

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BALIK DERİLERİNDEN JELATİN ÜRETİMİ,
TEKNOLOJİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**Hazırlayan
Şefik TEKLE**

**Danışman
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ**

Yüksek Lisans Tezi

**Şubat 2016
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BALIK DERİLERİNDEN JELATİN ÜRETİMİ,
TEKNOLOJİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Şefik TEKLE**

**Danışman
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ**

**Şubat 2016
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Şefik TEKLE




YÖNERGEYE UYGUNLUK

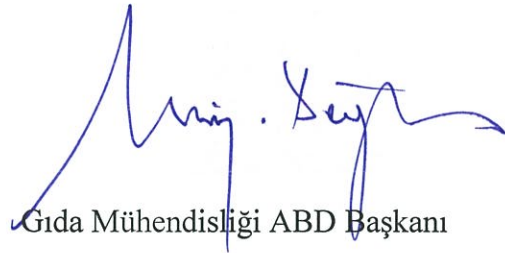
“Balık Derilerinden Jelatin Üretimi, Teknolojik ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Şefik TEKLE




Danışman
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ


Gıda Mühendisliği ABD Başkanı

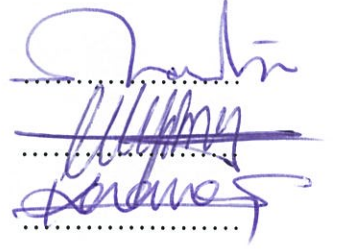
Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ danışmanlığında Şefik TEKLE tarafından hazırlanan “Balık Derilerinden Jelatin Üretimi, Teknolojik ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

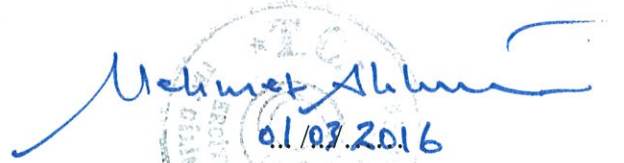
26/02/2016

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ
Üye : Doç. Dr. Mustafa Tahsin YILMAZ
Üye : Yrd. Doç. Dr. Safa KARAMAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 01/03/2016 tarih ve 2016/12-36 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi Hocam Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Jelatin üretiminde kullandığım balık derilerinin temininde verdikleri destekten ötürü Kılıç Deniz Ürünleri A.Ş. çalışanlarına ve balık derisinden jelatin üretimi sırasında desteklerinden dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde çok değerli katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Safa KARAMAN ve Yrd. Doç. Dr. Hasan CANKURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda ve tezimin değerlendirilmesi sırasında yardımlarından dolayı Arş. Gör. Ömer Said TOKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Müdürüm Şahin NURSAÇAN ve arkadaşlarım Adem CAN ve Güzde ÖZÇELİK'e teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şefik TEKLE

Kayseri, Şubat 2016

BALIK DERİLERİNDEN JELATİN ÜRETİMİ, TEKNOLOJİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Şefik TEKLE

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2016
Danışman: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

ÖZET

Jelatin, gıdalarda elastisite, kıvam ve stabilitenin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan önemli bir fonksiyonel biyopolimerdir. Sadece kara hayvanlarının deri ve kemiklerinden değil aynı zamanda balık ve böceklerden de elde edilebilmektedir. Balık işleme endüstrisinin yan ürünü olan balık derileri, başarılı bir şekilde jelatine işlenebilmektedir. Bu çalışmamızda Çipura (*Sparus aurata*) ve Levrek (*Dicentrarchus labrax*) balık türlerinin derilerinden jelatin üretimi ve elde edilen jelatinlerin özelliklerinin tespiti amaçlanmıştır. Çipura'da %17,93 ve Levrek'de %13,71 oranında jelatin verimi elde edilmiştir. Çipura'da Jel Kuvveti (Bloom), viskozite ve pH sırasıyla 129.9 g, 8.4 cP ve 4.62 olarak, Levrek'de 70 g, 5.69 cP ve 3.56 olarak tespit edilmiştir. Levrek derisi jelatininin L^* (parlaklık), a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerlerinin, Çipura derisi jelatininden daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Çipura derisi jelatininin su tutma ve yağ bağlama kapasitesi ile köpük oluşturma ve köpük stabilitesinin Levrek derisi jelatininkilerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki balık jelatininin geçirgenlik değerlerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Çalışmamızda örneklerin viskoelastik özelliklerini belirlemek amaçlı frekans tarama analizi yapılmıştır. Her iki jelatin örneğinde de elastik modül - G' - ($K'=292,7-1345,4$) değerlerinin viskoz modül - G'' - ($K''=15,8-31,0$) değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüş olup iki modülün kesiştiği nokta gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlara göre jelatinlerin elastikliği baskındır. Üretilen jelatinlerin jelleşme sıcaklığı da sıcaklık taraması testi ile belirlenmiştir. Levrek jelatininin jelleşme sıcaklığı 16,79 °C ve Çipura jelatininin jelleşme sıcaklığı 21,21 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, gıda ürünlerinde memeli jelatinine alternatif olarak balık jelatini kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Jelatin, balık derisi, çipura, levrek

PRODUCTION OF GELATIN FROM FISH SKINS, DETERMINATION OF ITS TECHNOLOGICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES

Şefik TEKLE

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, February 2016

Supervisor: Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ

ABSTRACT

Gelatin is an important functional biopolymer widely used in foods to improve elasticity, consistency and stability. It can be obtained not only from the skin and bones of land animals, but also from fish and insects. Fish skins are a by-product of the fish processing industry that can be successfully processed into gelatin. In this study, it was aimed to extract gelatin from the skin of gilt-head bream (*Sparus aurata*) and bass (*Dicentrarchus labrax*) and to determine its technological and rheological properties. The extraction process of gilt-head bream and bass skin gelatin had a 17.93% and 13.71% yield respectively. The gel strength, viscosity and pH of gilt-head bream skin gelatin were 129.9 g, 8.4 cP and 4.62 respectively, and of bass skin gelatin was 70 g, 5.69 cP ve 3.56 respectively. Bass skin gelatin lightness (L^*), redness (a^*) and yellowness (b^*) values were higher than gilt-head bream skin gelatin. Water-holding capacity, fat-binding capacity, foam expansion and foam stability of gilt-head bream skin gelatin were higher than those of bass skin gelatin. Both the permeability value of the fish skin gelatin has been found to be very low. On the purpose of determine the viscoelastic properties of the skin gelatins, frequency sweep analysis was applied. Accordingly, the magnitudes of elastic modulus - G' - ($K' = 292,7-1345,4$) were always greater than that of viscous modulus - G'' - ($K'' = 15,8-31,0$) without exhibiting no cross-point of G' and G'' along the whole frequency range studied. It is clear from these results that the skin gelatins were predominantly elastic. Furthermore, gelling temperatures of gilt-head bream and bass skin gelatin were 21.21 °C, 16.79 °C respectively. Fish gelatin may thus be considered as an alternative to mammalian gelatin for use in food products.

Keywords: Gelatin, fish skin, gilt-head bream, bass

İÇİNDEKİLER

BALIK DERİLERİNDEN JELATİN ÜRETİMİ, TEKNOLOJİK VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
OKABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Kollajen	4
1.2. Jelatin	6
1.3. Jelatin Üretim Aşamaları	8
1.3.1. Ön Muamele (Asit veya Alkali Uygulama)	8
1.3.2. Ekstraksiyon işlemi	9
1.3.3. Kollajenin Jelatine Dönüşümü	9
1.3.4. Filtreleme (Süzme)	11
1.3.5. Evaporasyon (Kurutma) İşlemi	11
1.3.6. Sterilizasyon	11
1.3.7. Kurutma	11

1.4. Balık Jelatini	12
1.4.1. Balık Jelatini Ekstraksiyonu	12
1.5. Balık Jelatinin Fizikokimyasal ve Teknolojik Özellikleri	15
1.5.1. Kimyasal ve Yapısal Özellikler	15
1.5.2. Reolojik Özellikler	17
1.5.3. Emülsifiye ve Köpürme Özellikleri	21
1.5.4. Film Oluşturma Özellikleri	22
1.5.5. Duyusal Özellikler	23
1.6. Balık Jelatini Uygulamaları	24
1.7. Balık Jelatini İle İlgili Değişiklikler	26
1.8. Memeli Jelatinine Alternatif olarak Balık Jelatininden Beklentiler	27

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Balık Dersinin Hazırlanması	33
2.2. Jelatin Ekstraksiyonu	33
2.3. Jelatinlerin Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	36
2.3.1. Jel Kuvveti (Bloom Derecesi)'nin Belirlenmesi	36
2.3.2. Viskozite	36
2.3.4. pH Analizi	36
2.3.5. Renk Özelliklerinin Belirlenmesi	36
2.3.6. Su Tutma Kapasitesi	37
2.3.7. Yağ Bağlama Kapasitesi	37
2.3.8. Köpük Oluşturma ve Stabilitesi	37
2.3.9. Bulanıklık	38
2.4. Jelatin Solüsyonlarının Viskoelastik Özelliklerinin Belirlenmesi	38
2.4.1. Amplitude Sweep Testi	38
2.4.2. Frekans Sweep Testi	39
2.4.3. Jelatin Örneklerinin Jelleşme Sıcaklığının Belirlenmesi	39

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ekstraksiyon Verimi	41
3.2. Jel Kuvveti (Bloom Derecesi)	42
3.3. Viskozite	42
3.4. pH Analizi	42
3.5. Renk Özelliklerinin Belirlenmesi.....	42
3.6. Su Tutma Kapasitesi - Yağ Bağlama Kapasitesi.....	43
3.7. Köpük Oluşturma ve Stabilitesi.....	44
3.8. Bulanıklık.....	45
3.9. Jelatinin Viskoelastik Özelliklerinin Belirlenmesi	45
3.10. Çipura ve Levrek Jelatinlerinin Jelleşme Sıcaklıkları	49

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	68

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1	Kollajenin Sınıflandırılması	6
Tablo 1.2.	Balık jelatinleri ile domuz jelatininin aminoasit içeriğinin karşılaştırılması ..	7
Tablo 1.3.	Çeşitli Balık Jelatinlerinin Jel Kuvveti.....	19
Tablo 3.1.	Levrek ve Çipura derisinden elde edilen jelatinlerin renk değerleri	43
Tablo 3.2.	Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin köpük oluşturma ve köpük stabilitesi değerleri.....	44
Tablo 3.3.	Çipura ve Levrek derisi jelatinlerinin bulanıklık değerleri	45
Tablo 3.4.	Power law modele göre belirlenen determinasyon katsayısı, kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kollajen proteininin moleküler organizasyonu	5
Şekil 2.1. Jelatin üretiminde kullanılan Levrek derisi	34
Şekil 2.2. Jelatin üretiminde kullanılan Çipura derisi	34
Şekil 2.3. Balık jelatini üretim akış şeması	35
Şekil 3.1.a: Levrek ve Çipura derisi jelatini	41
Şekil 3.1.b: Levrek ve Çipura derisi jelatini	42
Şekil 3.2. Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin su tutma ve yağ bağlama kapasitesi .	43
Şekil 3.3. Çipura balığı derisinden elde edilen jelatinin köpük oluşturmaşısı	44
Şekil 3.4. Levrek balığı derisinden elde edilen jelatinin köpük oluşturmaşısı	45
Şekil 3.5. % 6,67 konsantrasyonlu Levrek jelinin G' , G'' değerlerinin açısıl hıza bağlı değişimi	46
Şekil 3.6. % 6,67 konsantrasyonlu Çipura jelinin G' , G'' değerlerinin açısıl hıza bağlı değişimi	46
Şekil 3.7. % 6,67 konsantrasyonlu Levrek ve Çipura jellerinin G^* değerlerinin açısıl hıza bağli değişimi	47
Şekil 3.8. Levrek ve Çipura jellerinin kompleks viskozite değerlerinin açısıl hıza bağli değişimi grafiği	48
Şekil 3.9. Levrek ve Çipura jellerinin $\tan \delta (G''/G')$ değerlerinin açısıl hıza bağli değişimi grafiği	48
Şekil 3.10. Çipura balığı derisi jelatinin jelleşme sıcaklığı grafiği	49
Şekil 3.11. Levrek balığı derisi jelatinin jelleşme sıcaklığı grafiği	49

GİRİŞ

En önemli biyopolimerlerden biri olan jelatin, gıda ve ilaç endüstrisinde fonksiyonel ve teknolojik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde jelatin; şekerlemelerde temel olarak çığnenabilirlik, tekstür ve köpük stabilizasyonunu ve düşük yağ içerikli ürünlerde sürülebilir kremi yapı ile ağız tadını geliştirmek için, süt ürünlerinde stabilizasyon ve tekstür sağlamak için, fırınlanmış ürünlerde emülsifikasyon, jelleşme ve stabilizasyonu ile et ürünlerinde su bağlamayı geliştirmek için kullanılmaktadır [1,2]. İlaç endüstrisinde jelatin, sert ve yumuşak kapsüllerin üretiminde de yaygın olarak kullanılır. Jelatinin, düşük kalorili olması nedeniyle normal olarak gıda maddelerindeki protein seviyesini arttırmak için kullanımı önerilmektedir ve vücut geliştirici gıdalarda özellikle faydalı bulunmuştur. Ayrıca, jelatin diyabet hastaları için formüle edilen gıdalarda karbonhidrat seviyesini azaltmak için de kullanılmaktadır.

Jelatin, domuz, sığır gibi hayvanların derileri ile tavuk gibi kanatlılar ve balıktan elde edilen kollajenden üretilen bir proteindir. Genelde üretim miktarındaki büyüklüğe göre sırasıyla, domuz, sığır, kanatlılar ve balıktan üretim yapılmaktadır.

Jelatinin kullanım alanı geniş olduğu için ekonomik değeri de oldukça yüksektir. Küresel jelatin talebi giderek daha da artmaktadır. Son raporlar göstermektedir ki; dünyada yıllık jelatin üretimi yaklaşık 326.000 tondur. Üretimde en yüksek oran %46 ile domuz derisi türevlerine ait olup bunu %29,4 ile sığır derisi, %23,1 ile kemikler ve %1,5 ile diğer kaynaklar takip etmektedir [3]. Bununla beraber jelatinin bu tür faydalı geniş uygulama alanlarına rağmen, kullanımı ile ilgili kötümser ve güçlü kaygılar halen tüketiciler arasında devam etmektedir [4]. Bu durum temelde dini duyarlılıktan kaynaklanmaktadır (Hindular, sığır kaynaklı ürünlerin tüketimini yasaklarken, hem Yahudilik hem de İslamiyet domuz kaynaklı herhangi bir ürünün tüketimini yasaklamaktadır).

Buna ilaveten dünyanın her tarafında vejetaryanizme daha sıkı bir uyum ve yönelim bulunmaktadır. Ayrıca, araştırmacılar arasında hayvan dokusu türevi kollajen ve jelatinlerin prionlar gibi patojenik vektörlerin bulaştırıcısı olup olmadığı ile ilgili kaygıları artmaktadır [5].

Üretimin en yüksek bölümünün domuz jelatini olduğu dikkate alınsa da gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılan jelatinin bir kısmı sığırlardan elde edilmektedir. BSE olayı, dini kaygıların yanı sıra, özellikle atık olarak ortaya çıkan maddelerin değerlendirilmesi konusu da dikkate alındığında memeli kaynaklı jelatine alternatif geliştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bununla birlikte çok az alternatifler mevcuttur ve sonuç olarak jelatini azaltmak mümkün değildir. Üniversite ve endüstriden araştırmacılar, domuz ve sığır jelatinine bir alternatif ve daha favori olarak gözüken yeni jelatin kaynakları bulmak için devamlı olarak araştırma yapmaktadırlar.

Son on yıl içinde pazarda balık ve kümes hayvanlarından elde edilen jelatine yoğun ilgi mevcuttur. Kümes hayvanlarının deri ve kemiklerinin, yakın gelecekte jelatin üretimi için kullanılacağı sanılmaktadır. Fakat ticari üretim, düşük verim nedeniyle şuanda üretimi sınırlamaktadır. Kümes hayvanlarından elde edilen deri, diğer gıda uygulamaları için hammadde olarak da talep edilmektedir [2]. Bu konuda balık jelatini, memeli jelatinine iyi bir alternatif olarak vurgulanmaktadır. Özellikle daha düşük erime noktası ve ağızda daha hızlı dağılma gibi kalite özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Buna rağmen, balık jelatini üretimi halen başlangıç seviyesindedir ve dünya yıllık jelatin üretiminin sadece yaklaşık %1'ne katkıda bulunmaktadır [6].

Balık yakalama; temelde insan tüketimi, yemek yapımı ve yem gibi diğer minör kullanımlar için yapılmaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yakalanan toplam balık miktarının %78'lik kısmı insan gıdası olarak, yaklaşık %21'lik kısmı ise gıda dışı kullanımlar için ayrılmaktadır [7]. İşleme, atık olarak ayrılan (yaklaşık 7,3 milyon ton/yıl) büyük miktarda balık atık (deri, kemikler ve yüzgeçler gibi) biyokütlenin jenerasyonunu sağlayacaktır [8].

Balık jelatinin üretimi 1950 yılından beri yapılagelmektedir. Ancak jelatin üzerine yapılan çoğu çalışma, memeli jelatinine yöneliktir. Sadece son yıllarda daha yoğun balık jelatini üzerine çalışmalar literatüre eklenmeye başlamıştır. Ancak özellikle

Ülkemiz başta olmak üzere balık jelatini konusunda yapılmış yeterli miktarda araştırma bulunmamaktadır. Bu tez çalışması, ülkemizde yaygın üretim ve ihracat durumu bulunan ipura (*Sparus aurata*) ve Levrek (*Dicentrarchus labrax*) balık türlerinin derilerinden jelatin üretimi ve elde edilen jelatinlerin özelliklerinin tespiti amacıyla yapılmıştır. Elde edilen verilerin balık jelatini ile ilgili literatüre ve sanayiye aktarılması durumunda ülkemiz ekonomisine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



1. BÖLÜM

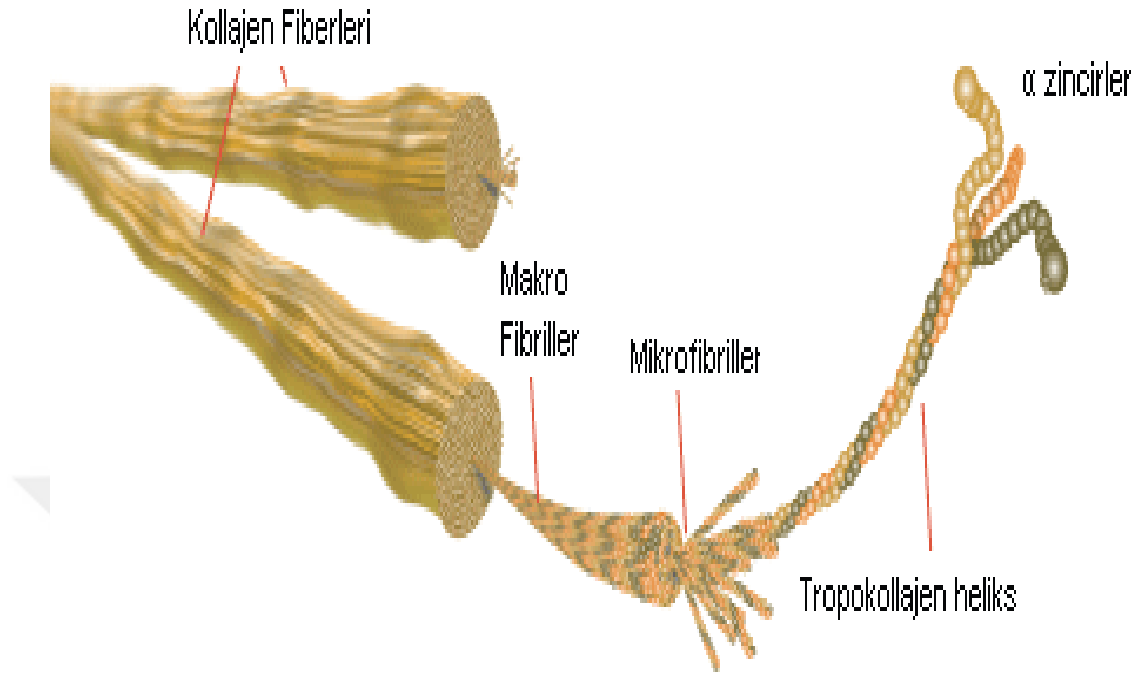
GENEL BİLGİLER

Jelatin, çözünür protein bileşeni olup kemik, kıkırdak ve derideki temel fibröz protein bileşeni olan kollajenin kısmi hidrolizasyonu ile elde edilir. Bu nedenle kaynağı, hayvanın yaşı ve kollajen tipi esas faktörler olup jelatinin özelliklerini önemli ölçüde etkiler [1].

1.1. Kollajen

Kollajen, insan ve hayvan organizmalarında en çok bulunan proteinlerden biridir ve toplam proteince oranı yaklaşık %60'dır. Globüler proteinlerin aksine, doğrusal fiber benzeri bir yapıya sahip olan kollajen moleküllerinin en belirgin özelliği, üç polipeptid alt biriminden oluşan bükümlenmiş kangal şeklindeki üçlü sarmal yapıya sahip olmalarıdır. Kollajen proteininin yapı taşları sayılan ve polipeptid alt birimlerden oluşan α -zincirler, bir ortak eksen etrafında dönerek 3000 Å uzunluğunda ve 15 Å çapında katı ve çubuk benzeri moleküller oluştururlar. Bu zincirler, mikro fibrilleri, mikro fibriller makro fibrilleri ve daha sonra da makro fibriller bir araya gelerek kollajen fiberlerini meydana getirirler (Şekil 1.1). Kollajen tek bir çeşit protein değildir. Literatüre göre, yaklaşık 27 farklı tip kollajen tespit edilmiştir. Basit bir sınıflandırması Tablo 1.1'de gösterilmiştir [2]. Bunlardan en yaygın olan Tip I kollajendir ve daha çok deri, kemik ve tendon gibi bağ dokularında bulunur. Tip II kollajen, özellikle kıkırdak dokuda bulunmaktadır. Tip III kollajen ise yaşa bağlı olarak büyük değişiklik gösteren bir proteindir. Diğer kollajen tipleri ise çok küçük miktarlarda bulunur ve genellikle organdan organa farklılık gösterirler [2,9].

Diğer proteinler gibi, kollajen de primer, sekonder ve tersiyer yapılara sahiptir. Kollajen proteininin yapı taşı olarak bilinen tropokollajen birimleri 3 farklı primer polipeptid zincirinin bir araya gelmesiyle oluşmuştur.



