ham kül değerinin ticari formda olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ) (Tablo 2).

Kitin örneklerinin %ham yağ değerleri incelendiğinde manta karidesinin hem mavi yengeç hem de ticari formdan anlamlı şekilde farklı olduğu ( $p<0,05$ ), mavi yengeç ve ticari form arasında istatistiksel olarak benzerlik olduğu gözlenmiştir ( $p>0,05$ ). Buna karşın kitosan grubuna ait değerlerin istatistiksel olarak birbirine benzer olduğu ( $p>0,05$ ) ve en düşük yağ değerinin ticari formda olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2).

Çalışmada kullanılan türlerin atık kabuklarından üretilen kitosan örneklerinin potansiyometrik yöntem ile belirlenen deasetilasyon dereceleri Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2’den kitosan örneklerinin deasetilasyon dereceleri incelendiğinde, mavi yengeçten kaynaklı istatistiksel bir farklılığın olduğu ( $p<0,05$ ) ve en düşük deasetilasyon derecesinin yine mavi yengeç türü kabuklarından üretilen kitosanda gözlemlendiği belirlenmiştir.

Manta karidesi ve mavi yengeç atık kabuklarından elde edilen kitin ve kitosanın yağ bağlama kapasiteleri (YBK) ayçiçek yağı ve mısır özü yağına karşı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kontrol grubu olarak kullanılan ticari form ile karşılaştırılarak Tablo 3’te sunulmuştur.

**Tablo 3.** Kitin ve kitosanın yağ bağlama kapasitesi, (% YBK)

Örnek Grubu	Kitin		Kitosan	
	Ayçiçek $\bar{X} \pm S\bar{x}$	Mısırözü $\bar{X} \pm S\bar{x}$	Ayçiçek $\bar{X} \pm S\bar{x}$	Mısırözü $\bar{X} \pm S\bar{x}$
Manta karidesi	424.82±15.15 <sup>a</sup>	436.37±13.98 <sup>a</sup>	634.82±27.20 <sup>a</sup>	635.59±17.11 <sup>a</sup>
Mavi yengeç	392.54±9.83 <sup>b</sup>	396.38±47.38 <sup>ab</sup>	437.82±21.48 <sup>b</sup>	539.59±23.11 <sup>b</sup>
Ticari form	351.95±10.65 <sup>c</sup>	353.50±6.56 <sup>b</sup>	448.87±13.40 <sup>b</sup>	416.72±12.98 <sup>c</sup>

$\bar{X} \pm S\bar{x}$ : Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

a, b ve c harfleri örnek grupları arasındaki farkı belirtmek amacıyla kullanılmıştır.

Farklı harflerle gösterilen veriler arasında  $p<0,05$  düzeyinde istatistik ayrım vardır.

Tablo 3 incelendiğinde, kitin örneklerinin ayçiçeği yağını bağlama kapasitelerinin türler arasında istatistiksel anlamda farklılık gösterdiği ( $p<0,05$ ), en yüksek bağlama kapasitesinin manta karidesi kitininde (%424.82) olduğu tespit edilmiştir. Kitosan grubunun da ayçiçek yağını bağlama kapasitesinin türler arasında farklılık gösterdiği ( $p<0,05$ ), bu farklılığın manta karidesinden kaynaklandığı, ticari form ile mavi yengeç kitosanın ise YBK açısından benzer olduğu ( $p>0,05$ ) tespit edilmiştir.

Mısır özü yağını bağlama kapasitesinin çalışılan türlerin kitinleri arasında istatistiksel açıdan farklılık gösterdiği, bu farklılığın manta karidesi ile ticari form arasında olduğu tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ). Kitin grubu içinde mısırözü yağı bağlama kapasitesi en yüksek manta karidesinde (%436.37) belirlenmiştir. Kitosan örneklerinin mısır özü yağı bağlama kapasiteleri tüm türler arasında farklılık göstermektedir ( $p<0,05$ ). Çalışılan türlerin kitosanoları arasında mısır özü yağı bağlama kapasitesi en düşük ticari kitosanda (%416.72), en yüksek ise manta karidesi kitosamında (%635.59) olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3).

