

Mogelijkheden voor verwaarding van bijproducten van garnalen

Jeroen Kals en Marnix Poelman (juli 2015)



Europees Visserijfonds –
investering in duurzame visserij

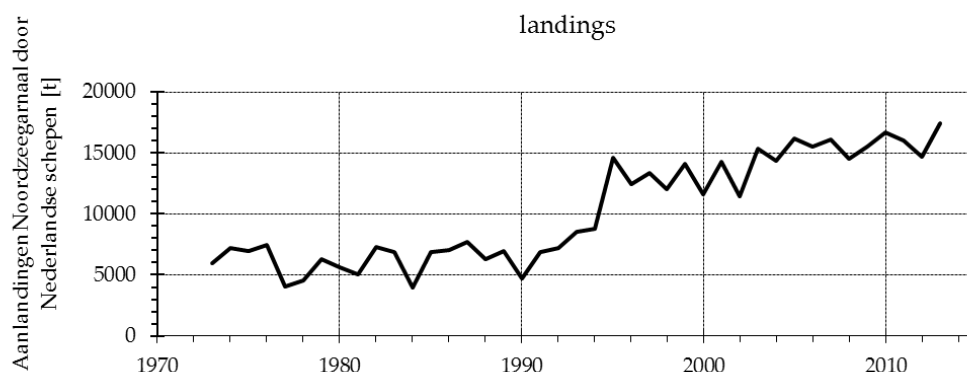


Inleiding

De bijproducten die vrij komen tijdens de verwerking van schaaldieren vormen de grootste reststroom binnen de visverwerkende industrie^[1] en wordt geschat op ongeveer 5.2×10^6 ton per jaar wereldwijd. Die bijproducten bestaan voor het grootste deel uit schalen (ook wel pellen of schillen) afkomstig van garnalen en krabben^[2].

In Nederland wordt ook op schaaldieren gevestigd in de vorm van de Noordzeegarnaal (*Crangon crangon*). De jaarlijkse aanlandingen van de Nederlandse vloot schommelen de laatste jaren rond de 15.000 ton (figuur 1). Daarnaast worden jaarlijks ook nog garnalen geïmporteerd uit Denemarken en Duitsland, in 2012 was dat 8000 ton. Dit brengt de totale beschikbaarheid van garnalen in Nederland op ongeveer 25.000 ton. Hiervan wordt een groot deel getransporteerd naar Marokko en Wit-Rusland om daar gepeld te worden. Met als gevolg dat er weinig gebeurt met de bijproducten van garnaal uit Nederland.

Echter, door het gebruik van nieuwe technologieën, zoals de pelmachine, worden steeds meer garnalen in Nederland gepeld. Dit zal resulteren in een toenemende beschikbaarheid van reststromen uit de Nederlandse garnalen verwerkende industrie. Naar schatting wordt op dit moment 10% (2.700 ton) van de beschikbare garnalen in Nederland gepeld. Als gevolg komt er ongeveer 1.800 ton aan reststromen in de vorm van garnalenschalen beschikbaar voor verder gebruik. Dit zal met de ontwikkeling van functionele pelmachines de komende jaren alleen maar meer worden. De mogelijkheden voor gebruik van deze reststroom bestaande uit garnalenschalen worden weergegeven in deze factsheet.



Figuur 1. Aanlandingen Noordzeegarnaal van Nederlandse schepen van 1973 tot 2013 in Europese havens^[3].

Bestanddelen van garnalenschalen

De belangrijkste bestanddelen in de schaal van schaaldieren zijn^[4]:

- eiwitten (20-40%),
- α -chitine (15-40%),
- calciumcarbonaat (20-50%), oftewel kalksteen,
- astaxanthine (kleine hoeveelheden).

Er zijn verschillende chemische processen die worden gebruikt om de bijproducten te winnen uit de schil van schaaldieren zoals de garnaal. Hoe deze processen in hun werking gaan word weergegeven in de bijlage van deze factsheet.

Eiwitten

Eiwitten gewonnen uit de schalen van garnalen verwerkende industrie lijken geschikt voor zowel dierlijke als menselijke consumptie. Voorwaarde is wel dat de schalen van goede kwaliteit zijn. Hiervoor is het van belang dat de juiste hygiëne praktijken worden gehanteerd, de versheid, transport en opslag optimaal zijn en de traceerbaarheid gereorganiseerd. Co-producten dienen behandeld te worden als consumptiegarnalen. Stukjes eiwitdelen kunnen worden gebruikt als voedingssupplementen of toevoegingen voor het verrijken van voedsel.

