

## Şarapçılık Atığı ile Yapısı Güçlendirilmiş Balık Jelatininin Reolojik Özellikleri Üzerine pH ve Gamma Işınlamanın Kombine Etkisi


The Combined Effect of pH and Gamma Irradiation on the Rheological Properties of Winery Waste-enhanced Fish Gelatin

Tuncay GÜMÜŞ<sup>1</sup>, Deniz Damla ALTAN KAMER<sup>2\*</sup>, Gülce Bedis KAYNARCA<sup>3</sup>, Tuğba GÜNAYDI<sup>4</sup>


### Öz


Balık jelatinindeki zayıf jel kuvvetini yükseltmek ve kullanım alanlarını genişletmek için bir takım modifikasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmada balık jelatininin reolojik özellikleri üzerine çapraz bağ oluşturmak amacıyla %20 şarap tortusu (WL) ilave edilerek farklı pH değerlerinde (3, 5 ve 7) yüksek doz gamma ışınlanmanın (10, 20 ve 30 kGy), etkisi incelenmiştir. WL ilavesi ile jelatinde en yüksek jel kuvveti 2380.68±34.45 Pa olarak tespit edilmiştir. WL ilavesi örneklerin jel mukavemetini %52 oranında arttırmıştır. 10, 20 ve 30 kGy ışınlama dozuna göre solüsyonların jel kuvvetleri sırasıyla 1351.74, 646.80 ve 599.87 Pa olarak tespit edilmiştir. Uygulanan ışınlama dozları içerisinde jelleşme kinetiği yönünden en iyi sonuç 10 kGy ile elde edilmiştir. WL ilavesiz kontrol grubunun jelleşme oranı  $k_{gel}$  değeri 286.03 Pa, WL ilaveli kontrol grubunun  $k_{gel}$  değeri ise 332.64 Pa olarak tespit edilmiştir. Işınlama grupları arasında en yüksek  $k_{gel}$  değeri 10 kGy ışınlanan örnekte 184.43 Pa olarak belirlenmiştir. Tüm jelatin solüsyonlarının Power-law modeli ile uyumlu olduğu ve elastik özelliklerinin viskoz özelliklerden daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Kıvam indeksi K' değeri 2373.25 Pa.s olarak en yüksek ışınlanmamış WL ilaveli örnekte bulunmuştur. 10, 20 ve 30 kGy gamma ışınlama jelatininin erime derecesini önemli düzeyde arttırmış ve erime dereceleri sırasıyla 45.36, 43.61 ve 35.41 °C olarak belirlenmiştir. pH değerleri jelatinin jel kuvveti, jelleşme ve erime derecelerini önemli düzeyde etkilemiştir. pH3'de jelatin solüsyonlarının daha düşük jel kuvveti ve erime derecesi değerlerine sahip olduğu pH7'nin yapıyı değiştirmediği pH5'in ise tüm reolojik özellikleri arttırdığı tespit edilmiştir. pH5 ile  $k_{gel}$  değerinde %30 oranında bir artış ve erime derecesinde de kontrol örneğe göre 2 kat artış tespit edilmiş olup en yüksek erime derecesi 48.72 °C'ye ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Balık jelatini, Şarap tortusu, Reoloji, Gamma ışınlama, Jel kinetiği

<sup>1</sup>Tuncay Gümüş, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü 59030 Tekirdağ, Türkiye. E-mail: [tgumus@nku.edu.tr](mailto:tgumus@nku.edu.tr)   
OrcID: 0000-0001-7635-5519

<sup>2</sup>**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Deniz Damla Altan Kamer, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 59030 Tekirdağ, Türkiye, E-mail: [ddaltan@nku.edu.tr](mailto:ddaltan@nku.edu.tr)   
OrcID: 0000-0002-9119-5979

<sup>3</sup>Gülce Bedis Kaynarca, Kırklareli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 39100 Kırklareli, Türkiye. E-mail: [b.gulcebedis@klu.edu.tr](mailto:b.gulcebedis@klu.edu.tr)   
OrcID: 0000-0001-7896-457X

<sup>4</sup>Tuğba Günaydı, GAMMA-PAK Sterilizasyon San. Ve Tic. A.Ş 59500 Çerçezköy, Tekirdağ, Türkiye, E-mail: [tugbagunaydi@gammapak.com](mailto:tugbagunaydi@gammapak.com)   
OrcID: 0000-0002-1934-3367

**Atıf/Citation:** Gümüş, T., Altan Kamer, D. D., Kaynarca, G. B., Günaydı, T. (2023). Şarapçılık atığı ile yapısı güçlendirilmiş balık jelatininin reolojik özellikleri üzerine pH ve gamma ışınlanmanın kombine etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(4): 918-932.

©Bu çalışma Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi tarafından Creative Commons Lisansı (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) kapsamında yayımlanmıştır. Tekirdağ 2023.

## **Abstract**

The effects of high-dose gamma irradiation, different pH values, and the addition of wine residue (WL) on the rheological properties of fish gelatin were investigated. The gelation kinetics, gel strength, gelation, and melting temperatures of gelatin with 20% WL addition were studied by subjecting it to gamma irradiation at 10, 20, and 30 kGy doses and pH 3, 5, and 7. With the addition of WL, the highest gel strength was determined as 2380.68±34.45 Pa in gelatin. The samples' gel strength increased by 52% with the addition of WL. The solutions' gel strengths were determined to be 1351.74, 646.80, and 599.87 Pa for 10, 20, and 30 kGy irradiation dosages, respectively. As for gelation kinetics, 10 kGy was the most effective irradiation level. The control group without WL had a gelation rate  $k_{gel}$  value of 286.03 Pa, and the control group with WL had a  $k_{gel}$  value of 332.64 Pa. The irradiation group with the greatest  $k_{gel}$  value was found to be the 10kGy group, with a value of 184.43 Pa. It was determined that all gelatin solutions were compatible with the Power-law model and elastic properties were more dominant than viscous properties. The consistency index  $K'$  value was found to be 2373.25 Pa.s in the highest non-irradiated WL added sample. Gelatin's melting point was dramatically raised by gamma irradiation at 10, 20, and 30 kGy; the resulting melting points were 45.36 °C, 43.61 °C, and 35.41 °C, respectively. The degrees of melting, gelation, and gel strength of the gelatin were all considerably impacted by the pH levels. The gel strength and melting point values were found to be decreased in pH:3 gelatin solutions, but at pH:7 the structure was unaffected and at pH:5 all rheological properties were enhanced. In comparison to the control sample, pH:5 produced a 30% rise in  $k_{gel}$  value and a 2-fold increase in melting point. The highest melting point was reached at 48.72 °C.

**Keywords:** Fish gelatin, Wine residue, Rheology, Gamma irradiation, Gel kinetics

## 1. Giriş

Jelatin, benzersiz fonksiyonel ve teknolojik özellikleri ile modern endüstrilerde özellikle gıda, ilaç, kozmetik ve fotoğraf ürünlerinin işlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir biyopolimerdir (Karim ve Bhat, 2009). Jelatin, stabilize etme özelliği, tüketicie verdiği "ağızda erime" hissi, elastikiyet ve kıvam verici özellikleri sayesinde gıda uygulamalarında çok yönlü ve en çok kullanılan jelleştirici maddelerden biridir (Ahmed, 2017; Nieto-Suárez ve ark., 2016; Van Nieuwenhove ve ark., 2016). Gıda endüstrisinde şekerlemelerde (çiğneme, doku ve köpük stabilizasyonu), az yağlı sürülebilir ürünlerde (kremcilik, yağ azaltma ve ağız hissi), süt ürünlerinde (stabilizasyon ve tekstür), unlu mamullerde (emülsifikasyon, jelleşme ve stabilizasyon) ve et ürünlerinde (su bağlama) farklı teknolojik amaçlar için kullanılmaktadır (Schreiber ve Gareis, 2007). Bir gıda bileşeni olarak yenilebilir jelatin protein bazlı bir ürün olup, Avrupa Birliği ve Türk Gıda Kodeksinde katkı maddesi olarak kabul edilmemektedir. Ticari jelatin neredeyse tamamen (%98.5); domuz derisi (%46), sığır derisi (%29.54), domuz ve sığır kemiği (%23.1) ve balık derisi (%1.5) dahil olmak üzere hayvan kaynaklarından elde edilmektedir (Duconseille ve ark., 2015; Gómez-Guillén ve ark., 2009; Karim ve Bhat, 2009). Son on yılda, küresel jelatin üretimi yaklaşık 200.000 ton artış göstermiş olup, 2024 yılında küresel jelatin pazar hacminin yaklaşık 650.000 tona ulaşması beklenmektedir. Jelatinin 2020 yılında 3.2 milyar dolar olan piyasa değerinin de 2027 yılı sonuna kadar 6.7 milyar dolara çıkması öngörülmektedir (Anonim, 2020).