Araştırmada kullanılan kitin ve kitosan örneklerin su bağlama kapasiteleri (SBK) Tablo 4’de verilmiştir. SBK değerleri hem kitin hem de kitosan türleri arasında

istatistiksel olarak farklılık göstermektedir ( $p<0,05$ ). Türlerin kitin ve kitosanlarının SBK incelendiğinde manta karidesinin en yüksek (sırası ile %583.53 ve %840.13), ticari grubun ise en düşük değere (sırası ile %378.37 ve %524.29) sahip olduğu tespit edilmiştir. Mavi yengeç grubunun ise bu iki değer arasında kaldığı görülmektedir (Tablo 4).

**Tablo 4.** Kitin ve kitosanın su bağlama kapasitesi, (% SBK)

Örnek Grubu	Kitin $\bar{X} \pm S\bar{X}$	Kitosan $\bar{X} \pm S\bar{X}$
Manta karidesi	583.53±17.38 <sup>a</sup>	840.13±19.64 <sup>a</sup>
Mavi yengeç	477.13±8.45 <sup>b</sup>	650.51±18.55 <sup>b</sup>
Kontrol (Ticari form)	378.37±17.27 <sup>c</sup>	524.29±19.39 <sup>c</sup>

$\bar{X} \pm S\bar{X}$ : Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

a,b ve c harfleri örnek grupları arasındaki farkı belirtmek amacıyla kullanılmıştır.

Farklı harflerle gösterilen veriler arasında  $p<0.05$  düzeyinde istatistik ayırım vardır.

## SONUÇ

%N içeriği kitinde %7'den az iken, kitosanda %7'nin üzerindedir (Fernandez-Kim, 2004, Khor, 2001). Türlerle göre %N içeriğini Shepherd ve ark. (1997) *Nototodorus sloani* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %7.5, Cho ve ark. (1998) beş farklı ticari kitin ve kitosanda sırası ile %5.97-7.01 ve %6.91-7.16 aralığında, Tajik ve ark. (2008) *Artemia urmiana* türü kist kabuğundan elde edilen kitosanda %7.32-7.51 ve ticari kitosanda %8.3 olarak bildirmişlerdir. Mevcut çalışmamızda kitin grubunun %N içeriği %5.79-6.66 arasında, kitosan grubunun ise %7.01-7.31 değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 2). Çalışma bulgularımız diğer çalışma sonuçlarına benzerlik gösterirken, Khor (2001)'in belirttiği gibi kitinin %N değeri genel olarak %7'nin altında ve kitosanın %7'nin üzerinde bulunmuştur. Bu veriler çalışmamızda atık kabuklara uygulanan işlem basamaklarının yeterli olduğuna işaret etmektedir.

Çalışmamızda elde edilen kitin türlerinin %nem değerleri %1.52-1.71 arasında, kitosan grubu ise %1.49-1.67 aralığında değişim gösterdiği saptanmıştır. Yapılan benzer çalışmalarda Synowiecki ve Al-Khateeb, (2000) *Pandulas borealis* türü kabuğundan elde edilen kitinde %nem içeriğini %3, *Crangon crangon* türü kabuğundan elde edilen kitinde %4.92-6.17, Lavall ve ark. (2007) ticari marka  $\alpha$ -kitininde %5.8, Shepherd ve ark. (1997) *N. sloani* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %2.1, Küçükgülmez ve ark. (2011) *Metapenaeus stebbingi* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %1.33, Lavall ve ark. (2007) *A. urmiana* türünün kist kabuğundan elde edilen kitosanda %1.0-1.3 olarak bildirmişlerdir. Sonuçlarımızda kitin grubunun nem içeriğinin benzer çalışma sonuçlarına göre düşük bulunması kitin ekstraksiyonu esnasında atık kabuklardaki organik materyalin yeterince uzaklaştırılması ve işlem basamakları sonrasında uygulanan kurutma işleminden kaynaklandığı şeklinde düşünülmüştür. Kitosan grubunun nem içerikleri ise diğer araştırmacıların bulgularını destekler niteliktedir.

Kül analizi atık kabuklardan kitin ya da kitosan ekstraksiyonu esnasında uygulanan minerallerin uzaklaştırılması işlem basamağının etkinliğini belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Yüksek kalitedeki kitosanın ham kül içeriğinin %1'den az olması istenir (Fernandez-Kim, 2004). %Ham kül içeriğini No ve ark. (1989) kerevit kabuğundan elde