Chitine en Chitosan

Chitine is de stof die dit is de stof die ervoor zorgt dat schaal van de garnaal stevig is. Chitine werd ontdekt in 1884 en is naast cellulose 's werelds tweede belangrijkste natuurlijke polymeer^[5]. De naam chitine is afgeleid van het Griekse woord chiton, en betekent een laag^[1]. Chitosan is de belangrijkste afgeleide stof van chitine. Chitine en chitosan zijn verbazingwekkende materialen. Ze zijn biocompatibel, biologisch afbreekbaar, niet-giftig, bezitten een antimicrobiële activiteit en worden goed verdragen door het menselijk en dierlijk immuunsysteem. Door dit laatste hebben de stoffen een enorm potentieel voor (toekomstige) toepassingen in de biomedische wereld^{[6][7][8][9]}.

Chitine en chitosan hebben vele mogelijkheden voor chemische aanpassingen voor het creëren van nieuwe eigenschappen, functies en toepassingen^{[7][8][10]}. Hierdoor kunnen chitine en chitosan gemakkelijk verwerkt worden tot gels, sponzen, membranen, antibacteriële coatings, kralen, nano deeltjes, nano vezels en nano composieten voor tissue engineering, wondverband, medicijn afgifte en biosensoren^{[7][8][9]}.

Astaxanthine

Astaxanthine is de stof die de garnaal zijn kleur geeft en is een krachtige antioxidant. Astaxanthine wordt gebruikt als voedersupplement in voeders voor de aquacultuur, in de voedingsmiddelenindustrie en in cosmetica. De commerciële productie van astaxanthine is afkomstig van zowel natuurlijke als synthetische bronnen, maar natuurlijk astaxanthine heeft een hogere marktwaarde^[11]. De Amerikaanse Food and Drug Administration (FDA) heeft astaxanthine als kleurstof goedgekeurd. De Europese Unie beschouwt het als een kleurstof binnen het E-nummer-systeem (dus goedgekeurd).

Voorbeelden van toepassingen

Hieronder volgen voorbeelden van toepassingen van de bestanddelen van de garnalenschalen per sector.

Landbouw & aquacultuur

Recente testen in Nederland hebben de mogelijke meerwaarde voor garnalenschaaleiwitten in schimmel (champignon) kweek laten zien (Meet the Mushroom en Shrimpfun).

Chitine en chitosan hebben een antischimmel en een virusdodende werking en worden naar verwachting een nieuwe groep van fungicide (antischimmelstoffen) om plantenziekten te voorkomen. Coatings voor plantenzaden gemaakt van chitosan zorgen voor een verbeterde kieming en groei die leiden tot een verhoogde gewasopbrengst^{[10][12]}. Chitosan lijkt ook helende eigenschappen te hebben voor bomenwonden^[13] bijvoorbeeld na het snoeien.

Chitine en chitosan adsorberen kleurstoffen, aromatische koolwaterstoffen, metaalkationen (kwik en cadmium) en eiwitten. Bovendien is chitosan effectief in de binding van actief slib. Afvalwater afkomstig uit de levensmiddelenindustrie kan worden gezuiverd door chitosan als vlokmiddel te gebruiken^[2]. Dit biedt kansen voor samenwerking met de viswerkende sector. Het chitosan uit de garnalensector kan worden ingezet voor productie van viseiwit uit proceswater de visverwerkende industrie. De eiwitten zijn op hun beurt weer interessant de voor productie van veevoer^[10].

Het effect van chitine, chitosan en cellulose als voedingssupplement op de groei van kweekvis is o.a. onderzocht in zeebrasem, Japanse paling, en Yellow tail. Een toevoeging van (10%) chitine had een positief effect op de groei bij de genoemde vissoorten, hetgeen wijst op kansen voor de toepassing ervan in diervoeders. De voeder efficiëntie in zeebrasem en Japanse paling gevoerd met voeders verrijkt met 10% chitine nam ook toe.

