

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MİKRODALGA İLE GIDA ENDÜSTRİ ARTIKLARINDAN
PEKTİN EKSTRAKSİYONU: OPTİMUM KOŞULLARIN
BELİRLENMESİ, YAPISAL VE TEKNOLOJİK
KARAKTERİZASYON

DOKTORA TEZİ

DERYA ATALAY

BOLU, ARALIK - 2020

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



MİKRODALGA İLE GIDA ENDÜSTRİ ARTIKLARINDAN
PEKTİN EKSTRAKSİYONU: OPTİMUM KOŞULLARIN
BELİRLENMESİ, YAPISAL VE TEKNOLOJİK
KARAKTERİZASYON

DOKTORA TEZİ

DERYA ATALAY

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. HANDE SELEN ERGE

BOLU, ARALIK - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Derya ATALAY tarafından hazırlanan “**MİKRODALGA İLE GIDA ENDÜSTRİ ARTIKLARINDAN PEKTİN EKSTRAKSİYONU: OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ, YAPISAL VE TEKNOLOJİK KARAKTERİZASYON**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir. 30/12/2020

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hande Selen ERGE
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Mehmet AKBULUT
Selçuk Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Erkan YALÇIN
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğretim Üyesi İlyas ATALAR
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Osman GÖRÜR

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
DERYA ATALAY

ÖZET

**MİKRODALGA İLE GIDA ENDÜSTRİ ARTIKLARINDAN PEKTİN
EKSTRAKSİYONU: OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ,
YAPISAL VE TEKNOLOJİK KARAKTERİZASYON
DOKTORA TEZİ
DERYA ATALAY
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HANDE SELEN ERGE)**

**BOLU, ARALIK - 2020
XV + 99**

Bu çalışmada, meyve suyu fabrika artığı olan elma, havuç ve kara havuç posalarından pektinin mikrodalga ekstraksiyonu araştırılmış ve pektinlerin verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit içeriği belirlenmiştir. Ayrıca, kontrol olarak klasik asit ekstraksiyon yapılmıştır. Ek olarak, ekstrakte edilen pektinlerden üretilen model jellerde renk ve tekstür analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon ile üretilen elma, havuç ve kara havuç posası pektinlerinin verim değerleri sırasıyla %2.28-9.9, %4.84-20.54 ve %4.13-20.38 aralıklarında değişmiştir. Esterleşme derecesi değerleri %25.8-67.7 aralığında bulunmuştur. Elma posası pektinlerinin galakturonik asit içeriği 22.25-50.38 g 100g⁻¹ arasında değişmiştir. Bu değerler, havuç ve kara havuç posa pektinleri için sırasıyla 44.50-74.63 g 100g⁻¹ ve 25.50-56.13 g 100g⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Elma, havuç ve kara havuç posası pektinlerinin mikrodalga ekstraksiyon için optimum koşulları; sırasıyla pH 1.5, 600 Watt, 14.3 dk; pH 1.5, 600 Watt, 15 dk ve pH 1.5, 600 Watt, 5 dk olarak saptanmıştır. FT-IR sonuçlarına göre, ekstrakte edilen örneklerin ticari pektin ve literatürdeki veriler ile benzerlik gösterdiği bulunmuştur. pH 3.2 değerindeki model jellerin tekstür parametrelerinin, pH 2.8 değerindekilere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En yüksek sıklık ve konsistens değerleri, ticari pektin ve kara havuç pektininde gözlenmiştir. Jellerdeki farklı pH değerleri, parlaklık üzerine önemli bir etki göstermemiştir. Bu sonuçlara göre; havuç posalarının pektin kaynağı olarak uygun olduğu ve mikrodalga ekstraksiyonunun avantajlı olabileceği düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Pektin Üretimi, Mikrodalga Ekstraksiyon, Gıda Endüstri Posaları, Optimizasyon

ABSTRACT

PECTIN EXTRACTION FROM FOOD INDUSTRY WASTES BY MICROWAVE: DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS, STRUCTURAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERISATION

PHD THESIS

DERYA ATALAY

GRADUATE SCHOOL OF BOLU ABANT IZZET BAYSAL

UNIVERSITY

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. HANDE SELEN ERGE)

BOLU, DECEMBER 2020

XV + 99

In this study, the microwave extractions of pectin from apple, carrot and black carrot pomaces, which are fruit juice factory wastes, were investigated and yield, degree of esterification and galacturonic acid contents of pectins were determined. Conventional extraction was also performed as a control. In addition, color and texture analysis were performed in model gels produced from the extracted pectins.

The yield values of apple, carrot and black carrot pomace pectins produced by microwave extraction were in the ranges of 2.28-9.9%, 4.84-20.54% and 4.13-20.38%, respectively. Degree of esterification values were found in the ranges of 25.8-67.7%. Galacturonic acid contents of apple pomace pectins varied from 22.25 to 50.38 g 100g⁻¹. These values were determined in the ranges of 44.50-74.63 g 100g⁻¹ and 25.50-56.13 g 100g⁻¹ for carrot and black carrot pomace pectins, respectively. Optimum conditions for microwave extraction of apple, carrot and black carrot pomace pectins were determined as pH 1.5, 600 Watt, 14.3 min; pH 1.5, 600 Watt, 15 min and pH 1.5, 600 Watt, 5 min, respectively. According to FT-IR results, the extracted samples were found similar to commercial pectin and the data reported in the literature. Texture parameters of model gels at pH 3.2 were determined higher than those at pH 2.8. The highest firmness and consistency values were observed in commercial pectin and black carrot pomace pectin. Different pH values do not have significant effects on lightness of gels. According to these results; carrot and black carrot pomaces are considered to be suitable as pectin sources and microwave extraction has advantageous.

KEYWORDS: Pectin Production, Microwave Extraction, Food Industry Pomaces, Optimization

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	x
FOTOĞRAF LİSTESİ	xii
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiii
TEŞEKKÜR	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Pektin ve Yapısı.....	3
2.2 Pektinin Özellikleri.....	6
2.2.1 Pektinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
2.2.2 Pektinin jelleşmesi	7
2.3 Pektinin Kullanım Alanları.....	10
2.3.1 Pektinin gıdalarda kullanımı	10
2.3.2 Pektinin diğer kullanım alanları.....	13
2.4 Gıda Endüstrisi Artıkları	14
2.5 Pektin Kaynakları	16
2.5.1 Çalışmada kullanılan kaynaklar	18
2.6 Pektin Üretimi	20
2.6.1 Klasik ekstraksiyon ile pektin üretimi	20
2.6.2 Mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi.....	23
2.6.3 Ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi	26
2.6.4 Enzimatik ekstraksiyon ile pektin üretimi	27
2.6.5 Sub-Kritik su ekstraksiyonu ile pektin üretimi	27
2.7 Yanıt Yüzey Yöntemi.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1 Materyal.....	31
3.2 Çalışmanın Kapsamı.....	31
3.3 Yöntem	34
3.3.1 Verimin hesaplanması.....	34
3.3.2 Esterleşme derecesinin belirlenmesi	35
3.3.3 Galakturonik asit miktarının belirlenmesi	36
3.3.4 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile yapının belirlenmesi.....	36
3.3.5 Model jel oluşturma	37
3.3.6 Tekstür analizi (geri ekstrüzyon)	37
3.3.7 Renk değerlerinin belirlenmesi	38

3.3.8	İstatistiksel analizler	39
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	40
4.1	Verim Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	40
4.1.1	Elma posası pektin verimi.....	41
4.1.2	Havuç posası pektin verimi.....	44
4.1.3	Kara havuç posası pektin verimi.....	46
4.2	Esterleşme Derecesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	49
4.2.1	Elma posası pektininin esterleşme derecesi.....	51
4.2.2	Havuç posası pektininin esterleşme derecesi.....	53
4.2.3	Kara havuç posası pektininin esterleşme derecesi	55
4.3	Galakturonik Asit Miktarı Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	58
4.3.1	Elma posası pektininin galakturonik asit miktarı	59
4.3.2	Havuç posası pektininin galakturonik asit miktarı	61
4.3.3	Kara havuç posası pektininin galakturonik asit miktarı.....	63
4.4	Optimum Koşulların Belirlenmesi	66
4.5	Pektin Örneklerinde Karakterizasyonun Belirlenmesi	69
4.6	Model Jellerde Tekstür Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	72
4.7	Model Jellerde Renk Sonuçlarının Değerlendirilmesi	76
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
6.	KAYNAKLAR.....	82
7.	EKLER.....	88
	EK 1 Mikrodalga ve Klasik Asit Ekstraksiyon ile Pektin Üretimine İlişkin Fotoğraflar	88
	EK 2 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Elma Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	90
	EK 3 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	91
	EK 4 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Kara Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	92
	EK 5 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Elma Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	93
	EK 6 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	94
	EK 7 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Kara Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu	95
	EK 8 Farklı posalardan iki farklı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen pektin model jellerinin (pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde) geri ekstrüzyon sonuçlarındaki değişimi.....	96
	EK 9 Farklı posalardan iki farklı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen pektin model jellerinin (pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde) L*, a*, b*, C* ve h° sonuçlarındaki değişimi.....	97
8.	ÖZGEÇMİŞ.....	98
9.	ORİJİNALLİK RAPORU.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Pektinin bitki hücre duvarındaki yeri	4
Şekil 2.2. Galakturonik asit yapısı (1: Galakturonik asit, 2: Metillenmiş galakturonik asit, 3: O-asetillenmiş galakturonik asit).....	4
Şekil 2.3. Pektinin yapısı (Kdo: 3-Deoksi-D-manno-2-oktulosonik asit; DHA, 3-Deoksi-D-likso-2-heptulosarik asit).....	6
Şekil 2.4. Yüksek metoksilli pektin jelinin, moleküller arası hidrojen bağları ve metil esterler arası hidrofobik interaksiyonlar tarafından zapt edilmesi	9
Şekil 2.5. Düşük metoksilli jel mekanizmasının, yakın bulunan iki farklı zincirden iki karboksil grubu arasında Ca iyonları ile iyonik çapraz bağlanması ile oluşumu.....	10
Şekil 2.6. Pektinin endüstriyel üretim şeması.....	21
Şekil 3.1. Pektinin mikrodalga ekstraksiyonuna ilişkin üretim şeması	33
Şekil 3.2. Metanol standart kurvesi	35
Şekil 3.3. D-Galakturonik asit standart kurvesi	36
Şekil 3.4. Kara havuç posasından mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektinden pH 2.8 değerinde üretilen jele ilişkin geri ekstrüzyon analiz grafiği.....	38
Şekil 4.1. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma pektinlerinde verim üzerine etkisi	43
Şekil 4.2. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç pektinlerinde verim üzerine etkisi	45
Şekil 4.3. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde verim üzerine etkisi.....	47
Şekil 4.4. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma posası pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi	52
Şekil 4.5. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç posası pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi	54
Şekil 4.6. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi	56
Şekil 4.7. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma posası pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.8. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç posası pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.9. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi.....	64
Şekil 4.10. Ticari elma pektinine ait FT-IR spektrumu	70

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Bazı kaynakların pektin içeriği ve pektin sınıfının karşılaştırılması	17
Tablo 2.2. Yeni ekstraksiyon yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalar.....	23
Tablo 3.1. Posalardan pektinin mikrodalga ekstraksiyon için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen deney koşulları	32
Tablo 4.1. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlerin verim değerleri.....	40
Tablo 4.2. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektinin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi	42
Tablo 4.3. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektinin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi	44
Tablo 4.4. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektinin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi	46
Tablo 4.5. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlere ilişkin esterleşme derecesi sonuçları	50
Tablo 4.6. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektinin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi	51
Tablo 4.7. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektinin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi	53
Tablo 4.8. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektinin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi	55
Tablo 4.9. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlere ilişkin galakturonik asit içeriği	58
Tablo 4.10. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektinin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi .	59
Tablo 4.11. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektinin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi .	61
Tablo 4.12. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektinin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi	63
Tablo 4.13. Elma, havuç ve kara havuç posalarından pektin üretiminde mikrodalga ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan değişkenlere ilişkin hedefler.....	67
Tablo 4.14. Farklı posalardan pektin üretilmesi için mikrodalga ekstraksiyonda en yüksek istenirlik değerlerine sahip optimum koşullar.....	68
Tablo 4.15. Farklı posalardan pektin üretilmesi için mikrodalga ekstraksiyonda belirlenen optimum koşullar ve yanıtlar için getirilen yaklaşımlar	68
Tablo 4.16. Mikrodalga (MD) ve klasik asit (KL) ekstraksiyonları ile elde edilen elma, havuç ve kara havuç posası pektinleri ile ticari pektinin FT-IR dalga sayıları (cm^{-1}).....	71
Tablo 4.17. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga (MD) ve klasik ekstraksiyon (KL) ile ekstrakte edilen pektinlerin pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde üretilen model jellere ilişkin geri ekstrüzyon sonuçları	73

Tablo 4.18. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga (MD) ve klasik ekstraksiyon (KL) ile ekstrakte edilen pektinlerin pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde üretilen model jellere ilişkin renk değerleri sonuları⁷⁷



FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon yöntemleri ile üretilen pektin örnekleri	34
--	----



KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

%	: Yüzde
°C	: Celcius
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
2FI	: İki Faktörlü İnteraksiyon
a*	: Kırmızı-Yeşil
b*	: Sarı-Mavi
C*	: Renk yoğunluğu
CIE	: International Commission on Illumination
cm	: Santimetre
Da	: Dalton
dk	: Dakika
DM	: Düşük Metoksilli
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
g	: Gram
h°	: Renk tonu
kg	: Kilogram
KHz	: Kilohertz
KL	: Klasik
L	: Litre
L*	: Aydınlık
m	: Metre
M	: Molarite
MD	: Mikrodalga
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mM	: Milimolar
N	: Normalite
nm	: Nanometre

R²	: Determinasyon katsayısı
Sd	: Serbestlik derecesi
sn	: Saniye
W	: Watt
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
X_i	: Bağımsız değişkenler
X_j	: Bağımsız değişkenler
Y	: Yanıt
YM	: Yüksek Metoksilli
β₀	: Sabit katsayı
β_i	: Lineer katsayı
β_{ii}	: İkinci dereceden katsayı
β_{ij}	: İki faktörlü etkileşim katsayıları

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam ve eğitimim boyunca bilgisi, fikirleri ve tecrübesi ile bana sabırla yol gösteren; hoşgörüsü ile yanımda olan, birlikte çalışmaktan mutluluk ve gurur duyduğum değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hande Selen ERGE'ye,

Tez izleme komitesinde yer alan, tecrübeleri ve önerileri ile desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet AKBULUT ve Prof. Dr. Erkan YALÇIN ile tez sürecimin ilk aşamalarında katkısı bulunan Sayın Prof. Dr. Mustafa KIRALAN'a

Tez projeme (Proje No: 2018.09.04.1399) verdikleri destekten dolayı Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Tez sürecinde hammaddelerin temininde tüm içtenlikleri ile destek olan Dimes Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ne, Tokat Taşlıçiftlik Fabrikasına ve Meyve Satın Alma Mühendisi Sayın Mustafa ADINIR'a, örneklerin öğütülmesi için değirmen kullanımında destek olan Sayın Prof. Dr. İbrahim ÇAKIR ve Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (BETUM) ve örneklerde tekstür analizini gerçekleştirmek için yardımcı olan Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (YENİGIDAM),

Bu zorlu süreçte yanımda olan araştırma görevlisi arkadaşlarım ve aynı laboratuvarı paylaştığım arkadaşlarım olmak üzere destek olan tüm arkadaşlarıma,

Son olarak, hayatım boyunca her zaman ve her konuda bana destek olan, varlıkları ile bana güven veren, hiçbir zaman fedakârlık ve özveriden kaçınmayan ve sahip olmaktan mutluluk duyduğum annem ve babama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Pektin, bitkilerin hücre duvarları ve hücrelerarası bölgelerinde bulunan çoğunlukla galakturonik asit ünitelerinden oluşan bir heteropolisakkarittir (1,2). Gıda sektöründe; reçel, jel, şekerleme, tatlı, yoğurt ve sos gibi ürünlerde jelleştirici ajan, kıvam koyulaştırıcı, tekstürize edici, emülsifiyer ve stabilizör olarak kullanım alanı bulan pektin; kozmetik, medikal ve ambalaj sanayisi gibi sektörlerde de kullanılmaktadır (3–5).