edilen kitinde %0.1, Synowiecki ve Al-Khateeb (2000) *C. crangon* türü kabuğundan elde edilen kitinde %0.31-1.56 ve *P. borealis* türü kabuğundan elde edilen kitinde % 0.09, Shepherd ve ark. (1997) *N. sloani* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %0.17, Mohan ve ark. (2012) *Fenneropenaeus indicus* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %1.07, Tajik ve ark. (2008) *A. urmiana* türü kist kabuğundan elde edilen kitosanda %0.19-0.51 ve ticari kitosanda %1.18 olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmamızda %ham kül miktarı kitin grubunda %1.45-2.58, kitosan grubunda ise %0.19-1.38 değerleri arasında değiştiği saptanmıştır. Bu değerler mineral maddelerin uzaklaştırılma işlem basamağının etkinliğine işaret etmektedir. Kitin ve kitosan grubunun sahip olduğu % ham kül değerleri daha önceki çalışmalar ile uyum içerisinde olması minerallerin uzaklaştırılması işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. %Ham yağ içeriğini Naczk ve ark. (1981) krill kabuğundan elde edilen kitinde %4.8-6.7, Diaz-Rojas ve ark. (2006) ise karides kabuğundan elde edilen kitinde %0.2-1.3 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan literatür araştırmalarında kitosanın %ham yağ içeriğine dair herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada saptanan %ham yağ oranları kitin grubunda %0,40-0,65 aralığında, kitosanda ise %0,32-0,46 aralığında değişmektedir (Tablo 2). Bu değerler diğer çalışma bulguları ile karşılaştırıldığında kullanılan türe ve uygulanan ekstraksiyon basamaklarına bağlı olarak değerlerin değişkenlik gösterebileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Soya yağı için YBK Youn ve ark. (2007) *Chionoectes opilio* türü kabuğundan elde edilen kitosanda % 433-477, Cho ve ark. (1998) beş farklı ticari kitin ve kitosanda %316-563 ve %314-535 aralığında, No ve ark. (2000) altı farklı marka ticari kitosanda %217-403 aralığında, Küçükgülmez ve ark. (2011) *M. stebbingi* türü kabuğundan elde edilen kitosanda %531.15 ve kontrol grubu olarak kullanılan ticari kitosanda %383.04, Elibol (2008) karides kabuğundan üretilen kitosanda ise %529 olarak tespit edilmişlerdir. Ayçiçeği yağı için YBK değerleri ise Tajik ve ark. (2008) *A. urmiana* türü kist kabuklarından üretilen kitosanda %420.3-481.2 ve ticari kitosanda %471.5, Elibol (2008) karides kabuğundan üretilen kitosanın mısır özü YBK'ni %564 ve karides kabuğundan üretilen kitosanın zeytin yağı bağlama kapasitesi %559 olarak bildirilmiştir. Araştırmamızda kullanılan kitin grubunun ayçiçeği yağı bağlama kapasitesi %351.95-424.82 aralığında ve mısır özü yağı bağlama kapasitesi ise %353.50-436.37 aralığında tespit edilmiştir (Tablo 3). Çalışma bulgularımızdan manta karidesi kabuğundan üretilen kitininin diğer kitin gruplarına kıyasla daha yüksek YBK sahip olduğu görülmektedir. YBK'nin türlere bağlı olarak değişim göstermesi buna neden olarak düşünülmüştür. Ayrıca aynı yağ türü kullanılması durumunda YBK'nin kitin grupları arasında farklılık göstermesi YBK üzerinde türlerin önemli olduğunu vurgulamaktadır. Yapılan diğer çalışmaların, kitosanın YBK üzerine yoğunlaşmasından dolayı kitine ait yeterli veriye rastlanmamıştır. Kitosan grubuna ait YBK incelendiğinde ayçiçek yağı için %437.82-634.82 ve mısır özü için %416.72-635.59 değerleri aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 3). Her iki yağ türü kullanılması durumunda manta karidesi kabuğundan elde edilen kitosanın YBK diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ticari kitosan ile mavi yengeç kabuğundan elde edilen kitosanın YBK'leri bu alanda yapılan diğer çalışmaları destekler nitelikte iken, manta karidesi kabuğundan saflaştırılan kitosanın YBK verilerinin yüksek bulunması farklı türlerin farklı YBK'ne sahip olmasına bağlanmıştır. Çalışma bulgularımızdan ayrıca kitosan gruplarının kitin gruplarına oranla daha fazla YBK'ne sahip olduğu saptanmıştır.