Medische toepassingen

Zoals hierboven vermeld krijgen chitosan gebaseerde stoffen toenemende belangstelling voor het gebruik als grondstof voor biomedische materialen^[5]. Door hun bijzondere eigenschappen kunnen chitine en chitosan namelijk de wondgenezing bevorderen. Wondverband gemaakt van chitine of chitosan is een van de meest belovende medische toepassingen voor chitine en chitosan. Het zelfklevend vermogen van chitine en chitosan, samen met hun antischimmel en antibacteriële eigenschappen en de doorlaatbaarheid voor zuurstof, zijn belangrijke eigenschappen voor de behandeling van (brand) wonden^{[6][7][8][9]}. Door de hemostatische activiteit van chitosan wordt verband gemaakt van chitosan dat door ambulancepersoneel gebruikt om snel bloedingen te kunnen stoppen. Een andere mogelijke toepassing is 'tissue engineering'. Het doel van 'tissue engineering' is het repareren, vervangen, handhaven of verbeteren van de functie van een bepaald weefsel of orgaan. Bewerkt chitine kan ook worden gebruikt als een botvervanger. Zo kan chitosan glycerofosfaat gemengd met hulpstoffen gebruikt worden als een zelf hardende injecteerbare vulling voor hulp bij botherstel. Verschillende vormen van verband en dragers op basis van chitine en chitosan derivaten zijn inmiddels commercieel verkrijgbaar^{[7][8][9]}.

Manjusha et al^[14] ontwikkelde een deels uit chitosan bestaand deeltje dat kan worden gebruikt voor gecontroleerde geneesmiddelfgifte en gerichte beeldvorming van kankercellen. Het deeltje kan een drager zijn van verschillende soorten medicijnen.

Cosmetica

Chitosan is de enige natuurlijke gom met viscoze eigenschappen wanneer het geneutraliseerd wordt met een zuur. Het wordt daarom toegepast in crèmes en (haar)lotions. Er zijn ook legio toepassingen van chitsan in haarverzorging (Rinaudo).

Levensmiddelenindustrie

Chitine en chitosan bieden een breed scala aan toepassingen in de levensmiddelenindustrie, zoals de bescherming van voedsel tegen bacterieel bederf en de vorming van biologisch afbreekbare films. Shahidi et al^[2] beschrijft uitgebreid de toepassingen van chitine, chitosan en hun afgeleide stoffen in de voedingsmiddelenindustrie; deze voorbeelden zijn deels genoemd.

Effecten van chitine en chitosan in samengesteld voedsel zijn gerelateerd aan effecten van voedingsvezels. Supplementen gemaakt van chitine hebben invloed op de darmflora. Bovendien hecht chitosan zich aan vet en

omgekeerd voordat het vet wordt verteerd, waardoor de vetabsorptie, hetgeen wordt bevestigd door een verlaging van cholesterol en triglyceriden in het bloedplasma, wordt voorkomen. In Japan worden bijvoorbeeld dieet koekjes, chips en noedels geproduceerd verrijkt met chitosan vanwege het bewezen cholesterol verlagende effect^[2]. Glucosamine (afkomstig uit omzetting van chitosan) wordt gebruikt als supplement en is op grote schaal commercieel verkrijgbaar. Glucosamine is werkzaam tegen artritis.

Chitin en chitosan als bioplastic en verpakking

Het gebruik van eetbare films en coatings verlengen de houdbaarheid en de kwaliteit van verse, bevroren en samengesteld voedsel^[2]. Deze biologisch afbreekbare folies geven een toegevoegde waarde door bescherming te bieden tegen mogelijke verandering van fysiologische, morfologische en fysisch-chemische veranderingen in voedingsproducten. Dit soort afbreekbare folies kunnen zorgen voor gecontroleerd vochttransport tussen voedsel en de omgeving, gecontroleerde afgifte van chemische stoffen (zoals antimicrobiële stoffen, antioxidanten etc), een verlaging van de partiële zuurstofdruk in de verpakking, gecontroleerde ademhaling, temperatuur regeling en of structurele versterking van voedsel. Films gemaakt van chitine en chitosan zijn met succes gebruikt als voedsel wraps. Het gebruik van N, O-carboxymethylchitin films om fruit te bewaren is goedgekeurd in zowel Canada als de Verenigde Staten. Chitosan films zijn sterk, duurzaam, flexibel en moeilijk te scheuren. De meeste mechanische eigenschappen zijn vergelijkbaar met vele middelsterk commerciële polymeren. FBR (Food en Biobased Products) houdt zich in Nederland bezig met deze ontwikkelingen.