Domuz, sığır gibi hayvanlardan elde edilen kollajen ve jelatinler, Müslümanların helal gıda, yahudilerin Kosher kuralları ve Hint kültürünün inek kültür hassasiyetlerine uymayan, bu inançlarda kullanılması ve yenilmesi sakıncalı olan ürünlerdir (Sha ve ark., 2014). Ayrıca, memeli hayvanlardan üretilen jelatinin kullanımı, Bovine Spongiform Encephalopathy (BSE; Deli Dana Hastalığı) ve Food and Mouth Disease (FMD, Şap Hastalığı) gibi hastalık riskleri taşıması nedeniyle endişeye sebebiyet vermektedir (Karim ve Bhat, 2009; Songchotikunpan ve ark., 2008). Sonuç olarak, insan sağlığı, dini hassasiyetler ve çevresel sürdürülebilirlik ile ilgili endişeler nedeniyle hayvan jelatin alternatiflerine olan talep artmıştır. Bu alternatiflerin başında balık jelatini gelmektedir (Huang ve ark., 2017a; Sow ve Yang, 2015). Jelatin kaynağı olarak atık ve çevresel kirlilik oluşturan balık endüstrisi yan ürünlerinin sürdürülebilirliğini göz önünde bulundurmak önemlidir. Balık filetosu üretiminde ortaya çıkan atık oranı balık ağırlığı üzerinden %75 seviyelerine ulaşmakta ve bu atıkların da yaklaşık %30'u jelatin üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahip deri ve kemiklerden oluşmaktadır (Mariod ve Fadul, 2013). Jelatinin ekonomik olarak önemli üç temel özelliği; jel gücü, viskozite ve erime sıcaklığıdır (Huang ve ark., 2019). Balık jelatininin gıda sektöründe kısıtlı kullanım alanı bulmasının temel nedeni düşük erime derecesi ve zayıf jel kuvvetine sahip olmasıdır (Voigt ve Botta, 1990). Balık jelatinin teknolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla transglutaminaz ilavesi (Norziah ve ark., 2009), fenolik bileşiklerin ilavesi (Poungchawanwong ve ark., 2020), yüksek basınç gibi çapraz bağlanma ajanlarının kullanımı (Gómez-Guillén ve ark., 2005), UV radyasyon uygulamaları (Otoni ve ark., 2012), balık jelatinin çeşitli karbonhidratlar (Bostar ve Hosseini, 2021; Kołodziejska ve Piotrowska, 2007), proteinler (Cai ve ark., 2016), ve tuzlar (Sow ve Yang, 2015) ile muamele edilmesi gibi pek çok modifikasyon çalışması yapılmıştır. Balık jelatini bol miktarda bulunması, biyoçözünür özellikte olması, mükemmel film oluşturma özelliklerine sahip olması, düşük su içeriğinde oksijen ve aromalara karşı iyi bir bariyer etkisine sahip olması ve nispeten düşük maliyetli olması gibi avantajlara sahiptir. Yüksek dozda ışın uygulaması gibi fiziksel bir yöntem ise, jelatinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmede kullanılabilir düşük maliyetli ve çevresel bir alternatif olabilir (Benbettaïeb ve ark., 2016). Ayrıca, ışınlama uygulaması daha az numune ile, daha hızlı ve herhangi bir katalizör veya sıcaklık artışı gerektirmeyen bir yöntemdir (Woods ve Pikaev, 1993). Gama radyasyonunun jelatinin mekanik özelliklerine etkisi hakkında çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte ışınlanmış balık jelatinin reolojik karakterizasyonu ile jel mekanizmasında meydana gelen değişimlerin incelenmesi ile ilgili çalışmalar kısıtlıdır.

Bitkilerde yüksek oranlarda bulunan polifenoller, doğal çapraz bağlayıcılar olarak dikkat çekmekte ve etkileşimleri bazı gıda ürünlerinde kilit rol oynamaktadır (Balange ve Benjakul, 2010). Prolinin halka yapısı hidrojen bağlarının sarmal bir konfigürasyona geçmesini engellediğinden, balık jelatini gibi bu amino asit açısından zengin proteinler fenolik moleküller için daha yüksek bir afiniteye sahiptir (Karabulut ve Yemiş, 2019). Bitki kaynaklı fenolik asitler ve flavonoidlerin (kafeik asit, klorojenik asit, ferulik asit ve rutin gibi), oksitleyici koşullar altında kovalent çapraz bağlantılar üretmek için jelatin yan zincirleri ile reaksiyona girdiği bildirilmiştir (Strauss ve Gibson, 2004). Şarap üretimi, milyarlarca dolar değerinde küresel bir endüstridir ve yüksek fenolik içeriğe sahip bol miktarda yan ürün üretmektedir (Brostrom ve Brostrom, 2008). Şarap endüstrisi, büyük miktarda yan ürün üretmekte ve bu yan ürünler biyoürünler üretmek için muazzam potansiyele sahiptir. Şarap üretiminde

ortaya çıkan atıkların %60'ını üzüm posası oluştururken, %25'ini de şarap tortusu (Wine lees) oluşturmaktadır. Tarımsal atıkların balık jelatininin yapısal iyileştirilmesinde doğrudan kullanımı bilimsel literatürde nadiren incelenmektedir. Şarap tortusu ile zenginleştirilmiş balık jelatinin reolojik karakterizasyonun ortaya konulduğu, aynı zamanda yüksek doz gama ışını uygulaması ile çapraz bağlanma etkisinin reolojik analizler ile ortaya konduğu bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, şarap tortusu ile yapısı güçlendirilmiş balık jelatinin farklı pH değerlerinde yüksek doz ışınlanması ile reolojik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Özellikle yüksek dozda gamma ışınlanmanın tercih edilme nedeni, balık jelatini ile şarap tortusu arasında pH etkisiyle çapraz bağların oluşturularak yapının güçlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerde jelleşme kinetiği, jelleşme ve erime dereceleri ile jel kuvvetleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Balık jelatini Çipura (*Sparus aurata* L.) derisinden üretilmiştir. Balık atıkları Dardanel Önentaş Gıda San. A.Ş.'den derisiz fileto üretim atığı olarak temin edilmiştir. Şarap tortusu Tekirdağ, Şarköy ilçesinde bulunan yerel bir şarap üretim firmasından *Cabernet Sauvignon* üzümünün şarapçılık atığı olarak temin edilmiştir. Balık atıkları, ve şarap tortusu kullanılabildiği kadar -18°C' de muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Metot

#### 2.2.1. Balık Jelatini Ekstraksiyonu

Balık jelatini üretiminde kullanılan atık balık derileri ekstraksiyon öncesi donuk formdayken bir makas yardımıyla yaklaşık 3x3 cm boyutlarında kesilmiştir. Kesilen deriler musluk suyu ile yıkandıktan sonra 5°C' deki 0.5 M NaCl içerisine daldırılarak 5 dakika boyunca bir bağıt yardımı ile karıştırılmıştır (Işık, 2018). Ardından deriler NaOH (1:5 w/v) içerisinde çalkalamalı bir inkübatör cihazında (The Lab Companion, IS-971R) 20°C ve 180 rpm'de 40 dakika karıştırılmıştır. NaOH içerisinde şişen deriler distile su ile üç kez yıkanarak ekstraksiyonun ikinci aşamasına geçilmiştir. Deriler 18 saat boyunca 50°C ve 180 rpm'de 0.1 M asetik asit çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonun ardından çözelti kaba filter kağıdından geçirilmiş ve filtrat 70°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve yaprak jelatinler elde edilmiştir. Yaprak jelatinler öğütülerek -18°C' de muhafaza edilmiştir (Garcia ve del Carmen Guillen, 2003).

#### 2.2.2. Şarap Tortusunun Ekstraksiyonu

Şarap tortusu ekstraksiyonun daha etkili uygulanması amacıyla öğütülerek kullanılmıştır. Öğütülmüş tortu %70 etanol ile 1:5 (w/v) oranında karıştırılmış ve ardından 25°C'de 48 saat boyunca bir orbital çalkalayıcıda (INFORS HT Ecotron, İsviçre) ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstrakt kaba filtre kağıdından süzülmüş ve rotary evaporatör (SCI LOGEX, RE 100-PRO) yardımıyla 50-55°C'de çözgenleri uçurulmuştur. Ekstraktların geri kazanımı distile su ile çözülerek yapılmıştır. Ekstraktlar analizlerde kullanılmaya kadar -18 °C' de muhafaza edilmiştir.

#### 2.2.3. Şarap Tortusu İçeren Jelatin Solüsyonlarının Hazırlanması

Şarap tortusu ekstraktı, jelatin solüsyonlarına % kuru madde oranı üzerinden hesaplanarak jelatin ağırlığının yüzdece %20'sini oluşturacak şekilde ilave edilmiştir. %20 konsantrasyon önceki çalışmalarımızda gerçekleştirilen optimizasyona göre belirlenmiştir (Kaynarca ve ark., 2022). Kontrol grubu solüsyonlar ve şarap tortusu ilaveli solüsyonların hazırlanışına ilişkin detaylar ve örnek kodlamaları *Tablo 1*'de gösterilmektedir. Tüm örneklerde jelatin oranı %6.67 (g mL<sup>-1</sup>) olarak sabit tutulmuştur. Öncelikle tüm örnekler için jelatin tartıldıktan sonra distile su içerisinde hidratize olması amacıyla 20 dakika 25°C'de bekletilmiştir. Ardından jelatin homojen olarak çözününceye dek 60°C'de 200 rpm'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Jelatin tamamen çözüldükten sonra şarap tortusu ekstraktları ilave edilmiş ve 0.1N NaOH ve 1M HCl kullanılarak örneklerin pH değerleri 3.5 ve 7'ye ayarlanmıştır. Son hacim distile su ile tamamlandıktan sonra solüsyonlar 15 dk 50°C'de 200 rpm'de karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır. Hazırlanan solüsyonların 10, 20 ve 30kGy dozunda ışınlama işlemine tabi tutulmuş ve ardından 4°C'de 24 saat bekledikten sonra reolojik analizler gerçekleştirilmiştir. *Tablo 1*'de jelatin solüsyonlarının formülasyonu verilmiştir.