Özellikle gıda sanayinde büyük öneme sahip olan kitosan birçok amaçla kullanılmaktadır. Yüksek SBK'ne sahip olması, kitosanı bu alanda cazip kılmıştır. Kitosan kitine kıyasla daha yüksek SBK sahiptir. Türlerine göre SBK incelendiğinde Youn ve ark. (2007) *C. opilio* türü kabuklarından üretilen kitosanda % 523-539, Youn ve ark. (2009) *C. opilio* türü kabuklarından üretilen kitininde % 491-555, Cho ve ark. (1998) beş farklı ticari kitin ve kitosanda sırası ile %381-673 ve 458-805, Tajik ve ark. (2008) *A. urmiana* türünün kist kabuğundan üretilen kitosanda %654-721 ve ticari kitosanda %535, No ve Prinyawiatkul, (2009) dokuz ay oda sıcaklığında bekletilen düşük ve yüksek viskoziteli kitosanda % 518.3-646, No ve ark. (2000) altı farklı marka ticari kitosanda %355-611, Elibol (2008) karides kabuğundan üretilen kitosanda %749 olarak tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmada kitin grubunun SBK %378.37-583.53, kitosan grubunun ise %524.29-840.13 değerleri arasında saptanmıştır (Tablo 4). SBK manta karidesi kabuğundan ekstrakte edilen kitin ve kitosanda en yüksek değerlere sahip olmuştur. Bunun yanı sıra bu türe ait değerler literatür verileri ile karşılaştırıldığında yüksek bulunmuştur. Daha öncede belirtildiği gibi bu durum manta karidesinin daha önce çalışılmamış bir tür olması ve bu değerlerin türe göre farklılık göstermesi şeklinde yorumlanmıştır. Diğer kitin ve kitosan gruplarının sahip olduğu SBK'lerinin ise önceki çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, Manta karidesinin kitin ve kitosanı diğer gruplara kıyasla daha yüksek yağ ve su bağlama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum bize daha önce çalışılmamış ve ıskarta ürün olarak değerlendirilen manta karidesinin kabuklarından üretilen kitin ve kitosanın gıda, su arıtma gibi endüstriyel alanlarda yararlanılabileceği ve bu sayede değerlendirilmeyen bu türün ekonomiye kazandırılabilmesi fikrini vermektedir. Ayrıca çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda daha önce kullanılmamış bir tür olan manta karidesi kabuğundan üretilen kitin ve kitosanın fizyokimyasal analiz değerlerinin yanı sıra yağ ve su bağlama kapasitelerinin diğer araştırmacılara yardımcı olacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri ABD Doktora Tezine ait olup BAP-FBE-SU-(TÖ)-2008-3DR proje no ile MEÜ. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- AOAC, 1995. Official Methods of Analysis of AOAC International, AOAC International, Arlington, VA.
- Archer, M. 2004. Shellfish Waste Disposal and Opportunities for by-Products, Erişim: <http://www.seafish.org.uk>, 1-27.
- Bligh, E.G. ve Dyer, W.J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification” Can. J. Biochem. Physiol., 37: 911-917.
- Chang, K.L.B., Tsai, G., Lee, J. and Fu, W.R. 1997. Heterogeneous N-Deacetylation of Chitin in alkaline Solution. Carbohydrate Research, 303: 327-332.
- Cho, Y.I., No, H.K. and Meyers, S.P. 1998. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products. J. Agric. Food Chem., 46: 3839-3843.