Kansen voor de Nederlandse garnalenindustrie

Bijproducten van garnalen bevatten stoffen die veel waarde kunnen opleveren. De techniek om deze bijproducten te bewerken is nog erg kostbaar op dit moment, maar de opties voor verwerking van met name chitine en chitosan zijn groot. De marktperspectieven hangen onder andere af van de schaalgrootte en mogelijke investeerders in de keten. Het ontwikkelen van een keten op grote schaal is haalbaar door de reststromen in Nederland te combineren (verschillende delen van het land en/of gezamenlijk met verschillende bedrijven). Een keten met een beperkte schaalgrootte vraagt om specifieke producten die zich onderscheiden van de bulk productie.

Vervolgtrajecten zullen zich kunnen richten op unieke toepassingen voor de reststroom met een hoge toegevoegde waarde, hoge kwaliteit of lage kostprijs. Dit zijn met name medische toepassingen, voer (bijvoorbeeld de combinatie met visproceswater) en bioplastics. Dit biedt kansen voor co producten uit de garnalenverwerking, maar ook voor het afvoeren van garnalen bijvangst.

Referenties

- [1] Cahú, T.B., Santos, S.D., Mendes, A., Córdula, C.R. Chavante, S.F. Carvalho Jr. L.B., Nader, H.B., Bezerra, R.S. 2012. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste *Process Biochemistry* 47:570-577
- [2] Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., Jeon, Y.J (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology* 10, p37-51.
- [3] ICES 2014. Report of the working group on Crangon fisheries and life history (WGCRAN). ICES C.M. 2014.
- [4] Kurita, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans (2006). *Marine Biotechnology* 8:203-226.
- [5] Rinaudo, M. (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications *Prog. Polym. Sci.* 31:603-632
- [6] Elisabee, M.Z. Naguiba, H.F., Morsi R.E. (2012) Chitosan based nanofibers, review. *Materials Science and Engineering C32*:1711-1726
- [7] Jayakumar, R. Prabakaran, M. Nair, S.V. Tamura, H. (2010). Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances* 28:142-150
- [8] Jayakumar, R., Menon, D., Manzoora, K., Naira, S.V., Tamura, H. (2010) Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials A short review. *Carbohydrate Polymers* 82:227-232
- [9] Jayakumar, R. Prabakaran, M. Kumar, P.T.S., Nair, S.V. Tamura, H. (2011). Biomaterials based on chitin and

chitosan in wound dressing applications *Biotechnology Advances* 29:322-337.

[10] Pillai, C.K.S., Paul, W, Sharma, C.P (2009) Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34:641-678

[11] Cheong, J.Y., Azwady, A.A.N., Rusea, G. Noormasshela, U.A. Shaziera, A.G.N. Azleen, A.A. and Muskhazli, M. 2014. The Availability of Astaxanthin from Shrimp Shell Wastes through Microbial Fermentations, *Aeromonas hydrophila* and Cell Disruptions *Int. J. Agric. Biol.*, 16: 277–284

[12] Krajewska, B. (2004) Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme and Microbial Technology* 35:126-139

[13] Hirano, S.; Kitaura, S.; Sasaki, N.; Sakaguchi, H.; Sugiyama, M.; Hashimoto, K.; Tanatani, A. Chitin biodegradation and wound healing in tree bark tissues. *J. Environ. Polym. Degrad.* 1996, 4, 261–265.

[14] Mathew M., J.C. Mohan, K. Manzoor, S.V. Nair, H. Tamura, R. Jayakumar. Folate conjugated carboxymethyl chitosan–manganese doped zinc sulphide nanoparticles for targeted drug delivery and imaging of cancer cells. *Carbohydrate Polymers* 80 (2), 442-448

Nawoord

Deze factsheet is gemaakt in opdracht van de Kenniskring Garnalen. Review heeft plaatsgevonden door Josien Steenbergen. Meer informatie over de kenniskringen is te vinden op: www.kenniskringvisserij.nl. Ondersteuning van de kenniskringen wordt gefinancierd door het ministerie van EZ.

In deze factsheet streven we ernaar een zo compleet mogelijk beeld te geven over de state-of-the-art in garnalen Co-Producten.