Şekil 1.1. Kollajen proteininin moleküler organizasyonu

Örneğin, jelatin üretiminde kullanılan Tip I kollajende, 1014 adet aminoasidin bir araya gelmesiyle meydana gelmiş 3 polipeptid yer almaktadır ve her bir polipeptid zincirinin molekül ağırlığı yaklaşık olarak 100.000 g/mol'dür. Polipeptid zincirlerindeki glisin (Gly), tek başına aminoasit kompozisyonunun %33'ünü, prolin ve hidroksiprolin ise %22'sini meydana getirmektedir. Bu nedenle alfa (α) zincir olarak da adlandırılan bu yapı, Gly-X-Y diziliminin 334 kere tekrarlanması ile meydana gelmiştir, burada X ve Y çoğu kez prolin ve hidroksiprolin olmakla birlikte başka herhangi bir aminoasit de olabilir. Ancak sadece N- ve C- terminal uçlarında bu genel yapıya uymayan ve 15-26 adet aminoasitten meydana gelmiş kısa zincirler de bulunmaktadır. Glisin, prolin ve hidroksiprolin ile diğer aminoasitler arasında oluşan H bağları, kollajen moleküllerinin kendine has sağlamlıkta bir yapı kazanmasını sağlamaktadır. İşte bu aminoasitler, polipeptid zincirinin rotasyonunu sınırlayarak üçlü sarmal yapının kararlı hale gelmesini sağlar [2].

Tablo 1.1 Kollajenin Sınıflandırılması [2]

Tipi	Tanımlama
Tip I	Yaygın bir tip olup temel olarak deri, kemik ve tendonlar gibi bağlantı dokularında bulunur.
Tip II	Bu tip, hemen hemen sadece kıkırdak dokuda bulunur.
Tip III	Bu tip, yıla çok bağımlıdır: çok genç deride %50 oranına kadar mevcutken zaman ilerledikçe %5-10'a düşmektedir.
Diğer Tipler	Diğer kollajen tipleri, çok düşük miktarda ve çoğunlukla spesifik organlarda vardır

Kollajenin bileşimini 20 aminoasit oluşturur [2]. Farklı kaynaklardan elde edilen kollajenler içinde aminoasit kompozisyonunda bazı farklılıklar olmasına rağmen tüm kollajenlerin yaygın ve eşsiz belli karakteristik özellikleri vardır. Bu sadece yüksek miktarda hidroksiprolin ve hidroksilislin içeren ve de toplam imino asit (prolin ve hidroksiprolin) içeriği yüksek memeli proteinleri içindir [10].

1.2. Jelatin

Doğal olarak bulunmayan bir protein olan jelatin, hayvan deri, kemik ve bağ dokularının temel bileşeni fibröz protein kollajenden elde edilmektedir. Jelatin, doğal kollajenin kısmi hidrolizasyonu sayesinde üretilmektedir. Jelatin üretimi sırasında, ham hayvansal materyal seyreltik asit veya bazla muamele edilir, çapraz bağların kısmi ayrılması sonucunda, yapı çökmüş olur. Sıcak, sulu, çözünür kollajen -yani jelatin- oluşmuş olur [2].

Üçlü-heliks de denilen, birbirine geçmiş üç alfa zincirinden oluşmuş kollajen molekülleri, zincir arası hidrojen bağlama için ideal bir geometri sağlayan bir yapıda olduğu kabul edilir [11]. Heliksdeki her bir zincir, saat yönünün tersine döner. Bu üçlü-heliks yaklaşık 300 nm uzunluğunda ve yaklaşık 105 kDa moleküler ağırlığa sahiptir [12]. Üçlü-heliks yapı, yukarıda bahsi geçen zincirler arası hidrojen bağları ile dengelenmiştir. Kollajen denatürasyonu, çubukların ayrılmasına, hidrojen bağlarının yıkımından dolayı zincirlerin toplam veya kısmi seperasyonuna, üçlü-heliks yapının kaybına sebep olur ve denatürasyon sonrasında polimerler sarmal bir yapıda bulunur. Endüstriyel jelatin, farklı bileşenlerin karışımıdır: α -zincirler (bir polimer zincir), β -zincirler (kovalent çapraz bağlı iki α -zinciri) ve γ -zincirler (üç kovalent çapraz bağlı α -zincirler) [12]. Domuz jelatininin tipik aminoasit bileşimi Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Balık jelatinleri ile domuz jelatininin aminoasit içeriğinin karşılaştırılması (miktar/1000 toplam aminoasit miktarı)

Amino Asit	Morina derisi ^a	Alaska			Tilapia derisi ^c	Domuz Derisi ^d
		Pollock Derisi ^b	Barlam Derisi ^a	Pisi Derisi ^a		
Ala	96	108	119	123	123	112
Arg	56	51	54	54	47	49
Asx	52	51	49	48	48	46
Cys	0	0	-	-	0	0
Glx	78	74	74	72	69	72
Gly	344	358	331	350	347	330
His	8	8	10	8	6	4
Hyl	6	6	5	5	8	6
Hyp	50	55	59	60	79	91
Ile	11	11	9	8	8	10
Leu	22	20	23	21	23	24
Lys	29	26	28	27	25	27
Met	17	16	15	13	9	4
Phe	16	12	15	14	13	14
Pro	106	95	114	115	119	132
Ser	64	63	49	41	35	35
Thr	25	25	22	20	24	18
Trp	0	0	-	-	0	0
Tyr	3	3	4	3	2	3
Val	18	18	19	18	15	26
Imino acid	156	150	173	175	198	223

Pisi balığı ve Tilapia sıcak su balığı örneği iken Morina, Alaska pollock ve Barlam soğuk su balığı örnekleridir. ^a [14], ^b [15], ^c [16], ^d [13].

Jelatinin aminoasit kompozisyonu, kaynak kollajenin kompozisyonuna çok yakındır ve Gly-X-Y üçlülerinin tekrar eden dizisi ile karakterize edilir. Üçlüdeki X, çoğunlukla prolin ve Y, çoğunlukla hidroksprolin'dir [13].

1.3. Jelatin Üretim Aşamaları

1.3.1. Ön Muamele (Asit veya Alkali Uygulama)

Kollajen bakımından zengin olan deri, kemik gibi ham maddelerin asit veya baz ile muamele edilmesi sonrasında kollajenin yapısındaki kovalent olmayan bağlar parçalanır ve proteinler hidrolize olur. Bunun sonucunda kollajen molekülü yeterli miktarda su alır, şişer ve çözünürlüğünde artma meydana gelir. Kemiklerden elde edilen jelatinlerde daha çok asitle ön muamele işlemi uygulanır ve sonucunda Tip A jelatini üretilmiş olur. Asitle jelatin üretiminde, yıkanarak temizlenen ve yağlarından ayrılan ham madde, bir mineral asit (pH~ 1,5-3,0) çözeltisine (H_2SO_4 , HCl vb) daldırılarak 10 - 72 saat (genellikle 24-48 saat civarında) arasında bekletilir. Bekletme süresi, işlem gören ham maddenin kalınlığına ve boyutuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu süre içerisinde ham materyal, başlangıçtaki hacminin 2-3 katı kadar şişer ve kollajen proteini çözünür. Daha sonra, asit çözeltisi ortamdan uzaklaştırılır ve ekstraksiyon için istenen pH seviyesine (pH 4-5) kadar bir alkali ile nötralizasyon yapılır. Böylece, seçilen izoelektrik nokta sayesinde kollajen yapısında olmayan diğer safsızlıklar ve çözünür hale gelmiş tuzlar su ile kolayca yıkanarak kollajenden ayrılır [17].

Alkali ile ön muamele işleminde ise, Tip B türünde jelatin elde edilir ve ticari olarak üretilen jelatinin büyük bir bölümü de bu yolla üretilmektedir. Bu işlemde farklı tipte alkali ajanları kullanılabilir, ancak kireçle hazırlanan kalsiyum hidroksit [$Ca(OH)_2$, pH 12,0] çözeltisi kullanılan en yaygın alkali çözeltisidir. Önceden yıkanmış, bağ doku harici dokulardan (et, yağ, kan, kıl vb) temizlenmiş ham madde, doku ağırlığının yaklaşık %10 oranında kireç ile hazırlanan $Ca(OH)_2$ çözeltisi ile dolu tekne veya fiçılara konularak uzun bir süre bekletilir. Bu işlem sırasında sıcaklık 24 °C'nin altında tutulur ve belirli aralıklarla ham madde uygun bir alet yardımıyla karıştırılır. Bu bekletme süresi, $Ca(OH)_2$ konsantrasyonu, sıcaklık ve işlem gören ham maddenin özelliğine/boyutlarına bağlı olarak değişebilir. Dolayısıyla, en az 10 gün ve en fazla 6 ay olmakla birlikte bu süre, genellikle 2-3 aydır. Alkali çözelti içerisinde bekletme esnasında kollajen fibrilleri şişer, aralarındaki çapraz bağlar zayıflar ve moleküllerde kısmi bir depolimerizasyon (parçalanma) meydana gelir. Yine kollajen harici diğer protein vb safsızlıklar ise suda daha çözünür hale gelir ve yıkama suyu ile kolaylıkla uzaklaştırılabilirler. Bu süre sonunda, ham madde teknedan çıkarılır; musluk suyu

altında yıkanarak üzerindeki kireç kalıntıları ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılır. Daha sonra alkalik ham madde, seyreltik bir asit çözeltisi (örneğin HCl) ile ekstraksiyon için gerekli asitlik (pH 6-7,5) seviyesine ulaşana kadar nötralize edilir. Alkali ile muamele işlemi sonucunda, iyonlaşmamış durumdaki glutamin ve asparajin rezidüleri, asidik formlarına dönüşür; bu reaksiyondan amonyak açığa çıkar ve elde edilen jelatin asidik özellikte olur. Böylelikle B tipi jelatinin izoelektrik noktası 4,8-5,5 arasında iken A tipi jelatininki 8,5 – 9,4 arasındadır. İzoelektrik nokta, proteinlerin yük olarak nötral (+ ve – yüklerin eşit) olduğu pH'dır [17].

1.3.2. Ekstraksiyon işlemi

Yukarıda anlatıldığı gibi asit veya alkali ile ön işleme tabi tutulmuş ham madde, ekstraksiyon kazanlarına konular ve üzeri sıcak su ile örtülür. Sıcak su ile muamele işlemi, art arda birkaç aşamada (genelde 5-10 kez) uygulanır; ancak her aşamada su sıcaklığı bir önceki aşamadakinden daha yüksek tutulur. Yani başlangıçtaki su sıcaklığı 55°C iken, en son aşama kazanındaki su sıcaklığı yaklaşık 100°C'dir. Her bir aşamadaki ekstraksiyon süresi ise 4 ile 8 saat arasında değişmektedir. Her bir ekstraksiyon aşamasından sonra, jelatin daha ileri derecede parçalanır ve rengi daha koyu olur. Bu aşamada, elde edilen jelatinin kalitesi, sıcaklık ile ters orantılıdır, bu nedenle her sıcaklık aşamasında elde edilen jelatinin kalitesi ayrıdır. Sıcaklık artırılmaz ise ekstraksiyon olmaz veya verim düşer. Ekstraksiyon sonrası jelatinin kül içeriği, %2-3 arasında değişmektedir, ancak arzu edilirse kül içeriği, iyon-değiştiricilerle azaltılabilir [17].

1.3.3. Kollajenin Jelatine Dönüşümü

Kollajenin jelatine dönüşümünü daha iyi anlayabilmek için, öncelikle kollajen molekülünü oluşturan çapraz bağların hangi etkiler sonucunda ve nasıl parçalandığını anlamak gerekir. Asit veya alkali ile ön muamele ve ekstraksiyon aşamasında uygulanan ısı işlemlerle, molekül içi ve moleküller arası H ve kovalent bağlar zayıflamakta veya yıkıma uğramakta ve böylece kollajenin üçlü sarmal yapısı bozulmaktadır. Yine yer yer amino asitler arasında kopmalar meydana gelmekte ve böylece bu sarmal yapı, çubuk şeklinden yumak şeklinde bir yapıya dönüşmektedir. İşte bu yapı, çözünür özellikteki jelatinin ilk yapısıdır. Peki kollajen molekülündeki hangi bağlar yıkıma uğramaktadır? Bu sorunun yanıtını vermek için de, stabil bir kollajen molekülü oluşumu için önce hangi bağların oluşması gerektiğine burada kısaca değinmek gerekir. Daha önce de

ifade edildiği gibi kollajen molekülü, belirli sayıda moleküler arası ve molekül içi çapraz bağlardan oluşmaktadır. Ancak kollajen dokusuna asıl stabil yapısını kazandıran bağlar, moleküller arası bağlardır ve bu bağların sayısı, kollajen matüre oldukça (hayvanın yaşı arttıkça) artmaktadır. Bu bağlantıların oluşması için, lizin ve OH-lizin'in amino grubu ile bir aldehit grubu arasında bir kondensasyon (kümelenme) reaksiyonunun gerçekleşmesi gerekir. Eğer bu aldehit grubu, lisinden oluşmuşsa, o zaman ısıya dayanıksız "aldimin" çapraz bağları oluşur, yok eğer OH-lisinden oluşmuşsa, o zaman da "Amadori regülasyon" tepkimesi ile ısıya dayanıklı "keto-imin" çapraz bağları oluşur [17].

Kollajen molekülünde matürasyon derecesi arttıkça (yani canlı yaşlandıkça), söz konusu çapraz bağlarda ileri derecedeki reaksiyonlar meydana gelir ve netice olarak "iki değerlikli bağlantılar" yerine, daha dayanıklı olan "üç değerlikli bağlantılar" oluşur. Bu bağlantılar, üç adet kollajen molekülünü birbirine bağlar (bir arada tutar) ve kollajen molekülünün yaşlanma sürecinde gerilim kuvvetini artırır. İşte, kollajenin kimyasal madde (asit ya da baz) ile ön muamele ve ekstraksiyon işlemleri sırasında yıkıma uğratılması gereken bağlar bu bağlardır. Asit veya baz uygulaması ve ısıl işlemle ekstraksiyon aşamalarında kollajenden, farklı kompozisyonlara ve moleküler ağırlıklarına (Mw) sahip farklı polipeptid zincirleri meydana gelmektedir. Bunlar, serbest haldeki α , β ve γ polipeptid zincirleridir. β , iki α zincirinin birbirine kovalent bağla bağlanmasıyla; γ ise üç α zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Yine serbest haldeki bu zincirler, molekül ağırlığı daha küçük alt birimlere de parçalanabilmektedirler. Ekstraksiyon işlemi sonucu oluşan bu polipeptid zincirlerinin aminoasit kompozisyonları da çok farklı olabilir. Glisin aminoasidinin miktarı diğer tüm aminoasit rezüdilerinin neredeyse 1/3'ü, prolin ve OH-prolinin miktarı ise 1/5'i kadardır. Yine ekstraksiyon işlemi sonucunda, sülfür içeren aminoasitlerin miktarı ise yok denecek kadar azdır ve zincirler arasındaki çapraz bağlarda bile bu aminoasitler bulunmamaktadır. A tipi jelatinlerde izoelektrik nokta 9,0 civarında, molekül ağırlığı ise 70 – 90 kDa aralığındadır. Bu yöntemle üretilen jelatinde protein hidrolizasyonu daha düşük orandadır ve ürünün jel kuvveti daha yüksektir. Alkali uygulaması ile elde edilen B tipi jelatinlerin izoelektrik noktası 4,8-5,5, molekül ağırlığı ise 10 ile 65 kDa arasında değişmektedir [17].

1.3.4. Filtreleme (Süzme)

Elde edilen sıvı ekstrakt çeşitli özellikteki süzgeçlerden geçirilir. Sıvı ekstrakt içerisindeki çökeltiler, topaklanma ürünleri ve diğer safsızlıklar ayrıldığı gibi bu yolla molekül ağırlığına ve rengine göre bir sınıflandırma da yapılabilir. İstendiği takdirde, kaliteyi daha da artırmak amaçlı, konsantre jelatin solüsyonu süzülebilir ve tekrar ağartılabilir [17].

1.3.5. Evaporasyon (Kurutma) İşlemi

Belirtilen üretim basamakları sonucu elde edilen sıvı jelatin ekstraktı, evaporasyon işlemi ile suyu uçurularak, belirli bir viskoziteye ulaşmaya kadar konsantre edilir. Nem oranı, yüksek kalitedeki (yüksek molekül ağırlığına sahip) jelatinlerde %20-25 civarında, düşük kaliteli (düşük molekül ağırlığına sahip) jelatinlerde ise %40 civarındadır. Çünkü suyun mevcudiyetinde termal hidrolizasyon her zaman mümkündür. Koyulaşmış jelatine tamamen kurumadan önce gerekli hallerde bazı kimyasal koruyucular da ilave edilebilmektedir [17].

1.3.6. Sterilizasyon

Kurutulmamış ve viskoz haldeki jelatin hâlâ bozulabilir bir formdadır. Jelatinin sterilizasyon işlemi doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki safhada yapılır. Dolaylı sterilizasyon işleminde plakalı ısı değiştiriciler kullanılırken; doğrudan sterilizasyon işleminde ise buhar sterilizasyonu tekniği uygulanarak jelatin tamamen jel haline getirilir. Bu işlemin tamamlanması akabinde toz jelatin üretimi için, jelatin jelleri şerit şeklinde ekstrüde edilir ve kurutulur [17].

1.3.7. Kurutma

Koyulaştırılmış ve jel haline getirilmiş jelatin, ekstruderler veya fırınlarda daha da ileri derecede kurutularak, yaprak, granül veya toz haline getirilir. Kurutma işleminde filtrelenmiş, nemi giderilmiş ve mikrobiyal açıdan temiz kuru hava kullanılmaktadır. Havanın başlangıç sıcaklığı 30 °C'dir. Hava sıcaklığı, jelatin şeritlerinin kuruluk derecesine göre ayarlanabilir. Bu işlemde kurutulmuş jelatin şeritleri ezilir ve öğütülerek her birinin çapı, 0,1 ile 10 mm arasında değişen granül taneleri haline getirilir. Ticari jelatinlerin nem içeriği, %8 ile 12 arasındadır [17].

1.4. Balık Jelatini

Deniz (sıcak ve soğuk su balıklarının deri, kemik ve yüzgeçleri) kaynaklı jelatin, sığır jelatinine muhtemel bir alternatiftir [18, 19, 20]. Deniz jelatin kaynaklarının temel avantajlarından birisi, bu kaynakların BSE salgın riskleri ile ilişkilerinin olmamasıdır. Balık jelatini Müslümanlarca kullanılabilir bir ürün olmasının yanında Hinduizm mensupları ve Museviler de minimal kısıtlamalarla kullanabilmektedir. Ayrıca, atık ve kirliliğe sebep olan ve balık işleme endüstrisinin temel yan ürünü olan balık derisi, değerli bir jelatin kaynağı olarak kullanılabilir [21]. Balık derisi büyük miktarda kollajen içerir: Nagai ve Suzuki [22], Japon deniz levreği, kolyoz ve Bullhead köpek balığı derisinde kuru ağırlık hesabıyla sırasıyla %51,4 - %49,8 ve %50,1 kollajen bulunduğunu belirtmiştir.

Balık jelatini üretimi aslında yeni değildir. Her ne kadar çoğu endüstriyel uygulamalar için kullanılsa da [23], 1960 yılından beri asit ekstraksiyonu ile üretilmektedir. Detaylı ekstraksiyon prosedürleri ve balık jelatininin özelliklerinin karakterizasyonu, Birleşik Devletler patentinde Grossman ve Bergman [24] tarafından tanımlanmıştır. O zamandan beri birçok araştırma grubu balık jelatinini çeşitli açılardan ayrıca incelemişlerdir. Jelatin, birçok soğuk su (Örneğin: morina balığı, barlam balığı, alaska pollock balığı ve somon balığı gibi) ve sıcak su (Örneğin: ton balığı, yayın balığı, tilapia, Nil levreği, köpek balığı ve pisi balığı gibi) balığının deri ve kılçıklarından ekstrakte edilmektedir.

1.4.1. Balık Jelatini Ekstraksiyonu

Kollajenin çözünür jelatine dönüştürülmesi, kollajenin ya asit ya da alkalide ısıtılması ile gerçekleştirilebilir. Kollajenin termal çözündürülmesi (asit veya alkali varlığında), kollajende bulunan moleküler içi ve arası bir takım kovalent bağlarının ayrılmasından kaynaklanır. Ayrıca, kollajen moleküllerinin temel zincirlerinde bulunan bazı amit bağların hidrolize uğramasıdır [25]. Ekstraksiyon prosesi, polipeptid zincirlerin uzunluğunu ve jelatinin fonksiyonel özelliklerini etkileyebilir. Bu, proses parametrelerine (sıcaklık, süre ve pH), ön işlemlere ve hammaddenin başlangıç özellikleri ve korunma metoduna bağlıdır.

Tüm jelatin üretim prosesi, üç temel aşamadan meydana gelir: hammaddenin ön işlemleri, jelatinin ekstraksiyonu, saflaştırma ve kurutma. Ayrıca üretilmiş jelatin,

spesifik uygulamalar için spesifik özellikli ticari kalitede jelatin üretimi için karıştırılır [26]. Kollajene uygulanan ön işlem metoduna göre iki farklı jelatin (her biri farklı karakteristikli) tipi üretilebilir. Tip A jelatin (izoelektrik noktası pH 6-9), kollajene asit uygulanmasından üretilir ve Tip B jelatin (izoelektrik noktası yaklaşık pH 5), kollajene alkali uygulamasından üretilir [27]. Alkali uygulaması sığır derilerinde bulunan daha kompleks kollajenler için uygunken, asit uygulaması domuz veya balık derilerinde bulunan daha az kovalent bağlı kollajenler için daha uygundur.

Balık jelatini, bir takım farklı metotlar kullanılarak ekstrakte edilebilir. Balık jelatini hazırlanması için kullanılan direkt prosedürler, tipik olarak hammaddenin hafif bir kimyasal ile ön işlemi ve ekstraksiyon prosesi sırasında hafif sıcaklık uygulama şartlarını içerir. Genellikle jelatin ekstraksiyonundan önce balık derisine hafif bir asit ön işlemi uygulaması yapılır.

Gómez-Guillén ve Montero [28], daha önce balık derisinden yüksek jelleşme kapasiteli jelatin ekstraksiyonu için bir prosedür bildirmişlerdir. Bu prosedür temel olarak jelatinin şişmesi için hafif bir asit ön işlemi, devamında orta sıcaklıktaki suda (45°C) ekstraksiyon işlemi temellidir. Prosesin tamamlanması yaklaşık 24 saat alır. Balık derisi kollajeninde bulunan çapraz bağların asit kabiliyetinden dolayı hafif asit uygulaması, uygun şişmeyi sağlamak ve moleküller içi ve moleküller arası kovalent olmayan bağların parçalanması için yeterlidir [23, 27, 29]. 40°C'nin üzerindeki termal işlem (balık jelatinleri için halkalı sarmal yapı sıcaklık geçişi üzerinde iyidir), bir takım kovalent bağları böler ve hidrojen bağını yıkar. Tek sarmal yapıya geçiş sayesinde üçlü sarmal yapı destabilize olur ve çözünür jelatine dönüşümü sağlanır [30].