- Cunningham, J.A., Hof, C.H.J. and Braddy S.J. 2008. *Lenisquilla californiensis*: A New Species Of Stomatopod Crustacean. J. Paleont., 82(2): 431–435.
- Diaz-Rojas, E.I., Arguelles-Monal, W.M., Higuera-Ciapara, I., Hernandez, J., Lizardi-Mendoza, J. and Goycoolea, F.M. 2006. Determination of Chitin and Protein Contents During the Isolation of Chitin from Shrimp Waste. Macromol. Biosci., 6: 340–347.
- Elibol, M. 2008. Kabuklu Katı Deniz Ürünleri Artıklarından Kitin, Kitosan ve Türevlerinin Üretimi. Proje No: TÜBİTAK-MAG 106M241. 126 s. İzmir.
- Fernandez-Kim, S.O. 2004. Physicochemical and Functional Properties Of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols. A Master Thesis, Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, Seoul National University. 99 s.
- Goosen, M.F.A. (Ed.). 1997. Applications of Chitin and Chitosan. CRC Press, United States of Amerika, New York, 336 s.
- Khor, E. 2001. Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise”, Department of Chemistry, National University of Singapore, Republic of Singapore, Elsevier Science Ltd., The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford OX5 1 GB, UK. First Edition, ISBN: 0 08 0440185, 135 s.
- Kjartansson, G.T., Zivanovic, S., Kristbergsson, K. and Weiss, J. 2006. Sonication-Assisted Extraction of Chitin From North Atlantic Shrimps (*Pandalus borealis*). J. Agric. Food Chem. 54: 5894-5902.
- Küçükgülmez, A., Celik, M., Yanar, Y., Sen, D., Polat, H. and Kadak, A.E. 2011. Physicochemical Characterization of Chitosan Extracted from *Metapenaeus stebbingi* Shells. Food Chemistry, 126: 1144–1148.
- Lavall, R.L., Assis, O.B.G. and Campana-Filho, S.P. 2007.  $\beta$ -Chitin from the Pens of *Loligo* sp.: Extraction and Characterization. Bioresource Technology, 98: 2465–2472.
- Mohan, C.O., Ravishankar, C.N., Lalitha, K.V. and Srinivasa Gopal, T.K. 2012. Effect of Chitosan Edible Coating on the Quality of Double Filleted Indian Oil Sardine (*Sardinella longiceps*) During Chilled Storage, Food Hydrocolloids, 26: 167-174.
- Naczka, M., Synowiecki, J. and Sikorski, Z.E. 1981. The Gross Chemical Composition of Antarctic Krill Shell Waste. Food Chemistry, 7: 175 179.
- Nadarajah, K., Prinyawiwatkul, W., No, H.K., Sathivel, S. and Xu, Z. 2006. Sorption Behavior Of Crawfish Chitosan Films As Affected By Chitosan Extraction Processes and Solvent Types. Journal of Food Science. 71(2): E33-E39.
- Nemtsev, S.V., Gamzazade, A.I., Rogozhin, S.V., Bykova V.M. and Bykov, V.P. 2002. Deacetylation of Chitin under Homogeneous Conditions. Applied Biochemistry and Microbiology, 38 (6): 521–526.
- No, H.K., Meyers, S.P. and Lee, K.S.J. 1989. Isolation and Characterization of Chitin from Crawfish Shell Waste. Agric. Food Chem. 37 (3): 575-579.
- No, H.K., Lee, K.S. and Meyers, S.P. 2000. Correlation Between Physicochemical Characteristics and Binding Capacities of Chitosan Products. Journal of Food Science. 65 (7):1134-1137.
- No, H.K. and Prinyawiwatkul, W. 2009. Stability of Chitosan Powder During Long-Term Storage at Room Temperature. J. Agric. Food Chem. 57: 8434–8438.
- Peker, İ.; Oktar, F.; Eroğlu, M. ve Morkoç E. 2006. Kerevit Kabuklarından Kitosan Üretilmesi ve Kesilmiş Sütün Suyundan Laktoz İzolasyonu İşleminde Kullanılması. Tübitak MAG Proje 104M017, 88 s.
- Shepherd, R. Reader, S. and Falshaw, A. 1997. Chitosan Functional Properties. Glycoconjugate Journal, 14: 535-542.
- Synowiecki, J. and Al-Khateeb, N.A.A.Q. 2000. The Recovery of Protein Hydrolysate during Enzymatic Isolation of Chitin from Shrimp Crangon crangon Processing Discards. Food Chemistry, 68: 147-152.

- Tajik, H., Moradi, M., Rohani, S.M.R., Erfani, A.M. and Jalali, F.S.S. 2008. Preparation of Chitosan from Brine Shrimp (*Artemia urmiana*) Cyst Shells and Effects of Different Chemical Processing Sequences on the Physicochemical and Functional Properties of the Product. *Molecules*. 13: 1263-1274.
- Yaghobi, N. and Mirzadeh, H. 2004. Enhancement of Chitin's Degree of Deacetylation by Multistage Alkali Treatments. *Iranian Polymer Journal*. 13 (2): 131-136.
- Youn, D.K. No, H.K. and Prinyawiwatkul, W. 2007. Physical Characteristics of Decolorized Chitosan as Affected by Sun Drying During Chitosan Preparation. *Carbohydrate Polymers*. 69: 707–712.
- Youn, D.K. No, H.K. and Prinyawiwatkul, W. 2009. Physicochemical and Functional Properties of Chitosans Prepared from Shells of Crabs Harvested in Three Different Years. *Carbohydrate Polymers*, 78: 41–45.