**Tablo 1. Jelatin solüsyonlarının formülasyonu**

Table 1. Formulation of gelatin solutions

Örnek kodu	Örnek detayı	Balık jelatini (g mL <sup>-1</sup> )	Şarap tortusu ekstraktı (WLE, mL)	Distile su (mL)	pH	Işınlama dozu (kGy)
FG	Kontrol balık jelatini	1.33	-	20	-	-
WFG	Kontrol, %20 WLE	1.33	2.30	20	-	-
1G	%20 WLE, 10 kGy	1.33	2.30	20	-	10
2G	%20 WLE, 20 kGy	1.33	2.30	20	-	20
3G	%20 WLE, 30 kGy	1.33	2.30	20	-	30
2G/3P	%20 WLE, pH 3,00	1.33	2.30	20	3.00	20
2G/5P	%20 WLE, pH 5,00	1.33	2.30	20	5.00	20
2G/7P	%20 WLE, pH 7,00	1.33	2.30	20	7.00	20

#### 2.2.4. Solüsyonların ışınlanması

Jelatin solüsyonları polipropilen (PP) kaplar içerisinde paketlenmiş ve Gammapak Sterilizasyon San. ve Tic. A.Ş., Çerkezköy Tekirdağ'da Cobalt 60 (1.25 MeV) gamma ışını (mcs, Nordion, Kanada) kaynağına maruz bırakılmıştır. Gamma ışınlama 1 kGy h<sup>-1</sup> doz oranı ile üç hedef doz (10,20 ve 30 kGy) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Absorbans dozları, Horwell Amber Perspex dosimeter kullanılarak kontrol edilmiştir. Absorbe edilen radyasyon enerjisi için birim, 1 J Kg<sup>-1</sup> ve 100 rad'a eşdeğer olan greydir (Gy) (Bilgin ve ark., 2022).

#### 2.2.5. Şarap tortusu ilaveli jelatin solüsyonlarının reolojik karakterizasyonu

Işınlanmış jelatin solüsyonlarının reolojik özellikleri, sıcaklık kontrollü (peltier sistem) Discovery Hybrid Rheometer-2 (TA Instruments New Castle, ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 35 mm çapında paralel plakalı geometri kullanılarak 750 µm mesafe (gap) aralığında yapılmıştır. Reolojik analiz verileri uygun model analizleri kullanılarak TA reometre Veri Analiz yazılımı (V3.0) ile test edilmiştir.

Solüsyonların reolojik karakterizasyonu ortaya koymak amacıyla solüsyonlara öncelikle jel kinetiği analizleri yapılmıştır. Time sweep analizi için solüsyonlar reometreye 24 °C'de yerleştirilmiş ve ardından solüsyonun dengeye gelmesi amacıyla 1°C/dakika hızda sıcaklık 4°C'ye düşürülmüştür. Solüsyonların lineer viskoelastik bölgeleri belirlendikten sonra time sweep analizi 4°C'de 4000 saniye boyunca 1 Hz sabit frekansta ve %1 strainde gerçekleştirilmiştir (Kuan, Nafchi, Huda, Ariffin, ve Karim, 2016). Birikim modülü (G') elastikiyet, kayıp modülü (G'') ise viskoelastik karakterin ölçüsü olarak ifade edilmiştir.

Jelleşme oranlarının analiz edilmesi amacıyla time sweep analizinde bulunan G' değerleri Eşitlik 1'de yerleştirilerek k<sub>gel</sub> değerleri hesaplanmıştır.

$$G_t = k_{gel} \ln(t_{gel}) + C \quad (\text{Eş. 1})$$

G<sub>t</sub>; t süresindeki G' değeri

t<sub>gel</sub>; jelleşme süresi,

C; logaritmik denklem sabiti

k<sub>gel</sub>; jelleşme hızı sabiti

daha sonra Eşitlik 2 kullanılarak jelleşme sisteminin G'<sub>ref</sub> e ulaşması için gereken süre (t<sub>model</sub>) hesaplanmıştır.

$$t_{model} = e^{(G'_{ref}-C)/k_{gel}} \quad (\text{Eş. 2})$$

Solüsyonların depolama süresince olan jel stabilitesini belirlemek frequency sweep testi yapılmıştır. Açıl dönme hızı 0.1-10 Hz (Anvari ve Chung, 2016) ve %1 strainde ölçüm yapılmıştır. Depolama uyumluluğu J' değeri Eşitlik 3 ve Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \quad (\text{Eş. 3})$$

$$G_N^0 = \frac{1}{J_N^0} \quad (\text{Eş. 4})$$

Son olarak solüsyonların erime dereceleri ve jelleşme derecelerini belirlemek amacıyla temperature sweep testi yapılmıştır. Öncelikle son sıcaklıkları 4°C olan örneklerin sıcaklığı 10°C'ye yükseltilmiş ve bu noktada dengeye gelmeleri beklenmiştir. Ardından 1°C/dakika hız ile örneklerin sıcaklığı 40°C'ye yükseltilmiştir. Erime sıcaklığı G' ve G'''ın kesiştiği nokta olarak belirlenmiştir. G'''ın önemli ölçüde yükseldiği nokta ise jelleşme sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.

### 2.2.6. İstatistiksel analiz

Örneklerin istatistiksel değerlendirmesi, reoloji grafiklerinin çizimi ve verilerin hesaplanması Origin 8 programında yapılmıştır. Tüm örnekler üç tekerrürlü olarak çalışılmış ve sonuçlar, ortalama  $\pm$  SD (n = 3) olarak sunulmuştur. Ortalamalar arasındaki önemli farklar (p<.05), SPSS 17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, ABD) kullanılarak tek yönlü ANOVA ile Duncan'ın çoklu karşılaştırma testi aracılığıyla analiz edilmiştir.

## 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. WL ilaveli jelatin solüsyonlarının jelleşme kinetiği

Şarapçılık endüstrisinde fermentasyon sonu atığı olarak çıkan, fenolik bileşen, organik asit, antioksidan, maya hücreleri ve inorganik maddelerce zengin tortu ekstraktının (WL) balık jelatini ile interaksyonunda gamma ışınlanma ve farklı pH değerlerinin etkisini belirlemek amacıyla hidrojelatinin stabilite ve kararlılıklarının tespiti için ilk olarak time sweep analizi yapılmıştır. 10, 20 ve 30 kGy dozunda uygulanan gamma ışınlanmanın etkisi *Şekil 1*'de verilmiştir. Elastik sertliğin ölçüsü olan birikim modülünün (G') örneklerin tümünde viskoz sertliğin ölçüsü olan kayıp modülü (G'') parametrelerinden yaklaşık 2 log daha fazla olduğu görülmektedir. En yüksek G' değerlerinin ışınlanmamış WL ilaveli balık jelatin solüsyonlarında olduğu tespit edilmiştir. Fenolik bileşiklerin, jelatin ile kovalent ve non-kovalent etkileşimlere girerek jellerin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir (Kaynarca ve ark., 2022). Buna göre ışınlama dozu arttıkça örneklerin G' ve G'' değerleri düşmüş dolayısıyla kararlılıkları azalmıştır. Işınlama işlemi jelatin zincirlerinin kovalent bağlarını kırarak geri dönüşümsüz moleküler değişikliklere sebebiyet verebilmektedir (Bessalah ve ark., 2022). Bu sebeple çalışmamızda gıda sterilizasyonunda kullanılan gamma ışınlama doz aralığı (5-30 kGy) (Bessalah ve ark., 2022) baz alınarak seçilen ışınlama gruplarını kendi aralarında karşılaştırdığımızda en iyi sonuçların 10 kGy ışınlanan örnek gruplarında olduğunu 20 kGy ve 30 kGy ışınlanan örneklerin arasındaki farkın az olduğu ve yapıyı olumsuz yönde etkiledikleri belirlenmiştir. 20 ve 30 kGy ışınlama arasındaki farkın az olması jelatin-WL interaksyon zincirlerinin büyük çoğunluğunun 20 kGy'lik ışınlanma sonucu tahrip olması ile açıklanabilir (Lin ve ark., 2017).

Işınlama ve pH'ın etkisini birlikte incelemek amacıyla 3, 5 ve 7 pH değerlerinde hazırlanmış WL ilaveli jelatin solüsyonları orta nokta olan 20 kGy dozunda gamma ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Bu örneklerin birikim ve kayıp modülleri *Şekil 2*'de verilmiştir. Bunun sonucunda 20 kGy ışınlanmış pH ayarlanmamış örneğe (pH 4.73) göre pH3 olan örneklerin daha düşük G' ve G'' değerlerine sahip olduğu pH7'nin yapıyı değiştirmediği pH5'in ise G' ve G'' parametrelerini arttırdığı tespit edilmiştir. pH değerinin jelatinin jel kuvveti, jelleşme ve erime dereceleri, emülsiyon stabilitesi ve zeta-potansiyelini etkilediği bildirilmiştir (Wang ve ark., 2022). Jelatinin farklı pH değerlerindeki davranışını incelemek gıda matrisinde kullanımı hakkında fikir sahibi olmamız açısından oldukça önemlidir.