Ekstraksiyondan önce, hammadde koruma metotlarının balık jelatinlerinin bazı fiziksel özelliklerini etkilediği belirtilmiştir. Fernández-Díaz et al. [31], -12°C'de dondurulmuş derilerden elde edilen jelatinin jel kuvveti, hem taze deriden elde edilen hem de -20°C'de dondurulmuş derilerden elde edilen jelatinin jel kuvvetinden daha düşük olduğunu bildirmiştir [31]. Liu et al. [32], tarafından yapılan bir çalışmada; farklı metotlar kullanılarak korunmuş kanal yayın balığı derilerinden ekstrakte edilmiş (50 mmol/L asetik asit kullanılarak) jelatinin özelliklerine bakılmıştır. Taze ve dondurulmuş derilere nazaran kurutulmuş kanal yayın balığı derisinden elde edilen jelatinin daha yüksek jel kuvveti sergilediği ve bunun, kurutulmuş derilerden elde edilen jelatinin

büyük α -zincir içeriğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca kurutulmuş kanal yayın balığı jelatini solüsyonunun jelleşme özelliği ve erime noktası taze deri jelatini solüsyonuna benzer olduğu gözlemlenmiş fakat dondurulmuş deri jelatininkinden farklı olduğu bildirilmiştir.

Ortalama balık jelatini ekstraksiyon verimi memeli jelatininden daha düşüktür, yaklaşık olarak %6 ve %19 arası verim (100 g temizlenmiş derideki kuru jelatinin gram olarak ifadesidir) vardır. Balık jelatini ekstraksiyon veriminin daha düşük olması, yıkama aşamalarındaki süzme nedeniyle ekstrakte edilen kollajen kaybından veya kollajen hidrolizinin tam olmamasından kaynaklanabilmektedir [33].

Rahman et al. [34], sarı yüzgeçli ton balığı derisinin jelatin veriminin (%18) daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Jelatinin verim ve kalitesi sadece balık türünden ve ekstrakte edildiği deriden etkilenmez aynı zamanda ekstraksiyon prosesinden de etkilenir [35]. Bu durum Zhou ve Regenstein [36], tarafından pollock derisi jelatininin ekstraksiyon şartlarının optimizasyonu çalışmalarında ayrıca açıklanmıştır. Çalışmalarında pollock derisi jelatini için gözlemlenen verim, %3 den %19'a çıkmaktadır ve ön işlem sıcaklığına ve H^+ konsantrasyonuna oldukça duyarlıdır. Oda sıcaklığındaki ön işlemler, viskoziteyi çok az yükseltmesine rağmen büyük jelatin kaybına sebep olmaktadır. Pollock derisi jelatini ekstraksiyonunda düşük ön işlem sıcaklığı kullanılmalıdır. Bu yöntemin diğer soğuk su balıklarına da uygulanabilmesi olasıdır.

Gudmundsson ve Hafsteinsson [37] tarafından yapılan bir çalışmada, morina balığı derisinin tüm olarak uzun ekstraksiyonu sırasında, ham materyalin ön işlemlerinde kullanılan sodyum hidroksit, sülfürik asit ve sitrik asit solüsyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak, %11 ve %14 arasında jelatin verimi elde edilmiştir. Gómez-Guillén et al [14], ekstraksiyon veriminin balık türleri arasında çok az değiştiğini ifade etmiştir (dil balığı : %8,3; pisi balığı: %7,4; morina balığı: %7,2; Barlam balığı: %6,5). Ayrıca kalamar balığı derisi daha yüksek ekstraksiyon sıcaklığı (80°C) gerektirmekte fakat bu şartlar altında bile verim sadece %2,6'dır ve bu, daha hafif prosedür kullanılan balık derisi ekstraktlarından daha az verimlidir.

Diğer türlerde ise derilerden elde edilen jelatinin ekstraksiyon verimi ham materyalin başlangıç ağırlığının yaklaşık olarak %5,5 ve %21'i aralığındadır [24, 33, 38, 39, 40,

41]. Bu tür değerlerdeki varyasyon hem derilerin yaklaşık kompozisyonuna hem de derilerdeki çözünür bileşiklerin miktarındaki farklılıklara bağlıdır [40], çünkü bu özellikler türle ve balığın yaşıyla değişir. Jelatin verimindeki bu geniş aralık ham materyalin kolajen içeriğindeki farklılıklara da dayandırılabilir, ancak bu bilgi yayınlanmış verilerde sıklıkla belirtilmemiştir [41]. Yayınlanan jelatin verimlerinde, yaş deri ağırlığı ile kuru jelatin ağırlığının karşılaştırılması yaygındır, ancak güvenilir değildir. Su içeriği, deriye uygulanan farklı işlemlerden (dondurma, tuzlama, kazıma, süzme gibi) dolayı değişebilir. Bundan dolayı jelatin verimi, derideki kuru madde miktarı ile kuru jelatin miktarı karşılaştırılarak belirtilmelidir [42].

1.5. Balık Jelatinin Fizikokimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Gıda uygulamaları için, jelatinin karakteristik en önemli özellikleri; jel kuvveti, viskozite, jelleşme ve erime noktalarıdır. Bu özellikler, ortalama moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı, jelatin solüsyonunun konsantrasyonu, jel olgunlaşma süresi, jel olgunlaşma sıcaklığı, pH ve tuz içeriği gibi birçok faktörden etkilenir. Balık jelatininin gıda özellikleri üzerine yapılan bir takım çalışmalar, sadece balık ve domuz jelatinlerinin karşılaştırılmasına yönlendirilmiştir [43, 23, 44]. Ayrıca balık jelatininin fizikokimyasal ve teknolojik özellikleri yaygın olarak çalışılmaktadır; özellikle emülsüfiye, köpük oluşturma [45, 46], film oluşturma [47, 48, 49], ve duyu özelliklerinin [43] yanı sıra reolojik özellikleri [21, 50, 51, 52, 33, 40, 53] ile ilgili.

1.5.1. Kimyasal ve Yapısal Özellikler

Farklı balık jelatini tiplerinin aminoasit kompozisyonu Tablo 1,2'de özetlenmektedir. Genellikle balık derilerindeki mevcut kollajenler memeli kollajenine göre aminoasit kompozisyonunda daha geniş çeşitlilik gösterir. Onların hidroksprolin ve daha az ölçüde prolin içerikleri memeli kollajenindekilerden daha düşüktür ve bu, daha yüksek serin ve treonin içeriği ile dengelenmiştir [10]. Genelde balık kollajenleri memeli kollajenlerine göre daha düşük imino asit içeriğine sahiptir ve bu, düşük sıcaklıkta denatürasyona sebep olabilmektedir [24]. Kollajen tipi ve kaynağı, jelatin ürününün özelliklerini etkileyebilir.

Genel olarak, balık jelatinleri memeli jelatinleri ile karşılaştırıldığında daha düşük imino asit (prolin ve hidroksprolin) konsantrasyonuna sahiptir ve sıcak su balığı jelatinleri

(bigeye-ton balığı ve tilapia gibi) soğuk su balığı jelatinlerinden (morina balığı, mezzit ve trança balığı gibi) daha yüksek imino asit içeriğine sahiptir [13]. Prolin ve hidroksiprolin içeriği memeli jelatinleri için yaklaşık %30, sıcak su balığı jelatinleri (tilapia ve Nil levreği) için yaklaşık %22-25 ve soğuk su balığı jelatinleri (morina balığı) için yaklaşık %17'dir [40].

Avena-Bustillos et al. [47], benzer şekilde, soğuk su balığı jelatinlerinin memeli jelatinlerinden önemli ölçüde daha az hidroksiprolin, prolin, valin ve lösin miktarına sahip olduğu, ancak önemli ölçüde daha fazla glisin, serin, treonin, aspartik asit, metionin ve histidin aminoasidi içerdiğini ifade etmişlerdir. Buna rağmen hem soğuk su balığı hem de memeli jelatinleri benzer oranda alanin, glutamik asit, sistein, izölösin, trosin, fenilalanin, homosistein, hidroksilisit, lisin ve arjinin miktarlarına sahiptir.

Haug et al. [52], balık ve memeli jelatinlerinin reolojik özellikleri üzerine yaptıkları benzer bir karşılaştırma çalışmasında, memeli ve balık jelatinleri arasındaki temel farkın, prolin ve hidroksiprolin imino asitleri içeriğinden kaynaklandığını ve jelatinin bir jel ağı oluşturduğunda düzgün bir yapıyı stabilize edebileceğini bildirmiştir. Daha düşük prolin ve hidroksiprolin içeriği balık jelatinlerine düşük jel kuvveti, düşük jelleşme ve erime sıcaklığı verir. Bu, jel özellikleri için kritik olan jelatin jelinin üstün sarmal yapısı, sterik kısıtlamalar tarafından stabilize edildiğinin akılda kalmasını sağlayabilir. Bu kısıtlamalar, aminoasitler arasında oluşmuş hidrojen bağlarına ilaveten imino asitlerin iki prolidin halkası tarafından uygulamaya koyulabilir [11].

Aminoasit kompozisyonunun dışında jelatinin fonksiyonel özellikleri, moleküler ağırlıklarının dağılımı, yapı ve alt birimlerin kompozisyonundan da etkilenir. Jelatin üretimi sırasında kollajenin jelatine dönüşümü, kovalent çapraz bağlarının arasının açılması ve bazı peptid bağ zincirleri içinde olumsuz kırılmalardan dolayı değişen kitle molekülleri açığa çıkarır [15]. Sonuç olarak elde edilen jelatin kollajenden daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve 80-250 kDa aralığında moleküler ağırlıklı parçaların karışımından oluşmuştur [54].

Balık ve memeli jelatinleri, kollajen yapısı ve üretim prosesine bağlı olarak polidispers moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Alfa alt birimlerinin farklı oligomerlerine ilaveten, farklı moleküler ağırlıklı molekülleri içeren bir karışımın artmasını sağlayan, bozulmamış ve kısmen hidrolize olmuş alfa-zincirleri de mevcuttur. Polidispersite,

ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w) sayıca ortalama molekül ağırlığına (M_n) oranı olarak hesaplanır ve jelatinin değeri daima 2'nin üzerindedir [2]. Bununla birlikte, farklı balık jelatini tipleri üzerine yapılan reolojik çalışmalarda; Gudmundsson [51], polidispers değerini 1,57-2,21 aralığında belirtilmiştir. Ayrıca yine aynı araştırmacı, izoelektrik noktası (pI) değerlerini de pisi balığı için (9,5), tilapia için (9,1) ve morina balığı için (8,9) olarak belirtmiştir.

β ve α -zincir yığılmaları, ticari memeli ve balık derisi jelatinlerinin yanı sıra somon balığı ve pollock derisi jelatinlerinde bulunmaktadır. Büyük miktarda β ve α -zincirinin, balık jelatinlerinin – düşük viskozite, düşük erime ve sertleşme noktaları ve daha uzun sertleşme süresi gibi- bir takım fonksiyonel özelliklerini negatif olarak etkilediği gözlenmiştir [40]. Chiou et al. [55], pollock ve somon balığı jelatinlerinin domuz jelatini ile karşılaştırıldığında çok az farklı moleküler ağırlığa sahip olduğu, bu balık jelatinlerinin çok daha düşük moleküler ağırlıklı zincirlere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Buna ilaveten, balık jelatinleri, domuz jelatininde bulunmayan daha düşük moleküler ağırlıklı bileşikler içermektedir.

1.5.2. Reolojik Özellikler

Jelatin, fiziksel jel olarak kategorize edilir, yani, materyali oluşturan bağlar arasındaki interaksiyonlar ve bağlar doğada fizikseldir (vander wals interaksiyonları ve hidrojen bağları, $E \approx 2$ kcal/mol). Aljinat gibi bazı fiziksel jeller, termal olarak tersinir değildir. Ancak, jelatindeki enerji bağı nispeten zayıftır ve sonuç olarak termal olarak tersinir jeller oluşturma kapasitesindedir. Jelatin dışında kazein (yaklaşık 20-300 nm çapında küresel çökeltiler oluşturan bir süt proteini), agaroz, pektin ve karragenanlar (alglerden ekstrakte edilen polisakkaritler) da termal olarak tersinir jeller oluşturabilir [12].

Jel kuvveti ve jel erime noktası, jelatin jellerinin temel fiziksel özellikleridir. Bunlar, jelatindeki mevcut α/β zincirlerinin oranı ve aminoasit kompozisyonunca belirlenen kompleks interaksiyonların yanı sıra moleküler ağırlık tarafından kontrol edilir [56]. Schrieber and Gareis [2], 'e göre jel kuvveti, temel olarak yaklaşık $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ moleküler ağırlığa sahip fraksiyonların oranına bağlıdır. Ayrıca jelatinde jel kuvveti ile α -zincir içeriği arasında güçlü bir korelasyon vardır. Daha fazla α -zincir içeren jelatin, böylece daha yüksek jel kuvveti gösterebilir. Diğer yandan, α -zincirlerden daha düşük

ya da daha yüksek moleküler ağırlıklı peptidlerin yüksek oranı jel kuvvetini azaltabilir [32].

Ticari jelatinlerin jel kuvvetleri, Bloom Değerleri kullanılarak ifade edilir. Bu Bloom değeri, standart şartlarda belirlenmiş bir derinliğe, ısıyı ayarlanmış bir jelin standart bir yüzeyine basınç uygulanmasını gerektiren gramdaki ağırlıktır [2]. Ticari jelatinlerin jelleşme kuvveti, 100-300 aralığındadır. Ancak 250-260 Bloom değerli jelatinler daha çok arzu edilmektedir [57].

Balık jelatini, 200-240 Bloom değerlerine sahip sığır ya da domuz jelatinleri gibi yüksek Bloom değerleri ile karşılaştırıldığında tipik olarak 0-270 (standart Bloom testi şartlarında test edilmiş) aralığında Bloom değerlerine sahiptir. Bununla birlikte 426'ya kadar yüksek bir Bloom değeri sarı yüzgeçli ton balığı için belirtilmiştir [58]. Bazı sıcak su balığı türlerinin jelatinlerinin, yüksek Bloom'lu domuz jelatinine yakın yükseklikte Bloom değerleri sergilediği belirtilmektedir [37]. Bu tür yüksek jel kuvveti karakterliler sadece tilapia [24, 33, 15], ve ot sazani [59] gibi sıcak su balığı derilerinden ekstrakte edilen jelatinlerdir. Örneğin, 128-273 arasında değişen Bloom Değerleri Tilapia jelatini için rapor edilmiştir [33, 15]. Diğer taraftan soğuk su balığı jelatin solüsyonları 10°C Bloom test şartlarında sıvı durumda kalabilirler [23]. Alaska pollock, somon balığı ve barlam balığı için 70-110 arasında değişen tipik Bloom Değerleri rapor edilmiştir (Tablo 3). Çeşitli jelatinler için bulunan Bloom değerlerindeki geniş aralık, farklı türlerin kollajenlerindeki prolin ve hidroksprolin farklılıklarından kaynaklanmaktadır ve de hayvanların habitatlarının sıcaklığı ile ilgilidir. Badii and Howell [21], hidrofobik aminoasitlerin (Ala, Val, Leu, Ile, Pro, Phe, and Met) tilapia balık jelatininin yüksek Bloom değerine katkısı olduğunu belirtmektedir. Tilapia ve İstavrit jelatini ile –ticari-jelleşmeyen morina balığı jelatininin karşılaştırılmasında hidrofobik aminoasit sayısının daha az olduğu tespit edilmiştir. Ekstraksiyon koşullarının, imino asit içeriğinden ziyade jelatinin fiziksel özelliklerini etkileyen hidrofobik aminoasit kompozisyonunu ve dağılımını etkileyebildiği düşünülmektedir [35].

Hammaddenin orijiniyle ilgili çeşitli kaygılar dışında ekstraksiyon şartları da jelleşme noktası ve kuvvetini belirgin bir şekilde etkiler. Örneğin, yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit, sodyum hidroksit ve sitrik asit kullanımının morina balığı jelatininde en düşük Bloom değerlerinin elde edilmesini sağladığı belirtilmiştir [37]. Jelatinin jel

oluşturma kabiliyeti asit ve alkali hidrolize duyarlıdır çünkü her ikisi de kollajendeki çapraz bağ derecesini etkiler.

Arnesen and Gildberg [42], standart Bloom Değeri ölçümünün balık jelatinlerinin potansiyel jel kuvveti hakkında yanlış fikir verebileceğini belirtmiştir. Bilindiği gibi jelatin jelleri depolama sırasında kuvvetlenmektedir. Balık jelatinlerinin kuvvetlendirilmesi, domuz jelatininin kuvvetlendirilmesinden çok daha yüksek olabilir. 65°C’de ekstrakte edilen morina balığı jelatininin jel kuvveti Bloom Değeri ölçüldükten sonra 6 gün depolama ile %250 artmıştır. Oysaki aynı kuvvetli domuz jelatin jeli sadece %23 artmıştır.

Jelatinin en önemli özellikleri, suda çözünebilir olması ve termal olarak tersinir jeller oluşturma kabiliyetinin olmasıdır. Bir termoreversibil jel olarak jelatin jelleri, belli bir noktanın- ki buna jel erime noktası adı verilir- üzerine sıcaklık artırıldığında erimeye başlar ve bu sıcaklık insan vücut sıcaklığından genellikle daha düşüktür. Bu ağızda erime özelliği jelatin jellerinin en önemli karakteristiklerinden biri haline gelmiştir ve gıda ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1.3. Çeşitli Balık Jelatinlerinin Jel Kuvveti

Balık Türü	Bloom Kuvveti (g)	Referans
Alaska Pollock	98	[15]
Somon Balığı	108	[42]
Sole	350	[14]
Megrin	340	[14]
Sin croaker	124.9	[60]
Kırmızı Tilapia	128.1	[33]
Siyah Tilapia	180.7	[33]
Tilapia Türleri	263	[24]
Nil Tilapia	328	[41]
Genç Nil Levreği	222	[40]
Yetişkin Nil Levreği	229	[40]
Ot Sazanı	267	[59]
Barlam Balığı	150	[35]
Bigeye snapper	56	[61]
Yayın Balığı	252	[62]

Termal olarak dönüşebilir yapıdaki jelatin jellerinin reolojik özellikleri, öncelikle bir sıcaklık (Jelin erime noktasının altındaki) fonksiyonu ve verilen jelatin tipi için jelatin konsantrasyonudur [15]. Kollajenin jelatine dönüşümü, sarmal yapıların rastgele halkalara parçalanması olarak değerlendirilir [63, 64]. Soğutma ile –orijinal yapıya dönüşüm teşebbüsü sırasında- rastgele halkalar, bir halka - sarmal yapı dönüşümüne uğrar [63, 65]. Üç boyutlu ağ oluşumu, jelatin jelinin kuvvet ve sağlamlığından sorumludur.

Memeli ve balık jelatinlerinin özelliklerindeki temel farklılık, balık jelatinlerinin daha düşük jelleşme ve erime sıcaklığına sahip olmasıdır, ancak nispeten daha yüksek viskozitelidir [66]. Tipik olarak domuz ve sığır jelatinlerinin jelleşme ve erime noktaları sırasıyla 20-25°C ve 28-31°C aralığındadır. Balık jelatinlerinin ise jelleşme ve erime noktaları sırasıyla 8-25°C ve 11-28°C aralığındadır. Jelleşme sıcaklığının bu geniş aralığı proste kullanılan hammaddenin orijininin büyük ölçüde etkilenir. Gilsenan and Ross-Murphy [67], farklı balık tiplerinin jelatinleri ile memeli jelatinlerinin reolojik özelliklerini ve erime noktalarını karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, soğuk su balığı jelatinleri çok daha yüksek kritik konsantrasyona ve daha düşük imino asit içeriğinden dolayı ve moleküller arası heliks yapı oluşumunu azaltan memeli jelatini numunelerine göre daha düşük erime noktasına sahiptir. Bununla beraber sıcak su balığı jelatinleri, tamamen memeli jelatinlerine benzer özelliklere sahiptir. Benzer çalışmalara göre, genellikle soğuk su balığı derilerinden elde edilen jelatinlerin erime sıcaklığı, -daha düşük imino asit içeriği ve daha düşük prolin hidrosilasyonu nedeniyle - sıcak sularda yaşayan balık ve memeli derilerinden elde edilen jelatin ve kollajenlerinkinden önemli ölçüde daha düşüktür [14, 23, 68]. Sonuç olarak soğuk su balığı jelatinleri, birçok uygulamada kullanımlarını kısıtlayan, oda sıcaklığında viskoz davranış gösterir.

Gómez-Guillén et al. [14], birçok deniz türünün derilerinden ekstrakte edilen jelatinlerin, reolojik karakteristiklerini (viskoelastisite ve jel kuvveti) ve kimyasal/yapısal özelliklerini (amino asit kompozisyonu, moleküler ağırlık dağılımı ve üçlü-sarmal yapı) araştırmışlardır. Yassı balık türlerinden (dil balığı ve pisi balığı) elde edilen jelatinler, en iyi jel yeteneğine sahiptir ve bu jeller soğuğa adapte olmuş balıklardan (morina ve barlam balığı) daha termostabildir. Davranıştaki bu fark, amino asit kompozisyonu, $\alpha1/\alpha2$ kollajen-zincir oranı ve moleküler ağırlık dağılımına dayandırılarak açıklanmıştır. Verilen bir jelatinin jelleşme özelliklerini belirlemek için

amino asit kompozisyonu önemli olmasına rağmen, ortalama moleküler ağırlık ve –daha spesifik olarak- α -, β - veya γ - zincirlerinin dağılımı da, hazırlanan jelatinlerin fiziksel özellikleri dikkate alındığında, önemlidir. Bu, daha çok α -zinciri içeren jelatinin daha yüksek jel kuvveti göstermesiyle ilgilidir [32]. Böylece, jelatin ekstraksiyonu sırasında tüm proses aşamalarında, yüksek jel kuvvetine sahip jelatin elde etmek için peptid yapının yoğun degradasyonundan kaçınılmalıdır.

1.5.3. Emülsifiye ve Köpürme Özellikleri

Jelatin, bir ölçüde de kollajen, yüzey aktif özelliklerinden dolayı gıda, eczacılık, medikal ve teknik uygulamalarda köpürme, emülsifiye ve ıslatma bileşeni olarak kullanılır. Daha önceki çalışmalar göstermektedir ki; jelatin, yüzey aktiftir ve su içinde yağ emülsiyonlarında bir emülgatör olarak davranma yeteneğine sahiptir [69]. Peptid zinciri üzerindeki hidrofobik bölgeler, jelatine emülsifiye ve köpürme özelliklerini vermekten sorumludur [70, 71]. Bununla birlikte, jelatin, globüler protein ve arabik gam gibi diğer yüzey aktif maddelerden genel olarak daha zayıf bir emülgatördür. Bu nedenle kendisi kullanıldığında jelatin, homojenizasyon sırasında sıklıkla nispeten büyük damlacık boyutu üretir [72, 45, 69] ve bu, ya nanopolar yan grupların eklenmesiyle hidrofobik olarak modifiye edilmiş [73] ya da emülgatör olarak etkisini geliştirmek için anyonik surfaktanlarla birleştirmede kullanılmalıdır [74, 75, 76].