Turunçgil kabukları, elma posası ve şeker pancarı küspesi endüstride pektin üretiminde yaygın olarak kullanılan kaynaklardır (4,5). Ticari pektinler, esterleşme derecelerine göre yüksek metoksilli pektin ($> \%50$) ve düşük metoksilli pektin ($< \%50$) olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır ve farklı jelleşme mekanizmalarına sahiptirler (3–5). Pektin üretimi; hammaddenin ön işlenmesi, ekstraksiyon ve ekstraksiyon sonrası aşamaları kapsamaktadır (1). Genel olarak aşamalara bakıldığında; hammaddelerin, asitli çözeltiler kullanılarak sıcaklık uygulaması ile ekstraksiyonundan sonra, pektin içeren ekstraktın alkol yardımıyla çökeltilmesi sağlanmaktadır. Ortamdan ayrılan pektin daha sonra kurutulup öğütülmektedir (1,3,4). Klasik asit ekstraksiyonunun uzun süreler alması, daha hızlı ve etkili alternatif ekstraksiyon metotlarının dikkat çekmesini sağlamıştır. Alternatif ekstraksiyon yöntemlerinde (enzim destekli, ultrasonik ses dalgası, yüksek hidrostatik basınç ve mikrodalga) daha kısa ekstraksiyon süresi, düşük sıcaklık, artan verim ve/veya daha düşük çözücü kullanımı ve geleneksel yöntemlere göre daha iyi kalitede ürün elde edildiğine dair bilgiler literatür çalışmalarında vurgulanmaktadır (1).

Alternatif ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan mikrodalga uygulamaları enerji tasarrufu, kısa işlem süresi ve az maliyet gibi avantajları sağladığı için önem kazanmaktadır (6–10). Mikrodalga ekstraksiyon, frekans aralığındaki elektromanyetik radyasyonun çözücü tarafından absorpsiyonu sonucu termal enerji dönüşümünü sağlayan bir teknik olarak kabul edilmektedir. Bu enerji, polar moleküllerin titreşimini artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde indüklemekte ve sonunda ekstraksiyon verimliliği artmaktadır (11).

Son yıllarda gıda artıklarının azaltılması ve artıkların, katma değerli ürünler elde etmek için değerlendirilmesi önem kazanmaktadır. Katma değerli ürünlerden biri olan pektin, genellikle meyve suyu fabrika artıklarından üretilmektedir.

Literatürde, mevcut pektin kaynakları yerine farklı hammaddeler kullanılarak alternatif ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretilen çalışmalar görülmekte ve son dönemlerde farklı gıda artıklarından pektin eldesi dikkat çekmektedir. Havuç posası, meyve suyu fabrikalarında işlendikten sonra genellikle endüstriyel bir artık olarak ortaya çıkmakta ve genellikle hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (12). Ülkemizde kara havuç genellikle meyve suyu, meyve suyu konsantresi ve şalgam suyuna işlenmekte ve sonrasında pektin içeren posa oluşmaktadır (13,14).

Optimizasyon çalışmalarında popüler olan yanıt yüzey yöntemi, öncelikli olarak pektin ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalarda, ekstraksiyonda kullanılan parametrelerin (sıcaklık, ekstraksiyon süresi, mikrodalga gücü vb.) gerçekleştirilen analizlere olan etkisini istatistiksel olarak incelemektedir. Sonrasında ekstraksiyonun optimum koşullarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Tez kapsamında; elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyonları ile pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Posalar, meyve suyu fabrikasından temin edilmiştir. Her bir hammadde için mikrodalga ekstraksiyonda yanıt yüzey yöntemi kullanılarak modelleme gerçekleştirilmesi ve sonrasında bu yöntemde optimum ekstraksiyon koşullarının tespit edilmesi hedeflenmiştir. Ekstrakte edilen pektinlerde yapının belirlenmesi ve ticari elma pektini ile kıyaslanmasından sonra model jeller üretilmiştir. Gıda artıklarının değerlendirilmesi, alternatif ekstraksiyon metodunun kullanılması, klasik ekstraksiyon yöntemine göre kıyaslama yapılması ve elde edilen pektinin model jelde kullanılması bu çalışmanın önemini göstermektedir.

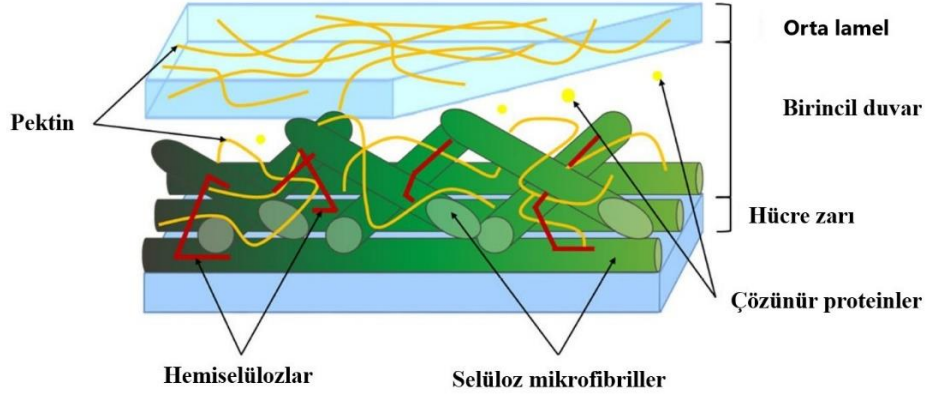
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Pektin ve Yapısı

Pektin, yüksek bitkilerin özellikle meyve ve sebzelerin hücre duvarları ve hücrelerarası bölgelerinde bulunan karmaşık ve heterojen bir polisakkarittir (1,2,15,16). Tarihsel olarak incelendiğinde, Vauquelin tarafından 1790 yılında elma suyunda keşfedilen pektin, Fransız bilim insanı Henri Braconnot tarafından 1825 yılında sebzelerden elde edilerek Yunanca “pıhtılaşmış” anlamına gelen *pektikos* kelimesinden türetilerek isimlendirilmiştir (1,3,4).

Pektinin üretimi, Almanya’da 1900’lu yıllarda elma suyu üreticileri tarafından elma suyu işlenmesinde yan ürün olarak çıkan elma posasının pişirilmesi ile denenmesine dayanmaktadır (3,4,17). Daha sonraki yıllarda pektin, jelleştirici ajan olarak piyasaya girmiştir. Pektin, fonksiyonel bir gıda bileşeni olarak ve ilaçlarda kullanımında dikkat çekmekte ve Avrupa Birliği düzenlemelerinde E 440 kodu ile gıda katkı maddesi olarak yer almaktadır (4,18,19). Ticari pektin; turunçgiler, elma veya diğer yüksek bitkilerden ekstrakte edilerek stabilizör, kıvamlaştırıcı, jelleştirici ajan, emülgatör ve ilaç etken maddesi için destek maddesi olarak gıda ve eczacılık endüstrisinde kullanılmaktadır (20).

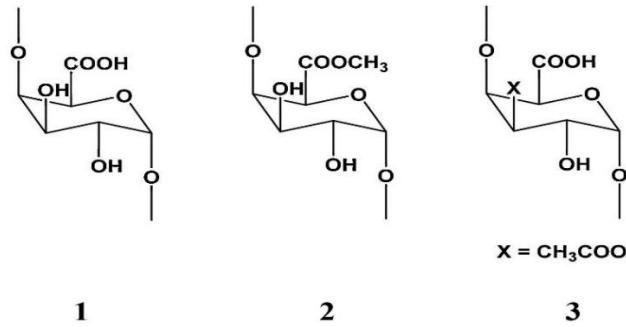
Doğadaki çoğu bitki, hücre duvarı ve hücrelerarası katmanlarında pektin içermektedir. Hücre duvarlarındaki pektin, en fazla oranda orta lamelde bulunmakta ve hücre duvarından hücre zarına gittikçe azaldığı bilinmektedir (Şekil 2.1.) (4). Genellikle yumuşak bitki dokularında fazla miktarda bulunan pektin, suyun ve bitki akışkanlarının hareketinin kontrolünde görev almaktadır (4,5). Biyolojik olarak pektinin, bulunduğu yer ve moleküler yapısına göre özel fonksiyonlara sahip olduğu bildirilmektedir (4). Pektin, hem hücre duvarının bir parçası olarak hem de hücreler arası adhezyonu sağlayan orta lamel bileşeni olarak bitki dokularında sertlik ve yapı sağlamaktadır (5). Ayrıca, iyonların taşınmasını mümkün kılan ağlar oluşturarak ve çözünen molekülleri tutarak, gözeneklilik, yüzey yükü, pH ve iyon dengesi gibi çeşitli hücre duvarı özelliklerini etkilemektedir. Pektin, anti-mikrobiyal aktiviteye sahip fitoaleksinlerin birikimini uyararak bitki savunmasını aktive etmektedir. Ayrıca, savunma mekanizması etkisi göstererek bitki dokularında proteaz inhibitörlerinin birikmesine ve ayrıca lignifikasyona neden olmaktadır (4).



Şekil 2.1. Pektinin bitki hücre duvarındaki yeri

Polisakkarit, genellikle 10'dan fazla monosakkaritin düz veya dallanmış zincirlerde glikozidik bağlar ile bağlanmasıyla oluşan doğal bir makromoleküler polimerdir. Polisakkaritler, proteinler ve polinükleotidler gibi yaşamsal aktiviteler için gereklidir. Son yıllarda, polisakkaritler bitki, hayvan, fungus, deniz yosunu gibi farmakolojik ve fonksiyonel özelliklerinden dolayı dikkat çeken doğal kaynaklardan izole edilmektedir (21).

Pektinin keşfedilişinin üzerinden uzun yıllar geçmesine rağmen, bu polimerin homojen olmamasından dolayı kimyası ve yapısal özellikleri halen araştırma konusu olmaktadır. Yapısı incelendiğinde; pektin, en az 17 farklı monosakkaritin birleşmesiyle oluşmaktadır (4). Pektin, kimyasal olarak α -1,4- bağlı D-galakturonik asit ünitelerinin büyük ölçüde kovalent bağlanması ile oluşan anyonik bir polisakkarit olarak tanımlanmaktadır (3,4). D-galaktozun oksitlenmiş formu olan galakturonik asit (Şekil 2.2.), yapıda en fazla bulunan monosakkarittir ve bunu L-arabinoz, D-galaktoz, L-ramnoz ve diğerleri takip etmektedir (1,2,4).



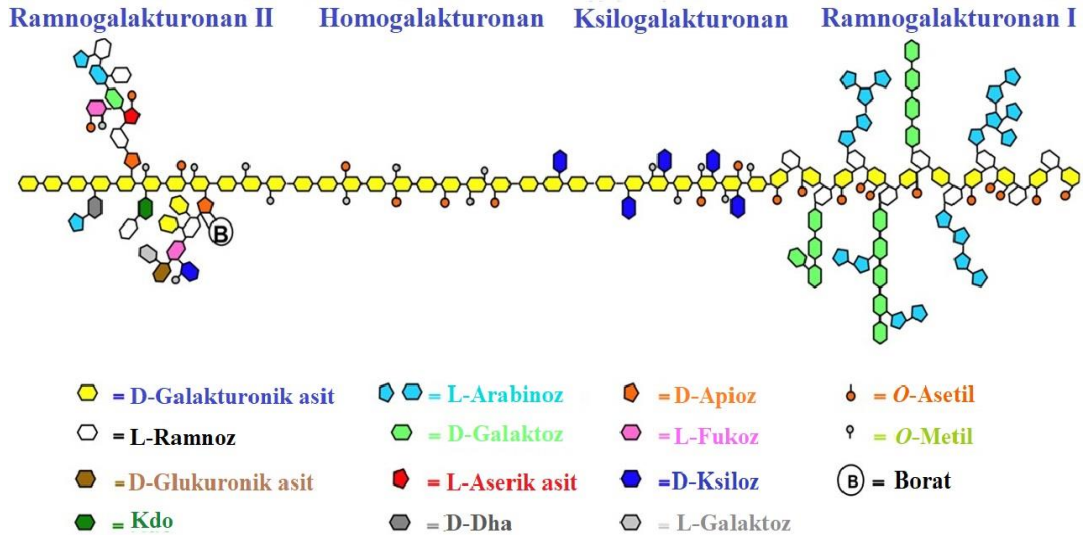
Şekil 2.2. Galakturonik asit yapısı (1: Galakturonik asit, 2: Metillenmiş galakturonik asit, 3: O-asetillenmiş galakturonik asit)

Pektinin yapısında homogalakturonik (poligalakturonik asit) kısımdan oluşan “smooth” yani düz bölge ile çoğunlukla nötral şekerlerin bulunduğu dallanmış ramnogalakturonik kısımdan oluşan “hairy” yani dallı bölge bulunmaktadır (16,22). Yapıda, homogalakturonan, ramnogalakturonan I, ramnogalakturonan II ve ksilogalakturonan olmak üzere dört başlıca pektik bileşen tanımlanmaktadır (Şekil 2.3.) (23). Bu bileşenler birbirlerine ya kovalent bağ ile ya da iyonik çapraz bağ ile bağlanmaktadır (16).