Bijlage – het winnen van de producten uit de schalen

Eiwitverwerking - algemeen

Een veel gebruikte techniek om eiwitten uit eiwithoudende materialen te halen heet hydrolyse^{[15][16]}. Hydrolyse is een scheikundig proces waarbij de chemische verbindingen gesplitst met behulp van water.

Daarnaast bestaat een methode die de pH-shift methode genoemd wordt. Deze is ontwikkeld door Hultin et al^[17]. Deze methode is vooral populair om eiwitten te winnen uit ondergewaardeerde vissoorten.

De pH shift methode kan ook gebruikt worden om het eiwit aanwezig in bijproducten afkomstig van garnalen te scheiden in schillen, vet en de stof astaxanthine. De eiwitten verkregen met gebruik van dit proces hebben een goede samenstelling. Het proces werkt met lage temperaturen en is daarom aantrekkelijk voor het verwerken van bijproducten uit de visserij industrie. Het minimaliseert de schade aan eiwitten en de onverzadigde vetzuren die zo geproduceerd worden in tegen stelling tot extractie methoden die gebaseerd zijn op het gebruik van warmte.

Een derde techniek om eiwitten uit reststromen te winnen heet 'auto hydrolyse'. Deze methode heeft als nadeel dat de nuttige eigenschappen van het gewonnen eiwit verminderen. Dit kan voorkomen worden door de gewonnen eiwitten niet te verhitten, maar te vriesdrogen. Dit kan gunstig zijn voor het gebruik van de gewonnen eiwitten als supplement in diervoeders.

De keuze welke van de bovenstaande technieken gebruikt wordt voor het terugwinnen van eiwit uit reststromen wordt voornamelijk bepaald door de benodigde kwaliteit en functionaliteit en dus het doel waarvoor het teruggewonnen eiwit wordt gebruikt.

Astaxanthine

Er bestaan verschillende methoden om pigmenten (kleurstoffen), zoals astaxanthine uit garnalen afval te halen^[18]. Een daarvan is extractie met behulp van een mengsel van een chemische stof: aceton-petroleum-ether-water (75:75:10, v / v / v). De bijproducten worden in dit mengsel gedompeld en na filtratie wordt het oplosmiddel met pigmenten opgelost in petroleum ether dat daarna wordt gedroogd waarbij de pigmenten overblijven.

Een andere methode is het gebruik van 'silage' aangepast voor het verwerken van reststromen afkomstig van garnalen. Hierbij wordt de reststroom (verhit en) aangezuurd met mierenzuur (of verbeterde varianten) waarbij een redelijk stabiel product ontstaat dat rijk is aan pigmenten. Daarnaast ontstaat een eiwit deel dat gebruikt kan worden als grondstof voor verdere verwerking tot veevoer of . Deze techniek leent zich ook prima voor bijvangsten (mits ongekookt).

Daarnaast is het mogelijk om met behulp van plantaardige oliën pigmenten uit bijproducten van garnalen te extraheren. Hierbij worden de co-producten verhit, vermalen, gemengd met olie en enige tijd op 40-50°C gehouden. Belangrijk is dat dit in het donker gebeurt om oxidatie van pigment te minimaliseren. De olie met pigment kan worden gescheiden van de rest met behulp van een scheidingsmachine (decanter). Dit proces is volledig gericht op productie van pigmenten niet op het terugwinnen van het eiwit.

Er bestaat een ander proces waarbij tegelijkertijd het eiwit en de pigmenten kunnen worden gewonnen. Een voordeel van dit proces is dat vanwege de gebruikte techniek de pigmenten tegen oxidatie worden beschermd. Daarnaast is het verkregen pigment vrij van mineralen en chitine. Sachindra & Mahendrakar^[19] hebben het proces voor het winnen van carotenoiden (kleurstoffen) uit garnalen-afval met behulp van plantaardige olie geoptimaliseerd. Relatief nieuw zijn de processen waarbij ethanol als oplosmiddel wordt gebruikt. Na extractie van astaxanthine wordt het resterende materiaal gebruikt voor de productie van biogas^[20]. Een andere ontwikkeling is de productie van astaxanthine uit garnalen afval door bacteriële vergisting van de chitine en eiwitdelen^[11]. Hierbij gaat zowel het chitine als eiwit verloren.