Jelatinin emülsifiye ve köpürme özelliklerinin çok yönlülüğü, özellikle emülsifiye tozlar gibi ürünlerde değerlidir [77]. Bu tip ürünlerde, onların yüzey aktif ve film oluşturma karakteristikleri emülsifikasyon prosesi sırasında başarılı bir şekilde kullanılabilir. Stabilizasyonu ve jelatinin karakteristikleri daha sonraki kurutma ve enkapsülasyon aşamaları için faydalıdır. Marshmallow'larda jelatinin jel oluşturma özellikleri, soğutmada köpüğü stabilize etmek için kullanılır. Pek çok uygulamada, jelatin sadece yüzey aktif özellikleri için tercih edilmez daha ziyade yüzey aktif, kimyasal, reolojik ve jel özelliklerinin eşsiz kombinasyonundan dolayı tercih edilir. Örneğin, köpüklü gıdalar ve dondurmalarda, 10-30°C aralığında ağızda eşsiz erime davranışı, jelatin jelinin erimesinin sonucudur [26].

Genelde, jelatinin özellikleri üzerine yapılan çalışmalarla kıyaslandığında balık jelatininin emülsifiye ve köpürme özellikleri üzerine yapılmış çalışmalar çok sınırlıdır.

Genellikle balık jelatini emülsiyonları köpürme için orta düzeyde stabildir. Surh et al. [46], balık jelatini kullanılarak üretilen su içinde yağ emülsiyonlarının fiziksel olarak stabil olup olmadıklarını çalışmışlar ve bu tip emülsiyonların stabilitesi üzerinde jelatinin moleküler ağırlığının (düşük moleküler ağırlıklı balık jelatini [LMW-FG] ve yüksek moleküler ağırlıklı balık jelatini [HMW-FG]) ve çevresel şartların (pH, tuz ve termal işlem) etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Tek tip partikül büyüklük dağılımları ve düşük ortalama damla çapları (LMW-FG için $d_{43} \sim 0,35 \mu\text{m}$ ve HMW-FG için $0,71 \mu\text{m}$) olan emülsiyonlar, protein konsantrasyonu $\geq \%4$ ağırlıkta olan her iki moleküler ağırlıklı balık jelatinleri için üretilebilir. Bununla birlikte nispeten büyük damlaların ($>10 \mu\text{m}$) küçük fraksiyonlarının mevcudiyeti, nispeten yüksek protein konsantrasyonlu emülsiyonlarda bile gözlemlenmiştir. Surh et al. [46], büyük damla sayısı ve destabilize yağ miktarı, HMW-FG emülsiyonlarda LMW-FG emülsiyonlardan daha azdır. Bu sonuç, bir adsorbe jelatin membranının kalınlığı, moleküler ağırlığın artmasıyla artar söylemine dayandırılabilir. Araştırmacılar, hem düşük hem de yüksek moleküler ağırlıklı balık jelatini emülsiyonlarının yüksek tuz konsantrasyonlarına (250 mM Sodyum klorid) maruz kaldıklarında, termal işlemlerde (30 dk için 30 ve 90°C) ve farklı pH (pH 3-8) değerlerinde oldukça stabil olduğunu belirtmektedir. Balık jelatininin, su içinde yağ emülsiyonları için bir protein emülgatörü olarak kullanımı sınırlı olarak gözükmektedir.

Dickinson and Lopez [45], nötral pH şartlarında bir dizi ticari kazein ve peynir altı suyu protein ingredienlerinin emülsiyon-stabilize etme özelliklerini yağda çözünebilen vitamin kapsüllerinde emülsifiye bileşeni olarak kullanılan ticari balık jelatininin özellikleri ile karşılaştırmıştır. Jelatin, emülsifiye bileşen olarak kullanıldığında, özellikle yüksek iyonik dayanıklılıkta birleşmeye sebep olan büyük damlaların mevcudiyetini engellemek için protein/yağ oranı optimize edilmelidir. Diğer taraftan, mevcut emülsiyon ürünlerinde jelatinin ikamesi olarak süt proteini kullanımı istediğinde depolamada peynir altı suyu proteini kaplı damlaların flokülasyon etkisinin sağlanmasına dikkat edilmelidir.

1.5.4. Film Oluşturma Özellikleri

Balık jelatininden film üretimi üzerine çalışmalar yapılmış ve tüm balık jelatinlerinin mükemmel film oluşturma özelliği gösterdiği görülmüştür [47, 78, 48, 79].

Genelde Nil levreği gibi bir sıcak-su balığının derisinden elde jelatin filmlerin, koparılmada sığır derisi jelatinine benzer gerilme ve uzama gösterdiği belirtilmiştir [41]. Fakat balık jelatini filmi sığır jelatininkinden daha düşük su buharı geçirgenliği gösterir. Örneğin, ton balığı derisinden elde edilen gliserol ile yoğrulmuş jelatin, domuz derisi jelatini için belirtilen değerlere kıyasla daha düşük su buharı geçirgenliği (WVP) göstermiştir [78]. Farklı türlerden elde edilen balık jelatini temelli filmler için daha düşük WVP değerleri rapor edilmiştir, bu durum amino asit kompozisyonu ile açıklanabilir. Balık jelatinleri düşük prolin ve hidroksprolin içerikleri nedeniyle çok daha yüksek hidrofobisiteye sahip olarak bilinmektedir [47].

Soğuk su balığı ve sıcak su balığından elde edilen jelatin filmler de farklı WVP'ler gösterir. Avena-Bustillos et al. [47]'a göre, soğuk su balığı jelatin filmlerin WVP'si sıcak su balığından önemli derecede daha düşüktür. Bu durum, yukarıda da açıklandığı gibi, soğuk su balığı jelatinlerinde prolin ve hidroksprolin miktarı azaldığından, hidrofobisite artmasına dayandırılabilir. Balık jelatini filmlerin daha düşük WVP'si kapsül ilaçlar, soğutulmuş veya dondurulmuş gıda sistemlerinden su kaybını azaltmakla ilgili uygulamalar için özellikle faydalı olabilir.

1.5.5. Duyusal Özellikler

Choi and Regenstein [43], domuz ve balık jelatini arasındaki fizikokimyasal farklılıkları ve jelatin-su jelinin duyusal karakteristikleri üzerine erime noktasının etkisini çalışmıştır. Jelatin jellerinin duyusal karakteristikleri üzerine erime noktasının etkisini belirlemek için kantitatif tanımlayıcı analizler yapılmıştır. Aromalı, tatlı bir jel ürünü olan balık jelatini, istenmeyen kötü tat ve kötü kokuları daha az, aynı Bloom değerlerine ancak daha yüksek erime noktasına sahip domuz jelatini ile üretilen benzer ürünlerden daha çok istenen tat ve aromaya sahiptir. Balık jelatininin daha düşük erime sıcaklığı, meyve aroması, meyve tadı ve tatlılığın ortaya çıkmasına yardımcı olduğu görülmektedir. Aksine, domuz jelatini ağızda balık jelatininden daha yavaş eridiği için domuz jelatininin hissedilen viskozitesinin aynı şartlarda balık jelatininkinden daha yüksek olması beklenebilir. Choi and Regenstein [43], ayrıca balık jelatininin daha iyi bir aroma bıraktığı için ürün geliştiricilere yeni fırsatlar sunabileceğini bildirmiştir.

1.6. Balık Jelatini Uygulamaları

Soğuk sulara yaşayan balık derilerinden elde edilen jelatin, oda sıcaklığında jel değildir ve jelleşme sıcaklığı 8-10°C'nin altındadır [23]. Soğuk su balığı jelatini, yüksek bloom değeri ve jelleşme istemeyen uygulamalarda da sineresis ve tekstürizasyonun korunması gibi onun diğer özelliklerine dayanarak kullanılabilir. Soğuk su balığı jelatini, buzdolabında çözündürüldükten ve çıkarıldıktan sonra hızla tüketilen dondurulmuş veya soğutulmuş ürünlerde kullanılabilir.

Düşük jelleşme sıcaklıkları, balık jelatinleri için yeni potansiyel uygulamalar da sunar. Düşük erime noktalı jelatinler, kuru ürünlerde de kullanılabilir (mikro kapsülleme gibi), aslında, balık jelatininin önemli uygulamalarından biri azoxanthine gibi diğer ilaç katkı maddeleri ve vitaminlerin mikrokapsülasyonudur. Balık jelatini renk maddelerinin mikrokapsülasyonunda da kullanılabilir. Soper [80], sebze yağı, limon yağı, sarımsak çeşnisi, elma çeşnisi veya karabiber gibi gıda çeşnilerinin sıcak su balığı jelatini (Bloom değeri:150-300) ile mikrokapsülasyonu için bir metot tanımlamıştır. Mikrokapsülasyon prosesi, mikrokapsüle kapsüller üretmek için kompleks koaservatlama ile 33-35°C sıcaklıkta yapılır. Birçok enkapsülatör, gelişmiş proseslerde balık jelatinini işlemek için geliştirilmekte ve balık jelatininin düşük hacimleri yumuşak-jel kapsüller yapmak için kullanılabilir. Balık jelatini yumuşak kapsüllerinin kullanımı, besin takviyelerinde çok yaygındır.

Soğuk su balığından elde edilen jelatinin düşük jelleşme sıcaklığı, elektronik maddelerin ticareti için önemli olan ışığa duyarlı kaplamalarda temel olarak da yararlı olur. Soğuk su balığı jelatini, gümüş-halojen emülsiyonlarını çöktürmek için de iyi bir ortamdır, çünkü bu proses sıcak kanlı hayvan jelatinine göre balık jelatini ile daha düşük sıcaklıkta yapılabilir [23].

Bir protein olarak jelatin, düşük kalori içerir, yağa benzeyen mükemmel duyu özellikler verir ve ağızda erir. Düşük yağlı ürünlerde kullanım için idealdir. Uygun fiyatlandırma yapısı nedeniyle üreticiler, düşük yağlı ve yoğurt gibi tüketici-fiyat dikkati çeken ürünlerde büyük miktarda balık jelatininin kullanımı düşünülebilir. Bu ürünlerde, fiyatta yaklaşık %25 kar payı bulunan soğuk suda çözünebilir derecedeki domuz derisi

jelatinleri sıklıkla kullanılmaktadır. Alternatif olarak, düşük erime noktalı balık jelatinleri kolaylıkla dâhil edilebilir.

Sıcak su balığı jelatini, 200-250 g bir bloom değerine sahip olabilir. Örneğin ton balığı, iyi bir kaynak olarak sayılabilir ancak, derisi yağlı olabilir ancak jelatin yağsız olmalıdır. Ton balığı ve tilapia jelatinleri 25-27°C erime noktasına sahiptir ve bu nedenle, bu jelatinler düşük oda sıcaklıklarında depolanan ürünler için uygundur. Bu jelatinler, erimeleri 32-35°C olan sığır ve domuz jelatinine çok benzerdir. Jelatin jelli tatlılar üzerinde yapılmış olan duyusal bir çalışmada ortaya koymaktadır ki, daha düşük erime sıcaklıklı balık jelatini, daha iyi bir aroma bırakır ve güçlü bir tat sunduğu bildirilmiştir [43]. Jelatin konsantrasyonunun artmasıyla veya jelatin karışımlarının kullanımıyla balık jelatininden yapılan tatlılar, yüksek bloom değerine sahip domuz derisi jelatininden üretilen tatlılara çok benzeyebilir [53]. Sıcak su balığı jelatinleri böylelikle geleneksel jelatin pazarlarında çok daha kolaylıkla rekabet edebilir.

Kolodziejska et al. [81], enzimatik olarak çapraz bağlı balık jellerinin, kaynayan su banyosunda ısıtma sırasında erimediğini gözlemlemiştir. Eğer jel yapısı yüksek sıcaklıkta yıkılmaz ise balık jelatini, sterilize ürünlerin bir jelleşme bileşeni olarak kullanılabilir. Balık jelatininin diğer yaygın hidrokolloidlerle kombinasyonu, bir gıda ingrediye olarak balık jelatini uygulamalarını arttırmak için kullanılabilir. Örneğin, balık jelatini ve pektin, düşük yağlı ürün üretmek için kullanılmaktadır [82]. Balık jelatini-pektin oranındaki azalmanın kütle, yoğunluk, sertlik, sıkıştırılabilirlik, yapışkanlık, elastikiyet ve eriyebilirlikte artma ile sonuçlandığı belirtilmiştir.

Balık jelatini, ilaç ürünlerinin hazırlanmasında da kullanılabilir. Park et al. [83], sert kapsüller için balık jelatininden oluşan film oluşturma kompozisyonu hazırlamayı tanımlayan bir prosesi patentlemiştir. Balık jelatininin düşük jelleşme sıcaklığı özelliği nedeniyle ortaya çıkan problemleri, çapraz bağlar için transglutaminaz kullanımı ile atlatmışlardır. Diğer patent [84], ilaç tabletlerinde ingrediye olarak balık jelatininin (100'den daha büyük bloom değer) kullanımı için tanımlanmıştır.

1.7. Balık Jelatini İle İlgili Değişiklikler

Sığır ve domuz jelatini ile karşılaştırdığında, balık jelatininin pazar dağılımı, hala önemli ölçüde çok küçüktür. Balık jelatini endüstrisinin büyük ölçüde gelişimini engelleyen bazı sınırlayıcı faktörler:

- Reolojik özellikler – Şimdiye kadar balık jelatini uygulamaları sınırlanmıştır. Çünkü, kara memelilerinden elde edilen jelatinlerle karşılaştırıldığında oluşan jeller düşük reolojik özelliklere sahip olma eğilimindedir [66]. Bu sınırlama temel olarak kollajenin proline zengin bölgelerinin eksikliğine veya sıcakkanlı hayvanlarla karşılaştırıldığında soğuk su balığı jelatin moleküllerine dayanmaktadır [85, 23]. Ayrıca, toplam glisin-prolin-hidroksiprolin dizisi içeriği, kollajenin termostabilitesini etkileyen temel faktörlerden biridir [86].
- Hammadde yetersizliği – balık işleme atıklarının, yakalanan balıkların toplam ağırlığının %70-85'i kadarı için hesaplandığı tahmin edilmektedir. Bunlar, tipik olarak balık, kabuklu deniz hayvanları ve kullanılmayan ve atıl türlerin atıklarının işlenmesini kapsar [87]. Yine de, jelatin üreticileri özel bir balık tipini yeterli miktarda devamlı ve düzenli olarak temin etmekte zorlanmaktadır. Bu öncelikle sıcak su balığında geçerlidir. Aksine, soğuk su balığı derisi kaynakları çok boldur. Problem oluşturan diğer bir faktör, balık hammaddelerin sertifikasyonunu temin etme zorluğudur. Sertifikasyon, özellikle hayvan kaynaklarından elde edilen gıda katkı maddeleri için temel gereksinim olan izlenebilirlik için gereklidir.
- Değişken jelatin kalitesi – özellikle değişik kompozisyonlu kaynak materyalden dolayı balık işleme atıkları kullanımına aittir. Bu sorun, hammaddenin dikkatli kalite kontrolü veya ısmarlama karışım ile çözülebilir.
- Diğer iç kalite faktörleri – balık jelatininin koku, renk, Bloom kuvveti ve viskozitesini kapsar. İnsan tüketimi için balık jelatini üretimi ile ilgili teknik zorluklar, genel olarak üründen istenmeyen balık kokusunun eliminasyonunu kapsamaktadır. Balık jelatininde devamlı kalan koku, özellikle hafif tatlı ürünlerde balık jelatini kullanımı amaçlandığında problemler ortaya çıkarabilir. Bu durumlarda, ürün üretildiğinde kokusuzdur ancak, diğer ürünlerle formüle edildiğinde koku, kötü tat

üretimine döner. Gudmundsson and Hafsteinsson [37], morina balığı derisinden jelatin ekstraksiyonunda koku yoktur veya hemen hemen hiç tespit edilmez eğer sülfürik asit ve sodyum hidroksit \geq %0,2 (w/v) ve sitrik asit %0,7-%1,2 (w/v) konsantrasyon aralığında kullanılırsa. Grossman and Bergman [24], kokusuz jelatin üretilen bir metot geliştirmiştir. Jel kuvveti açısından Bloom değerleri geniş aralıklı balık jelatinleri, sığır veya domuz jelatinlerinden genel olarak daha az mevcuttur.

- Fiyatlar – bu diğer zor bir sorundur ve muhtemelen üretim prosesinin ekonomikliği ile ilgilidir (yüksek üretim maliyeti ve düşük verim gibi). Sadece bir avuç üretici, dünya genelinde balık jelatini üretimine katılır ve küçük üreticiler – üretim hacimleri küçük olan- muhtemelen 100 tondan fazla değildir. Balık jelatini fiyatı, pazarda önemli ölçüde değişir ve sığır veya domuz jelatininden (4-5 kat daha yüksek) daha pahalı olma eğiliminde olabilir. Şu anda balık jelatini niş bir ürün olarak kabul edilir, çünkü bu endüstri daha yüksek maliyetleri kaldıramaz. Mevcut şartlar altında balık jelatini üreticilerinin daha düşük fiyatları bulması – balık derisinin verim düşüklüğü ve üretim prosesinde ekonomik skalanın eksikliği nedeniyle- zordur.

1.8. Memeli Jelatinine Alternatif olarak Balık Jelatininden Beklentiler

Memeli jelatinlerine kıyasla balık jelatininin özellikleri ile ilgili bazı problemleri konuşmak veya minimize etmek için üç farklı yaklaşım önerilmektedir:

- Transglutaminaz gibi enzimler kullanarak jelatini enzim ile çapraz bağlama [88], veya genipin gibi kimyasallar kullanılarak kimyasal çapraz bağlama [55];
- Diğer yüksek Bloom değerli jelatinlerle kombine [50, 67, 15] veya daha yüksek jel kuvveti, jelleşme ve erime sıcaklığı verebilen uygun bitki hidrokolloidleri [89, 90] ile balık jelatininden oluşan karışım jel sistemleri oluşturma;
- Farklı tuzlar gibi çözünen maddelerin eklenmesiyle jelatin özelliklerinin değiştirilmesi [91].

Modifiye olmayan jelatinin jelleşmesi, genellikle “bağlantı bölgelerinin” oluşmasına yol açan fiziksel çapraz bağlanma ile olur. Sonrasında üç boyutlu dallanmış ağ oluşumu meydana gelir [50]. Bu tip jelatinin jel kuvveti, olgunlaşma süresi ve sıcaklığına

bağlıdır ve sıcaklık değişimiyle ters ilişkilidir (sıcaklık azaldığında artar) [43]. Enzimatik olarak modifiye jelatin jellerde, kovalent bağlar da üç boyutlu dallanmış ağ oluşumuna katılır ve bu parametreler çok önemlidir. Çünkü onlar enzim aktivitesini etkiler.

Gómez-Guillén et al. [92], balık derisi jelatinine mikrobiyal transglutaminazın eklenmesi, inkübasyon süresi ve enzim konsantrasyonuna bağlı olarak 60°C'de erime noktası, jel kuvveti ve viskoziteyi önemli ölçüde arttırabileceğini belirtmiştir. Transglutaminaz konsantrasyonu artarken jellerin elastikiyet ve yapışkanlığı artar ve bu aşırı hızlı jel ağ oluşumundan dolayı daha düşük kuvvet ve sertlikle sonuçlanır. Ayrıca, bir jelatinin termal olarak dönüşümlü olup olmadığını öncelikle enzim inaktivasyonunun derecesine bağlı olduğu bulunmuştur. Böylece jelatinin özelliklerini negatif olarak etkilemeksizin enzimin termal olarak kısmi inaktivasyonunu sağlamak mümkün olur [92]. Kolodziejska et al. [81], da enzimatik olarak çapraz bağlı jellerin sıcak su banyosunda ısıtma sırasında erimeyeceğini belirtmektedir. Bu özellik enzim aktivitesi inhibe edildiğinde faydalı olabilir. Babin and Dickinson [93], da enzim konsantrasyonu ve erime sıcaklığına bağlı olarak jelleşmenin termal olarak geri dönüşebilirliği üzerine transglutaminaz uygulamasının etkisinin büyüklüğünü gözlemlemiştir. Yüksek erime sıcaklığıyla hızla durdurulan kovalent çapraz bağlanma derecesinin sınırlanmasının bir sonucu olarak jelatin jellerinin termal olarak geri dönüşümünde orta derecede bir azalma da olduğunu belirtmiştir. Aksine, çok yoğun kovalent bağlanma meydana geldiğinde (hem soğuk jelleşme sırasında hem de düşük erime sıcaklığında) termal olarak geri dönüşümün kaybı dikkat çekicidir. Kolodziejska et al. [81], da enzimatik olarak çapraz bağlı balık jelatini jellerinin yapısının kaynayan su banyosuda 30 dk ısıtma sırasında yıkılmadığını tespit etmiştir.

Jelatinin mekanik özellikleri, tek iplik ve zincir segmentleri arasında kovalent kimyasal çapraz bağların gösterilmesi ile de geliştirilebilir [94, 64]. Kovalent bağlanma reaksiyonlarını kullanan mevcut endüstriyel prosesler, fotoğrafik emülsiyonlar için sertleştirilmiş jelatin jellerinin üretimi ve baskıya duyarlı kağıtta mürekkep kapsülleme için sertleştirilmiş jelatin-akasya koaservatlarının üretimini kapsar [95]. Ticari olarak mevcut kimyasal çapraz bağlular arasında, glutaraldehit, en yaygın kullanılanlarından biridir. Çünkü amino gruplarla hızla reaksiyona girer ve nispeten de ucuzdur. Bununla birlikte, glutaraldehitin toksisitesi hususunda endişeler vardır ve son zamanlarda genipin

(*Gardenia jasminoides* Ellis'in meyvelerinden izole edilen), toksisitesinin daha düşük olması nedeniyle glutaraldehite alternatif bir kimyasal bağlayıcı olarak ilgi çekmektedir. Chiou et al. [55], kimyasal bağlanma bileşeni olarak genipin ve glutaraldehit kullanılan balık jelatinlerinin (pollock ve Somon balığı) reolojik ve mekanik özelliklerini çalışmıştır. Genipin içeren her iki balık jelatini, daha yüksek pH değerli örnekler için daha hızlı kimyasal bağlanma oranı göstermiştir. Bununla birlikte, somon balığı örnekleri, pH üzerinde daha yüksek bağımlılık sergilemiştir ve pollock jelatini, genipinliye göre glutaraldehitli olan daha hızlı çapraz bağlanma sergilemiştir.

Strauss and Gibson [96], tarafından yapılan ilginç bir çalışma, jelatin jelleri ve jelatin temelli koaservatların kimyasal bağlayıcı olarak bitki fenoliklerinin gelecekte gıda ingrediyesi olarak kullanımını bildirmiştir. Polifenoller, proteinlerde kimyasal bağların oluşmasına yol açan, peptid zincirlerinin amino tarafıyla oksidasyon şartlarında reaksiyona girdiği bilinmektedir. Bu çalışmada, polifenollerin bitki türevi kaynaklarının örnekleri olarak hazır kahve ve ticari beyaz üzüm suyunda kullanılan değişik fenolik asitler (kafeik, klorojenik ve ferulik) kullanmıştır. Fenoliklerin solüsyonları, değişik oranlarda jelatinle karıştırılmış ve istenen pH'ya ayarlanmıştır (temel olarak pH 8). Bu materyallerde kullanılan çapraz bağlanmış jelatin jeller, daha az serbest amino asit ve şişmesi azalan, daha yüksek mekanik kuvvete sahiptir. Daha ilginç biçimde, fenoliklerin yeterli konsantrasyonlarını içeren çeşitli diğer bitki materyalleri, kahve ve üzüm suyunun mevcudiyeti, pratik olarak direkt kullanımlarını sağlar. Böylece aktif bileşenleri izole etmek ihtiyacı elimine edilir. Çünkü çapraz bağlı jelatin jeller, daha yüksek konsantrasyonlu çapraz bağlı olmayan jeller gibi davranabilir ve jelatin içeriği azaltılmış ve daha düşük kalorili jelli gıdaların geliştirilmesine olanak sağlar. Bu çalışma A tipi domuz jelatini üzerinde yapılmasına rağmen, muhtemelen balık jelatinine kadar uzanmıştır. Muhtemelen Balık jelatininin reolojik özelliklerini artırır ve ticari değerini yükseltir.