Homogalakturonan, düz bölge olarak da bilinen α -1,4-bağlı galakturonik asitlerin düz homopolimer olduğu bir bölgedir (4,20). Pektinin toplam yapısının %60-65’ini oluşturmaktadır. Bazen bu bölge, bir ya da iki α -1,2-bağlı L-ramnopiranoz üniteleri tarafından birleşebilmektedir. Ayrıca, galakturonik asit üniteleri sırasıyla ksilogalakturonan ve apiogalakturonan olarak bilinen alanları üreten ksiloz ya da apiozun kalıntıları ile C-2 veya C-3 pozisyonlarında yerlerine geçebilmektedir. Bu biyosentetik modifikasyon, homogalakturonan alanın fonksiyonel özelliklerini değiştirmektedir (4). Homogalakturonan bölgede bulunan galakturonik asit hem metil-esterleşme hem de asetillenme yapabilmekte ve bu durum pektinin fonksiyonel özelliklerini etkilemektedir (16,18). Pektin, esterleşme derecesine bağlı olarak ikiye ayrılmaktadır. Esterleşme derecesi %50’nin üzerinde ise yüksek metoksilli pektin, altında ise düşük metoksilli pektin olarak adlandırılmaktadır (2,4,18,19). Esterleşme derecesindeki bu yüzdesel farklılıklar, pektin jeli oluşumunda önem arz etmektedir.

Ramnogalakturonan I, disakkarit olan α -1,2 bağli-L-ramnoz- α -1,4-D-galakturonik asit ünitelerinin 100 veya daha fazla tekrarından oluşmaktadır (4,16,20). Bu ramnoz kalıntıları, pektinin %30’dan fazlasını açıklamaktadır. Ramnogalakturonan I bölgesindeki galakturonik asit kalıntıları metil esterleşme yapmamıştır, ancak O-asetil esterleşme görülmektedir. Bu bölümde, nötral şekerler (α -L-arabinoz ve β -D-galaktoz) bulunmakta ve yan zincirler oluşmaktadır (4,19). Bu durum, bölgenin oldukça dallanmasına sebep olmaktadır (22).

Ramnogalakturonan II bölgesi incelendiğinde, yapısal olarak ramnogalakturonan I ile bağlantılı olmadığı ancak dallı bölgeden oluştuğu belirtilmektedir. Ramnogalakturonan II, yapısal olarak dört farklı yan zincirin eklenmesi ile α -1,4 bağli galakturonik asit ünitelerinin çevresinde oldukça kompakt bir bölümdür (4). Ksilogalakturonan bölümü, ana zincire β (1-3)- D-ksilozun yan zincir olarak bağlanması ile oluşmaktadır (16,19).



Şekil 2.3. Pektinin yapısı (Kdo: 3-Deoksi-D-manno-2-oktulosonik asit; DHA, 3-Deoksi-D-likso-2-heptulosarik asit)

2.2 Pektinin Özellikleri

2.2.1 Pektinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Pektin, saf suda çözünmekte; ancak yüksek sıcaklıklarda çözündürüldüğünde jel oluşturmaktadır, bu nedenle sulu çözeltilerde çözünmemektedir. Pektinik ve pektik asitlerin tek değerlikli katyon (alkali metal) tuzları genellikle suda çözünmekte; iki ve üç değerlikli katyon tuzlarının çözünürlükleri zayıf kalmakta ya da çözünmemektedirler (24). Pektinin suda çözünmesi, polimerizasyon derecesi ve metoksil gruplarının sayısı ve dağılımına bağlıdır. Çözelti pH değeri, sıcaklığı ve çözgen maddenin yapısı ile konsantrasyonu pektin çözünürlüğünü etkilemesine rağmen, genellikle pektinin molekül ağırlığı azaldıkça çözünürlük artmaktadır (5,24). Diğer taraftan; pektin formamid, dimetil formamid, dimetil sülfoksit ve sıcak gliserol çözeltileri hariç diğer organik çözücülerde çözünmediğinden dolayı, etil alkol, metil alkol, propanol veya aseton gibi çözücüler, Cu^{+2} ve Al^{+3} gibi çok değerlikli katyonlar ve kazein gibi proteinler pektinin çöktürülmesinde kullanılabilir (25).

Toz pektin, suya ilave edildiğinde çok hızlı bir şekilde hidratlaşmakta ve kümeler oluşturmaktadır. Bu tür kümelerin çözündürülmesi çok yavaştır. Küme oluşumu, suda çözünür taşıyıcı malzeme ile pektin tozunun karıştırılmasıyla veya üretim sırasında özel muamele yoluyla yüksek dağılılırlığa sahip pektin kullanımı ile önlenebilir (5).

Pektinin molekül ağırlığının, elde edildiği kaynağa ve üretim yöntemine göre değiştiği; ortalama 10000-400000 Da aralığında ve yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu belirtilmektedir (25,26).

Pektin çözeltilerinin viskozitesi, çözünürlükte olduğu gibi moleküler ağırlığa, esterleşme derecesine, çözelti konsantrasyonuna ve pH değeri varlığına bağlıdır. Pektinin fiziksel özellikleri, lineer polianyon (polikarboksilat) olan yapısının bir özelliğidir. Yani, pektinin tek değerlikli katyon tuzları çözelti içerisinde fazlaca iyonlaşmaktadır ve Coulomb kuvvetinden dolayı moleküldeki iyonik yüklerin dağılımı, pektini ortam içerisinde tutma eğilimindedir. Ayrıca, karboksilat anyonları arasındaki bu Coulomb kuvveti polimer zincirlerinin kümeleşmesini engellemektedir (24).

Çözünmüş pektinler, sulu çözeltilerde deesterifikasyon yani estersizleştirmeye ve depolimerizasyona uğramaktadır. En iyi stabilite pH 4 olduğunda sağlanmakta; pH değeri 4'ün aşağısına ve yukarısına doğru değiştiğinde estersizleştirme ve depolimerizasyon eş zamanlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ortamda çözünen maddelerin bulunması, su aktivitesini düşürerek her iki reaksiyonun hızını azaltmaktadır (24). Pektinin yapısındaki karboksil gruplarından dolayı, sulu çözeltisinin pH değeri 3.2-3.4 aralığındadır. Sıcak asit ile reaksiyona girdiğinde sıcaklığa ve asit konsantrasyonuna göre metil ester grupları ile glikozid bağlar hidrolize olmakta ve galakturonik asidi oluşturmaktadır (25).

Pektinin, şeker gibi dehidre edici bir ajan varlığında ve pH 3 civarında ya da kalsiyum iyonu ile yayılabilir bir jel yapısı oluşturması sayesinde ticari önemi dikkat çekmektedir. Bu sebeple, pektinin jelleşme özelliği ayrı başlık altında incelenmektedir.

2.2.2 Pektinin jelleşmesi

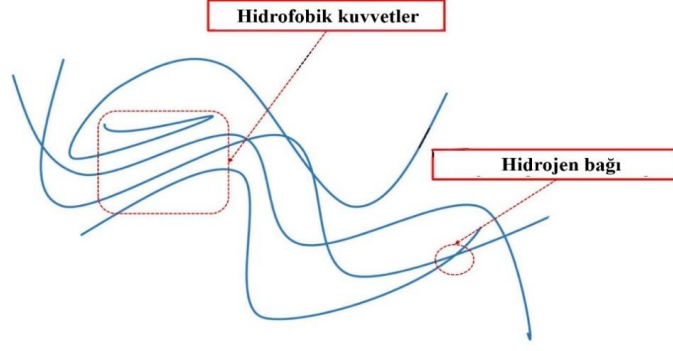
Jelleşme, çözücü ve çözünen maddelerin içerisinde tutsak kalması ile çapraz bağlı polimer zincirlerin 3 boyutlu bir ağ oluşturmasıdır (4,5,18,24). Pektinin jel oluşturma özelliği ticari açıdan gıda sanayisinde dikkat çekmektedir (2). Pektin jeli oluşumunda pH, çözünen madde konsantrasyonu (şeker), iyonlar ve konsantrasyonları, sıcaklık ve pektin konsantrasyonu ile pektinin esterleşme derecesi gibi faktörler etkili olmaktadır (18,24). Moleküler açıdan bakıldığında, sulu bir jel 3 farklı bölümden oluşmaktadır. Bunlar; polimer moleküllerinin birleştiği bölgeler, kısmen hareketli olan polimerlerin bölgeler arası kısımları ve

suyun polimer ağında tutulmasıdır (5). Esterleşme derecesine göre yüksek ve düşük metoksilli olarak isimlendirilen pektinin farklı jelleşme mekanizmaları vardır (4).

Yüksek Metoksilli (YM) Pektin

Yüksek metoksilli pektin jelleri, yüksek sükröz konsantrasyonu veya benzer bir çözünen madde varlığında ve düşük pH değerlerinde oluşmaktadır. Bu ortamda, yüksek sükröz konsantrasyonu zincir-çözücü interaksyonu yerine zincir-zincir interaksyonunu hızlandırmak için gerekli düşük su aktivitesine sahip ortamı sağlarken; düşük pH değeri ise elektrostatik itmeyi minimize ederek karboksilat kalıntılarını protonlamaktadır (2,4). Yani, düşük pH değerinde karboksilat iyonları arasındaki elektrostatik itmenin azalması, karboksilik grupların ayrışmasının (disosiyasyon) baskılanmasından kaynaklanmaktadır (5). Ayrıca, yapılan çalışmalarda yüksek metoksilli pektin jellerinin moleküller arası hidrojen bağlarından ve metil esterler arasındaki hidrofobik bağlanmadan dolayı sağlamlaştırıldığı belirtilmektedir (Şekil 2.4.) (4,5,18).

Pektin molekülleri arasındaki hidrojen bağları, yakın bulunan galakturonik asit ünitelerinin 3 boyutlu yapısı tarafından tercih edilmektedir. Bireysel yani tekli olarak bulunan hidrojen bağları nispeten zayıftır ve kolayca kırılabilir, ancak bağlar fazla miktarda bulunduğunda jele önemli bir termodinamik stabilite vermektedir (3–5). Hidrojen bağı, yüksek metoksilli pektinin jel yapısını sürdüren esas interaksyondur, ancak jelleşme için entropi bariyerini aşmada yetersiz kalmaktadır. Hidrofobik interaksyonlar ise yüksek metoksilli pektinin jelleşmesi için gereklidir. Yüksek metoksilli pektinde birleşme bölgelerinin serbest enerjiye hidrofobik interaksyonunun katkısı, hidrojen bağından kaynaklananın yarısı kadardır (2,4). Hidrofobik etki, pektin molekülündeki polar olmayan metoksil grupları ve su molekülleri arasındaki ters interaksyondan kaynaklanmaktadır. Bu metoksil grupları, entropisini azaltarak suyun yapısında değişikliklere sebep olmaktadır. Bu değişikliği azaltmak için metoksil grupları su ile temas eden yüzey alanını azaltarak birleşmeye zorlanmaktadır (4,5). Yüksek metoksilli pektin oldukça viskozdur ve hidrofobik interaksyonların artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır (4).



Şekil 2.4. Yüksek metoksilli pektin jelinin, moleküller arası hidrojen bağları ve metil esterler arası hidroforbik interaksiyonlar tarafından zapt edilmesi

Yüksek metoksilli pektin jeli hazırlanmasında genellikle sükröz kullanılmaktadır. Ancak; glikoz, fruktoz ya da gliserol gibi poliollerin de çözünen madde olarak kullanılabileceği belirtilmektedir. Yüksek metoksilli pektinler tarafından oluşturulan jellerde şekerin fonksiyonu, metil ester grupları arasında hidroforbik interaksiyonu teşvik ederek, birleşme bölgelerini stabilize etmektedir (2,4). Sukrozun bu etkisi, Lee ve Timasheff (1981) tarafından bahsedilen “ayrıcalklı hidrasyon” kapsamı ile açıklanmaktadır (27). Bu kapsam, çözücünün makromoleküller etrafında heterojen dağılımını tanımlamaktadır (4). Sonuç olarak, yüksek metoksilli pektinin jelleşebilmesi için pH değerinin 3.6’dan düşük ve şeker konsantrasyonunun da %55 oranında olması gerekmektedir (5).

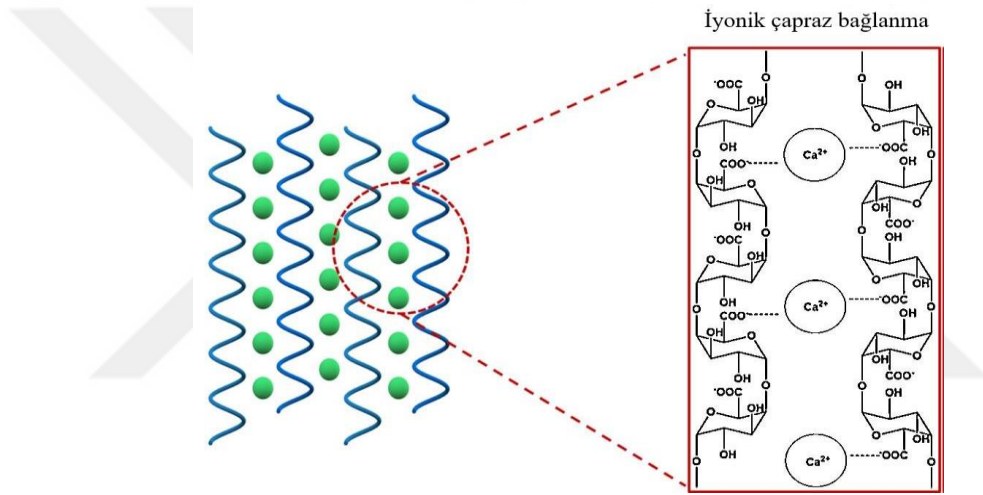
Düşük Metoksilli (DM) Pektin

Düşük metoksilli pektin jelleri, hidrojen bağı ve hidroforbik interaksiyonlar yerine, iki farklı zincirdeki iki karboksilat arasında kalsiyum köprüleri ile iyonik çapraz bağlar tarafından stabilize durumdadır (Şekil 2.5.) (4,5,18). Bu durum, “yumurta kutusu” modeli olarak bilinmektedir (2,4). Bu oluşum, komşu zincirlerdeki galakturonik asit monomerlerinin özel dizilimlerinin karboksil grubunun elektrostatik ve iyonik bağı vasıtası ile moleküller arası bir şekilde bağlanması ile oluşmaktadır. Oluşan yapı, yumurta kutusuna benzetilmektedir (4).