Jelatin solüsyonlarının jelleşme kinetiklerine ait parametreler ve  $t_{model}$  değerleri *Tablo 2*'de verilmiştir. Jelatinin jelleşmesi, kovalent olmayan etkileşimlerle çapraz bağların oluşumuna yol açan zincirler arası ilişkileri içerir. Jelleşme ile jelatin sarmaldan (coil) helikse yapısal bir dönüşüm gerçekleştirmektedir. Bu dönüşüm büyük ölçüde pH, sıcaklık ve konsantrasyondan etkilenmektedir (Kuan ve ark., 2016). Sade balık jelatini içeren ışınlanmamış solüsyonun (FG) jelleşme oranını gösteren  $k_{gel}$  değeri 286.03 Pa iken WL ilaveli ışınlanmamış örneğin  $k_{gel}$  değeri ise 332.64 Pa olarak tespit edilmiştir. Gamma ışınlanmasına maruz bırakılan tüm örneklerin  $k_{gel}$  değeri kontrol gruplarında istatistiksel olarak düşük çıkmıştır (p<.05). Işınlama grupları arasında en yüksek değer 10kGy ışınlanan örnekte bulunurken 20 ile 30kGy ışınlama arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunamamıştır (p>.05). pH uygulamasının etkisini incelediğimizde 20kGy ışınlanmış örneğe göre  $k_{gel}$  değeri yaklaşık %30 oranında bir artış göstermiştir. Jel kinetiği parametrelerinden biri olan denklem sabiti (C) tüm örneklerde negatif değerlerde bulunurken en düşük değer WFG ve 2G/5P örneğinde tespit edilmiş ve en yüksek değer 2G/7P örneğinde bulunmuştur. Jel kinetiği denklemine ait  $R^2$  değerleri ise tüm örneklerde 1'e oldukça yakın bulunmuştur.

Jelatin solüsyonların jelleşme süreleri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla  $t_{model}$  değerleri hesaplanmıştır. Bu maksatla öncelikle  $G'_{ref}$  değeri Eşitlik 1'de t model yerine analiz süresi olan 4000 saniye yazılarak hesaplanmıştır.



Sade balık jelatini için 4000 saniye sonunda  $G'_{ref}$  değeri 2001 Pa olarak bulunmuştur. Ardından diğer tüm solüsyonlar için  $G'_{ref}$  değerine ulaşılması için geçecek süre  $t_{model}$  olarak hesaplanmıştır. Buna göre WFG örneğinde bu süre yarı yarıya kısalarken diğer örneklerin tümünde bu süre oldukça yüksek bulunmuştur. WFG'den son en iyi sonuçlar 1G ve 2G/5P örneğinde tespit edilmiştir.

Jelleşme kinetiği sonuçlarına göre balıkçılık endüstrisi atıklardan ekstrakte edilen balık jelatinin gıda güvenliği açısından gamma ışınlamaya maruz bırakılması bir takım yapısal gerilemelere sebebiyet verse de bu durumun daha düşük dozlarda ışınlama ve pH optimizasyonu ile giderilebileceği düşünülmektedir.

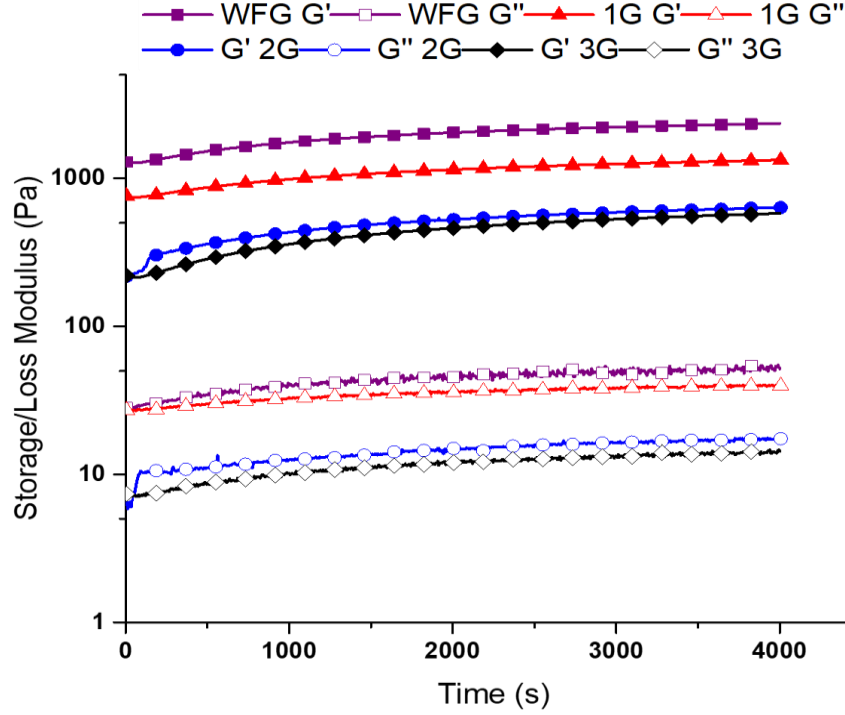


Figure 1. Rheograms of time-dependent storage and loss modulus of WL-irradiated gelatin solutions.  $G'$ : Storage Modulus,  $G''$ : Loss Modulus, WFG: non- irradiated WL-added fish gelatin, 1G, 2G, and 3G refer to 10, 20, and 30 kGy irradiated WL-added fish gelatins, respectively.

Şekil 1. WL içeren ışınlanmış jelatin solüsyonlarının birikim ve kayıp modüllerinin zamana bağlı değişim reogramları.  $G'$ : birikim modülü;  $G''$ : kayıp modülü; WFG: ışınlanmamış WL ilaveli balık jelatini; 1G, 2G ve 3G sırasıyla 10, 20 ve 30 kGy dozunda ışınlanmış WL ilaveli jelatin solüsyonlarını ifade etmektedir.

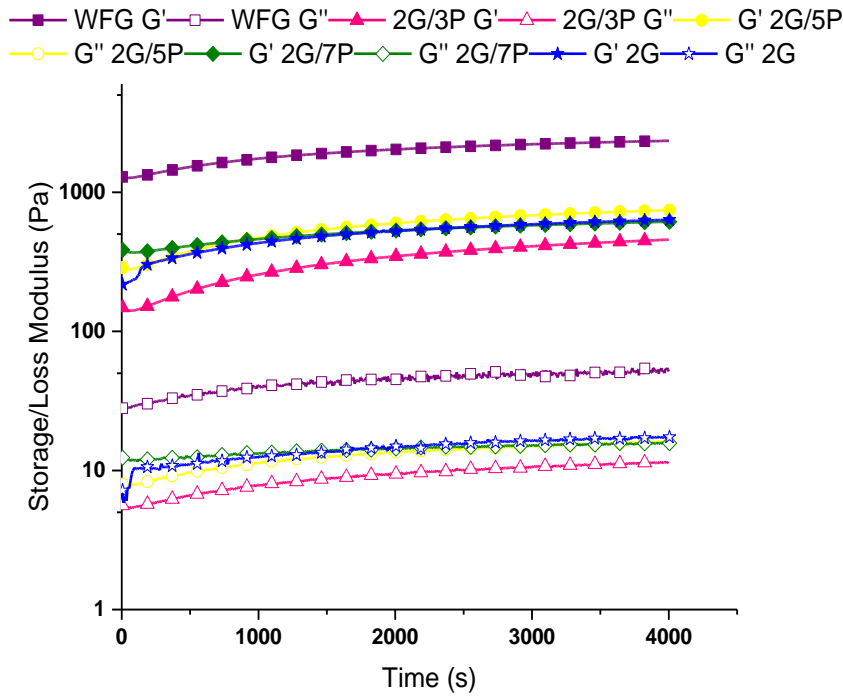


Figure 2. WL-added, 20 kGy-irradiated gelatin solutions showing time-dependent change rheograms of the storage and loss modulus at various pH levels. G'; Storage Modulus, G''; Loss Modulus, WFG: non-irradiated WL-added fish gelatin. 3P, 5P, and 7P refer to WL-added fish gelatin solutions with a pH of 3, 5, and 7, respectively.

**Şekil 2.** 20 kGy ışınlanmış WL ilaveli jelatin solüsyonlarının farklı pH değerlerinde zaman bağlı birikim ve kayıp modüllerinin reogramları G': birikim modülü; G'': kayıp modülü; WFG: ışınlanmamış WL ilaveli balık jelatini; 3P, 5P ve 7P sırasıyla 3, 5 ve 7 pH değerlerindeki WL ilaveli jelatin solüsyonlarını göstermektedir.