Bir balık jelatini, diğer yüksek Bloom değerli balık jelatinleri veya hidrokolloitlerle kombine karışım bir sistemde, balık jelatininin genellikle zayıf jel kuvvetini telafi etmekte kullanılabilir [50, 67, 15]. Örneğin, Zhou et al. [15], Alaska pollock'dan elde edilen jelatin gibi soğuk su balığı jelatini, daha düşük jelleşme kabiliyetiyle (Bloom değeri yaklaşık 100'dür), jel özellikleri, sıcak su balıklarından elde edilen yüksek kalite jelatinlerle karıştırılarak artırılabilir. Choi and Regenstein [43], jel kuvvetini arttırmak

dışında, tilapia jelatini veya domuz jelatini ile karıştırılmış pollock jelatininden oluşan jellerin iki aşama erime prosesi, çiğneme sırasında tadı açığa çıkarmak ve tekstürü kontrol etmek için gıda ürünü geliştirmede faydalı olabileceğini belirtmiştir.

Diğer bir çalışmada, Badii and Howell [21], yumurta albumin proteinleri (3:10) ile balık jelatini (istavrit) karışımını çalışmıştır. Daha yüksek jel kuvveti sağlayan yumurta albumin proteini ile kombine edildiğinde, balık jelatininin sinerjistik interaksyonlar ve uygun jel yapıları oluşmuştur. Jelleşme özellikleri ve yumurta proteinleri ile uyumluluk, istavrit jelatininin tatlı ve fırın ürünlerinde domuz ve sığır jelatinlerinin kullanımına potansiyel bir alternatif oluşturmaktadır.

Gellan ve karragenan gibi polisakkaritlerin eklenmesi, balık jelatini özelliklerinin modifiyesinde de kullanılabilir. Haug et al. [89], balık jelatininin tek başına düşük jelleşme/erime noktası ve düşük jel kuvvetini telafi etmek için eklenen κ -karragenan ve balık jelatini içeren bir karışım tanımlamıştır. Balık jelatini ve κ -karragenan karışımları, pH, iyonik kuvvet, eklenen doğal tuzlar ve polimer konsantrasyonuna bağlı olarak değişik bulanıklık dereceli solüsyonlar ve jeller oluşturur. Bulanıklık, daha çok sistemde faz ayrımının muhtemel bir sonucudur. Balık jelatini ve κ -karragenan arasındaki interaksiyon 60°C 'de, potansiyel olarak elektrostatik interaksiyon tarafından stabilize edilir ve karragenan düzenli bir yapı ve jel ağı oluşumunu kabul ettiğinde bu sistemin ayrıldığına inanılır.

κ -karragenan ve gellan ile balık jelatininin karışımı Pranoto et al. [90], tarafından çalışılmıştır. κ -karragenan ve çok etkili bir katkı maddesi olan gellan'ın eklenmesi, balık jelatini jellerinin erime noktasını yükseltmiştir. Fonkwe et al. [97], göre, jelleşme sıcaklığı, jelleşme oranı ve jel kuvvetini arttırmayı sağlayan, jelatin moleküllerinin katyonik bölgeleriyle yeni heterolitik bağlantı bölgelerinden gellan'ın anyonik bölgelerinin içinde gellan, jelatin molekülleri ile çift ağlar oluşturabilmektedir.

Modifiye nişastanın jelatin jel kuvvetini iyileştirmede kullanımı, birkaç patente tanımlanmıştır [98, 99]. Helmstetter [98], dialdehit nişastanın (ikame derecesi en az 0,005) jel kuvveti ve sertliğinde bir sinerjistik gelişim sağladığını iddia eden, kimyasal olarak modifiye dialdehit polisakkaritlerin (nişasta veya dekstrin) kullanıldığı jelatin jel kuvvetini arttıran bir proses tanımlamıştır. Bu yaklaşımlar balık jelatini ile

denenmemiştir. Ancak ilerideki düşünce, özellikle tekstür ve diğer organoleptik özelliklerle ilgili olan ürünler için balık jelatini ve modifiye nişasta formülasyonunun uygunluğu durumlarında yapılabilecektir.

Lii et al. [100], tarafından yapılan bir araştırmada karboksi metil selüloz – jelatin kompleksleri çalışılmıştır. Elektrokimyasal bir yaklaşım kullanarak, protein-polisakkarit kompleksleri doğal bir anot, zorlanmayan ve otokontrol hareketle ayrılabilir. Karboksi metil selüloz – jelatin komplekslerinin analizi göstermektedir ki; hidrojen bağları ve dağılım kuvvetlerinden başka, jelatinin peptid parçaları ve CMC'nin karboksil grupları arasındaki güçlü interaksyonlar, CMC-jelatin komplekslerinin oluşumunu sağlar. Bu tip kompleksler, yenilebilir film ve kaplama, emülsiyon stabilizatörü ve biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlar için kullanım potansiyeli sağlar.

Strauss and Gibson [96], mikropartikül ve mikrokapsül oluşumunda pektin gibi anyonik polielektrolitlerle kompleks oluşturmuş jelatin koaservatları tanımlamıştır. Bunlar, yağ-benzeri katkıları veya aroma kapsülleme için kullanılabilir. Koaservatlar, jelatin ve bir anyonik polisakkaritin seyreltik solüsyon karışımı, polielektrolitler karşısında net yüke sahip pH'ya geldiğinde, oluşur. Muhtemelen, diğer anyonik polielektrolitler ile balık jelatininin benzer koaservatları da hazırlanabilir ve karakterize edilebilir.

Verilen bir jelatinin özelliklerini ele almak için diğer bir potansiyel araç, tuz gibi çözünenlerin eklenmesiyle mevcut interaksyonları modifiye etmektir [91]. Kollajen (veya jelatin) molekülleri ile tuz iyonları arasındaki muhtemel interaksyonlara ilişkin iki görüş vardır. Bazı araştırmacılar, iyonların direkt olarak kollajenin temel peptid yapısıyla interaksyona girdiğine inanmaktadır. Diğerleri ise, yapısal olarak bağlı su molekülleri vasıtasıyla indirekt olarak iyonların kollajen katlarını etkilediğine inanmaktadır [101]. Sarabia et al. [16], uygun pH ve iyonik kuvvet şartlarında doğal tuzların ($MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ veya NaH_2PO_4) eklenmesi sayesinde temel olarak erime noktası açısından, sıcakkanlı hayvanlardan elde edilen jelatinlere benzer özellikler kazandırmak için pisi balığı derisi jelatini gibi balık jelatinlerinin fonksiyonel özelliklerini geliştirmenin mümkün olduğunu bulmuştur. Benzer gözlemler Fernández-Díaz et al. [102], tarafından morina balığı ve barlam balığından elde edilen jelatinin jel kuvvetini aslında magnezyum sülfat gibi “eş güçlendiricilerin” eklenmesiyle arttırılabileceğini belirtmişlerdir. Yine de, bu bileşenler, nispeten yüksek

konsantrasyonlarda eklenmelidir: %15 gliserol ve 0,1-0,5 M MgSO₄. Bu nedenle, jelatinin modifikasyonu için bu tip bir metodun kullanımı gıda endüstrisinde sınırlandırılabilir. Haug et al. [52], jel modüllerinin, düşük iyonik kuvvetle arttığı ve iyonik kuvvetin artmasıyla azaldığını beyan etmiştir. Ayrıca, jelleşme ve erime sıcaklıkları da iyonik kuvvetteki değişikliklerden etkilenir. Bu nedenle jelatindeki bağlantı bölgesinin formasyonu ve stabilitesi direkt ya da indirekt olarak elektrostatik interaksiyonlar tarafından etkilenir.



2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Balık Dersinin Hazırlanması

Çalışmamızda ülkemizde ticari olarak en fazla üretimi ve işlenmesi yapılan Çipura ve Levrek balık türlerine ait atık balık derileri kullanılmıştır. Kılıç Deniz Ürünleri A.Ş. (Milas – Muğla/ Türkiye) firmasından balık işletme sırasında atık olarak ortaya çıkan Çipura ve Levrek balık derileri, taze formda alınarak hemen dondurulmuş ve soğuk şartlarda laboratuvara taşınmıştır. Daha sonra donmuş deriler hemen soğuk musluk suyu ile yıkanarak, deri üzerinde bulunan pullar ve et kalıntıları bıçak kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Temizlenmiş deriler musluk suyu ile yıkandıktan ve süzöldükten sonra, işlenene ve kullanılana kadar -20°C 'de maksimum 2 ay süre ile dondurucuda tutulmuştur. Donmuş deri numuneleri –donmuş halde iken- küçük parçalar (yaklaşık 2 - 3 cm^2) halinde kesilmiş ve sonrasında deriler, çözülme ve ekstraksiyon için 4°C 'de bir gece buzdolabında bırakılmıştır. Her bir balık türü için yaklaşık 500 g deri kullanılmıştır.

2.2. Jelatin Ekstraksiyonu

Balık jelatini üretim akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir. 500 g balık derisi (Şekil 2.1, Şekil 2.2), 5000 ml'lik cam (borcam) erlenmayere konularak alkali (NaOH) (0,55 N, 5:1 v/w, 67,5 dk oda sıcaklığında) ve sonrasında asit (HCl) solüsyonları (0,1 N, 5:1 v/w, 45 dk oda sıcaklığında) ile çeşitli sıcaklık, süre ve konsantrasyonlarda işleme tabi tutulmuştur. Her bir asit ve alkali işleminden sonra deri numuneleri distile su ile (5:1 v/w) oda sıcaklığında ($24 \pm 2^{\circ}\text{C}$) 3 defa yıkandı ve 4 katlı tülbentten filtre edilip el ile sıkılmıştır. Bu işlemlerden sonra su banyosunda 50°C ve 4:1 v/w su:deri oranı ile, 3 saat su ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyondan sonra deri kalıntılarını uzaklaştırmak için jelatin solüsyonu 4 katlı tülbentten filtre edilmiştir. Sonrasında jelatin solüsyonunun hacmi dereceli cam (borcam) silindir kullanılarak ölçülmüştür. Ekstraksiyondan önce

cam erlenmayer kaplar, para film ile 2 kat kapatılmıştır. Kaplar su banyosuna koyulduktan sonra, -süre başlatılmadan önce- numunelerin su banyosunun ayarlandığı (50°C) sıcaklığa gelmesi için 15 dk izin verilmiştir. Solüsyonlar, jelatin yaprakları oluşuncaya kadar yaklaşık 72 saat 60°C’de fırında kurutmak için yapışmayan alüminyum folyo ile kaplı alüminyum kaplara (22,9 cm uzunluk, 12,7 cm genişlik ve 7,6 cm derinlik) koyulmuştur. Jelatin yaprakları, alüminyum kontaminasyonu engellenerek dikkatlice alüminyum folyodan ayrılmıştır [103].

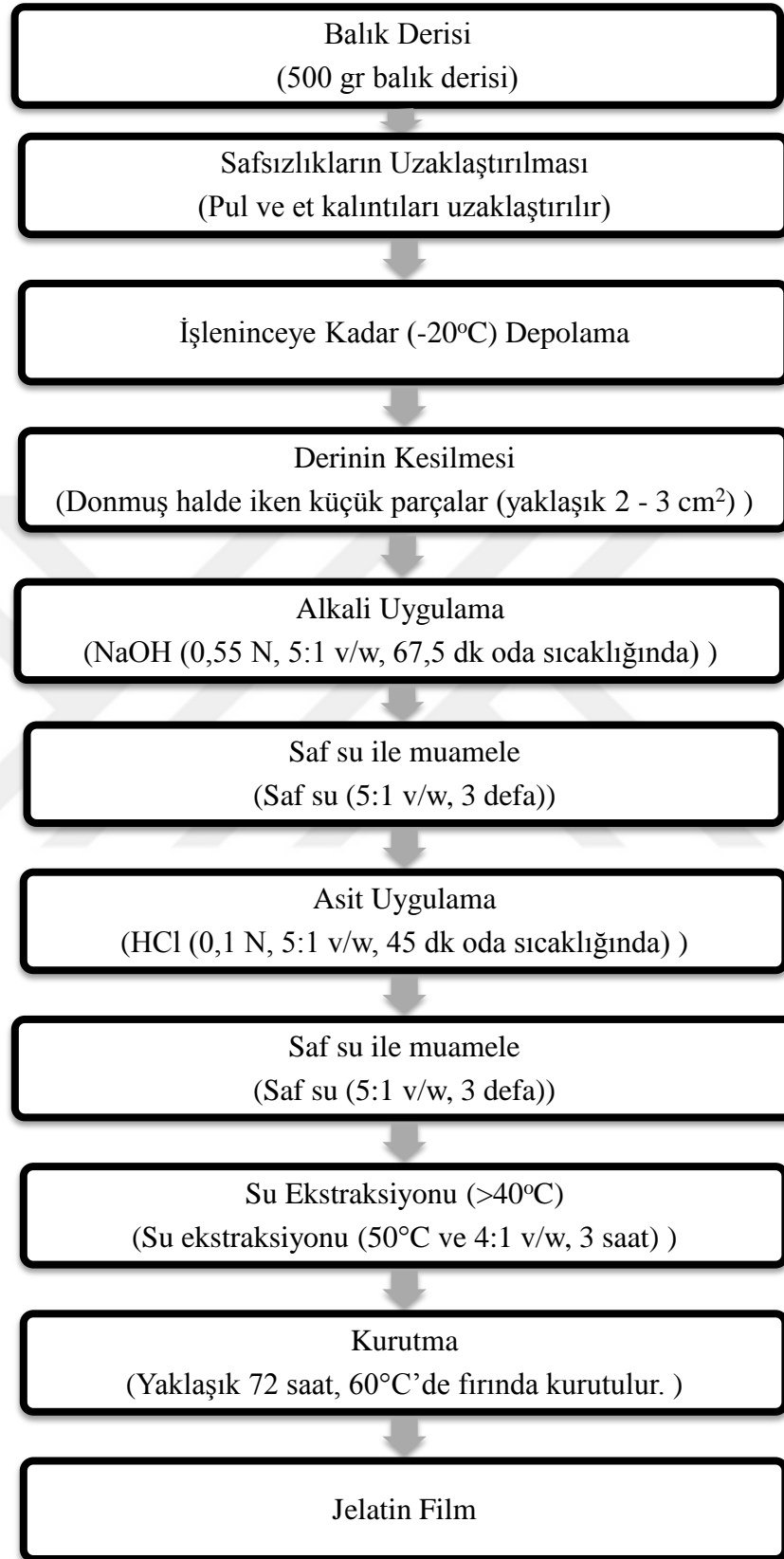
% Jelatin verimi = (jelatin ağırlığı/balık derisi ağırlığı) x 100



Şekil 2.1. Jelatin üretiminde kullanılan Levrek derisi



Şekil 2.2. Jelatin üretiminde kullanılan Çipura derisi



Şekil 2.3. Balık jelatini üretim akış şeması

2.3. Jelatinlerin Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

2.3.1. Jel Kuvveti (Bloom Derecesi)'nin Belirlenmesi

Öğütülmüş haldeki jelatin kullanılarak %6,67 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlanmıştır. Jelatin parçacıkları, 60°C çalkalayıcı su banyosunda 30 dk tutularak tamamen çözündürülmüştür. Sonrasında 15 ml jelatin solüsyonu küçük plastik kavanozlara koyulmuştur. Kavanozlar sıkıca kapatılarak 4 °C de 16-18 saat olgunlaşma için bekletilmiştir. Olgunlaşmış örneklerin jel kuvveti (Bloom Derecesi) 4°C de tespit edilmiştir. Gel kuvvetin ölçümü TA-XT2 Texture Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Baş penetrasyon hızı 1mm/s olacak şekilde numunelere 4 mm penetrasyon için gerekli kuvvet, jel kuvveti (g) olarak ölçülmüştür [103].

2.3.2. Viskozite

Viskozitenin belirlenmesinde Zhou and Regenstein [36]'nin kullandığı yöntem küçük değişiklikler yapılarak kullanılmıştır. Öğütülmüş haldeki jelatin kullanılarak %6,67 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlanmıştır. Jelatin parçacıkları, 60°C çalkalayıcı su banyosunda (Wise Bath[®], model WSB-30, Witeg Labortechnik GmgH) 30 dk tutularak tamamen çözündürülmüştür. Oda sıcaklığında Brookfield viskozimetre (Brookfield Engineering Laboratories, USA) cihazında 60 rpm'de ölçüm yapılmıştır. Değerler cP (centipoise) olarak ifade edilmiştir.

2.3.4. pH Analizi

Öğütülmüş haldeki jelatin kullanılarak %1 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlanmıştır. Jelatin parçacıkları, 60°C çalkalayıcı su banyosunda 30 dk tutularak tamamen çözündürülmüştür. Dijital pH metre (Seven Compact) cihazı ile oda sıcaklığında ölçüm yapılmıştır.

2.3.5. Renk Özelliklerinin Belirlenmesi

Jelatin solüsyonlarının (%6,67) rengi, Chroma meter CR-400 (Konica Minolta) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. L^* -parlaklık, a^* (kırmızı-yeşil) ve b^* (sarı-mavi) parametreleri tespit edilmiştir.

2.3.6. Su Tutma Kapasitesi

Su bağlama kapasitesi, Lin et al. [104]'nin kullanmış olduğu yöntemde küçük değişiklikler yapılarak tespit edilmiştir. 0,5 g öğütülmüş jelatin santrifüj tüpüne koyularak tüp ile beraber tartılmıştır. 50 ml distile su eklenerek oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Jelatin solüsyonları, her 15 dk'da 5 sn çalkalanmıştır. Sonrasında 450 x g'de 20 dk santrifüj edilmiştir. Üst faz uzaklaştırıldıktan sonra santrifüj tüpleri 45° lik bir eğimle filtre kâğıtlarına koyulmuş ve 30 dk bekletilmiştir. Tüpler tekrar tartılmıştır ve çıkan değerler, kuru jelatinin %'lik ağırlığı ile ifade edilmiştir.

2.3.7. Yağ Bağlama Kapasitesi

Yağ bağlama kapasitesi, Lin et al. [104]'nin kullanmış olduğu yöntemde küçük değişiklikler yapılarak tespit edilmiştir. 0,5 g öğütülmüş jelatin santrifüj tüpüne koyularak tüp ile beraber tartılmıştır. 10 ml mısırözü yağı eklenerek oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Jelatin solüsyonları, her 15 dk'da 5 sn çalkalanmıştır. Sonrasında 450 x g'de 20 dk santrifüj edilmiştir. Üst faz uzaklaştırıldıktan sonra santrifüj tüpleri 45° lik bir eğimle filtre kâğıtlarına koyulmuş ve 30 dk bekletilmiştir. Tüpler tekrar tartılmıştır ve çıkan değerler, kuru jelatinin %'lik ağırlığı ile ifade edilmiştir.

2.3.8. Köpük Oluşturma ve Stabilitesi

Köpük oluşturma ve stabilitesi, Shahidi et al. [105]'nin kullanmış olduğu yöntemde küçük değişiklikler yapılarak tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki (%1, %2, %3) jelatin solüsyonları hazırlanmıştır. Solüsyonlar 60°C su banyosunda (Wise Bath®, model WSB-30, Witeg Labortechnik GmgH) 30 dk tutularak tamamen çözündürülmüştür. 20 ml jelatin solüsyonu alınarak Wise Tis® Hg-15D Homogenizer cihazı kullanılarak 10.000 rpm hızda oda sıcaklığında (25±1°C) 1 dk homojenize edilmiştir. Örnekler hemen 50 ml dereceli silindire transfer edilmiş ve toplam hacim (0 , 30 ve 60 dk sonra) ölçülmüştür. Köpük stabilitesi (KS)'nin zamana bağlı değişimi grafikte ifade edilmiştir. Köpük oluşturma kapasitesi (KO) ve Köpük stabilitesi (KS) aşağıdaki formüllerle tespit edilmiştir.

$$KO (\%) = (V_T/V_0) * 100$$

$$KS (\%) = (V_t/V_0) * 100$$

Eşitlikteki; V_T = Homojenize edildikten sonraki toplam hacmi, V_0 = Başlangıçtaki hacmi, V_t = Oda sıcaklığında bekletildikten sonraki hacmi (60 dk'ya kadar) ifade etmektedir.

2.3.9. Bulanıklık

Bulanıklık değerinin tespitinde Avena-Bustillos et al. [47]'un yöntemi kullanılmıştır. Öğütülmüş haldeki jelatin kullanılarak %6,67 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlandı. Jelatin parçacıkları, 60°C çalkalayıcı su banyosunda (Wise Bath®, model WSB-30, Witeg Labortechnik GmgH) 30 dk tutularak tamamen çözündürüldü. Spectrofotometre'de (UV-1800 240V, Shimadzu Corporation) 620 nm dalga boyunda okuma yapıldı.

2.4. Jelatin Solüsyonlarının Viskoelastik Özelliklerinin Belirlenmesi

Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla öğütülmüş haldeki jelatin kullanılarak % 6,67 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlanmıştır. Jelatin parçacıkları, 60°C çalkalayıcı su banyosunda 30 dk tutularak tamamen çözündürülmüştür.

Çipura ve levrekten üretilen jelatinlerin viskoelastik özellikleri, stres-strain kontrollü reometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Anton Paar MCR302, Avusturya). Reometre cihazı peltier sistemi ile entegre olup sıcaklık kontrolü bu sistem ile sağlanmıştır.

Jelatin örneklerinin viskoelastik özellikleri paralel plate konfigürasyonu ile belirlenmiştir. Analiz sırasında üst ve alt plaka arasındaki mesafe 2 mm olarak ayarlanmıştır. Viskoelastik özelliklerini belirlemek amacıyla örnekler önce amplitude sweep testi ardından da frequency sweep testi uygulanmıştır.

2.4.1. Amplitude Sweep Testi

Amplitude sweep testi analizini gerçekleştirmek amacıyla hazırlanan jelatin solüsyonlarına, 5°C'de sabit frekansta 0.1 Hz, %0,01 ile 100 aralığında strain uygulanarak örneklerde meydana gelen deformasyon incelenmiştir. Böylelikle örneklerin lineer viskoelastik bölgesi belirlenerek frequency sweep (frekans taraması)

testinin gerçekleştirileceği strain (basınç) tespit edilmiştir. Analizler her örnek için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. Frekans Sweep Testi

Amplitude sweep analiziyle belirlenen lineer viskoelastik bölgeden yararlanarak örneklerin frekans sweep testi gerçekleştirilmiştir.