Ticari olarak, düşük metoksilli pektin genellikle yaklaşık 70 °C sulu kalsiyum çözeltisi içerisinde dağılmaktadır ve sonra yavaşça soğutulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda düşük metoksilli pektinin jelleşmesi, kalsiyum köprüleri ile yumurta kutusu birleşme bölgelerinin oluşumu tarafından ortama hâkim olmaktadır. Soğutulduğunda, dimerler arası birleşmelerden dolayı hidrojen bağı artmaktadır. Pektin zincirinin ayrılmış karboksil grupları ile kalsiyumun düzensiz

elektrostatik interaksyonları yapılanma sürecini desteklemektedir. Sıcaklık arttığında, jelleşme hızlanmaktadır (2,4).

Düşük metoksilli pektinlerde, metoksil grup sayısı (< %50) düşük olmasına rağmen göz ardı edilmemeli ve hidrofobik interaksyonların vasıtası ile jelleşme sağlanabilmektedir. Düşük metoksilli pektin jelinde az miktarlarda şekerin (%10-30) bulunması istenilen tekstürel özellikleri sağlamaktadır. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda şeker kullanılması, şekerin dehidre edici etkisinden dolayı hidrojen bağı oluşumunu destekler ve kalsiyum iyonları tarafından çapraz bağlanmayı azaltarak düşük metoksilli pektinin jelleşmesini olumsuz etkileyebilmektedir (4).



Şekil 2.5. Düşük metoksilli jel mekanizmasının, yakın bulunan iki farklı zincirden iki karboksil grubu arasında Ca iyonları ile iyonik çapraz bağlanması ile oluşumu

Düşük metoksilli pektin, jel oluşumunda kalsiyum iyonları gerektiği için düşük şeker içeren, düşük kalorili reçel ve jel gibi ürünlerde kullanılabilir (2,28).

2.3 Pektinin Kullanım Alanları

2.3.1 Pektinin gıdalarda kullanımı

Pektin, her zaman beslenmede doğal bir bileşen olarak yer almaktadır. Dünyadaki tüm ülkelerde kullanımına izin verilmektedir. Gıda ve Tarım Örgütü/Dünya Sağlık Örgütü'nün (FAO/WHO) gıda katkı maddeleri üzerine oluşturdukları ortak komite tarafından pektin, güvenli bir katkı maddesi olarak önerilmektedir (4,5,18).

Pektin, gıdalarda jelleştirici ajan, kıvam koyulaştırıcı, tekstürize edici, emülsifiyer ve stabilizör olarak kullanılmaktadır (4,19). Son yıllarda, pektinin düşük kalorili gıdalarda yağ ya da şeker yerine geçen bir madde olarak kullanıldığı bilinmektedir (5,19). Pektin molekülünün fonksiyonelliği, metoksillenme derecesi ve molekül büyüklüğü gibi faktörlere göre belirlenmektedir. Bu faktörlerin, pektinin endüstriyel kullanımının belirlenmesi için çok karışık olmasından dolayı, ticari kullanım için pektin sınıflandırılmasında fonksiyonellik değerlendirilmektedir. Pektin derecesi, standart koşullar altında oluşan jellerde (pH 3.2-3.5, %65-70 şeker ve %1.5-2.0 pektin) kabul edilebilir sertlik için, bir kısım pektin başına gereken şeker miktarına dayanmaktadır. Piyasada, derecesi 100-500 olan pektinler bulunmaktadır (5).

Reçeller ve jöleler, pektinin en fazla kullanım alanı olan gıdalardır (5,19,29). Pektinin, asidik ürünlerde ve yoğurtlarda stabilizatör olarak kullanımının da yaygın olduğu bilinmektedir (2,18). Genel olarak reçel yapımı, meyvelerin suyu ile pişirilmesi ve pektinin çözünür pektine dönüşmesini kapsamaktadır. Gereksinime bağlı olarak ek pektin ilavesi yapılmaktadır (5). Pektin, dispersiyon ortamı olarak şeker ile karıştırılmış kuru bir toz veya bir çözelti halinde ilave edilebilmektedir. Kolay olması ve pektinin tamamen çözünmesi nedeniyle, konsantre pektin çözeltilerinin kullanılması tercih edilmektedir ve pektini daha az ısınmaya tabi tutmak için işlemin sonlarına doğru eklenmesi önerilmektedir. Konsantrasyonu %4-8 aralığında değişen pektin çözeltileri, yüksek hızlı karıştırıcıda şeker ve suyla birlikte hazırlanabilmektedir. Pektin kuru olarak kullanıldığında ise, %20'den fazla düzeydeki şeker miktarı pektinin hidrasyonunu geciktirdiğinden, şeker eklemeyen önce pektinin tamamen çözülmesi önemlidir (5,30).

Hem kalori bilincinde olan tüketiciler hem de şeker hastaları için az şekerli veya şekersiz reçel ve jöle talebi artmaktadır (5). Bu tür ürünlerde, pektin-kalsiyum jel yapısını oluşturan düşük metoksilli pektin kullanılmaktadır (5,31).

Birçok jöle üretiminde de pektin kullanılmaktadır (18). Isıl stabilitesi daha fazla olan yüksek metoksilli pektin, hamur veya hamur içine yerleştirilen ve akışkanlaştırılmadan pişirilen jölelerin yapımında kullanılmaktadır (5,29,32). Düşük metoksilli pektin, daha geniş çözünebilir kuru madde aralığına ve asitliğe sahip olan fırıncılık ürünlerinde kullanılan reçellerde veya jölelerde kullanılmaktadır. Yüksek metoksilli pektine kıyasla, düşük metoksilli pektinin

kullanıldığı ürünlerde aynı sertlik derecesini elde edebilmek için pektinin daha fazla miktar kullanılması gerektiği belirtilmektedir (5).

Şekerleme gibi ürünlerde, yüksek metoksilli pektin kullanılmaktadır. Nötr bir aromaya sahip olan pektin, dışarıdan eklenen bir aromanın kullanıldığı şekerleme ürünlerinde kullanılabilir (5). Şekerleme endüstrisinde kullanılan pektin, ürüne elastik yapı vermekte, meyvenin tadını güçlendirmekte, parlak ve düzgün bir görünüş sağlamaktadır (32). Pektin, yenilebilir kaplamalarda kullanılarak, şekerleme ürünlerinde lipit migrasyonunu önlemektedir (5).

Pektin, soğuk süt ve meyve şurubu ile birlikte karıştırılarak pudinglerde kullanılmaktadır (5,32). Bazı ekşi süt ürünlerinin stabilizasyonu için yüksek metoksilli pektin kullanımı önerilmektedir (5,18,29,32). Düşük metoksilli pektin, stirred (pıhtısı kırılmış) veya İsviçre usulü yoğurtta, meyve parçalarının yüzeyde floklaşmasını ve dengesiz dağılımını önlemek için tercih edilmektedir (5).

Pektin, dondurulmuş gıdalarda kristal büyümesini ve çözündürme sırasında şurup kaybını geciktirmek ve ürünlerin şekillerini iyileştirmek için tercih edilmektedir (5,29,32). Dondurulmuş ve sonrasında çözündürülmüş meyvelerde, en iyi sıkılaştırıcı etki Ca^{2+} iyonu ve pektinler ile sağlanmaktadır. Düşük metoksilli pektin içeren kaplamalar, dondurmalarındaki meyvelerin tekstürü ve kalitesini iyileştirmek için kullanılmaktadır.

Meşrubatlarda, tatlandırıcı miktarını azaltmak, ağızda bıraktığı hissi olumsuz etkileyebilmektedir. Bu kayıp, pektin ilavesiyle geri kazandırılabilir (29). Meyve posası içeren bir diyet meyve suyu içeceğine pektin eklenmesi, meyve posasının ürün içerisindeki stabilitesini artırmaktadır (5,29). Ayrıca, pektinin içeceklerde kullanımı ile ürünlerde stabilite sağlanarak, ürünün viskozitesi artmaktadır (32).

Pektin, tekstür sağlama ve aroma salım özelliğinden dolayı soslarda kullanılmaktadır (5). Özellikle, ketçap, acı sos ve barbekü sos gibi ürünlerde akış özelliği pektin ile sağlanmaktadır (32).

Bir biyopolimer olan pektin, gıdaların muhafaza edilmesinde, antimikrobiyaller, antioksidanlar ve diğer bileşikler için ambalaj malzemesinde bir taşıyıcı molekül olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, artan güvenlik endişeleri, doğal ve çevre dostu teknolojilere olan talep, gıda ambalajında sürdürülebilir malzemelerin kullanımının ve yenilebilir ambalaj teknolojisinin artmasını sağlamaktadır (19,33). Lipitler, proteinler ve polisakkaritler gibi yapısal

biyopolimerler, ambalaj filmlerinin formülasyonunda kullanılmaktadır. Pektinin, kalsiyum gibi çok değerlikli metal katyonları ile reaksiyona girerek güçlü çözünür polimer yapı oluşturmasından dolayı yenilebilir ambalajda kullanımı farklı araştırmalarda bildirilmektedir (19,34).

Genel olarak bakıldığında; reçel ve jel ürünleri, süt ürünleri, dondurulmuş ürünler, fırıncılık dolguları, şekerlemeler, içecekler, soslar ve ambalajlama gibi gıda sektörünün birçok alanında pektinin kullanıldığı ve kullanım alanının daha da artırılabilceği görülmektedir (2).

2.3.2 Pektinin diğer kullanım alanları

Pektinin en önemli kullanım alanı gıda sektörü olsa da kozmetik, farmasötik, medikal ve biyoteknolojik alanlarda da uygulamaları dikkat çekmektedir (4,15,29).

Çözünebilir besinsel lif olan pektinin sağlık üzerine etkilerine bakıldığında; kandaki kolesterol seviyelerini olumlu yönde etkilemek, toksik katyon zehirlenmesine karşı doğal koruyucu madde olarak işlev görmek, koroner kalp hastalık riskini ve serum glikoz seviyesini azaltmak, ayrıca anti-kanser aktivite göstermek gibi fonksiyonları vardır (4,5,18,19). Pektin, bağırsaktaki gıda bileşenlerini hareketsiz hale getirerek sindirim oranını azaltabilmektedir. Bu durum, daha az gıda emilimine sebep olmaktadır. Pektin tabakasının kalınlığı, bağırsak enzimi ile gıda arasındaki teması engelleyerek emilimi etkilemektedir. Pektin, su bağlama kapasitesinin fazla olması nedeniyle tokluk hissi vermekte, böylece gıda tüketimini azaltmaktadır (5).

Yapılan birçok çalışma, pektinin anti-kanser etkisini göstermektedir. Modifiye pektinin, metastazdaki çeşitli adımları engellediğini gösteren çok sayıda kanıt olmasına rağmen, buna ilişkin mekanizmaların detaylarının açıklık kazanmadığı aktarılmaktadır (22). Kansere tedavisinde pektinin etkisi ile ilgili bir derlemede, pektinin bir diyet lifi olarak kolon kanserini önlediği bildirilmektedir. Ayrıca, pektinin biyoyararlanımını ve biyoaktivitesini artırmak için, düşük moleküler ağırlığa sahip modifiye edilmiş pektin oluşturulabilmektedir. Düşük esterleşme derecesine sahip modifiye pektinlerin tümör büyümesini inhibe ettiği, apoptozu indüklediği, metastazı baskıladığı ve immünolojik yanıtları modüle ettiği belirtilmektedir (20).

Çok yönlü bir hidrokolloid olan pektinin, probiyotikler için bir taşıyıcı araç olarak hareket etme ve prebiyotik ve nutrasötik özelliklere sahip olma kapasitesi nedeniyle, insan sağlığının iyileştirilmesinde önemli bulunduğu bilinmektedir (19).

Pektinlerin diğer endüstriyel uygulamalarda önemli olduğu bilinmektedir. Su ve yağ emülsiyonları için bir emülsiyon stabilizatörü olarak işlev görmektedir (5,19). Pektinin emülsiyonlarda kullanımına ve özelliğini geliştirmeye yönelik çalışmaların artırılması gıda ürünlerinde emülgatör olarak kullanımını artıracaktır (19). Biyolojik olarak parçalanabilir ve potansiyel olarak geri dönüştürülebildikleri ve hatta bazı *in-vivo* farmasötik uygulamalarda kullanılabilirdiği için doğal ürünlerden yapılan filmler artan bir ilgi görmektedir (5).

Kozmetik endüstrisinde, pektin doğal ve bitki kökenli bir ajan olarak macun, merhem, yağ ve kremlerde yapıyı sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, deodorantlar ve diş macunlarında kullanılarak özel tatlandırıcıları korumakta ve saç tonikleri, vücut losyonları ve şampuanlarda stabilizatör ve kalınlaştırıcı olarak tercih edilmektedir (32).

2.4 Gıda Endüstrisi Artıkları

Dünya genelinde tarım ve gıda sektörü artıkları son yıllarda artmakta ve çevresel problem oluşturmaktadır (33,35–37). Gıda artıkları, kaynaklarına göre hayvansal ve bitkisel olarak iki gruba ayrılmaktadır. Bitkisel olan artık grubuna; tahıl, kök ve yumru, yağ bitkisi, meyve ve sebze kaynakları gösterilmektedir. Tüm bu artıklar ve kalıntılar, karbonhidrat, protein, lipit ve biyoaktif bileşik dâhil olmak üzere çeşitli bileşikler açısından zengin olan organik maddelerdir (33).

FAO'ya göre, tahmini olarak gıdalardan yılda yaklaşık 1.3 milyar ton yenilebilir kısmın atıldığı ve dünya çapında israf edildiği belirtilmektedir (33). Gıda artıklarının azaltılması ve katma değerli ürünler elde etmek için artıkların değerlendirilmesi önemli olmaktadır. Ayrıca, günümüzde modern yaşam tarzı ile beslenme, sağlık ve kozmetik ürünlerine olan talep artmaktadır. Bu bağlamda, meyve ve sebze artıkları, en büyük üretime sahip artıklar arasında olmasının yanı sıra doğaları nedeniyle en büyük potansiyeli sunmaktadır (33,37,38).

Gıda artıkları geleneksel uygulamalara göre genellikle hayvan beslenmesi olarak, katı artık sahalarına bırakılarak, gübreleme ve ısıl işlem proseslerinde kullanılarak değerlendirilmektedir (33,38,39). Artıkların değerlendirilmesi ile ekstraksiyon, kimyasal dönüşüm, biyolojik dönüşüm ve sentez gibi yöntemler ile katma değeri olan ürünler elde edilebilmektedir (33). Artıklardan elde edilebilecek

katma değeri olan ürünlere bakıldığında; biyoaktif bileşikler (fenolik bileşikler, terpenoidler, karotenoid, besinsel lif vb.), enzimler (sellülotik enzimler, hemiselülaz, pektinolitik enzimler vb.), ekzopolisakkaritler (ksantan, pullulan vb.), biyoplastikler ve biyoyakıtlar (biyoetanol vb.) sayılabilmektedir (16,33,40).