### 3.2. WL ilaveli jelatin solüsyonlarının jel kuvveti

Frekans tarama testi (frequency sweep) solüsyonların mekanik kuvvetleri, reformasyonları ve deformasyonları hakkında bilgi vermektedir. Jelatin solüsyonları erime sıcaklarının altındaki derecelerde katı özellik göstermektedirler. G' ve G'' değerleri arasındaki farkın yüksek olması jelatin ağlarının kuvvetini gösteren  $\tan\delta$  ( $G''/G'$ ) değerinin düşük olmasına sebep olmaktadır.  $\tan\delta$  değerinin 0.1'den düşük olması ise daha iyi jel ağı ve daha katı benzeri bir yapının sonucudur (Ahmed, 2017; Huang ve ark., 2017b). Farklı ışınlama dozlarına maruz bırakılmış ve ışınlanmamış örneklerin G' modüllerinin G'' modüllerinde en az 2 log daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3). Bu durum jelatin solüsyonlarının 10°C'de katı benzeri jel yapısına sahip olduğunu ayrıca bu sıcaklıkta moleküler arası etkileşimin arttığı ve yüksek jel kuvvetine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4'te aynı ışınlama grubunda farklı pH değerlerine sahip örneklerin jel kuvvetlerini incelediğimiz ise bu örneklerinde katı benzeri davranış sergilediği ve jel mukavemetlerinin yüksek olduğunu sonucuna varılmıştır. Işınlama gruplarını kendi aralarında karşılaştırdığımızda en iyi sonucun 10kGy ışınlanan grupta olduğunu istatistiksel olarak 20 ve 30 kGy ışınlanan örnekler grupları arasında ise fark olmadığı tespit edilmiştir ( $p>0.05$ ). FG ve WFG örneğinde jel kuvveti 1556.50 ve 2380.68 Pa bulunmuştur. WL ilavesinin örneklerin jel mukavemetinin %52 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Işınlama dozu arttıkça 1G, 2G ve 3G solüsyonlarının jel kuvvetleri sırasıyla 1351.74, 646.80 ve 599.87 Pa değerine düştüğü gözlemlenmiştir (Tablo 2). Işınlama dozu arttıkça örneklerin mukavemetinin azalması gamma ışınlarının jelatinin daha fazla çapraz bağlanma bölgesini aktive etmesi ve jelatin hidrojellerin jel kuvvetinin azalması ile açıklanabilir (Lin ve ark., 2017). Jel kuvveti üzerine pH etkisini incelediğimizde ise  $k_{gel}$  ve  $t_{model}$  değerleri ile benzer şekilde 2G örneğine göre pH3'ün jel kuvvetini düşürdüğü pH 7'nin yapıyı etkilemediği ve pH5'in ise yaklaşık %20 oranında arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Farklı dozlarda gamma ışınlanmış jelatin solüsyonlarının açısal hıza bağlı kompleks viskozitelerindeki değişimler Şekil 5'te aynı ışınlama gruplarında farklı pH uygulanmış örneklerin kompleks viskozitelerindeki değişimler ise Şekil 6' da verilmiştir. Örneklerin tümünde kompleks viskozitenin açısal hız arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum açısal hız ile moleküller arası bağların bozulması sonucu incelen psödoplastik davranış



ile açıklanabilir. Benzer bir kayma incelmeleri farklı pH (3.6, 5 ve 9) değerlerinde gam arabik ile zenginleştirilen balık jelatinlerinde de görülmüştür (Anvari ve Joyner, 2017). Kompleks viskozite sonuçlarını incelediğimizde frequency sweep ve time sweep sonuçları benzer şekilde en yüksek viskozitenin WFG örneğinde olduğu ışınlama dozu arttıkça bu parametrenin düştüğü en iyi ışınlama sonucunun 10 kGy ışınlanan grupta olduğu tespit edilmiştir. Farklı pH uygulamalarında ise yine benzer şekilde pH3 yapıyı olumsuz etkilerken pH 5 olumlu etkilemiş ve pH7' de ise bir değişimin olmadığı belirlenmiştir

Jelatin solüsyonlarının jel kuvvetine bağlı olarak yapısal sıkılık ve kararlılıklarının değerlendirilmesi amacıyla açılal frekansın bir fonksiyonu olarak birikim ve kayıp modüllerinin Power-Law modeline uyumunu gösteren denklem parametreleri *Tablo 3*'de verilmiştir. Bu kısımda solüsyonların elastik ve viskoz modüllerin kıvam katsayıları ( $K'-K''$ ) ve akış davranış indeksleri ( $n'-n''$ ) karşılaştırılmıştır. Örneklerin tümünde power law modeline uyumu gösteren  $R^2$  değerleri (0.99-0.91) oldukça yüksek çıkmıştır. Jelatin solüsyonlarının tümünde elastik özelliklerinin viskoz özelliklerden daha baskın olduğunu gösterir nitelikte  $K'$  değerleri  $K''$  değerlerinden yüksek bulunmuştur. Akış davranış indekslerinin ise kıvam katsayısı değerleri ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir.  $K'$  sonuçlarının kompleks viskozite sonuçları ile paralellik gösterdiği en yüksek sonucun 2373. 25 Pa.s ile WFG örneğinde olduğu onu sırasıyla FG, 1G ve 2G/5P örneğinin izlediği tespit edilmiştir. WL ilavesinin jelatin solüsyonlarının viskozitesini arttırdığı ışınlama işlemi ile bu değeri düştüğü fakat pH5 değerinde yapının olumlu yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Akış davranış indeksi ( $n$ ) değerlerinin düşük olması kayma incelmeleri davranışının bir göstergesidir ve kompleks viskozite sonuçları ile paralellik göstermektedir.

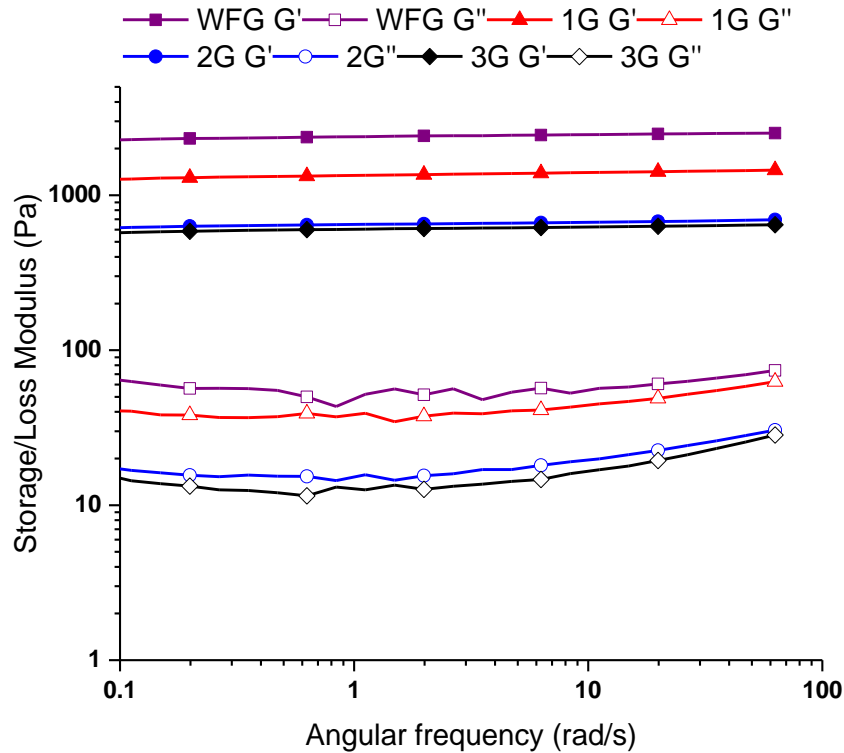


Figure 3. The change of the parameters  $G'$  and  $G''$  of the irradiated gelatin solutions depends on the angular frequency (rad/s).  $G'$ ; Storage Modulus,  $G''$ ; Loss Modulus, WFG: non-irradiated WL-added fish gelatin, 1G, 2G, and 3G refer to 10, 20, and 30 kGy irradiated WL-added fish gelatins, respectively.

**Şekil 3. Işınlanmış jelatin solüsyonlarının açılal hıza bağlı  $G'$  ve  $G''$  parametrelerindeki değişim.  $G'$ : birikim modülü;  $G''$ : kayıp modülü; WFG: ışınlanmamış WL ilaveli balık jelatini; 1G, 2G ve 3G sırasıyla 10, 20 ve 30 kGy dozunda ışınlanmış WL ilaveli jelatin solüsyonlarını ifade etmektedir.**

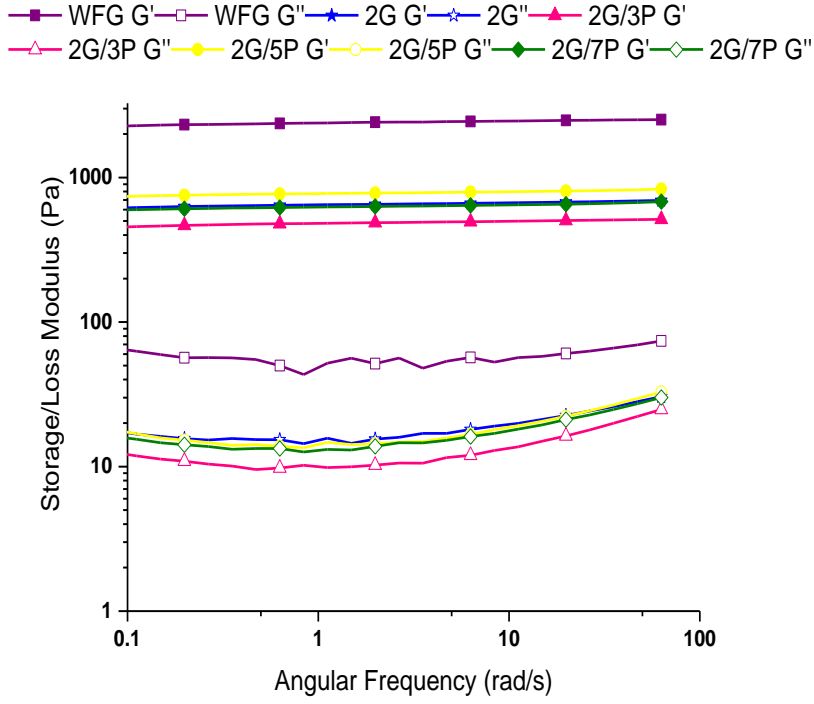


Figure 4. The change of  $G'$  and  $G''$  parameters at different pH values of 20 kGy irradiated gelatin solutions depending on angular frequency (rad/s).  $G'$ : Storage Modulus,  $G''$ : Loss Modulus, WFG: non-irradiated WL-added fish gelatin. 3P, 5P, and 7P refer to WL-added fish gelatin solutions with a pH of 3, 5, and 7, respectively.