Bu test 5°C’de, % 0,5 strain değerinde 0,1-100 rad/s açısal hız aralığında örneklerin viskoelastik parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak örneklerin elastik modülü (G'), viskoz modülü (G''), kompleks modülü (G^*) ve kompleks viskozitesi (η^*) belirlenmiştir [115].

$$G' = K'(\omega)^n$$

$$G'' = K''(\omega)^{n''}$$

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

$$\eta^* = K^*(\omega)^{n^*-1}$$

Ayrıca, statistica programı ile power law modeli kullanılarak G' , G'' ve η^* için Determinasyon katsayısı (R^2), Kıvam katsayısı ($K - \text{Pa.s}^n$) ve akış davranış indeksi (n) değerleri hesaplanmıştır [117, 118].

Viskoz ve elastik özellikler arasındaki oran olarak belirtilen $\tan \delta$ değeri, materyalin elastik veya viskoz davranış gösterip göstermediğinde açık bir gösteyi ifade eder ve $\tan \delta$ değeri aşağıda belirtilen eşitlik ile hesaplanmıştır [116]:

$$\tan \delta = G''/G'$$

eşitlikteki δ , faz açısını ifade etmektedir.

2.4.3. Jelatin Örneklerinin Jelleşme Sıcaklığının Belirlenmesi

Jelatin örneklerinin jelleşme testi de viskoelastik parametrelerin sıcaklığa bağlı değişimi gözlemlenerek belirlenmiştir.

Jelleşme testinde, %0,5 strain değerinde 1 Hz de örneğin sıcaklığı 25 °C den 0 °C ye dakikada 1 °C azalacak şekilde düşürülerek G' ve G'' değerleri belirlendi. G' değerinin elastik davranışı, G'' değerinin de viskoz davranışı temsil ettiği düşünüldüğünde G' değerinin G'' değerinden daha büyük olduğu nokta jelleşme sıcaklığı olarak kabul edilmektedir.

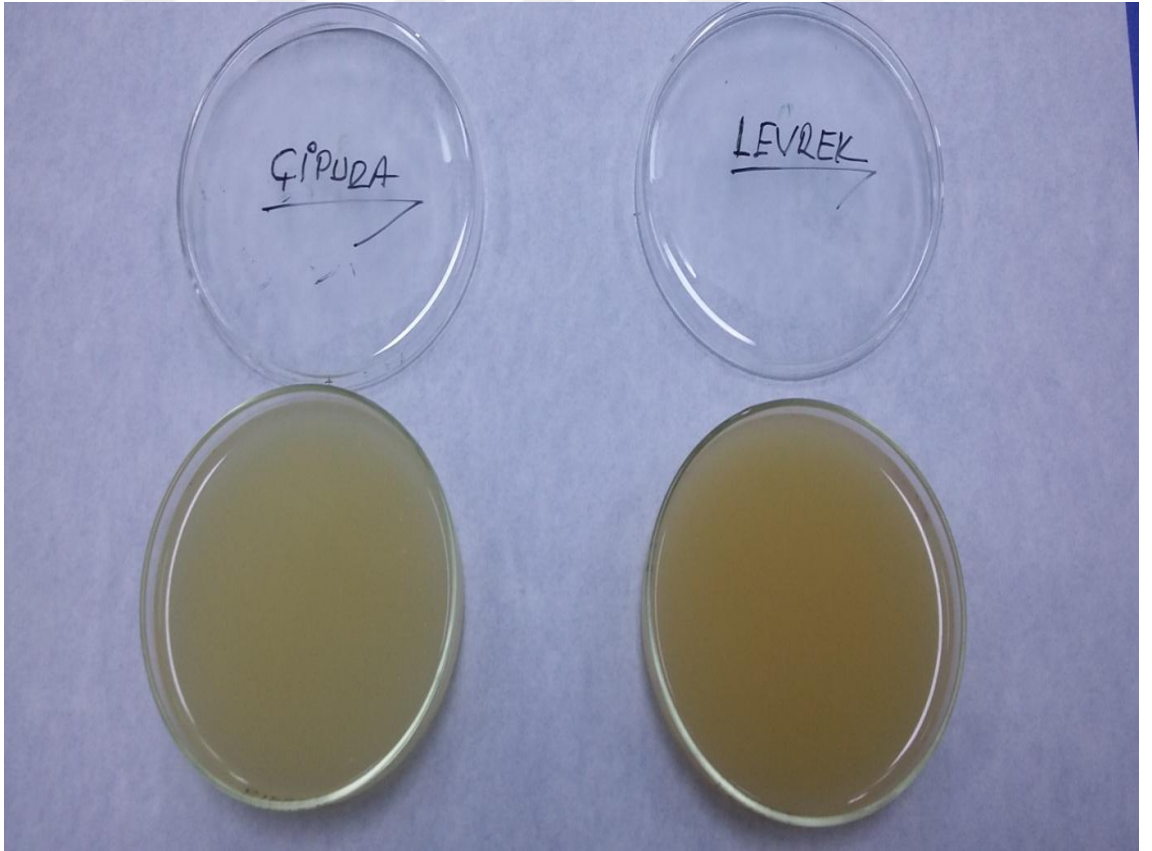


3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ekstraksiyon Verimi

Tez çalışmamızda Çipura (*Sparus aurata*) ve Levrek (*Dicentrarchus labrax*) balık türleri kullanılmıştır. Çipura'da %17,93 ve Levrek'de %13,71 oranında jelatin (Şekil 3.1.a, 3.1.b) verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.1.a: Levrek ve Çipura derisi jelatini



Şekil 3.1.b: Levrek ve Çipura derisi jelatini

3.2. Jel Kuvveti (Bloom Derecesi)

Levrek balığı derisinden elde edilen jelatinin jel kuvveti 70 g, Çipura balık derisinden elde edilen jelatinin jel kuvveti 129,9 g olarak belirlenmiştir.

3.3. Viskozite

Levrek balığı derisinden elde edilen jelatinin viskozitesi 5,69 cP, Çipura balık derisinden elde edilen jelatinin viskozitesi 8,4 cP olarak belirlenmiştir.

3.4. pH Analizi

Levrek balığı derisinden elde edilen jelatinin pH değeri 3.56, Çipura balık derisinden elde edilen jelatinin pH değeri 4,62 olarak belirlenmiştir.

3.5. Renk Özelliklerinin Belirlenmesi

Levrek ve Çipura balık derisinden elde edilen jelatinlerin renk analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Genel anlamda Levrek derisi jelatininin L (parlaklık), a^* (kırmızılık)

ve b^* (sarılık) değerleri, Çipura derisi jelatininden daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

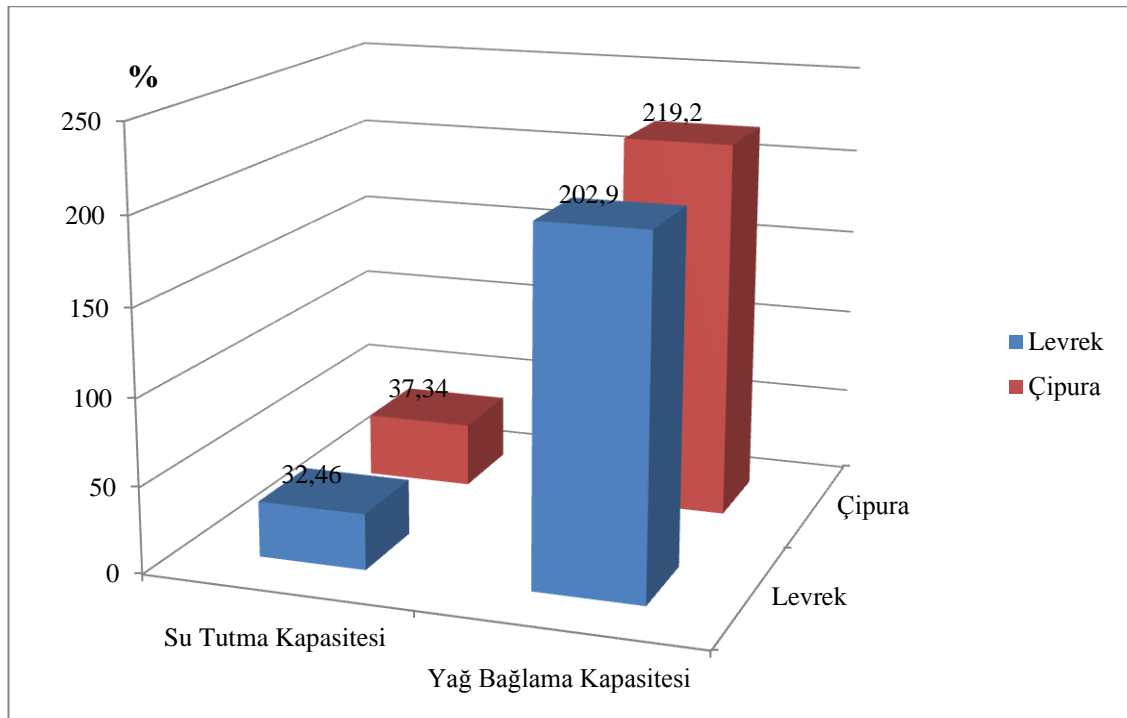
Tablo 3.1. Levrek ve Çipura derisinden elde edilen jelatinlerin renk değerleri

Balık Türü	L^*	a^*	b^*
Levrek	45,06	6,16	8,38
Çipura	35,62	5,18	4,73

3.6. Su Tutma Kapasitesi - Yağ Bağlama Kapasitesi

Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin su tutma kapasitesi değerleri Şekil 3.2’de belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde Çipura derisi jelatinin su tutma kapasitesinin, Levrek derisi jelatininden yüksek olduğu gözlenmektedir.

Jelatinin yağ bağlama özelliği, teknolojik bir özellik olup, numunedeki yağ ve diğer bileşenlerin interaksiyonu ile yakından ilgilidir. Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin yağ bağlama kapasitesi değerleri Şekil 3.2’de belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Çipura derisi jelatininin yağ bağlama kapasitesinin, Levrek derisi jelatininden yüksek olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.2. Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin su tutma ve yağ bağlama kapasitesi

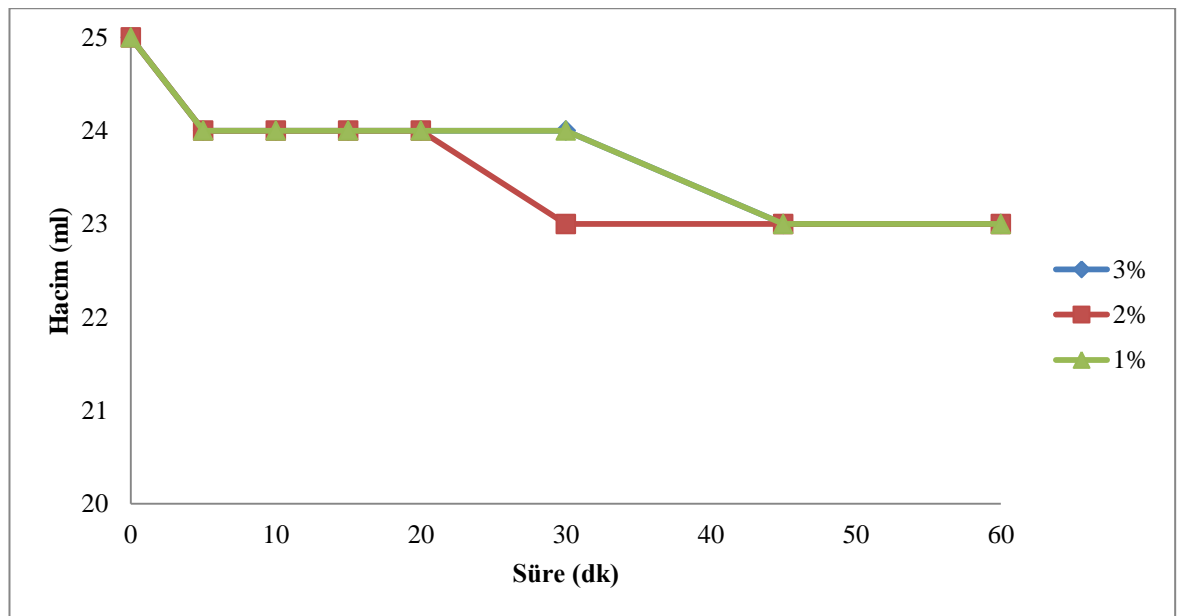
3.7. Köpük Oluşturma ve Stabilitesi

Levrek ve Çipura balıklarının derilerinden elde edilen jelatinlerin köpük oluşturma (KO) ve köpük stabilitesi (KS) değerleri Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

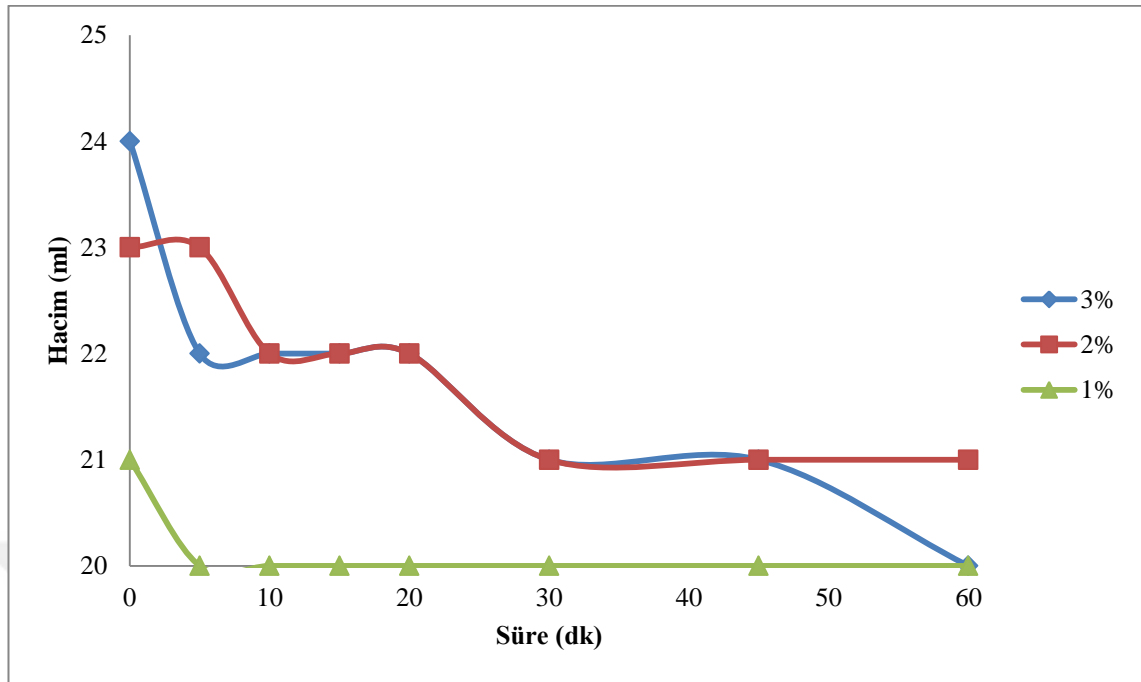
Tablo 3.2. Levrek ve Çipura derisi jelatinlerinin köpük oluşturma ve köpük stabilitesi değerleri

Balık Türü	Jelatin Konsantrasyonu (%)	Köpük Oluşturma (KO-%)	Köpük Stabilitesi (KS-%)	
			30 dk	60 dk
Levrek	1	105	100	100
	2	115	105	105
	3	120	105	100
Çipura	1	125	120	115
	2	125	115	115
	3	125	120	115

Genel anlamda süre arttıkça köpük stabilitesinde azalma gerçekleşmektedir. Ayrıca Çipura balığı derisi jelatininin, köpük oluşturma ve köpük stabilitesi Levrek balığı derisi jelatininden daha yüksek değerlere sahiptir (Şekil 3.3, Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Çipura balığı derisinden elde edilen jelatinin köpük oluşturma



Şekil 3.4. Levrek balığı derisinden elde edilen jelatinin köpük oluşturması

3.8. Bulanıklık

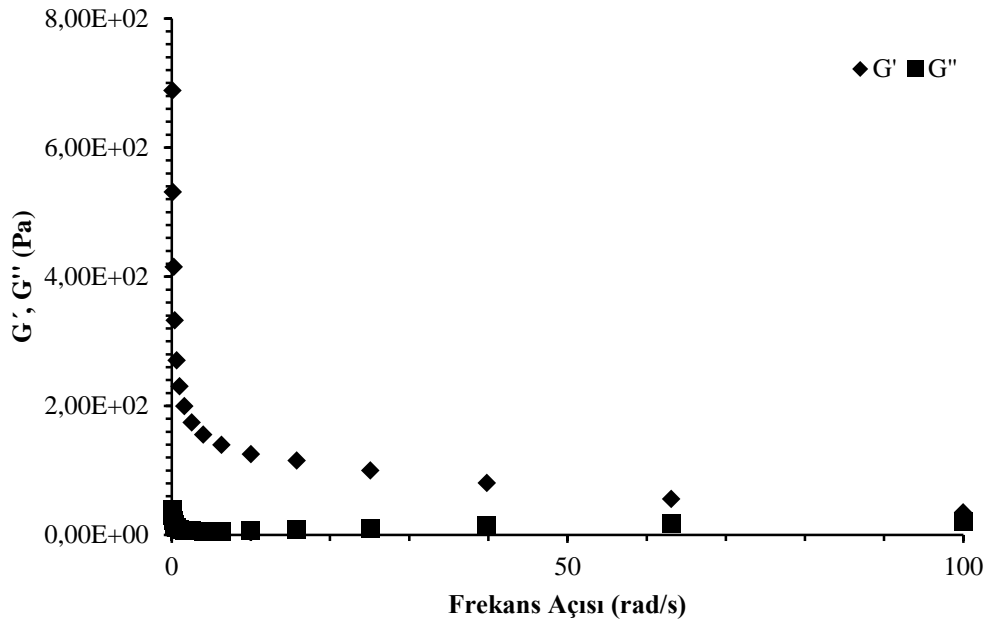
Çipura ve Levrek derisi jelatinlerinin bulanıklık değerleri Tablo 3.3'te belirtilmiştir. Her iki balık jelatininin geçirgenlik değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.3. Çipura ve Levrek derisi jelatinlerinin bulanıklık değerleri

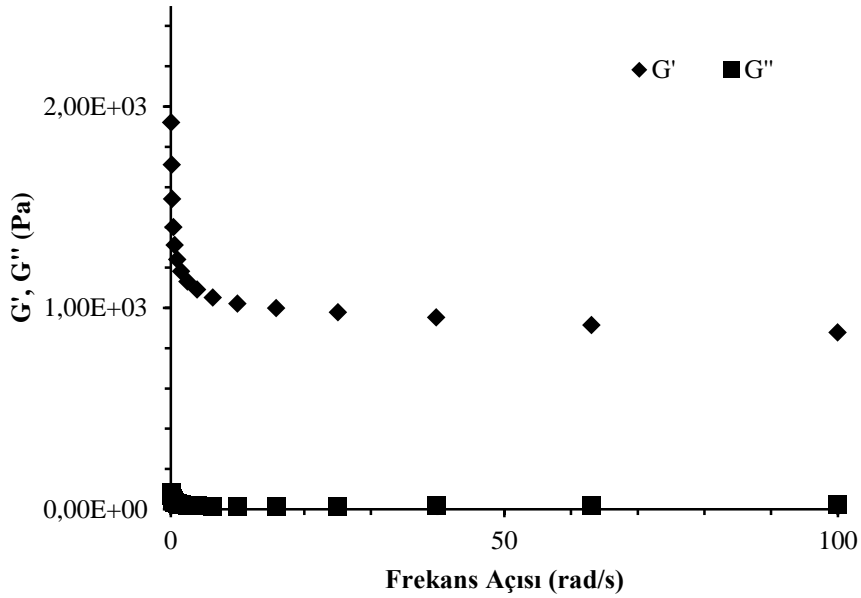
Balık Türü	Absorbans	Geçirgenlik(%)
Çipura	1,291	5,12
Levrek	1,820	1,53

3.9. Jelatinin Viskoelastik Özelliklerinin Belirlenmesi

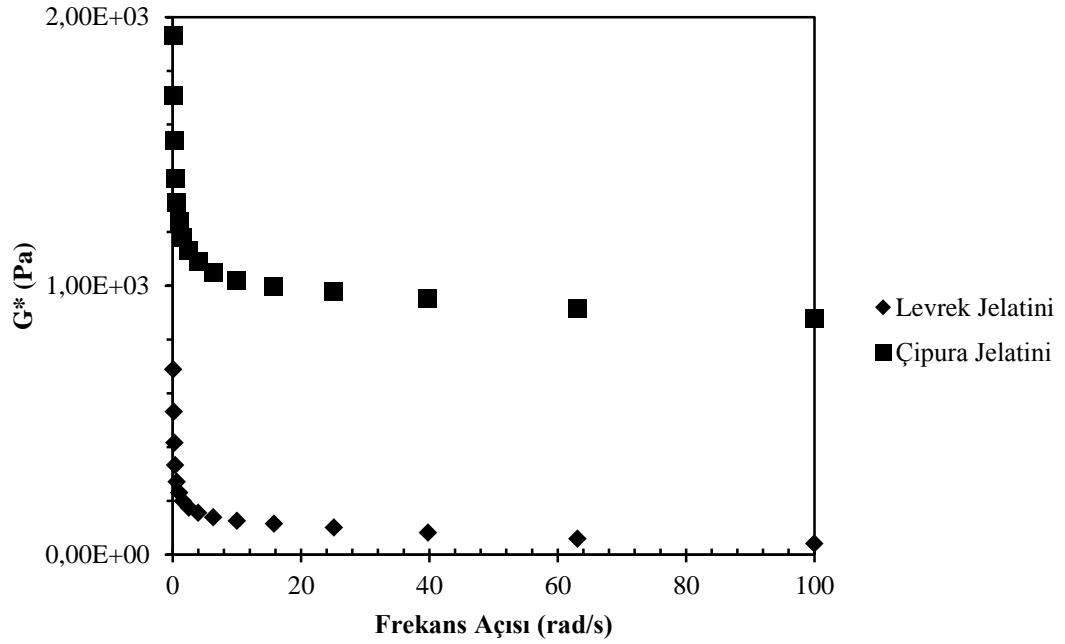
Çalışmamızda örneklerin viskoelastik özelliklerini belirlemek amaçlı % 6,67 konsantrasyonlu jelatin solüsyonu hazırlanmış ve frequency sweep analizi yapılmıştır. Amplitude sweep testi ile %0,01 ile 100 arasında strain uygulanarak linear viskoelastik bölge bulunmuştur. Frequency sweep testinde sabit değer olarak % 0,5 strain seçilmiştir (Viskoelastik bölgede). Analiz sonucunda elde edilen açısız hıza karşılık örneklerin G' , G'' ve G^* değerleri sırasıyla Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. % 6,67 konsantrasyonlu Levrek jelinin G' , G'' değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi



Şekil 3.6. % 6,67 konsantrasyonlu Çipura jelinin G' , G'' değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi



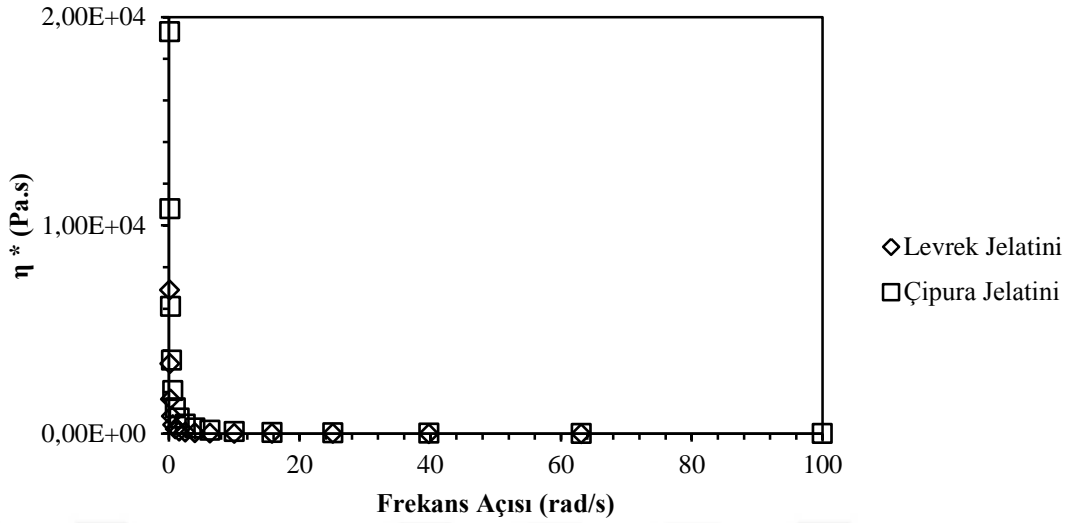
Şekil 3.7. % 6,67 konsantrasyonlu Levrek ve Çipura jellerinin G^* değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi

Sonuçlardan görüldüğü gibi her iki jelatin örneğinin de G' ve G'' değerleri açısal hız arttıkça azalmaktadır. Her iki jelatin örneğinde de elastik modül - G' - ($K'=292,761-1345,409$) değerlerinin viskoz modül - G'' - ($K''=15,802-31,027$) değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 3.4). Tablodaki değerler ile grafik sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Bundan dolayı örneklerin tümünün elastik özellikleri viskoz özelliklerine göre daha baskındır. Zaman geçtikçe jel yapısı daha da kuvvetlenmekte olup iki modülün kesiştiği nokta bulunmamaktadır.