Katma değeri olan ve birçok endüstri tarafından kullanım alanı olan pektin, meyve sebze artıklarından üretilen ürünlerdendir (16). Narenciye kabukları ve elma posası kullanılsa dahi meyve ve sebzelerden gelen artık artışı, fonksiyonel ve beslenme amaçlı kullanım için elverişli pektin kaynakları sunmaktadır (19). Literatürde, artıkların kullanımı ile pektin üretimi sağlanabilen mango kabuğu (41,42), domates (36,40), kavun kabuğu (43), havuç posası (12) ve balkabağı (7,44) gibi kaynaklar son yıllarda dikkat çekmektedir.

Brezilya'da yetişen ve yerli bir meyve olan pekuinin kabuk oranı, meyvenin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. Leão vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada pekui kabuklarının, pektin üretiminde değerlendirilmesinin amaçlandığı, ekstraksiyon yapıldığı ve pektin için spesifik analizlerin gerçekleştirildiği aktarılmaktadır (45). Sonuç olarak, elde edilen pektinin yüksek esterleşme derecesine sahip olduğu ve pekui kabuklarının yüksek pektin içeriğine sahip olduğundan dolayı potansiyel kaynak olabileceği öne sürülmektedir.

Mango kabuğunun pektin kaynağı olarak değerlendirildiği 2015 yılında yapılan bir çalışmada hammaddelerin, Hindistan'da mango işleyen endüstrilerden kabuk olarak temin edildiği bildirilmektedir (41). Mango kabukları, Hindistan'da önemli bir artık olarak çevresel problemlere sebep olmaktadır. Bahsedilen çalışmada, mango kabuklarından pektin eldesinde mikrodalga ekstraksiyon uygulandığı ve optimum ekstaksiyon koşullarının 413 Watt, pH 2.7, 134 saniye ve 1:18 katı:sıvı oranı olarak bulunduğu ve bu koşullar altında %28.86 oranında verim sağlandığı belirtilmektedir (41).

Kazemi vd. (2019) tarafından patlıcan artıklarının potansiyel pektin kaynağı olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmada, mikrodalga ekstraksiyon kullanıldığı ve hem patlıcanın kabuğu hem de kaliks yani çanak kısmının kullanıldığı aktarılmaktadır (46). Bu amaçla, restoranlardan sağlanan artıklar kullanılmıştır. Patlıcan kabuğundan ekstrakte edilen pektinin, ekstraksiyon verimi ve galakturonik asit içeriğinin daha yüksek; ayrıca her iki pektinin esterleşme derecesinin %50'den yüksek bulunduğu bildirilmektedir. Bu çalışmada, patlıcan artıklarının pektin eldesinde kullanımının artıkların değerlendirilmesi açısından bir

özüm olabileceği ve üretilen pektinin birçok gıdada kullanım alanı bulabileceği belirtilmektedir.

Literatürde, yukarıda belirtilen çalışmalar gibi birçok çalışma mevcuttur. Ülkelerin endüstri artıkları, o ülkede fazla yetiştirilen ürünlere göre değişmekte ve farklı yöntemler ile bu artıkların geri kazanılması her geçen gün önem kazanmaktadır.

2019 yılında yapılan başka bir araştırmada, gıda prosesi yan ürünlerinin genellikle ucuz olması ve bol miktarda bulunmasının, ilaç ve gıda gibi sektörlerde kullanılabilir değerli bileşenin kaynağı olabileceği vurgulanmaktadır (47). Kakao endüstrisinin yan ürünü olan kavrulmuş kakao çekirdeği kabuklarının, pektin kaynağı olarak düşünöldüğü çalışmada, ekstrakte edilen pektinin düşük metoksilli pektin olarak belirlendiği ve pektin üretiminde aşırı solvent kullanımının azaltılması ile ekstraksiyon süresinin kısaltılmasının amaçlandığı aktarılmaktadır.

2.5 Pektin Kaynakları

Pektinin endüstriyel olarak başlıca kaynakları elma posası ve turunçgil kabuğu olarak bilinmektedir (2,4,18,19,33). Günümüzde pektin, %85 oranında turunçgil kabuklarından, %14 oranında elma posasından ve yaklaşık %0.5 oranında şeker pancarı posasından ekstrakte edilmektedir (4,17). Son zamanlarda, pektin elde etmek için bir üst başlıkta da belirtildiği gibi farklı gıda ve tarımsal sanayi artıkları da çalışmalarda kullanılmaktadır. Literatürde bulunan bazı pektin kaynakları ve içerikleri Tablo 2.1.'de görölmektedir.

Pektin üretiminde önemli bir kaynak olan elma posası, genellikle elmanın sınırlı sezonda üretilmesinden dolayı yetersiz kalabilmektedir. Elma suyu üretiminden arda kalan pektinin kalitesinin düşük olmaması için, yumuşak ve aşırı olgunlaşmış meyvelerin kullanılmaması gerekmektedir (29). Narenciye kabukları arasında, limon en yüksek moleküler ağırlığa sahip pektin içeriğindedir. Pektin kaynağı olarak portakal, çeşitliliğe ve kaynağa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (29). Elma posası ve portakal kabukları, meyve suyu sektöründen ve esansiyel yağ üretiminden kalan artıklardan elde edilirken; şeker pancarı küspesi şeker endüstrisinden elde edilmektedir (4). Ayrıca, elma pektininden üretilen jeller daha elastik-viskoz yapı gösterirken, turunçgil pektinleri daha elastik-kırılgan jeller oluşturmaktadır (4).

Tablo 2.1. Bazı kaynakların pektin içeriği ve pektin sınıfının karşılaştırılması

Pektin Kaynağı	Pektin İçeriği (%)	Pektin Sınıfı	Kaynak
Ticari olanlar			
Elma posası	14.0-20.92	YM	(4,48,49)
Şeker pancarı küspesi	10.0-20.50	YM	(50,51)
Turunçgil kabukları			
<i>Portakal kabuğu</i>	6.0-19.24	YM	(9,52)
<i>Limon kabuğu</i>	2.85-26.3	YM	(28,53)
Diğerleri			
Muz kabuğu	2.40-21.70	YM	(4,54,55)
Havuç posası	5.0-15.2	DM	(12,56)
Mango kabuğu	16.4-28.86	-	(41,42)
Ayçiçeği tohum başı	7.4-11.6	DM	(57)
Domates kabuğu	9.30-25.42	YM	(40)
Üzüm posası	3.19-32.3	DM	(58)

Pektin üretiminde, şeker pancarı artıklarının elma püresinin yetersiz kaldığı durumlarda kullanılmaya başlandığı belirtilmektedir (29). Jelleşme açısından çok kaliteli olmayan şeker pancarı, elma ve turunçgil pektinlerine göre bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar, yüksek molekül ağırlıklı pektin elde edilememesi ve bundan dolayı iyi bir jel kalitesi sağlayamamasıdır (2,4,5,29).

Başka bir pektin içeren potansiyel kaynak, ayçiçeğinin tohum başıdır (5,29). Tohumları tutan beyaz doku, galakturonik asit açısından zengin ve yüksek moleküler ağırlığına sahip pektin içermekte, ancak esterleşme derecesinin düşük olduğu belirtilmektedir (2,5,29).

Pektin üretimini sağlamak için, hammaddenin belirli kalitede ve yeterli miktarda olması önem arz etmektedir. Hammadde, yaş durumda bulunduğunda hem estersizleşmeye hem de depolimerize olmaya sebep olabilecek çeşitli pektik enzimler üreten mantar gelişimine yatkın olabilmektedir. Bundan dolayı, meyve suyu üretiminden sonra kalan kalıntı materyal ya hızlı bir şekilde pektin üretimine alınmalıdır ya da kurutularak saklanmalıdır (5).

Son yıllarda, alternatif pektin kaynağı olarak çalışmalara konu olan nar kabuğu (59,60), balkabağı (7,44), sisal bitkisi (61), papaya (62), greyfurt kabuğu (63,64), tatlı patates pulpu (65), incir kabuğu (66), patlıcan artıkları (46), havuç

posası (12), kara havuç posası (13), muz kabuğu (54,67), domates kabuğu (40,68) gibi birçok farklı hammadde ve üretim ve/veya tarım artığı bulunmaktadır.

2.5.1 Çalışmada kullanılan kaynaklar

Elma Posası

Elma, fitokimyasallar ve antioksidanlar açısından zengin ve dünya genelinde en çok tüketilen meyvelerden birisidir. Dünya çapında, yıllık yaklaşık 70 milyon ton elma üretilmektedir (69). Çin, dünyadaki en büyük elma ve konsantre elma suyu üreticisi olarak bilinmektedir (70). Bu elmaların büyük bir miktarı, elma suyu, elma şırası, reçel ve sirke üretiminde kullanılmakta, üretim sonrasında oluşan büyük miktardaki kalıntı da elma posası olarak adlandırılmaktadır (69,71). Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2019 yılı verilerine göre, ülkemizde elma üretimi 3.618.752 tona ulaşmıştır (72).

Elma posası olarak bilinen üretim artığı, taze meyvenin yaklaşık %25-30'luk kısmını oluşturmaktadır (71). Elma posası, %95 kabuk ve et kısmından, %2-4 aralığında çekirdekten ve %1 civarında saptan oluşmaktadır. Elma posasının zengin besinsel içeriği (karbonhidrat, besinsel lif, vitamin ve mineral) ve bileşen çeşitliliği açısından, değerlendirilmeden atılması büyük bir kayıp olarak düşünülmektedir (69). Fazla miktarda oluşan bu posalar, kaynak atığına ve çevresel problemlere sebep olacağından, besinsel lif, hayvan besini, polifenol ve biyoyakıt kaynağı olarak değerlendirilmektedir (70,71). Pektin üretimi, elma posasının en pratik değerlendirildiği alan olarak düşünülmektedir ve bu yan ürünün ekonomik kullanım alanı bulması önemlidir (71).

Dranca vd. (2020) tarafından yapılan bir araştırmada, meyve suyuna işlendikten sonra kalan elma posalarından mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ve enzim destekli ekstraksiyon ile bunların kombinasyonu gibi farklı yöntemler kullanılarak 7 farklı pektin üretim yöntemleri kullanılmıştır (73). Elma pektininin verimi, esterleşme derecesi ve galakturonik asit içeriğinin yüksek olduğu belirtilmektedir. Çalışmada, farklı yöntemle ekstrakte edilen elma pektininin ekstraksiyon verimi %6.76-23.32, esterleşme derecesi %44.60-84.40 ve galakturonik asit içeriği 69.06-92.83 g 100g⁻¹ aralığında değişmiştir.

Havuç Posası

Havuç (*Daucus carota* L.), dünyada yetişen önemli kök sebzelerindedir ve genellikle meyve suyu üretiminde kullanılmaktadır (12,74). Kişi başına tüketim

miktarına göre havuç, popüler sebzeler arasında altıncı sırada yer almaktadır. TÜİK 2019 yılı verilerine göre, ülkemizde havuç üretimi 663.882 tona ulaşmıştır (72). Havucun, iyi bir karotenoid, B ve K vitamini, magnezyum, antioksidan ve diyet lifi (pektin gibi) kaynağı olduğu bilinmektedir (12).

Meyve suyu fabrikalarında işlendikten sonra havuç posası genellikle endüstriyel bir artık olmakta veya hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu posanın pektin üretiminde kullanılması, hem katma değerli ürün elde edilmesini hem de çevresel problemlerin engellenmesini sağlayabilmektedir (12,74).

Havuç posalarından klasik asit ekstraksiyon ile pektin elde edilen bir çalışmada, farklı ekstraksiyon sıcaklığı, süresi, çözelti pH değeri ve katı/sıvı oranı gibi faktörlerin pektin verimi, esterleşme derecesi üzerine etkisi incelenmiştir (12). Havuçtan pektin ekstrakte edilen bu çalışmada, verimin %5.0-15.2 ve esterleşme derecesinin %22.51-51.8 aralığında değiştiği belirtilmektedir. Havuç pektini, esterleşme derecesinin %50 değerinin altında olmasından dolayı düşük metoksilli pektin olarak değerlendirilmiş ve galakturonik asit içeriğinin %75.5 olduğu bildirilmiştir.

Christiaens vd. (2015) tarafından gıda endüstrisinde artıkların değerlendirilmesine dikkat çekmek amacıyla beş farklı sebze artıklarında (bir konserve firmasında kabul edilmeyen havuç, havuç kabuğu, fasülye kesim artığı, kereviz kabuğu ve bir pırasa üreticisinden pırasa kesim artığı) pektin karakteristiklerinin belirlendiği belirtilmektedir (39). Sonuçlardan görülmektedir ki; kabul edilmemiş havucun pektin içeriğinin 8.9 mg g^{-1} yaş madde ve esterleşme derecesinin %40-70 aralığında bulunduğu; havuç kabuklarında ise bu değerlerin sırasıyla 8.5 mg g^{-1} yaş madde ve %24-53 aralığında olduğu aktarılmaktadır.

Kara Havuç Posası

Kara veya mor havuçlar (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.), yaklaşık 3000 yıldır bilinen Orta Asya kökenli sebzelerdir (13,14,75). Günümüzde çoğunlukla Türkiye, Uzak Doğu, Pakistan ve Hindistan gibi ülkelerde yetiştirilmekte ve tüketilmektedir. Turuncu havuç çeşitleri daha yaygın olmasına rağmen, fitokimyasallar ve antosiyaninlerce zengin olmasından dolayı kara havuçların tüketimleri giderek artmaktadır (13).

Ülkemizde kara havuç genellikle meyve suyu, konsantre ve şalgam olarak işlenmektedir (14). Dünya genelinde bakıldığında, belirtilen kullanım alanları

haricinde reçel, marmelat hazırlamada ve içeceklerde, şuruplarda, konservelerde, jölelerde ve şekerlemelerde doğal renklendirici olarak da kullanılmaktadır (13,14). Diğer hammaddeler gibi, siyah havuçların büyük ölçekli işlenmesi ile pektin, selüloz ve lignin gibi fraksiyonlar içeren posa oluşunu artmaktadır (13).