Chitine en chitosan (stof die de schaal van de garnaal stevig maakt)

Chitine wordt gewonnen uit garnalenschillen door ze te behandelen met verdund zoutzuur (20°C). Hierdoor lossen de aanwezige zouten, voornamelijk calciumcarbonaat, op zodat ze gescheiden kunnen worden van de rest. Om de nog aanwezige overige stoffen te verwijderen wordt gebruik gemaakt van een speciale oplossing^{[4][7][8]}. Wanneer het verkregen materiaal wordt gedroogd wordt α -chitine verkregen in de vorm van kleurloze tot gebroken witte vlokken of poeder. De opbrengst van chitine bij gebruik van gedroogde garnalen schalen is 30-35% van het oorspronkelijke gewicht. Het geproduceerde chitine dient te worden beoordeeld op zuiverheid en kleur omdat eiwit- en/of pigmentresten voor problemen kunnen zorgen bij latere toepassingen^[21].

Ook kunnen enzymen uit bijvoorbeeld micro-organismen gebruikt worden om eiwitten en chitine uit garnalen afval te scheiden. Hierbij worden de eiwitten verwijderd door hydrolyse. De bacterie *Pseudomonas maltophilia* is effectief voor het verwijderen van eiwitten uit ontkalkte garnalen schillen.

Chitine gerelateerde producten

Colloïdaal chitine wordt bereid door chitine die gewonnen is uit de schaal van garnalen, in poedervorm in heet geconcentreerd zoutzuur op te lossen en de oplossing in water te gieten. Wanneer chitine of chitosan met verwarmd geconcentreerd zoutzuur wordt behandeld wordt chitine of chitosan gesplitst tot suikerachtige stoffen: glucosamine en/of glucosamine oligomeren. Glucosamine kan worden omgezet in de stof N-acetyl glucosamine en is commercieel verkrijgbaar.

Chitine oligomeren kunnen ook worden geproduceerd door splitsing van chitine met behulp van chitine verterende bacteriën. Chitine is niet oplosbaar in gebruikelijke oplosmiddelen. Door het toevoegen van een kleine hoeveelheid water aan deze oplossing kan een interessante hydrogel worden geproduceerd. Chitosan gebaseerd op zout formaties kunnen worden gebruikt voor:

- het herstel van beschadigde bloedvaten,
- genterapie, anticoagulatie,
- pro-coagulatie,
- tissue engineering van kraakbeen en
- gecontroleerde afgifte van medicijnen.

Sommige gemodificeerde chitine producten (e.g. thiolering van chitine) vertonen een krachtige antiretrovirale activiteit en hebben een remmend effect op AIDS (in vitro). Nanovezels (zeer kleine chitine vezels) met veelbelovende biomedische toepassingen, zoals tissue engineering en wondgenezing worden geproduceerd..

Aanvullende Referenties:

- [15] Córdova-Murueta, H.J., García-Carreño, F.L., Navarrete-del-Toro, M.A. (2013) pH-Solubilization Process as an Alternative to Enzymatic Hydrolysis Applied to Shrimp Waste. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 13: 639-646.
- [16] Wenhong, C., Chaohua, Z., Pengzhi, H., Hongwu, J., Jiming, H. and Jing, Z., 2009. Autolysis of shrimp head by gradual temperature and nutritional quality of the resulting hydrolysate. LWT-Food Sci. Technol., 42: 244-249. doi: 10.1016/j.lwt.2008.05.026
- [17] Hultin, H.O., Kristinsson, H.G., Lanier, T.C., Park, J.W. 2005. Process for recovery of functional proteins by pH shifts. In: J.W. Park (Ed.), Surimi and Surimi Seafood. Taylor and Francis, Boca Raton: 108-133.
- [18] Simpson, B.K. (2007). Pigments from by-products of seafood processing. In Maximizing the value of marine by-products. Eds. Shahidi, CRC Press Boca Raton, Boston, New York, Washington DC.
- [19] Sachindra, N.M. Mahendrakar, N.S. (2005) Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils. Bioresource Technology 96: 1195-1200
- [20] Quan, C., Turner, C. (2009). Extraction of Astaxanthin from Shrimp Waste Using Pressurized Hot Ethanol. Chromatographia 70:247-251.
- [21] Majeti, N.V., Kumar, R. (2000) A review of chitin and chitosan applications Reactive & Functional Polymers 44:1-27.