Tablo 3.4. Power law modele göre belirlenen determinasyon katsayısı, kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri

Jelatin Çeşidi	G'			G''			η^*		
	R^2	K'	n'	R^2	K''	n''	R^2	K^*	n^*
Levrek Jelatini	0,990	292,761	-0,387	0,804	15,802	-0,367	0,981	134,292	0,588
Çipura Jelatini	0,956	1345,409	-0,134	0,972	31,027	-0,395	0,956	1346,44	0,364

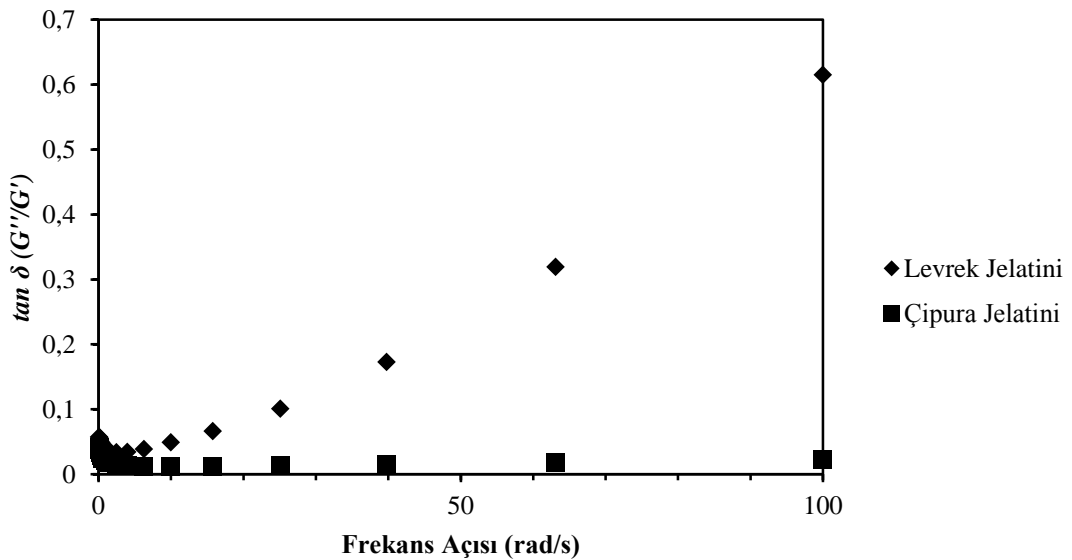
Materyalin akmaya karşı olan toplam direnci kompleks viskoziteyi ifade eder ve Pa.s birimi ile ölçülür. Şekil 3.8, açısal hıza bağlı olarak kompleks viskozite değerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 3.8. Levrek ve Çipura jellerinin kompleks viskozite değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi grafiği

Şekil 3.8'den de anlaşılacağı gibi çipura jelatininin kompleks viskozite değeri, levrek jelatininden daha yüksek bulunmuştur.

Viskoelastik davranışların tanımlanmasında kullanılan diğer bir fonksiyon da $\tan \delta$ (G''/G') değeridir. $\tan \delta$ değeri, bir materyalin viskoz mu elastik mi olup olmadığını belirtir. Yani $\tan \delta$ değerlerinin daha yüksek olması bir materyalin daha kolay akabileceği anlamına gelmektedir. Düşük $\tan \delta$ değerleri elastik davranışı ($\tan \delta < 1$ veya $G' > G''$) gösterir. Levrek ve Çipura jellerinin $\tan \delta$ (G''/G') değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi grafiği Şekil 3.9'de gösterilmiştir.

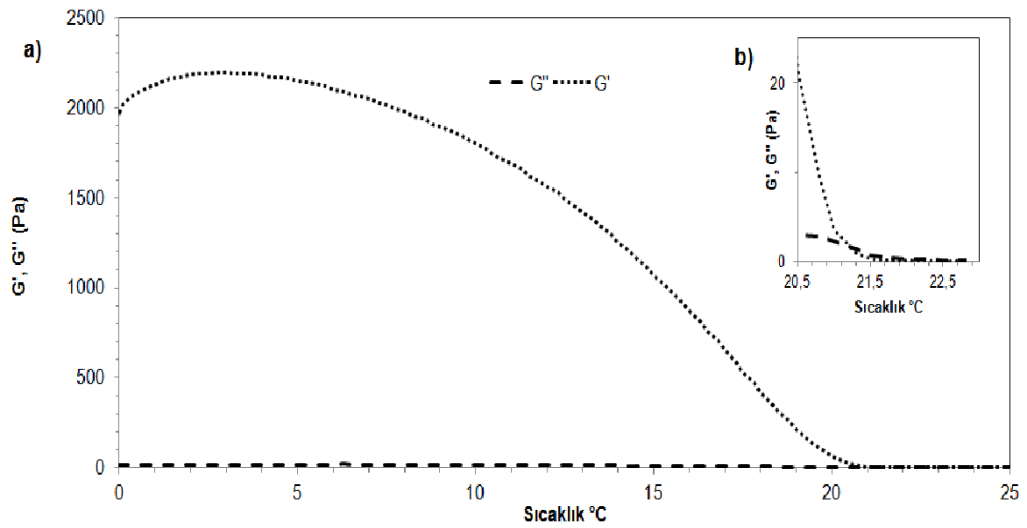


Şekil 3.9. Levrek ve Çipura jellerinin $\tan \delta$ (G''/G') değerlerinin açısal hıza bağlı değişimi grafiği

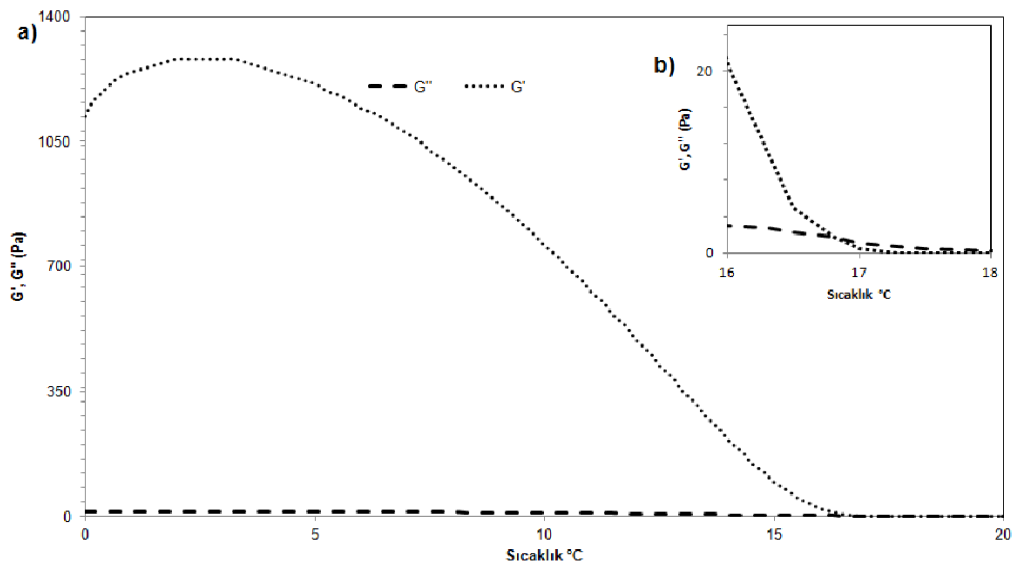
Grafikten de anaşılacağı gibi Çipura jelinin $\tan \delta$ değerleri düşük ve elastik davranış özelliği daha baskın ve stabildir. Bu durumun aksine Levrek jelinin $\tan \delta$ değerleri yüksek ve elastik özelliği daha zayıftır.

3.10. Çipura ve Levrek Jelatinlerinin Jelleşme Sıcaklıkları

Çipura ve Levrek jelatinlerinin % 6,67 Jelatin kullanılarak hazırlanan jellerine ait sıcaklığa bağlı olarak G' ve G'' değerlerinin değişimine yönelik sonuçlar Şekil 3.10 ve 3.11'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Çipura balığı derisi jelatininin jelleşme sıcaklığı grafiği



Şekil 3.11. Levrek balığı derisi jelatininin jelleşme sıcaklığı grafiği

Şekillerden görüldüğü gibi G' ve G'' değerleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda G'' değeri G' değerinden daha yüksektir. Levrek jelatininden hazırlanan jelin G' değeri $16,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de çipura jelatininden hazırlanan jelin G' değeri $21,21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de G'' değerine eşit olmuştur. Bu durumda Levrek jelatininin jelleşme sıcaklığı $16,79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve Çipura jelatininin jelleşme sıcaklığı $21,21\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada ülkemizde yaygın üretim ve ihracat durumu bulunan Çipura (*Sparus aurata*) ve Levrek (*Dicentrarchus labrax*) balık türlerinden jelatin üretimi ve elde edilen jelatinlerin teknolojik ve viskoelastik özelliklerinin tespiti amaçlanmıştır.

Balık jelatinlerinin ortalama verimi, %6 ile %19 (100 g temiz deriden elde edilen kuru jelatinin gramını ifade etmektedir.) aralığındadır [106]. Bu verim memeli jelatin veriminden daha düşüktür. Kollajenin jelatine dönüşme derecesi, proses parametrelerine (sıcaklık, ekstraksiyon süresi ve pH), ön işlem koşullarına ve başlangıçtaki hammaddenin muhafaza koşullarına ve özelliklerine bağlıdır. Çalışmamızda elde ettiğimiz jelatin verimi sonuçları, diğer balık türlerinden elde edilen ortalama verim aralığında bulunmaktadır.

Jel kuvveti, jelatinin en önemli fonksiyonel özelliklerinden biridir. Balık jelatininin jel kuvveti, genel olarak memeli jelatininin jel kuvvetinden daha düşüktür [50]. Holzer [57]'in belirttiğine göre; ticari jelatinlerin jel kuvveti, bloom değeri olarak ifade edilir ve 100-300 g arasında bir değere sahiptir. Fakat en çok kabul göreni 250-300 g aralığında olanlardır.

Levrek ve Çipura balık derisinden elde edilen jelatinlerin jel kuvveti değerleri, sıcak su balığı jelatinlerinin jel kuvvetlerine göre – ot sazanı: 267 g [59] ve tilapia: 224 g [107] – düşük, fakat soğuk su balığı jelatinlerine – somon balığı: 108 g [42] ve morina balığı: 70-90 g [14] - yakın değerlerdir. Jelatinlerdeki jel kuvvet değişikliği, balık türlerinin imino asit içeriğindeki ve jelatin ekstraksiyon prosesindeki farklılıklar ile açıklanabilir.

Viskozite, ticari olarak kullanılan jelatinler için en önemli ikinci derecedeki fiziksel özelliktir. Çalışmamızda elde edilen değerler, literatürde belirtilen değerler aralığında

bulunmaktadır. Silver carp balık derisinden elde edilen jelatinlerin viskozitesi 2.5 – 13.5 cP aralığında tespit edilmiştir [103]. Düşük viskozite değerleri, kollajen moleküllerindeki çapraz bağlanmanın düşük olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca viskozite, jel kuvveti ve erime noktası değerlerindeki farklılığın, aminoasit kompozisyonu, α_1/α_2 kollajen-zincir oranı ve moleküler ağırlık dağılımından kaynaklandığı belirtilmektedir [14]. Ayrıca hidroksiprolin miktarının viskozite üzerinde en güçlü etkiyi gösterdiği belirtilmiştir [16, 28].

Levrek balığı derisi jelatini pH değeri, siyah (3,81) ve kırmızı (3,05) tilapia balığı deri jelatinine yakın değerlerde elde edilmesine rağmen, hint sazan (rohu) balığı (4,08) ve yaygın sazan balığı (4,05) derisi jelatinin pH değerinden düşük çıkmıştır.

Çipura balığı derisinden elde edilen jelatin solüsyonlarının pH değeri, literatürde belirtilen değerler aralığında tespit edilmiştir. Ancak Cheow et al. [60],’a göre sığır (7,3), domuz (5,4) ve tilapia derisi jelatini (5,5) pH değerlerine nispetle düşük çıkmıştır.

Jelatin solüsyonlarının pH değeri, ekstraksiyon aşamasında uygulanan kimyasal işlemlerden etkilenmektedir [37]. Ayrıca ekstraksiyon için hazırlanan derilere uygulanan kimyasal işlemler sonrasında etkili bir yıkama olup olmadığının bir göstergesi olarak da değerlendirilebilir.

Birçok ticari jelatinin rengi açık sarı ile koyu sarı renk arasında değişiklik gösterir [33]. Ayrıca jelatinlerin rengi, ekstrakte edildiği hammaddeye bağlıdır ve jelatinlerin fonksiyonel özelliklerini etkilemez [108]. Genel anlamda Levrek derisi jelatininin *L* (parlaklık), *a*^{*} (kırmızılık) ve *b*^{*} (sarılık) değerleri, Çipura derisi jelatininden daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir.

Düşük su tutma kapasitesi, temel olarak hidrofilik aminoasit miktarının ve hidroksiprolin miktarının düşük olması ile ilgilidir [109]. Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde Çipura derisi jelatinin su tutma kapasitesinin, Levrek derisi jelatininden yüksek olduğu gözlenmiştir.

Jelatinin yağ bağlama özelliği, fonksiyonel bir özellik olup, numunedeki yağ ve diğer bileşenlerin interaksiyonu ile yakından ilgilidir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Çipura derisi jelatininin yağ bağlama kapasitesinin, Levrek derisi jelatininden yüksek

olduğu gözlenmektedir. Ninan et al. [109], yüksek yağ bağlama kapasitesinin, trosin, lösin, valin ve izolösin miktarına ve hidrofobik amino asit miktarına bağlı olduğunu belirtmiştir. Yağ absorpsiyon kapasitesi, kıyma haline getirilmiş et formülasyonlarında istenen bir durumdur. Çünkü bu özellik tat oluşumunu sağlar, lezzeti geliştirir ve fırınlanmış ürünlerin, çorbaların ve et ürünlerinin raf ömrünü uzatmaktadır.

Köpük oluşumu, genellikle hava-su arayüzeyindeki protein moleküllerinin taşınması, penetrasyonu ve reorganizasyonu tarafından kontrol edilir. Bir protein molekülü, iyi bir köpük özelliğine sahip olabilmek için, hava-su arayüzeyine hızlıca geçebilme, açılma ve arayüzeyde yeniden düzenlenebilme kabiliyetinde olmalıdır [110].

Daha yüksek konsantrasyonda protein içeriği bulunan köpükler, arayüzey filmlerin kalınlıklarındaki artış nedeniyle daha stabil ve yoğundur. Köpük stabilitesi direkt olarak, kalınlığı etkileyen protein konsantrasyonu, mekanik kuvvet ve filmin yapışkanlığından etkilenir [111]. Köpük stabilitesi, yüzey geriliminin dengeye ulaşma oranı, kütle ve yüzey viskozitesi, sterik stabilizasyon ve köpük lamellerinin iki tarafı arasındaki elektriksel itme gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [112].

Elde ettiğimiz sonuçlar dikkate alındığında Çipura balığı derisi jelatininin daha güçlü ve stabil köpük oluşumunda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bulanıklık, jelatinin kullanılmak istendiği uygulamaya göre farklılık göstermekle birlikte önemli estetik bir özelliktir [106]. Bulanıklık ve jelatinlerin koyu rengi, genellikle proses aşamasında uzaklaştırılmayan inorganik bileşikler, proteinler ve mukosabten kontaminanlardan kaynaklanır [13, 47]. Muyonga et al. [40], jelatin solüsyonlarının bulanıklık derecesinin, jelatin ekstraksiyonu sırasında filtrasyon prosesinin etkinliğinden etkilendiğini belirtmiştir.

Gıda maddelerinin viskoelastik özelliklerinin tespitinde dinamik titreşimli kesme testi kullanılmaktadır. Elastik (Depo) modül, $-G'$ - materyaldeki depolanmış enerjinin büyüklüğünü ya da deformasyonun geri dönüşebilirliğini ifade etmektedir. Bununla birlikte deformasyon aşamasında enerji kaybının büyüklüğünü ölçmek için kullanılan parametre ise, viskoz (Kayıp) modül $-G''$ - olarak adlandırılmaktadır. Bundan dolayı tüm enerji iyi bir şekilde elastik maddede depolanırsa, G'' değeri 0 olarak tespit edilir.

Aksi takdirde, elastik özelliklere sahip olmayan bir sıvıda tüm enerji dağılır, yani G' değeri 0 olur [113].

Çalışmamızda örneklerin viskoelastik özelliklerini belirlemek amaçlı frequency sweep analizi yapılmıştır. Her iki jelatin örneğinde de elastik modül - G' - ($K'= 292,761-1345,409$) değerlerinin viskoz modül - G'' - ($K''=15,802-31,027$) değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüş olup iki modülün kesiştiği nokta bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçlara göre jelatinlerin elastikliği baskındır.

Daha önce yapılmış çalışmalarda levrek balığı için 19,5 °C [119], gümüş sazanı için 18.7 °C [114], kocagöz balığı için 10°C [120] jelleşme sıcaklığı değerleri tespit edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir. Jelleşme sıcaklığı ile jel kuvveti arasında iyi bir korelasyon olduğu ve yüksek jel kuvvetinin yüksek jelleşme sıcaklığını ifade ettiği belirtilmiştir [114].

Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçların genel bir değerlendirmesini yapmak gerekirse; Çipura jelatinin jel kuvveti, viskozitesi, pH değeri, su tutma ve yağ bağlama kapasitesi, köpük oluşturma ve stabilitesi değerleri Levrek jelatini değerlerinden yüksek çıkmıştır. Ayrıca reolojik özelliklerin karşılaştırılması yapıldığında Çipura jelatinini elastiklik özelliği Levrek jelatinine göre daha baskındır. Bu durumda Çipura jelatinin kullanılacağı ürüne göre farklılık göstermekle beraber daha çok kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir. Ancak hem çipura hem de levrek jelatinin özellikle sıvı olarak tüketilen gıda ürünlerinde protein takviyesi olarak kullanılabilmesi göz ardı edilmemelidir.

Sonuç olarak:

- Balık jelatinine olan talebin artması, memeli jelatinine alternatif olarak balık jelatininin daha fazla araştırılmasına yol açmaktadır. Son on yılda, deri, kemik ve hatta sakatat gibi balık gövdesinin çeşitli parçalarından balık jelatini ekstraksiyonu konusunda önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Balık jelatininde optimum verim ve kalite (jel kuvveti ve jelleşme/erime noktaları) üretmek için proses şartları (solvent, süre, sıcaklık), spesifik tip hammadde için belirlenmiştir, ancak balık jelatininin ekstraksiyon ve üretim prosesini arttırmak ve bu proses sırasında ekstraksiyon şartlarının kontrolünü

sağlamak, işleyenler için hala bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, daha çok teknolojik olarak geliştirme araştırmaları yapılmalıdır.

- Gelecekteki araştırmalar, minimal ya da hiç kontaminasyon (Kimyasal ve mikrobiyal) olmayan yüksek kaliteli ve düşük maliyetli balık jelatinlerinin geliştirilmesine yönlendirilmelidir. Tekdüzelik sağlamak için kullanılan hammadde (sıcak su veya soğuk su balığı gibi) ve örneklerinin saflığını standardize etmek için detaylı araştırmalar gerekmektedir.
- Fiziksel, enzimatik ve doğal çapraz bağlanma bileşenlerinin kullanımı, balık jelatininin jel kuvvetini kesinlikle arttıracak ve memeli jelatini ile rekabet etmesini sağlayacaktır.

Balık jelatininin mevcut üretimi, önemli ölçüde arttırılamayabilir en azından öngörülebilir gelecekte, çünkü ham maddenin bulunması, nispeten düşük verimle birleştiğinde balık jelatini üretiminde sınırlayıcı faktörler olacaktır. Bununla birlikte, balık jelatini memeli jelatininin tamamen yerini alamasa da umut edilir ki bir gün, global helal/koşer pazarının talebini karşılamasına ilaveten eşsiz ve diğere polimerlere rekabetçi özellikler sunan uygun bir ürün haline gelebilir.