Farklı ekstraksiyon yöntemleri (mikrodalga, ultrasonikasyon ve klasik ısıtma) ile kara havuç posasından pektin ekstrakte edilen bir araştırmada, esterleşme derecesi %34.3-45.2, galakturonik asit içeriği 17.03-47.7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve kül içeriği 2.3-2.8 aralığında değişmektedir. Ayrıca, kara havuçtan antosiyanince zengin pektin ekstraksiyonunun gıda prosesinde daha büyük uygulamalarda potansiyelinin olduğu belirtilmektedir (13).

2.6 Pektin Üretimi

Geleneksel pektin ekstraksiyon fabrikaları genellikle maliyetleri yüksek olan fabrikalardır ve hammadde kaynağının büyük ölçekli ve yakın yerlerde olması gerekmektedir. Bundan dolayı, pektin üretimi 6 üretici firma (Herbstreith & Fox, Naturex/Obipektin, Danisco/Dupont, Cargill, CP Kelco, Yantal Andre Pectin) üzerinde yoğunlaşmaktadır. Üretimin artması ve yayılabilmesi için klasik asit ekstraksiyon haricinde yeni ekstraksiyon yöntemlerinin üretimi kolaylaştırabileceği düşünölmektedir (17).

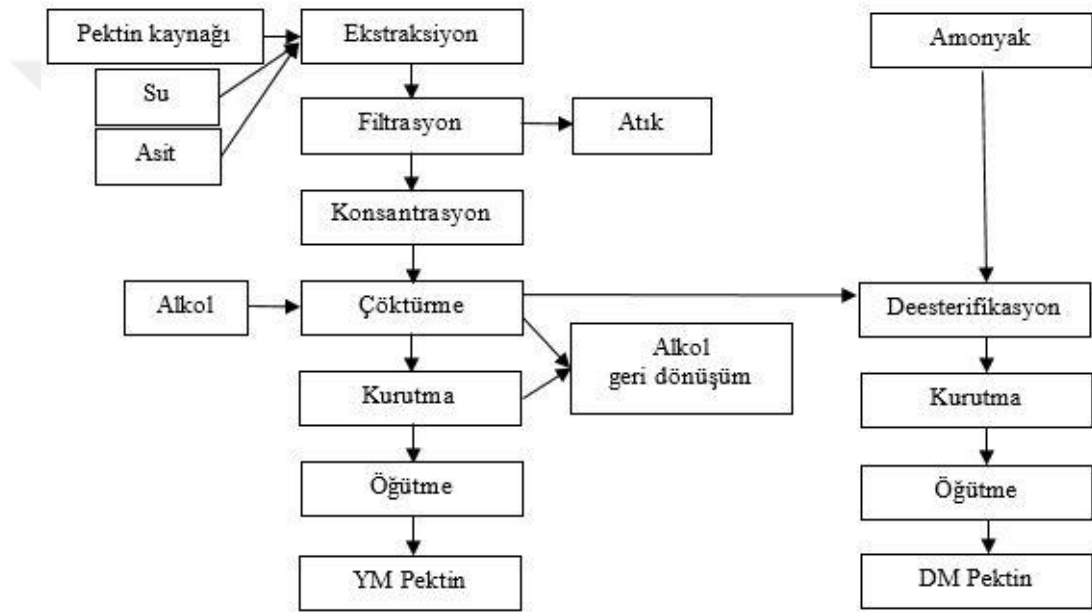
2.6.1 Klasik ekstraksiyon ile pektin üretimi

Pektin; bitkisel dokudan su, tampon, şelatlaştırıcı maddeler, asit ve/veya bazlar kullanılarak ekstrakte edilebilmektedir (4,36). Asitler, genellikle verimi artıran ekstraksiyon ajanlarıdır. Yaygın olarak kullanılan mineral asitler; hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asittir (2,4). Pektin ekstraksiyonu; sıcaklık, pH, ekstraksiyon süresi, çözücüler, hammadde/çözücü oranı ve ekstraksiyon sayısı gibi çeşitli koşullardan etkilenen çok aşamalı fizikokimyasal işlemlerden oluşmaktadır (1,36).

Genel olarak pektin üretimi incelendiğinde, bir hammadde ön işleme, ekstraksiyon işlemi ve ekstraksiyon sonrası aşamalarını içermektedir (1).

Yıkama, haşlama veya kurutma gibi ön işlemler, hammaddelerin taşınma ve depolama sırasında stabil halde kalmasını sağlamaktadır. Bu işlemler, pektin metil esteraz gibi enzimlerin inaktive olmasını desteklemektedir (4). Yaş veya kuru hammaddeler, yaklaşık 3 saat boyunca 50-100 $^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda, pH değeri 1.5-3.0 aralığında olan asitlendirilmiş demineralize su içerisinde ekstrakte edilmektedir. Pektin içeren ekstrakt, filtrasyon veya santrifüj ile ham maddeden

ayrılmalıdır (1,4,17,29). Pektini ortamda çökeltilmek için alüminyum veya bakır tuzları gibi polivalent katyonlar da kullanılmaktadır. Bu metal iyonları daha sonra asitlendirilmiş alkol ile ayrılmaktadır (4). Diğer yöntemde de, pektin ortamda alkol (etanol, metanol, izopropanol) kullanılarak ayrılmakta; iplik gibi lifli jelimsi bir kütle olarak elde edilmektedir (1,17,29). Son adım olarak, yapı ve işlevselliği standartlaştırmak için farklı üretilen seriler karıştırılıp kurutulduktan sonra öğütülmektedir (4). Üretim sırasında kullanılan alkol, daha sonra damıtılarak geri kazandırılmaktadır (17). Şekil 2.6.'da pektinin endüstride üretimi genel hatlarıyla görülmektedir (3,76).



Şekil 2.6. Pektinin endüstriyel üretim şeması

Literatür incelendiğinde; daha eski yıllarda klasik asit ekstraksiyonun elma, portakal, şeker pancarı gibi hammaddeler için kullanıldığı görülmektedir. Son yıllarda, klasik ekstraksiyon ile potansiyel pektin kaynağı olabilecek farklı hammaddelerden çalışmaların yapıldığı söylenebilir. Bununla birlikte son yıllardaki çalışmalar, klasik asit ekstraksiyonun yanında farklı ekstraksiyon yöntemlerinin kullanılması ve kıyaslama çalışmaları üzerine yoğunlaşmaktadır.

Soya fasülyesi kabuğundan klasik asit ekstraksiyonu ile pektin üretimi gerçekleştirilen bir araştırmada, hidroklorik asit ile ekstraksiyon ve sonrasında alkol kullanılarak çökelme yapıldığı görülmektedir. Asit ekstraksiyonu, 90 °C'de 45 dk boyunca geri akış kondensatöründe gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, ekstraksiyon

sırasında kullanılan hidroklorik asidin farklı normalitede (0.05-0.3 N) olması da incelenmiş ve normalitenin artması ile pektin veriminin azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, farklı koşullarda klasik asit ekstraksiyon uygulanan soya fasülyesi kabuğu pektininde galakturonik asit içeriği ve esterleşme derecesi sonuçları sırasıyla %68-72 ve %56-60 bildirilmiştir (77).

Son yıllarda yapılan bir çalışmada, misket limonu kabuğundan konveksiyonel ve mikrodalga ekstraksiyon ile pektin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla, her iki ekstraksiyonda hem sitrik asit hem hidroklorik asit kullanılarak ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Konveksiyonel ısıtma ekstraksiyon, çalkalamalı su banyosunda 95 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca uygulanmıştır. Ekstraksiyon verimi değerleri incelendiğinde, konveksiyonel ekstraksiyonda (%16.12-23.59) sonuçların mikrodalgaya (%5.20-15.91) kıyasla her iki asit kullanımında da yüksek olduğu görülmüştür. Diğer taraftan; en yüksek esterleşme derecesinin, sitrik asit ile mikrodalga ekstraksiyonda bulunduğu; en yüksek galakturonik asit içeriğinin ise konveksiyonel ekstraksiyon ile sağlandığı belirtilmektedir (11).

Trabzon hurması kabuğundan pektin ekstrakte edilen bir araştırmada, sıcak-asit ekstraksiyon yani klasik asit ekstraksiyon kullanıldığı belirtilmektedir. Bu kapsamda, kurutulmuş kabuklar asitli çözelti ile karıştırıldıktan sonra 90 °C'de 120 dk boyunca su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra süpernatant, etanolle karıştırılarak bekletilmiş ve çökelmenin sağlandığı aktarılmıştır. Yapılan analizler ile Trabzon hurması kabuğu pektininin, esterleşme derecesi ve galakturonik asit içeriği sırasıyla %41.35 ve %71.39 bildirilmiştir (78).

Klasik asit ekstraksiyonunda uzun sürelerin olması, daha hızlı ve etkili alternatif ekstraksiyon metotlarını ortaya koymaktadır. Bu yeni yöntemlerin önemli etkileri arasında daha kısa ekstraksiyon süresi, düşük sıcaklık, artan verim ve/veya daha düşük çözücü kullanımı ve hatta geleneksel yöntemlere göre daha iyi kalitede ürünler sayılmaktadır. Pektin ekstraksiyonunda yenilikçi ekstraksiyon yöntemleri arasında; enzim destekli ekstraksiyon, ultrasonik ses dalgası, subkritik sıvıların kullanımı, darbeli elektrik alan ekstraksiyonu, yüksek hidrostatik basınç ve mikrodalga sayılmaktadır (1). Yeni ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretilen bazı çalışmalar Tablo 2.2.'de görülmektedir.

Tablo 2.2. Yeni ekstraksiyon yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalar

Pektin Kaynağı	Ekstraksiyon Yöntemi	Kaynak
Elma posası	Subkritik su	(70)
	Mikrodalga	(49,73)
	Ultrasonik ses dalgası	(73)
	Enzim	(73,79)
Portakal kabuğu	Mikrodalga	(9,52)
Üzüm posası	Ultrasonik ses dalgası	(58)
Mango kabuğu	Mikrodalga	(41)
Domates kabuğu	Ultrasonik ses dalgası	(36,40)
Balkabağı	Mikrodalga	(7,80)
	Enzim	(44)

2.6.2 Mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi

Gelişmekte olan gıda işleme teknolojilerindeki son gelişmeler, hemen hemen her evde mikrodalga fırın olmasını ve mikrodalga teknolojisinin daha fazla gıda firması tarafından kullanılmasını kolaylaştırmaktadır (6). Mikrodalga uygulamaları; kurutma, temperleme, sterilizasyon, fırınlama gibi gıda proseslerinde kullanımı, hacimsel ısıtmadan dolayı daha fazla enerji tasarrufu, daha kısa işlem süresi ve daha az maliyet, ayrıca gıda bileşenlerinin muhafazası gibi avantajları sağladığı için önem kazanmaktadır (6,7,9,10,81). Mikrodalga teknolojisi, laboratuvarlar ve endüstride gıdaların kurutulması, mikrodalga destekli ekstraksiyon, enzim ve mikroorganizma inaktivasyonu ve özellikle gıda endüstrisinde açığa çıkan çeşitli artık ve yan ürünlerin işlenmesinde kolay bir şekilde kullanılmaktadır (81).

Pektin ekstraksiyonunda, pektin kalitesini artırmak ve ekstraksiyon süresini azaltmak için yeni bir ekstraksiyon yöntemi önem arz etmektedir. Mikrodalga ekstraksiyon, çözücü içinde termal enerjiyi döndürmek ve üretmek için mikrodalga frekans aralığındaki elektromanyetik radyasyonu içeren alternatif bir ekstraksiyon tekniği olarak kabul edilmektedir. Bu enerji, polar moleküllerin titreşimini artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde indüklemekte ve sonunda ekstraksiyon verimliliği artmaktadır (11). Mikrodalga enerji, doğrudan reaksiyon bileşenlerine dağıldığından, anlık olarak yüksek sıcaklıklara yol açtığı için reaksiyon hızlanmakta ve pektin ekstraksiyonu için büyük bir potansiyel göstermektedir (45).

Mikrodalga ekstraksiyon, klasik ısıtma yöntemlerine kıyasla daha yüksek miktarlarda ve daha iyi kalitede pektin üretimi sağlamaktadır (11).

Mikrodalğanın ısıtma süreci, iyonik iletim ve dipol dönüşüm olmak üzere iki prensibe dayanmaktadır. İyonik iletim, mikrodalga tarafından üretilen elektrik alanının etkisi altında yük taşıyıcıların elektroforetik taşınımını ifade etmekte; dipol rotasyon ise dipolar moleküllerin elektrik alanını aynı hizaya getirmeye çalıştıklarında oluşmaktadır (41,81).

Mikrodalga uygulama, avantajlarından dolayı klasik uygulamaların önüne geçse de bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar; homojen olmayan sıcaklık dağılımı, buna bağlı olarak kurutma işleminde eşit olmayan nem dağılımı ve proses kontrolünde problemler olarak belirtilmektedir. Ayrıca, mikrodalga enerjisinin yüksek penetrasyon gücü ısı transfer davranışını etkilemekte ve ürünün doğasına ve yapısına, dielektrik özelliklere ve cihaz tasarımına bağlı olarak ürünlerin aşırı ısınmasına ve sonucunda kavurmaya neden olmaktadır (6).

Mikrodalga kullanılarak, farklı kaynaklardan pektin ekstraksiyonu üzerine birçok çalışma mevcuttur. Mikrodalga kullanımının, balkabağı (7), misket limonu (11), elma posası (49) gibi kaynaklardan pektin üretiminde avantajlı olduğu bildirilmektedir.

Elma posasından mikrodalga ekstraksiyon ile pektin ekstrakte edilen bir çalışmada, ekstraksiyon süresi (10.6-17.4 dk), hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri (1.22-1.78), katı/sıvı oranı (0.0333-0.0571 ağırlık/hacim) ve mikrodalga gücü (320-580 Watt) gibi faktörlerin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmaktadır. Ekstraksiyon süresinin ve çözelti pH değerinin verim üzerine önemli etki gösterdiği aktarılmaktadır. Ek olarak, mikrodalga destekli ekstraksiyonun önemli bir şekilde işlem süresini azalttığı bildirilmektedir (49). Rodsamran ve Sothornvit (2019) tarafından yapılan çalışmada, misket limonu kabuğundan mikrodalga ile pektin ekstraksiyonu yapıldığı, hem sitrik asit hem hidroklorik asit kullanılan araştırmada, farklı katı/sıvı oranlarının uygulandığı belirtilmektedir. Mikrodalga ekstraksiyonun, klasik ekstraksiyona kıyasla işlem süresini azaltması sebebi ile önemli bir enerji tasarrufu sağladığı belirtilmektedir. Mikrodalga ekstraksiyon ile daha düşük bir pektin verimi elde edilmesine rağmen, sonraki çalışmalarda daha uzun ışınlama süresi kullanılarak verimin artırılacağı aktarılmaktadır (11).