Şekil 4. Farklı pH değerlerinde 20 kGy ışınlanmış jelatin solüsyonlarının açısıl hıza bağlı  $G'$  ve  $G''$  parametrelerindeki değişim.  $G'$ : birikim modülü;  $G''$ : kayıp modülü; WFG: ışınlanmamış WL ilaveli balık jelatini; 3P, 5P ve 7P sırasıyla 3, 5 ve 7 pH değerlerindeki WL ilaveli jelatin solüsyonlarını göstermektedir.

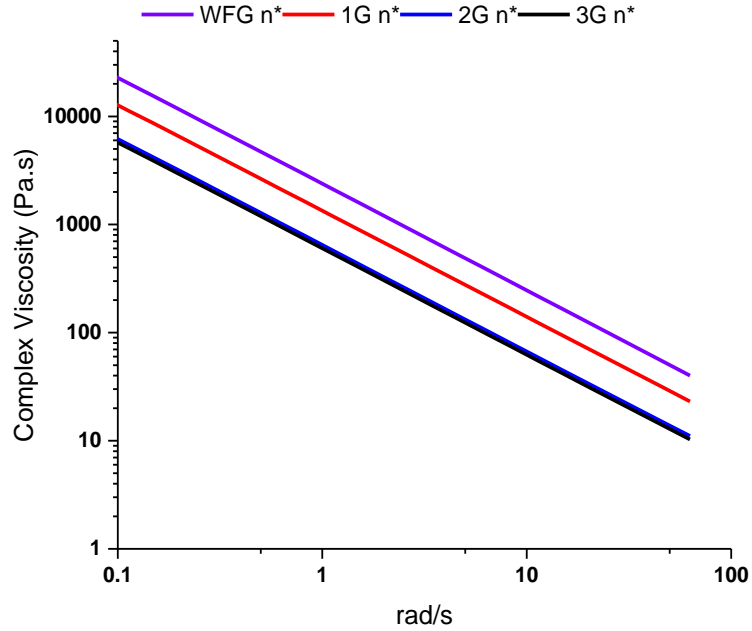


Figure 5. Complex viscosity of gelatin solutions exposed to gamma rays of 10, 20, and 30 kGy and not irradiated (WFG).

Şekil 5. 10, 20 ve 30 kGy dozunda ışınlanan ve ışınlanmamış (WFG) jelatin solüsyonlarının kompleks viskozite parametreleri.

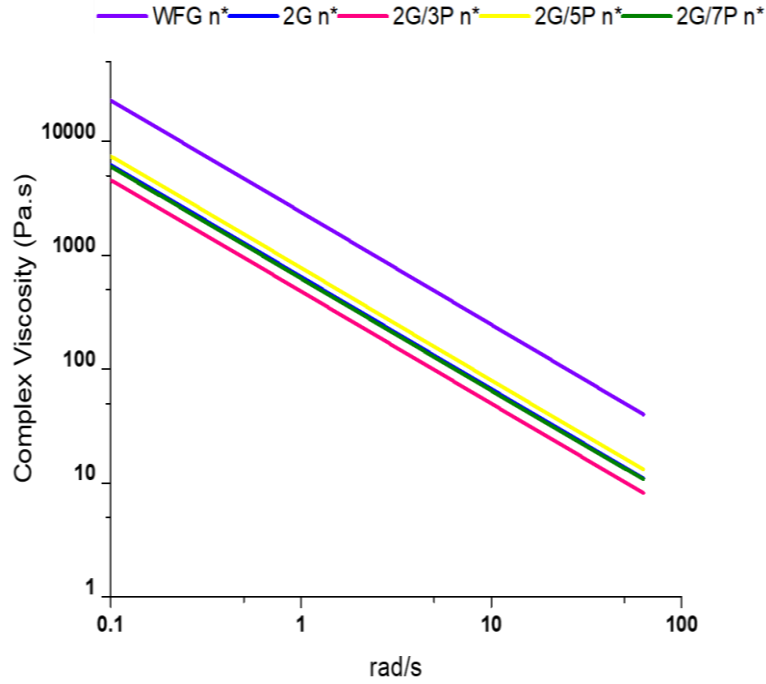


Figure 6. Complex viscosities of gelatin solutions irradiated at a dose of 20 kGy at different pH values.

Şekil 6. Farklı pH değerlerinde hazırlanmış ve 20kGy dozunda ışınlanmış jelatin solüsyonlarının kompleks viskozite parametreleri.

### 3.3. WL ilaveli jelatin solüsyonlarının erime davranışları

Jel kuvveti, visko-elastik özellikler ve jelleşme sıcaklığına ek olarak jelatinin erime sıcaklığı, en önemli fonksiyonel özelliklerinden biridir (Pranoto ve ark., 2007). Jelatin solüsyonlarının erime sıcaklıkları Tablo 2’de gösterilmektedir. Farklı dozlarda gamma ışınlanmış jelatin solüsyonlarının erime davranışları Şekil 6’da aynı ışınlama gruplarında farklı pH uygulanmış örneklerin erime davranışları ise Şekil 7’de verilmiştir. 10, 20 ve 30 kGy dozunda uygulanan gamma ışınlamanın erime sıcaklığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). Jelatin solüsyonları içerisinde en düşük erime derecesi sade balık jelatini içeren ışınlanmamış solüsyonda (FG)  $24.03 \pm 0.18$  °C olarak tespit edilmiştir. WL ilaveli ışınlanmamış örnek (WFG) erime derecesini kontrol örneğine göre  $10.47$  °C arttırmıştır. Balık jelatinlerinin ( $11-28$  °C), memeli jelatinlerinden ( $28-31$  °C) önemli ölçüde daha düşük erime sıcaklıkları, potansiyel ticari kullanımını ciddi şekilde sınırlandırmaktadır (Karim ve Bhat, 2009). Fenolik bileşikler balık jelatinlerinin erime sıcaklıklarını yükseltici etkiye sahiptir (Gilsenan ve Ross-Murphy, 2000; Kaynarca ve ark., 2022). WL ilavesi ile balık jelatinin erime sıcaklığı ticari olarak kullanılabilir noktaya taşınmıştır. Gamma ışınlamanın etkisi incelendiğinde uygulanan tüm ışınlama dozlarının erime derecesini ışınlanmamış örneklere göre önemli düzeyde arttırdığı görülmüştür ( $p < 0.05$ ). Işınlama dozları açısından incelendiğinde en yüksek erime sıcaklığı olan  $45.36 \pm 1.12$  °C’ye 10 kGy ışınlanmış örnek 1G’de ulaşılmıştır. 20 ve 30 kGy ışınlama dozunda erime sıcaklığı tekrar düşüşe geçmiştir ve sırasıyla  $43.61 \pm 1.06$  °C ve  $35.41 \pm 0.85$  °C olarak tespit edilmiştir. Jelatin solüsyonlarının jelleşme kinetiği ve jel kuvveti sonuçları ile benzer şekilde 10 kGy ışınlama dozunda en iyi sonuçlar elde edilmiş, bununla beraber uygulanan tüm ışınlama dozlarının erime noktasını önemli düzeyde etkilediği tespit edilmiştir ( $p < 0.05$ ). 20 ve 30 kGy dozları ışınlanmamış örneklere göre jel kuvvetini olumsuz yönde etkilemekle birlikte, erime sıcaklığında ise ışınlama işleminin olumlu etki gösterdiği görülmektedir. Işınlama ile erime noktasındaki artışın nedeni, jelatin ağının hareketliliğini kısıtlayan yeni bağların oluşumu ile ilgili olabilir (Benbettaieb ve ark., 2016).

Erime derecesi üzerine pH etkisini incelediğimizde uygulanan tüm pH değerlerinin erime derecesini önemli düzeyde değiştirdiği belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Jelatin amfoterik bir protein olup molekül üzerinde hem pozitif hem de negatif yüklere sahiptir. Ham maddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak izoelektrik noktası 5 ile 9 arasındadır (Osorio ve ark., 2007). Düşük pH değeri 3’te, erime sıcaklığının en düşük olduğu görülmektedir. pH 5’te ise en yüksek erime derecesi olan  $48.72 \pm 0.90$  °C’ye ulaşılmıştır. pH 5 değeri ile ışınlanmamış sade balık jelatinine göre erime sıcaklığında 2 kat artış sağlanmış, ışınlama uygulanmış tüm solüsyonlara göre de erime derecesinde artış

olmuştur. pH 3 ve pH 7'nin erime derecesini olumsuz yönde düşürdüğü, pH 5'in ise olumlu yönde artırdığı belirlenmiştir. Molekül içi elektrostatik etkileşimler izoelektrik noktada en yüksek seviyede olduğundan, protein çözünürlüğü bu noktada en düşüktür ve bu da dipolar molekülün en kompakt konformasyona sahip olmasına neden olur (Bae ve ark., 2009). pH 5'te en yüksek erime derecesinin gözlemlenmesi bu durum ile ilişkilendirilebilir. Elektrostatik etkileşimlerin artmasının protein ve şarap atığı ekstraktı arasındaki temasları azalttığı ve bu nedenle balık jelatininin pH 3'te reolojik özelliklerinin (jel kuvveti, jel kinetiği ve erime derecesi) azalmasına neden olduğu önerilebilir. Choi ve Regenstein (2000) domuz ve balık jelatini ile yapmış oldukları çalışmada benzer şekilde düşük pH 4'de düşük erime derecesi değerleri gözlemlenmiş ve pH'taki düşüşün erime derecesini önemli ölçüde düşürdüğünü bildirmişlerdir.