KAYNAKLAR

1. Johnston-Banks, F. A. (1990). Gelatin. In P. Harris (Ed.), *Food gels* (pp. 233–289). NewYork: Elsevier Applied Sciences.
2. Schrieber, R., ve Gareis, H. (2007). *Gelatine Handbook. Theory and Industrial Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 335 p.
3. GME. (2008). Gelatin Manufacturers of Europe. <http://www.gelatine.org/en/gelatine/overview/127.htm>. Accessed 15.03.08.
4. Asher, D. M. (1999). The transmissible spongiform encephalopathy agents: concerns and responses of the United States regulatory agencies in maintaining the safety of biologics. **Developments in Biological Standardization**, **100**:103–118.
5. Wilesmith, J. W., Ryan, J. B. M., & Atkinson, M. J. (1991). Bovine spongiform encephalopathy: epidemiological studies on the origin. **Veterinary Record**, **128**:199–203.
6. Arnesen, J. A., & Gildberg, A. (2006). Extraction of muscle proteins and gelatin from cod head. **Process Biochemistry**, **41**:697–700.
7. Vannuccini, S. (2004). Overview of fish production, utilization, consumption and trade. FAO fishery information, data and statistic unit report. <ftp://ftp.fao.org/fi/stat/overview/2001/commodit/2001fisheryoverview.pdf> Available from.
8. Kelleher, K. (2005). Discards in the world’s marine fisheries. An update. FAO Fisheries Technical Paper N 470 (pp. 131). Rome.
9. Aberle, E.D., Forrest, J.C., Gerrard, D.E., Edward, V.M., Hedrick, H.B., Judge, M.D and Merkel, R.A. (2001). *Principles of Meat Science*, Kendall/Hunt Pub. Co. Iowa,US.
10. Balian, G., & Bowes, J. H. (1977). The structure and properties of collagen. In G. Ward, & A. Courts (Eds.), *The science and technology of gelatin* (pp. 1–31). London: Academic Press.
11. Te Nijenhuis, K. (1997). Thermoreversible networks: viscoelastic properties and structure of gels. **Advances Polymer Science**, **130**, 1–267.

12. Papon, P., Leblon, J., & Meijer, P. H. E. (2007). Gelation and transitions in biopolymers. In *The physics of phase transitions* (pp. 189–213). Berlin, Heidelberg: Springer.
13. Eastoe, J. E., & Leach, A. A. (1977). Chemical constitution of gelatin. In A. G. Ward, & Courts (Eds.), *The science and technology of gelatin* (pp. 73–107). New York: Academic Press.
14. Gómez-Guillén, M. C., Turnay, J., Fernandez-Diaz, M. D., Ulmo, N., Lizarbe, A., & Montero, P. (2002). Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, **16**:25–34.
15. Zhou, P., Mulvaney, S. J., & Regenstein, J. M. (2006). Properties of Alaska pollock skin gelatin: a comparison with Tilapia and pork skin gelatins. **Journal of Food Science**, **71**:C313–C321.
16. Sarabia, A. I., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2000). The effect of added salts on the viscoelastic properties of fish skin gelatin. **Food Chemistry**, **70**:71–76.
17. Yetim, H., 2011. Jelatin Üretimi, Özellikleri ve Kullanımı. *1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi*, 86-94.
18. Kim, S., & Mendis, E. (2006). Bioactive compounds from marine processing byproducts – a review. **Food Research International**, **39**:383–393.
19. Rustad, T. (2003). Utilisation of marine by-products. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, **2**:458–463.
20. Wasswa, J., Tang, J., & Gu, X. (2007). Utilization of fish processing by-products in the gelatin industry. **Food Reviews International**, **23**:159–174.
21. Badii, F., & Howell, N. K. (2006). Fish gelatin: Structure, gelling properties and interaction with egg albumen proteins. **Food Hydrocolloids**, **20**:630–640.
22. Nagai, T., & Suzuki, N. (2000). Isolation of collagen from fish waste material – skin, bone and fins. **Food Chemistry**, **68**:277–281.

23. Norland, R. E. (1990). Fish gelatin. In M. N. Voight, & J. K. Botta (Eds.), *Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability* (pp. 325–333). Lancaster: Technomic Publishing Co.
24. Grossman, S., & Bergman, M. (1992). Process for the production of gelatin from fish skins. US patent 5,093,474.
25. Bailey, A. J., & Light, N. D. (1989). *Connective tissue in meat and meat products*. London & New York: Elsevier Applied Science. pp. 238–242.
26. de Wolf, F. A. (2003). Collagen and gelatin. In: *Progress in biotechnology*, vol. 23. Elsevier Science B.V. pp. 133–218.
27. Stainsby, G. (1987). Gelatin gels. In A. M. Pearson, T. R. Dutson, & A. J. Bailey (Eds.), *Collagen as food. Advances in meat research*, **4**:209–222. New York: Van Nostrand Reinhold Company, Inc.
28. Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2001). Extraction of gelatin from megrim (*Lepidorhombus boscii*) skins with several organic acids. **Journal of Food Science**, **66**(2), 213–216.
29. Montero, P., Borderías, J., Turnay, J., & Lizarbe, M. A. (1990). Characterization of hake (*Merluccius merluccius L.*) and trout (*Salmo irideus* Gibb.) collagen. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **38**:604–609.
30. Djabourov, M., Lechère, J., & Gaill, F. (1993). Structure and rheology of gelatin and collagen gels. **Biorheology**, **30**:191–205.
31. Fernández-Díaz, M. D., Montero, P., & Gómez-Guillén, M. C. (2003). Effect of freezing fish skins on molecular and rheological properties of extracted gelatin. **Food Hydrocolloids**, **17**:281–286.
32. Liu, H., Li, D., & Guo, S. (2008). Rheological properties of channel catfish (*Ictalurus punctatus*) gelatine from fish skins preserved by different methods. *LWT – Food Science and Technology*, **41**, 414–419.
33. Jamilah, B., & Harvinder, K. G. (2002). Properties of gelatins from skins of fish-black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*). **Food Chemistry**, **77**:81–84.

34. Rahman, M. S., Al-Saidi, G. S., & Guizani, M. (2008). Thermal characterisation of gelatin extracted from yellowfin tuna skin and commercial mammalian gelatin. **Food Chemistry**, **108**:472–481.
35. Montero, P., & Gómez-Guillén, M. C. (2000). Extracting conditions for megrim (*Lepidorhombus boscii*) skin collagen affect functional properties of the resulting gelatin. **Journal of Food Science**, **65**:434–438.
36. Zhou, P., & Regenstein, J. M. (2004). Optimization of extraction conditions for pollock skin gelatin. **Journal of Food Science**, **69**:C393–C398.
37. Gudmundsson, M., & Hafsteinsson, H. (1997). Gelatin from cod skins as affected by chemical treatments. **Journal of Food Science**, **62**:37–47.
38. Giménez, B., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2005a). The role of salt washing of fish skins in chemical and rheological properties of gelatin extracted. **Food Hydrocolloids**, **19**:951–957.
39. Giménez, B., Turnay, J., Lizarbe, M. A., Montero, P., & Gómez-Guillén, M. C. (2005b). Use of lactic acid for extraction of fish skin gelatin. **Food Hydrocolloids**, **19**:941–950.
40. Muyonga, J. H., Cole, C. G. B., & Duodu, K. G. (2004). Extraction and physico-chemical characterisation of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin. **Food Hydrocolloids**, **18**, 581–592.
41. Songchotikunpan, P., Tattiyakul, J., & Supaphol, P. (2008). Extraction and electrospinning of gelatin from fish skin. **International Journal of Biological Macromolecules**, **42**:247–255.
42. Arnesen, J. A., & Gildberg, A. (2007). Extraction and characterisation of gelatine from Atlantic salmon (*Salmo salar*) skin. **Bioresource Technology**, **98**:53–57.
43. Choi, S.-S., & Regenstein, J. M. (2000). Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin. **Journal of Food Science**, **65**:194–199.
44. Osborne, K., Voight, M. N., & Hall, D. E. (1990). Utilization of lumpfish carcasses for production of gelatin. In M. N. Voight, & J. K. Botta (Eds.), *Advances in fisheries technology and biotechnology for increased profitability* (pp. 143–153). PA: Technomic Publishing Co. Lancaster.

45. Dickinson, E., & Lopez, G. (2001). Comparison of the emulsifying properties of fish gelatin and commercial milk proteins. **Journal of Food Science**, **66**:118–123.
46. Surh, J., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2006). Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by fish gelatin. **Food Hydrocolloids**, **20**:596–606.
47. Avena-Bustillos, R. J., Olsen, C. W., Chiou, B., Yee, E., Bechtel, P. J., & McHugh, T. H. (2006). Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. **Journal of Food Science**, **71**:E202–E207.
48. Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Tanaka, M. (2006b). Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. **European Food Research and Technology**, **222**:229–230.
49. Zhang, S., Wang, Y., Herring, J. L., & Oh, J.-H. (2007). Characterization of edible film fabricated with Channel catfish (*Ictalurus punctatus*) extract using pretreatment methods. **Journal of Food Science**, **72**:C498–C503.
50. Gilsenan, P. M., & Ross-Murphy, S. B. (2000a). Rheological characterisation of gelatins from mammalian and marine sources. **Food Hydrocolloids**, **14**:191–195.
51. Gudmundsson. (2002). Rheological properties of fish gelatin. **Journal of Food Science**, **67**:2172–2176.
52. Haug, I. J., Draget, K. I., & Smidsrod, O. (2004a). Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. **Food Hydrocolloids**, **18**:203–213.
53. Zhou, P., & Regenstein, J. M. (2007). Comparison of water gel desserts from fish skin and pork gelatins using instrumental measurements. **Journal of Food Science**, **72**:C196–C201.
54. Poppe, J. (1997). Gelatin. In A. Imeson (Ed.), *Thickening and gelling agents for food* (pp. 98–123). Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK.

55. Chiou, B.-S., Avena-Bustillos, R. J., Shey, J., Yee, E., Bechtel, P. J., Imam, S. H., Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2006). Rheological and mechanical properties of cross-linked fish gelatins. **Polymer**, **47**:6379–6386.
56. Cho, S. M., Kwak, K. S., Park, D. C., Gu, Y. S., Ji, C. I., Jang, D. H., et al. (2004). Processing optimization and functional properties of gelatin from shark (*Isurus oxyrinchus*) cartilage. **Food Hydrocolloids**, **18**:573–579.
57. Holzer, D. (1996). Gelatin production. US patent 5, 484,888.
58. Cho, S. M., Gu, Y. S., & Kim, S. B. (2005). Extraction optimization and physical properties of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatine compared to mammalian gelatins. **Food Hydrocolloids**, **19**:221–229.
59. Kasankala, L. M., Xue, Y., Weilong, Y., Hong, S. D., & He, Q. (2007). Optimization of gelatine extraction from grass carp (*Catenopharyngodon idella*) fish skin by response surface methodology. **Bioresource Technology**, **98**:3338–3343.
60. Cheow, C. S., Norizah, M. S., Kyaw, Z. Y., & Howell, N. K. (2007). Preparation and characterisation of gelatins from the skins of sin croaker (*Johnius dussumieri*) and shortfin scad (*Decapterus macrosoma*). **Food Chemistry**, **101**: 386-391.
61. Nalinanon, S., Benjakul, S., Visessanguan, W., & Kishimura, H. (2008). Improvement of gelatin extraction from bigeye snapper skin using pepsin-aided process in combination with protease inhibitor. **Food Hydrocolloids**, **22** (4), 615–622.
62. Yang, H., Wang, Y., Jiang, M., Oh, J. H., Herring, J., & Zhou, P. (2007). 2-step optimization of the extraction and subsequent physical properties of Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*) skin gelatin. **Journal of Food Science**, **72**(4):C188–C195
63. Kuijpers, A. J., Engbers, G. H. M., Feijen, J., De Smedt, S. C., Meyvis, T. K. L., Demeester, J., Krijgsveld, J., Zaat, S. A., & Dankert, J. (1999). Characterization of the network structure of carbodiimide cross-linked gelatin gels. **Macromolecules**, **32**:3325–3333.

64. Watanabe, K., Tezuka, Y., & Tadahiro, I. (1997). Configuration between re-formed collagen triple helices and artificially introduced cross-links in gelatin gels. **Macromolecules**, **30**:7910–7913.
65. Mackie, A. R., Gunning, A. P., Ridout, M. J., & Morris, V. J. (1998). Gelation of gelatin, observation in the bulk and at the air–water interface. **Biopolymers**, **46**, 245–252.
66. Leuenberger, B. H. (1991). Investigation of viscosity and gelation properties of different mammalian and fish gelatins. **Food Hydrocolloids**, **5**, 353–361.
67. Gilsean, P. M., & Ross-Murphy, S. B. (2000b). Viscoelasticity of thermoreversible gelatin gels from mammalian and piscine collagen. **Journal of Rheology**, **44**:871–882.
68. Yamaguchi, K., Lavéty, J., & Love, R. M. (1976). The connective tissues of fish. VIII. Comparative studies on hake cod and catfish collagens. **Journal of Food Technology**, **11**, 389–399.
69. Lobo, L. (2002). Coalescence during emulsification; 3. Effect of gelatin on rupture and coalescence. **Journal of Colloid and Interface Science**, **254**, 165–174.
70. Cole, C. G. B. (2000). Gelatin. In F. J. Francis (Ed.), *Encyclopedia of food science and technology* (2nd ed.). (pp. 1183–1188) New York: Wiley.
71. Galazka, V. B., Dickinson, E., & Ledward, D. A. (1999). Emulsifying behavior of globulin *Vicia faba* in mixtures with sulphated polysaccharides: Comparison of thermal and high-pressure treatments. **Food Hydrocolloids**, **13**:425–435.
72. Chesworth, S. M., Dickinson, E., Searle, A., & Stainsby, G. (1985). Properties of oil-in-water emulsions containing gelatin and caseinate. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, **18**:230–232.
73. Toledano, O., & Magdassi, S. (1998). Emulsification and foaming properties of hydrophobically modified gelatin. **Journal of Colloid and Interface Science**, **200**:235–240.
74. Muller, H. J., & Hermel, H. (1994). On the relation between the molecular mass distribution of gelatin and its ability to stabilize emulsions. **Colloid and Polymer Science**, **272**:433–439.

75. Olijve, J., Mori, F., & Toda, Y. (2001). Influence of molecular-weight distribution of gelatin on emulsion stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, **243**: 476–482.
76. Surh, J., Gu, Y. S., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2005). Influence of environmental stresses on stability of o/w emulsions containing cationic droplets stabilized by SDS-fish gelatin membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **53**:4236–4244.
77. Kläui, H. M., Hausheer, W., & Huschke, G. (1970). Technological aspects of the use of fatsoluble vitamins and carotenoids and of the development of stabilized marketable forms. In R. A. Morton (Ed.), *Fat-soluble vitamins*. International encyclopedia of food and nutrition, vol. 9. Oxford: Pergaman.
78. Gómez-Guillén, M. C., Ihl, M., Bifani, V., Silva, A., & Montero, P. (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae* Turcz). **Food Hydrocolloids**, **21**:1133–1143.
79. Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., Prodpran, T., & Tanaka, M. (2006a). Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. **Food Hydrocolloids**, **20**:492–501.
80. Soper, J. C. (1999). Method of encapsulating food or flavor particles using warm water fish gelatin, and capsules produced therefrom. CA 2208793: Canadian Intellectual Property Office.
81. Kołodziejaska, I., Kaczorowski, K., Piotrowska, B., & Sadowska, M. (2004). Modification of the properties of gelatin from skins of Baltic cod (*Gadus morhua*) with transglutaminase. **Food Chemistry**, **86**:203–209.
82. Cheng, L. H., Lim, B. L., Chow, K. H., Chong, S. M., & Chang, Y. C. (2008). Using fish gelatin and pectin to make a low-fat spread. **Food hydrocolloids**, **22**(8):1637-1640.
83. Park, H.J., Joon, B.Y., Bae, H.J., Kim, Y.T., Cha, D.S. (2007). Film-forming composition for hard capsules comprising fish gelatin and its preparation method. Wipo Patent WO/2007/123350.

84. Hansen, M.M., Vilstrup, P., Jensen, M.N. (2002). Fish gelatinous composition for use as an ingredient in tablets. United States patent 6423346.
85. Ledward, D. A. (1986). Gelation of gelatin. In J. R. Mitchell, & D. A. Ledward (Eds.), *Functional properties of food macromolecules* (pp. 171–201). London: Elsevier Applied Science Publishers.
86. Burjandze, T. V. (2000). New analysis of the phylogenic change of collagen thermostability. **Biopolymers**, **53**:523–528.
87. Shahidi, F. (1994). Proteins from seafood processing discards. In Z. E. Sikorski, B. Sun Pan, & F. Shahidi (Eds.), *Seafood proteins* (pp. 171–193). New York: Chapman and Hall.
88. Yi, J. B., Kim, Y. T., Bae, H. J., Whiteside, W. S., & Park, H. J. (2006). Influence of transglutaminase-induced cross-linking on properties of fish gelatin films. **Journal of Food Science**, **71**:E376–E383.
89. Haug, I. J., Draget, K. I., & Smidsrod, O. (2004b). Physical behaviour of fish gelatin-kcarrageenan mixtures. **Carbohydrate Polymers**, **56**:11–19.
90. Pranoto, Lee, C. M., & Park, H. J. (2007). Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. *LWT*, **40**, 766–774.
91. Elysée-Collen, B., & Lencki, R. W. (1996). Effect of ethanol, ammonium sulfate, and temperature on the phase behaviour of type B gelatin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **44**:1651–1657.
92. Gómez-Guillén, M. C., Sarabia, A. I., Solas, M. T., & Montero, P. (2001). Effect of microbial transglutaminase on the functional properties of megrim (*Lepidorhombus boscii*) skin gelatin. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **81**:665–673.
93. Babin, H., & Dickinson, E. (2001). Influence of transglutaminase treatment on the thermoreversible gelation of gelatin. **Food Hydrocolloids**, **15**:271–276.
94. McEvoy, H., Ross-Murphy, S. B., & Higgins, J. S. (1989). Mechanical properties of chemically and physically crosslinked gelatin gels. **Polymer Communications**, **30**:133–135.

95. Green B.K., & Schleicher L (1957). Oil-containing microscopic capsules and method of making them. U.S. Patent 2 800 457.
96. Strauss, G., & Gibson, S. M. (2004). Plant phenolics as cross-linkers of gelatin gels and gelatin-based coacervates for use as food ingredients. **Food Hydrocolloids**, **18**:81–89.
97. Fonkwe, L. G., Narsimhan, G., & Cha, A. S. (2003). Characterization of gelation time and texture of gelatin and gelatin–polysaccharide mixed gels. **Food Hydrocolloids**, **17**:871–883.
98. Helmstetter, G.J. (1977). Gel strength enhancer for gelatin compositions including an oxidized polysaccharide. US Patent Application 4 055 554.
99. Szymanski, C.D., & Helmstetter, G.J. (1975). Modified starch-extended gelatin compositions. US Patent Application 3 865 603.
100. Lii, C., Tomasik, P., Zaleska, H., Liaw, S., & Lai, V. M.-F. (2002). Carboxymethyl cellulose–gelatin complexes. **Carbohydrate Polymers**, **50**:19–26.
101. Asghar, A., & Henrickson, R. L. (1982). Chemical, biochemical, functional, and nutritional characteristics of collagen in food systems. In: *Advances in food research*, vol. 28. London: Academic Press. pp. 232–372.
102. Fernández-Díaz, M. D., Montero, P., & Gómez-Guillén, M. C. (2001). Gel properties of collagens from skins of cod (*Gadua morhua*) and hake (*Merluccius merluccius*) and their modification by the coenhancers magnesium sulphate, glycerol and transglutaminase. **Food Chemistry**, **74**:161–167.
103. Boran, G., & Regenstein, J. M. (2009). Optimization of gelatin extraction from silver carp skin. **Journal of food science**, **74**(8), E432-E441.
104. Lin, M. H. Y., Humbert, E. S., & Sosulki, F. W. (1974). Certain functional properties of sunflower meal products. **Journal of Food Science**, **39**:368-370.
105. Shahidi, F., Xiao-Qing, H., & Synowiecki, J. (1995). Production and characteristics of protein hydrolysates from capelin (*Mallotus villosus*). **Food Chemistry**, **53**: 285-293.

106. Karim, A. A., & Bhat, R. (2009). Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatin. **Food Hydrocolloids**, **23**:563-576.
107. Alfaro, A. T., Fonseca, G. G., & Prentice, C. (2013). Enhancement of functional properties of Wami tilapia (*Oreochromis urolepis hornorum*) skin gelatin at different pH values. **Food Bioprocess Technology**, **6**(8), 2118–2127.
108. Ockerman, H. W., & Hansen, C. L. (2000). Animal by-product processing and utilization. Lancaster: Technomic Publishing Company Inc.
109. Ninan, G., Jose, J., & Abubacker, Z. (2011). Preparation and characterization of gelatin extracted from the skins of rohu (*Labeo rohita*) and common carp (*Cyprinus carpio*). **Journal of Food Processing and Preservation**, **35** (2), 143–162.
110. Halling, P. J. (1981). Protein stabilized foams and emulsions. CRC Critical Reviews in Food Science, 12, 155e203. Zayas, J.F. (1997). Functionality of proteins in food. Berlin: Springer.
111. Zayas, J.F. (1997). Functionality of proteins in food. Berlin: Springer.
112. Liu, J., Xu, G., Yuan, S., & Jiang, P. (2003). The effect of macromolecules on foam stability in sodium dodecyl sulfate/cetylpyridinium bromide mixtures. **Journal of Dispersion Science and Technology**, **24**:779-787.
113. Sharoba, A., Senge, B., El-Mansy, H., Bahlol, H. E., & Blochwitz, R. (2005). Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. **European Food Research and Technology**, **220**: 142–151.
114. Boran, G., Mulvaney, S.J., Regenstein, J.M. (2010). Rheological Properties of Gelatin from Silver Carp Skin Compared to Commercially Available Gelatins from Different Sources. **Journal of Food Science**, **75** (8):565-571.
115. Steffe, J. F. (1996). Rheological methods in food process engineering. East Lansing: Freeman Press.
116. Gunasekaran, S., & Ak, M. M. (2000). Dynamic oscillatory shear testing of foods elected applications. **Trends in Food Scienceand Technology**, **11**:115-127.

117. Rao, M., & Cooley, H. (1992). Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear. **Journal of Texture Studies**, **23**:415-425.
118. Yoo, B., & Rao, M. (1996). Creep and dynamic rheological behavior of tomato concentrates: effect of concentration and finisher screen size. **Journal of Texture Studies**, **27**:451-459.
119. Sinthusamran, S., Benjakul, S., Kishimura, H. (2014). Characteristics and gel properties of gelatin from skin of seabass (*Lates calcarifer*) as influenced by extraction conditions. **Food Chemistry** **152**:276–284.
120. Binsia, P.K., Shamasundara, B.A., Dileepa, A.O., Badii, F., Howell, N.K. (2009). Rheological and functional properties of gelatin from the skin of Bigeye snapper (*Priacanthus hamrur*) fish: Influence of gelatin on the gel-forming ability of fish mince, **Food Hydrocolloids**, **23**:132–145.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Şefik TEKLE

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 1 Ocak 1985, Iğdır

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 5303273643

email: sefik.tekle@hotmail.com

Yazışma Adresi: T.C. Ziraat Bankası Kelkit Şubesi Kelkit/ GÜMÜŞHANE

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü	2005
Lise	Fatih Lisesi, Trabzon	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2011- Halen	T.C. Ziraat Bankası A.Ş.	Müşteri İlişkileri Yetkilisi
2010-2011	Boydak Holding	Gıda Mühendisi
2005-2010	Çeşitli Firmalar	Sorumlu Yönetici

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Tekle, Ş., Sağdıç, O., Nursaçan, Ş., Yetim, H., Erdem, M., 2013. "Ülkemizde ve dünyada helal gıda hususunda karşılaşılan problemler" **Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi**, **1** (1) : 1-6.