Misket limonunun flavedo, albedo ve pulp kısmından mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin elde edilen bir araştırmada, mikrodalga fırın kullanılarak farklı ekstraksiyon süreleri denemesi incelenmiştir. Mikrodalga gücünün 630 Watt olarak sabit tutulması ile ekstraksiyon süresi arttıkça, albedo kısmından elde edilen pektinin esterleşme derecesi ve galakturonik asit içeriğinin arttığı; pulp ve flavedo kısmından elde edilen pektin örneklerinde esterleşme derecesinin azaldığı, galakturonik asit içeriğinin arttığı saptanmıştır (82).

Kratchanova vd. (2004) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, taze portakal kabuklarının mikrodalga ile ısıtılmasının meyve dokusuna ve ekstrakte edilen pektinin kalite özelliklerine etkisi araştırılmıştır (52). Öncelikle, taze portakal kabuklarının mikrodalga fırın aracılığı ile ısıtılıp kurutulduğu, daha sonra pektinin klasik asit ekstraksiyonu ile elde edildiği belirtilmektedir. Taze portakal kabuklarının mikrodalgada ön işlemden geçirilmesi, bitki dokusunda parçalanmaya sebep olarak değişikliklere yol açmaktadır. Mikrodalga ön işleminden sonra bitki dokusundaki değişikliklerin, ekstrakte edilebilir pektin veriminde artışa neden olduğu ve esterleşme derecesi, moleküler kütle ve jel gücü iyileştirilmesine katkı sağladığı vurgulanmaktadır.

2015 yılında yapılan pomelo kabuklarından mikrodalga ile pektin ekstraksiyonu çalışmasında, asitli çözelti hazırlamak için tartarik asit kullanıldığı, farklı kabuk/sıvı oranları (1/30-1/70), pH değerleri (1-3) ve mikrodalga süresi (3-12 dk) ve gücü (195-660 W) uygulandığı bildirilmektedir. Teorik olarak, mikrodalga ışımalarının hücre duvarını dağıttığı ve hücredeki yumuşak dokuları etkilediği belirtilen çalışmada, mikrodalga kapasitesinin artmasıyla çözelti sıcaklığının da arttığı ve suyun dielektrik sabitinin azaldığı, bu durumun suda çözünen pektin ile ilişkili olduğu aktarılmaktadır. Ortamda artan sıcaklık, difüzyon katsayısını artıracığından dolayı ekstraksiyon veriminin arttığı belirtilmektedir (83). Yine bir başka araştırmada, greyfurt kabuğundan konvensiyonel, mikrodalga ve ultrasonikasyon metotları kullanılarak gerçekleştirilen pektin ekstraksiyonu konu olmaktadır. Çalışmada, mikrodalga ekstraksiyon için mikrodalga fırın kullanıldığı ve 2-14 dk aralıklarında 450, 630 ve 900 Watt uygulandığı belirtilmektedir. En yüksek pektin veriminin, 900 W mikrodalga gücünde 6 dakikalık ekstraksiyon süresinde %27.81 bulunduğu bildirilmektedir. Verimin, galakturonik asit içeriğinin ve esterleşme derecesinin mikrodalga gücü ve ısıtma süresi ile arttığı; moleköl ağırlığının ise azaldığı bahsedilmektedir. Ayrıca, 2 dakika

mikrodalga ısıtma süresi ile elde edilen pektin miktarının, konvansiyonel ekstraksiyonda 90 dakika uygulama ile sağlandığı belirtilmektedir. Ultrason destekli ekstraksiyon incelendiğinde, konvansiyonel yöntemle göre daha hızlı sonuçlanmasına rağmen düşük verime sebep olduğu; ayrıca ultrasonikasyonun mikrodalga uygulamada ön işlem olarak kullanılmasının daha iyi sonuçlar sağladığı vurgulanmaktadır (63).

2.6.3 Ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi

Ultrason destekli ekstraksiyon, bitki matrislerinden istenilen bileşikler elde etmek için ses enerjisi ve çözücü kullanan bir yöntemdir. Bu ekstraksiyon yönteminde, hücre duvarları difüzyona uğramakta ve hücre içeriği açığa çıkmaktadır (58). Yani, akustik kaviteasyon ile hücre duvarlarının parçalanması ve çözünümüne bileşenlere penetrasyonu artmaktadır (84).

Ultrason uygulaması, bitki materyalinden farklı bileşiklerin ekstraksiyonunda yaygın olarak çalışılmış olmasına rağmen, pektin ekstraksiyonunda az rastlanmaktadır. Ultrasonikasyon yönteminin avantajları verim artışı ile ekstraksiyon süresinin kısaltmasıdır (36,58,84). Ayrıca, geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklarda etkili olduğundan termal olarak kararsız bileşiklerin ekstraksiyonu için uygun olmaktadır (36,84).

Domates artıklarından, ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ile pektin elde edilen bir araştırmada, 37 kHz frekansta 60 ve 80 °C sıcaklıklarda ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Ayrıca, 15-90 dk aralığında sonikasyon süreleri uygulanmaktadır. Sonuçlara bakıldığında, ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ile 15 dakikada sağlanan ekstraksiyon veriminin, geleneksel yöntemde 1440 dakikada sağlandığı belirtilmiştir. Her iki ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen pektinlerin esterleşme derecesi yakın bulunmuştur (36).

Sengar vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, domatesin işlenmesi sonrasında kalan artıklardan ultrasonikasyon destekli, mikrodalga destekli, ohmik ısıtma destekli, ultrasonikasyon destekli mikrodalga ve ultrasonikasyon destekli ohmik ısıtma ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak pektin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir (40). Sonuç olarak, verim ve pektin kalitesi dikkate alındığında ultrasonikasyon destekli mikrodalga ekstraksiyonunun çevreye en az zarar veren ekstraksiyon yöntemi olduğu öne sürülmektedir.

2.6.4 Enzimatik ekstraksiyon ile pektin üretimi

Pektinin, işlenen meyve ve sebze yan ürünleri ve artıklarından elde edilmesinde yeşil prosedürleri sağlayabilmek için daha ılımlı ekstraksiyon ajanları (sitrik asit ve enzimler) ve konvansiyonel olmayan ekstraksiyon yöntemleri (mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon gibi) üzerine araştırmalar yapılmaktadır (85). Pektin ekstraksiyonunda enzimlerin kullanılması, ekstraksiyon verimi açısından seçicilik ve verimlilik ile ilgili iki önemli avantaj sağlayabilmektedir. Enzim destekli ekstraksiyonda iki yaklaşım vardır. Bunlar; spesifik pektin kısımlarını parçalayan ve izole eden enzimlerin kullanımı ve bitki hücre duvarını yapılandıramayan ve tüm pektin molekülünü izole edebilen enzimlerin kullanımı olarak bilinmektedir (1,85).

Pektin ekstraksiyonunda özellikle selülozlar ve ksilanazlar kullanılmaktadır (1,79,86). Ticari enzimatik preparatlardan biri olan Celluclast® 1.5 L, ksilanolitik, selüloolitik ve mannoolitik aktivitelerinden dolayı pektinin yapısında değişikliğe sebep olmadan ekstraksiyonu sağlamaktadır. Ayrıca, bu enzimle ekstrakte edilen pektinlerin esterleşme ve asetillenme derecesi ile galakturonik asit içeriği klasik asit ekstraksiyon ile ekstrakte edilen pektine göre daha fazla olmaktadır (86).

Celluclast 1.5 L kullanılarak elma posasından pektin elde edilen bir çalışmada, farklı enzim miktarları (20, 40 ve 60 $\mu\text{L g}^{-1}$), sıcaklık (40, 50 ve 60 $^{\circ}\text{C}$) ve süre (12, 18, 24 saat) uygulamaları kullanılmaktadır. Pektin verimi üzerine enzimin sıcaklık ve süreye kıyasla daha etkili olduğu belirtilmektedir. Enzim miktarı ile galakturonik asit içeriği arasında ters bir ilişki olduğu bildirilmektedir. Ayrıca, Celluclast 1.5 L isimli multikatalitik enzim preparatının hem düşük miktarda kullanımı ile yüksek kaliteli pektin üretiminin sağlanması hem de diğer preparatlara göre uygun fiyatlı olması ile sanayileşme koşullarında sürdürülebilir bir pektin ekstraksiyonunda kullanımı dikkat çekmektedir. Enzim ile pektin üretiminin, çevre dostu ekstraksiyon teknolojileri kapsamına girdiği aktarılmaktadır (85).

2.6.5 Sub-Kritik su ekstraksiyonu ile pektin üretimi

Subkritik su, faz değişimi olmadan normal kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara erişebilen yüksek basınçlı su olarak tanımlanmaktadır (1). Ekstraksiyonda bu tür su, çözücü olarak kullanıldığından dolayı, subkritik su ekstraksiyonu olarak bilinen proses, basınçlı sıcak su ekstraksiyonu ve aşırı ısıtılmış su ekstraksiyonu olarak da isimlendirilmektedir (1,19). Bu yöntemde, yüksek su

sıcaklığı ile yüksek difüzyon, düşük viskozite, düşük yüzey gerilimi, artan buhar basınçları ve daha yüksek kütle aktarım hızı gibi fiziksel avantajlar sağlanmaktadır. Böylece daha hızlı ekstraksiyon süresi ve daha az asidik çözücü kullanımı ile kalitesi yüksek ekstrakt sağlanabilmektedir (1). Özellikle, yüksek sıcaklıklarda çözücünün düşük dielektrik sabiti, sudaki pektinin çözünürlüğünü artırarak verimi artırmaktadır (19).

Elma posasından ve turunçgil kabuğundan, asidik ya da bazik bir çözeltili kullanmadan subkritik su metodu ile pektin ekstrakte edilen bir araştırmada, farklı sıcaklıklar uygulanarak ekstrakte edilen pektinin özellikleri incelenmiştir. Subkritik su ekstraksiyonunda sıcaklık arttıkça, elma posası pektininin esterleşme derecesi artarken, turunçgil kabuğu pektininde bu değer azaldığı belirlenmiştir. Her iki pektin örneğinde, sıcaklıkla birlikte galakturonik asit içeriği azalmıştır (70).

2.7 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, birçok farklı faktör ve bunların etkileşiminin analiz sonuçlarına yani yanıtlara olan etkisini incelemek ve kullanılan proses faktörlerinin optimum olanını belirleyebilmek için kullanılan istatistiksel ve matematiksel bir yöntemdir (49,67,87). Yanıt yüzey yönteminin avantajı, birden fazla parametreyi ve bunların etkileşimlerini değerlendirmek için gereken deneysel çalışma sayısını azaltmasıdır. Bu nedenle, bir prosesi optimize etmek için gereken diğer yaklaşımlara göre daha az zahmetli ve zaman alıcıdır (49,67,88).

Bu yöntemde; prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişken; yanıtlar ise bağımlı değişken olarak tanımlanmaktadır. Gerçek yanıt fonksiyonu, optimum nokta etrafında önemli bir eğrilik göstermekte ve bu eğriliğin tanımlanmasında lineer olmayan, ikinci dereceden polinomial, üssel veya eksponensiyel modellerle kullanılmaktadır. Uygun bir model elde edildikten sonra, optimum nokta araştırılmaktadır (89).

Son yıllarda, yanıt yüzey yönteminin optimizasyon çalışmalarında popüler olduğu bilinmektedir (58). Pektin ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalarda, kullanılan ekstraksiyon metodu (konveksiyonel, mikrodalga, ultrasonik ses dalgası vb.) parametrelerinin (sıcaklık, ekstraksiyon süresi, mikrodalga gücü vb.) pektin verimi ve yapılan analizlere olan etkisini istatistiksel olarak incelemek ve sonrasında istenilen koşullara göre ekstraksiyonun optimum koşulları belirlemek amaçlanmaktadır.

Pektin ekstraksiyonunda yanıt yüzey yönteminin kullanıldığı bir araştırmada, rambutan (kızıl renkte meyve veren bir tropik ağaç) meyvesinden ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir (84). Dört faktör ve üç seviyede merkezi karma tasarım uygulanan çalışmada, optimum ekstraksiyon koşullarının belirlendiği de belirtilmektedir. Faktör olarak, ekstraksiyon sıcaklığı (30-50 °C), ultrason gücü (20-40 W), ekstraksiyon süresi (10-30 dk) ve katı/sıvı oranı (1/10-1/20 g mL⁻¹) kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi ile yanıtların yani toplam antosiyanin, fenolik ve flavonoid içerikleri üzerine, faktörlerin etkisini incelemek amacıyla çoklu regresyon analizi yapılmıştır. Ayrıca, yanıt yüzey grafikleri ile iki farklı faktörün, yanıt üzerine etkisi yorumlanmıştır. Ek olarak, ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon koşullarını optimize etmek için, nümerik optimizasyonun kullanıldığı, arzu edilebilirlik fonksiyonu (desirability function) yöntemi ile optimum koşulların belirlendiği aktarılmaktadır. Optimum koşullar belirlenirken, her üç yanıt da en yüksek değerde seçilmiş ve optimum koşullar belirlendiğinde arzu edilebilirlik fonksiyonununun 0.927 bulunduğu belirtilmiştir. Bu şartlar altında, optimum koşullar; 50 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 20 W ultrasonikasyon gücü, 20 dk süre ve 1:18.6 sıvı/katı oranı şeklinde belirlenmiştir. Ayrıca optimum koşullar altında, tahmin edilen değerler ile deneysel olarak bulunan değerlerin birbirine yakın olduğu da bildirilmiştir (84).

Muz kabuğundan pektin ekstraksiyonu ile ilgili bir çalışmada, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak pH değeri, ekstraksiyon sıcaklığı gibi değişkenlerin pektin ekstraksiyon oranı üzerine etkisinin incelendiği ve optimum ekstraksiyon koşullarının belirlendiği aktarılmıştır. Sonuç olarak, yanıt yüzey yönteminin muz artıklarından pektin ekstraksiyonundaki bağımsız değişkenlerin etkisini tahmin etmek için etkili bir araç olduğu bildirilmiştir. Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin, muz kabuğundan pektinin ekstraksiyon oranı üzerine karesel etki; pH değerinin ise doğrusal etki gösterdiği belirtilmektedir (67).