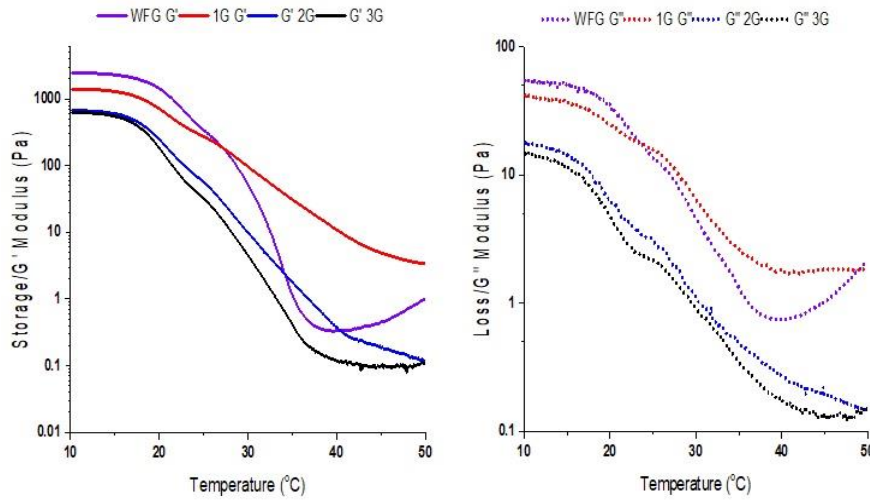


Figure 7. Melting behavior of gelatin solutions exposed to gamma rays of 10, 20, and 30 kGy and not irradiated (WFG).

**Şekil 7. 10, 20 ve 30 kGy dozunda ışınlanan ve ışınlanmamış (WFG) jelatin solüsyonlarının erime davranışları.**

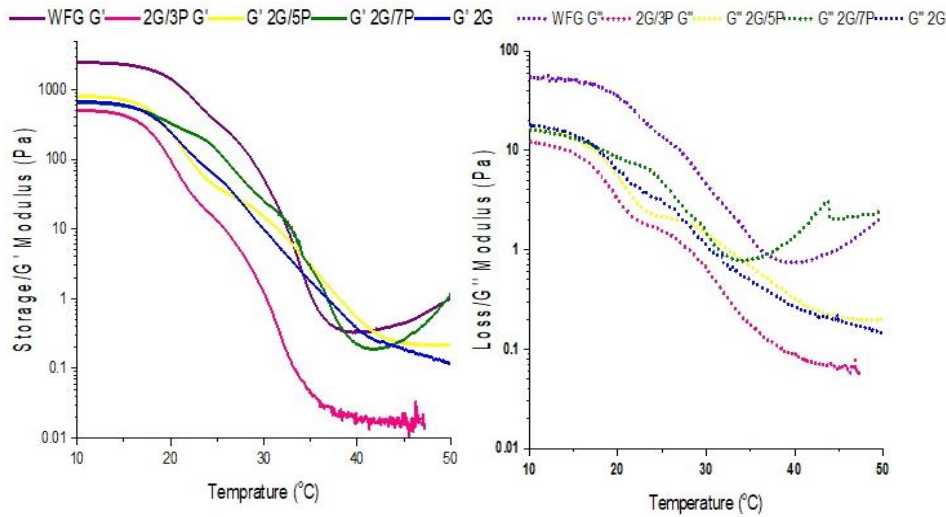


Figure 8. Melting behavior of gelatin solutions irradiated at a dose of 20 kGy at different pH values.

**Şekil 8. Farklı pH değerlerinde hazırlanmış ve 20kGy dozunda ışınlanmış jelatin solüsyonlarının erime davranışı.**

**Tablo 2. Jelatin solüsyonlarının jelleşme profilinin logaritmik model parametreleri, jel kuvveti ve erime sıcaklıkları**

Table 2. Gelation profile logarithmic model parameters, gel strength, and melting temperatures of gelatin solutions

Sample	G' <sub>ref</sub>	Gelation Kinetics			t <sub>model</sub> (h)	Gel strength (Pa)	Melting Temp. (°C)
		k <sub>gel</sub> (Pa)	C	R <sup>2</sup>			
FG	2001	286.03±10.37b	-370.00±14.07d	0.97±0.00	1.16	1556.50±25.22b	24.03±0.18g
WFG	2001	332.64±17.87a	-479.60±29.32f	0.95±0.00	0.53	2380.68±34.45a	34.50±0.87e
1G	2001	184.43±14.14c	-245.27±23.59b	0.93±0.00	81.70	1351.74±22.63c	45.36±1.12b
2G	2001	111.96±10.18e	-317.65±20.03c	0.96±0.00	705838.87	646.80±18.52e	43.61±1.06c
3G	2001	116.54±15.01e	-416.48±24.66e	0.94±0.00	2689046.40	599.87±20.27f	35.41±0.85e
2G/3P	2001	102.51±10.04ef	-423.17±24.90e	0.95±0.00	31328641.26	477.17±16.63g	31.35±0.63f
2G/5P	2001	145.59±15.13d	-498.02±35.20f	0.94±0.00	28343.10	773.05±15.13d	48.72±0.90a
2G/7P	2001	84.31±5.80f	-103.14±12.35a	0.95±0.00	54845060.74	623.62±20.64ef	36.94±0.33d

The logarithmic model equation is  $G'_{ref}=k_{gel} \ln(t)+C$ .  $G'_{ref}$ : The target storage modulus (Pa) obtained from fish gelatin,  $k_{gel}$ : The gelling rate constant, C: the equation constant, and t: the gelling time.

**Tablo 3. Jelatin solüsyonlarının kıvam katsayısı ve akış davranış indeksleri üzerine birikim ve kayıp modüllerinin etkisi**

Table 3. The effect of storage and loss modulus of gelatin solutions on the consistency coefficient and flow behavior index values.

Sample	K'	n'	R <sup>2</sup>	K''	n''	R <sup>2</sup>
FG	1548.03±0.99b	0.017±0.000cd	0.98±0.00	42.13±0.97b	0.074±0.001d	0.94±0.00
WFG	2373.25±2.60a	0.016±0.001e	0.98±0.00	57.61±1.56a	0.012±0.001f	0.92±0.00
1G	1337.86±1.20c	0.020±0.001a	0.99±0.00	40.56±1.06b	0.065±0.001e	0.93±0.00
2G	644.7±0.76e	0.017±0.001bcd	0.98±0.00	17.10±0.62c	0.096±0.001c	0.92±0.00
3G	600.13±0.80g	0.018±0.001bc	0.97±0.00	14.31±0.66e	0.112±0.002b	0.94±0.00
2G/3P	478.83±0.79h	0.018±0.001bc	0.96±0.00	11.51±0.63f	0.129±0.002a	0.91±0.00
2G/5P	771.06±0.97d	0.016±0.001de	0.97±0.00	16.30±0.82cd	0.113±0.002b	0.93±0.00
2G/7P	623.23±0.78f	0.018±0.001b	0.98±0.00	15.23±0.69de	0.114±0.002b	0.93±0.00

#### 4. Sonuç

Çalışmada balık jelatininin reolojik özellikleri üzerine farklı ışınlama dozlarının, pH'nın ve şarap tortusu (WL) ilavesinin etkisi ortaya konmuştur. Bu üç faktörün modifiye edilmesiyle farklı özelliklere sahip jelatin elde edilebileceği söylenebilir. WL ilavesi balık jelatininin viskoelastik özelliklerini arttırmıştır. Farklı gamma ışınlama dozajları jelatinin reolojik karakterizasyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Işınlama dozunun 20 Kgy'den sonra yapıda geri dönüşümsüz moleküler değişikliklere neden olabildiği ancak bununla birlikte WL ilaveli ışınlanmış jelatin jellerinin erime derecelerinin kontrol gruplarına göre önemli düzeyde yükseldiği (p<0.05) tespit edilmiştir. Işınlama dozları içerisinde en iyi reolojik sonuçlara 10 kGy ile ulaşılmıştır. Uygulanan pH değerleri jelatin jellerinin tüm reolojik karakterizasyonu üzerinde önemli düzeyde etki yaratmıştır. Jelatin jelleri pH 5'e göre hazırlandığında, k<sub>gel</sub> değerinde yaklaşık %30 oranında bir artışa ulaşılırken, erime derecesi kontrol gruba göre 2 kat artış göstermiştir.

Sonuç olarak, jelleşme kinetiği parametrelerine göre balık jelatininin ışınlamaya maruz bırakılması durumunda reolojik özelliklerinde düşüşe neden olmakla birlikte, erime derecesini arttırıcı etki gösterdiği ve düşük dozlarda ışınlama ve özellikle pH optimizasyonu ile bu durumunun tamamen giderilerek istenilen teknolojik özelliklerde balık jelatinini jelleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Jelatinin farklı pH değerlerindeki reolojik davranışının belirlenmesi ile farklı gıda matrislerinde kullanım olanaklarını artıracakı düşünülmektedir.

---

**Kaynakça**

- Ahmed, J. (2017). *Advances in food rheology and its applications*. Woodhead Publishing, Sawston, Cambridge.
- Anonim (2020). Gelatin Market Size, Analysis | Industry Trends Report, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gelatin-market-analysis>, (Erişim tarihi: 18.10.2021).
- Anvari, M. and Chung, D. (2016). Dynamic rheological and structural characterization of fish gelatin–Gum arabic coacervate gels cross-linked by tannic acid. *Food Hydrocolloids*, 60:516-524.
- Anvari, M. and Joyner, H. S. (2017). Effect of fish gelatin-gum arabic interactions on structural and functional properties of concentrated emulsions. *Food Research International*, 102:1-7.
- Bae, H. J., Park, H. J., Hong, S. I., Byun, Y. J., Darby, D. O., Kimmel, R. M. and Whiteside, W. S. (2009). Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(6): 1179-1186.
- Balange, A. K. and Benjakul, S. (2010). Cross-linking activity of oxidised tannic acid towards mackerel muscle proteins as affected by protein types and setting temperatures. *Food Chemistry*, 120(1): 268-277.
- Benbettaieb, N., Karbowski, T., Brachais, C.-H. and Debeaufort, F. (2016). Impact of electron beam irradiation on fish gelatin film properties. *Food Chemistry*, 195:11-18.
- Bessalah, S., Jebahi, S., Faraz, A., Raoufi, A., Trink, C., Dridi, W. and Farah, K. (2022). Effect of gamma radiation on novel gelatin extracted from camel skin for pharmaceutical application. *Pakistan Journal of Zoology*, 55(2): 1-12.
- Bilgin, O., Sarier, S. Y., Başer, İ. and Balkan, A. (2022). Enhancement of androgenesis and plant regeneration from wheat anther culture by seed pre-sowing gamma irradiation. *Journal of Tekirdağ Agricultural Faculty*, 19(2): 354-365.
- Bostar, M. and Hosseini, E. (2021). Improving the functional properties of fish gelatin by conjugation with the water-soluble fraction of bitter almond gum. *Food Science and Biotechnology*, 30(1): 55-63.
- Brostrom, G. G. and Brostrom, J. (2008). *The Business of Wine: An Encyclopedia*. Greenwood Publishing Group, Connecticut, USA.
- Cai, L., Feng, J., Peng, X., Regenstein, J. M., Li, X., Li, J. and Zhao, W. (2016). Effect of egg albumen protein addition on physicochemical properties and nanostructure of gelatin from fish skin. *Journal of Food Science and Technology*, 53(12): 4224-4233.
- Choi, S. S. and Regenstein, J. (2000). Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin. *Journal of Food Science*, 65(2):194-199.
- Duconseille, A., Astruc, T., Quintana, N., Meersman, F. and Sante-Lhoutellier, V. (2015). Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocolloids*, 43: 360-376.
- Garcia, M. M. and del Carmen Guillen, M. (2003). Method for the production of gelatin of marine origin and product thus obtained: Google Patents.
- Gilsenan, P. and Ross-Murphy, S. (2000). Rheological characterisation of gelatins from mammalian and marine sources. *Food Hydrocolloids*, 14(3): 191-195.
- Gómez-Guillén, M., Giménez, B. and Montero, P. (2005). Extraction of gelatin from fish skins by high pressure treatment. *Food Hydrocolloids*, 19(5), 923-928.
- Gómez-Guillén, M., Pérez-Mateos, M., Gómez-Estaca, J., López-Caballero, E., Giménez, B. and Montero, P. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technology*, 20(1): 3-16.
- Huang, T., Tu, Z.-c., Shangguan, X., Sha, X., Wang, H., Zhang, L. and Bansal, N. (2019). Fish gelatin modifications: A comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 86: 260-269.
- Huang, T., Tu, Z.-C., Wang, H., Liu, W., Zhang, L., Zhang, Y. and ShangGuan, X.-C. (2017a). Comparison of rheological behaviors and nanostructure of bighead carp scales gelatin modified by different modification methods. *Journal of Food Science and Technology*, 54(5):1256-1265.
- Huang, T., Tu, Z.-c., Wang, H., Shangguan, X., Zhang, L., Zhang, N.-h. and Bansal, N. (2017b). Pectin and enzyme complex modified fish scales gelatin: Rheological behavior, gel properties and nanostructure. *Carbohydrate Polymers*, 156:294-302.
- Işık, N. O. (2018). Manda derisi budama atıklarından farklı yöntemlerle jelatin üretilmesi ve manda jelatininin reolojik özelliklerinin belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15(3): 44-51.
- Karabulut, G. ve Yemiş, O. (2019). Fenolik bileşiklerin bağlı formları ve biyoyararlılığı. *Akademik Gıda*, 17(4):526-537.
- Karim, A. and Bhat, R. (2009). Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 23(3): 563-576.
- Kaynarca, G. B., Gümüş, T. and Kamer, D. D. A. (2022). Rheological properties of fish (*Sparus aurata*) skin gelatin modified by agricultural wastes extracts. *Food Chemistry*, 393:133348.
- Kołodziejaska, I. and Piotrowska, B. (2007). The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin–chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. *Food Chemistry*, 103(2): 295-300.
-



- Kuan, Y.-H., Nafchi, A. M., Huda, N., Ariffin, F. and Karim, A. A. (2016). Effects of sugars on the gelation kinetics and texture of duck feet gelatin. *Food Hydrocolloids*, 58: 267-275.
- Lin, L., Regenstein, J. M., Lv, S., Lu, J. and Jiang, S. (2017). An overview of gelatin derived from aquatic animals: Properties and modification. *Trends in Food Science & Technology*, 68:102-112.
- Mariod, A. A. and Fadul, H. (2013). Gelatin, source, extraction and industrial applications. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 12(2):135-147.
- Nieto-Suárez, M., López-Quintela, M. A. and Lazzari, M. (2016). Preparation and characterization of crosslinked chitosan/gelatin scaffolds by ice segregation induced self-assembly. *Carbohydrate polymers*, 141:175-183.
- Norziah, M., Al-Hassan, A., Khairulnizam, A., Mordi, M. and Norita, M. (2009). Characterization of fish gelatin from surimi processing wastes: Thermal analysis and effect of transglutaminase on gel properties. *Food Hydrocolloids*, 23(6): 1610-1616.
- Osorio, F. A., Bilbao, E., Bustos, R. and Alvarez, F. (2007). Effects of concentration, bloom degree, and pH on gelatin melting and gelling temperatures using small amplitude oscillatory rheology. *International Journal of Food Properties*, 10(4):841-851.
- Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Chiou, B. S., Bilbao-Sainz, C., Bechtel, P. J. and McHugh, T. H. (2012). Ultraviolet-B radiation induced cross-linking improves physical properties of cold-and warm-water fish gelatin gels and films. *Journal of Food Science*, 77(9): E215-E223.
- Poungchawanwong, S., Klaypradit, W., Li, Q., Wang, J. and Hou, H. (2020). Interaction effect of phenolic compounds on Alaska Pollock skin gelatin and associated changes. *LWT*, 133: 110018.
- Pranoto, Y., Lee, C. M. and Park, H. J. (2007). Characterizations of fish gelatin films added with gellan and  $\kappa$ -carrageenan. *LWT-Food Science and Technology*, 40(5):766-774.
- Schreiber, R. and Gareis, H. (2007). *Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice* 1st Edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Sha, X.-M., Tu, Z.-C., Wang, H., Huang, T., Duan, D.-L., He, N., . . . and Xiao, H. (2014). Gelatin quantification by oxygen-18 labeling and liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(49): 11840-11853.
- Songchotikunpan, P., Tattiyakul, J. and Supaphol, P. (2008). Extraction and electrospinning of gelatin from fish skin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 42(3):247-255.
- Sow, L. C. and Yang, H. (2015). Effects of salt and sugar addition on the physicochemical properties and nanostructure of fish gelatin. *Food Hydrocolloids*, 45: 72-82.
- Strauss, G. and Gibson, S. M. (2004). Plant phenolics as cross-linkers of gelatin gels and gelatin-based coacervates for use as food ingredients. *Food Hydrocolloids*, 18(1): 81-89.
- Van Nieuwenhove, I., Salamon, A., Peters, K., Graulus, G.-J., Martins, J. C., Frankel, D., . . . and Dubruel, P. (2016). Gelatin-and starch-based hydrogels. Part A: Hydrogel development, characterization and coating. *Carbohydrate Polymers*, 152: 129-139.
- Voigt, M. N. and Botta, J. R. (1990). *Advances in Fisheries Technology and Biotechnology for Increased Profitability: Papers from the 34th Atlantic Fisheries Technological Conference*. Technomic Publishing Co, LANCASTER, USA.
- Wang, Y., Hao, R., Mráz, J., Pu, Y., Li, S., Dong, X. and Pan, J. (2022). Gelling and emulsifying properties of tiger puffer (*Takifugu rubripes*) skin gelatin as manipulated by pH. *Journal of Molecular Liquids*, 369: 120886.
- Woods, R. J. and Pikaev, A. K. (1993). *Applied radiation chemistry: radiation processing*. John Wiley & Sons Inc, New Jersey, USA.