Başka bir çalışmada, nar kabuğundan ultrasonikasyon destekli ekstraksiyon ile pektin eldesinin yanıt yüzey yöntemi ile değerlendirilmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Proses değişkenlerinin (katı/sıvı oranı, pH, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık) pektin verimi üzerindeki lineer ve interaksiyon etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler ANOVA ile analiz edilerek ve çoklu regresyon analizi kullanılarak ikinci dereceden polinom modellerinin geliştirildiği aktarılmıştır. Optimum ekstraksiyon koşulları olarak katı/sıvı oranı

1/17.52 g mL⁻¹, pH değeri 1.27, ekstraksiyon süresi 28.31 dk ve ekstraksiyon sıcaklığı 61.90 °C bulunmuştur. Optimum koşullar altında deneysel verim değeri ile tahmin edilen verim değerinin birbirine çok yakın olduğu da saptanmıştır (87).

Elma posasından mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin ekstraksiyonunu konu alan bir çalışmada da yanıt yüzey yöntemi kullanılarak değerlendirme ve optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Dört bağımsız değişkenin (ekstraksiyon süresi, pH değeri, katı/sıvı oranı ve mikrodalga gücü) olduğu çalışmada, ekstraksiyon verimi yorumlanmıştır. Ekstraksiyon süresi ve çözelti pH değerinin yanıt değeri üzerinde önemli etki gösterdiği ve mikrodalga gücünün karesel etkisinin de önemli olduğu belirtilmiştir. Bu araştırmada, pektin verimi için optimum koşullar pH 1.01, mikrodalga gücü 499.4 W, ekstraksiyon süresi 20.8 dakika, katı/sıvı oranı 0.069 bulunmuştur (49).

Bu tezin amacı, fabrika artığı olan kaynaklardan hem klasik asit ekstraksiyon hem de mikrodalga ekstraksiyon ile pektin eldesini sağlamaktır. Bu amaçla, meyve suyu fabrikası artığı olarak elma, havuç ve kara havuç posaları temin edilmiş ve her iki yöntem ile pektin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın mikrodalga ekstraksiyon kısmında yanıt yüzey yöntemi kullanılarak modelleme yapılması ve sonrasında bu yöntem için her bir hammaddede optimum ekstraksiyon koşullarının tespit edilmesi hedeflenmiştir. İki farklı yöntemde ve üç farklı kaynaktan elde edilen pektinlerde yapının tanımlanması aşamasından sonra model jel üretimi gerçekleştirilerek, ekstrakte edilen pektinlerin model jelde kullanımı incelenmiştir. Literatürde, mikrodalga destekli ekstraksiyon kullanılarak birçok pektin ekstraksiyon çalışması yer almasına rağmen, artıklarının değerlendirildiği çalışmalar kısıtlıdır ve son yıllarda daha fazla önem kazanmaktadır. Kara havucun ülkemizde önemli bir oranda üretilmesi ve işlenmesi, ayrıca fabrika artığı olan kara havuçtan pektin ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmanın olmaması bu araştırmanın önemini göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Pektin ekstraksiyonu için kullanılan elma, havuç ve kara havuç posaları meyve suyu üretiminin ardından posa olarak çıkmaktadır. Kara havuç, elma ve havuç posaları sırasıyla Kasım-2017, Eylül-2018 ve Aralık-2018 dönemlerinde iki tekerrürlü olacak şekilde Dimes A.Ş. Tokat Taşlıçiftlik Fabrikasından temin edilmiştir. Hammaddeler, laboratuvara ulaştırılana kadar buz aküleri ile soğuk tutulmuştur. Laboratuvara ulaştırılan posalar, ortamdaki enzimlerin inaktivasyonunu sağlamak için 70 °C'de 0.5 m sn⁻¹ hızda konveksiyonel kurutucuda (Eksis Endüstriyel Kurutma Sistemleri, Isparta, Türkiye) kurutulup öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilmiş posalar, vakum paketlenerek -18 °C'de ekstraksiyon işlemine kadar depolanmıştır.

3.2 Çalışmanın Kapsamı

Tez kapsamında, 3 farklı hammaddeden hem mikrodalga ekstraksiyon hem de klasik asit ekstraksiyon ile pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenmiş koşullar (Tablo 3.1.) kullanılırken, klasik asit ekstraksiyonda sabit sıcaklık ve sürede farklı pH değerlerine sahip çözücülerdeki koşullar incelenmiştir.

Mikrodalga ekstraksiyon sırasında kullanılan parametrelerin (çözücünün pH değeri, mikrodalga gücü ve mikrodalga süresi) pektinin bazı kalite özelliklerine etkilerini belirleyebilmek için yanıt yüzey yönteminden yararlanılarak Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) yöntemine göre deney tasarımı oluşturulmuştur. Bu amaçla; Design Expert 12 (Statease In., Minneapolis, ABD) programı kullanılmıştır. Deney tasarımı, -1, 0, +1 olarak 3 düzeyde ve merkez noktasında 2 tekrar olacak şekilde yapılmıştır. Deney sayısı Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır. Formülde belirtilen k; bağımsız değişken sayısını, 2; merkezdeki tekrar sayısını göstermektedir.

$$\text{Deney sayısı: } 2^k + 2k + 2 \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Yanıtların modellenmesinde aşağıda belirtilen ikinci dereceden modeli içeren karesel model (Eşitlik 2) ve iki faktörlü etkileşimi içeren 2FI model (Eşitlik 3) kullanılmıştır. Burada, Y; yanıt, X_i ve X_j bağımsız değişkenler, β₀; sabit katsayı,

β_i , β_{ii} ve β_{ij} de sırasıyla; lineer, ikinci dereceden ve iki faktörlü etkileşim katsayılarını ifade etmektedir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eşitlik 2})$$

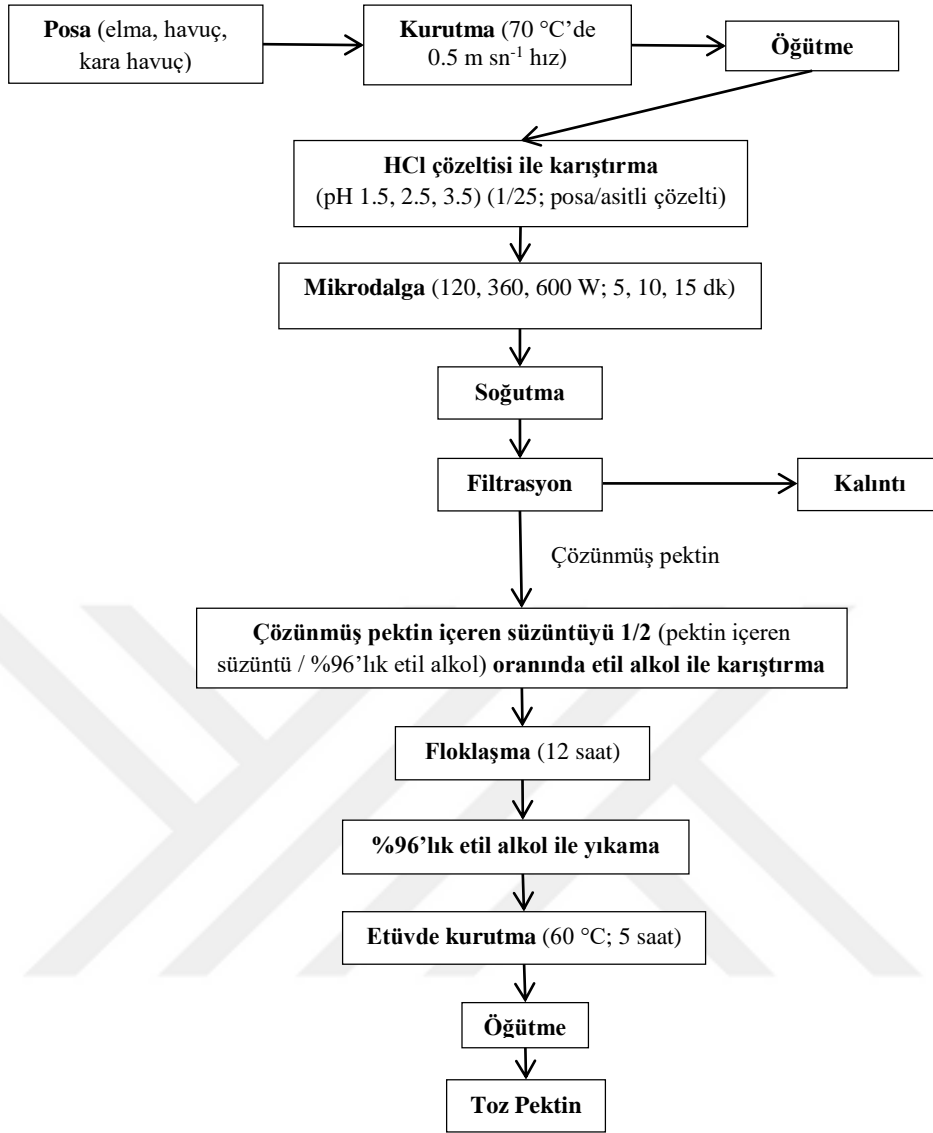
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Yapılan ön denemeler sonucunda, posalardan pektin ekstraksiyonunda; asitli çözeltinin pH değeri için 1.5-3.5; mikrodalga gücü için 120-600 Watt; ekstraksiyon süreleri için ise 5-15 dk aralıkları seçilmiştir. Tasarımdaki deney sayısı ile deney koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Posalardan pektinin mikrodalga ekstraksiyon için yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen deney koşulları

	pH		Mikrodalga Gücü (Watt)		Ekstraksiyon Süresi (dk)	
1	0	2.5	0	360	-1	5
2	+1	3.5	-1	120	-1	5
3	0	2.5	0	360	+1	15
4	+1	3.5	+1	600	+1	15
5	0	2.5	0	360	0	10
6	-1	1.5	-1	120	-1	5
7	+1	3.5	0	360	0	10
8	-1	1.5	+1	600	+1	15
9	0	2.5	0	360	0	10
10	-1	1.5	0	360	0	10
11	+1	3.5	+1	600	-1	5
12	0	2.5	+1	600	0	10
13	-1	1.5	-1	120	+1	15
14	-1	1.5	+1	600	-1	5
15	0	2.5	-1	120	0	10
16	+1	3.5	-1	120	+1	15

Mikrodalga ile pektin üretimi için işlem basamakları Quoc vd. (2015) tarafından yapılan ekstraksiyon yönteminin modifiye edilmesi ile belirlenmiştir (Şekil 3.1.) (83). Ekstraksiyonda mikrodalga kaynağı olarak 2450 MHz 900 W özelliğinde mikrodalga fırın (Bosch-HMT84G421, P.R.C.) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Pektinin mikrodalga ekstraksiyonuna ilişkin üretim şeması

Mikrodalga ekstraksiyonda, kurutularak öğütülen posalar farklı pH değerlerine sahip hidroklorik asit (HCl) çözeltileri ile 1/25 (posa/asitli çözelti; ağırlık/hacim) oranında cam bir kapta karıştırılmıştır. Karışımın bulunduğu cam kap, mikrodalga fırına yerleştirildikten sonra belirlenen mikrodalga güçlerinde ve sürelerinde ekstraksiyona bırakılmıştır. Ekstraksiyondan sonra ısınan karışım soğutulmuştur ve süzme bezleri ile sıkılarak filtrasyon yapılmıştır. Süzme işleminden sonra çözünmüş pektinin bulunduğu çözelti kısmı, %96'lık etil alkol çözeltisi ile 1/2 (hacim/hacim) oranında karıştırılmıştır. Flokleşma sonrasında karışımın üstünde biriken jel yapıdaki pektin alınarak %96'lık etil alkol ile yıkanmıştır. Daha sonra, etüvde (Memmert, Almanya) 60 °C sıcaklıkta 5 saat

boyunca kurutulanan pektin, değirmende (Ika-Werke, Almanya) öğütölerek toz hale getirilmiştir.

Kontrol örneği olması amacıyla klasik asit ekstraksiyonu ise her bir posa için üç farklı pH değeriine sahip (1.5, 2.5 ve 3.5) asitli çözelti kullanılarak 80 °C sıcaklıktaki su banyosunda (Memmert, Almanya) 30 dk bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, kurutulup öğütölmüş posa, asitli çözelti ile 1/25 (posa/asitli çözelti; ağırlık/hacim) oranında 5 L'lik beher içerisinde karıştırılmıştır. Daha öncesinde 80 °C'ye ısıtılan su banyosuna yerleştirilerek 30 dk bekletilmiştir. Su banyosundan çıkarılan karışım soğutulmuştur ve sonraki işlem basamakları mikrodalga ekstraksiyondaki gibi devam ettirilmiştir. Mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyonu ile posalardan pektin üretimi 2 tekerrürlü gerçekleştirilmiştir. Pektin ekstraksiyonuna ilişkin bazı fotoğraflar EK 1'de verilmiştir.

Elde edilen pektinleri tanımlama ve pektinlerin jel özelliklerinin belirlenme aşamalarında, kıyaslama yapmak için ticari elma pektinleri Seğmen Kardeşler Gıda Üretim ve Ambalaj Sanayi A.Ş. ve Tito Marka'dan temin edilmiştir. Bazı örneklere ilişkin görseller Fotoğraf 3.1.'de verilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon yöntemleri ile üretilen pektin örnekleri

3.3 Yöntem

3.3.1 Verimin hesaplanması

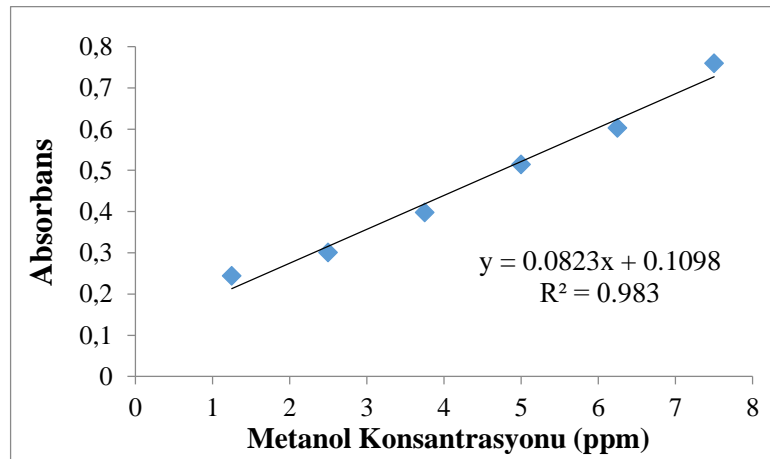
Ekstraksiyon verimini hesaplamak için; elde edilen pektinin ağırlığı ile üretimde kullanılan kurutulmuş toz posa ağırlığı oranlanmıştır. Hesaplamalar Eşitlik 4'e göre belirlenmiştir.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{pektin (g)}}{\text{posa (g)}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 4})$$

3.3.2 Esterleşme derecesinin belirlenmesi

Pektin örneklerinin esterleşme derecelerini tespit etmek amacıyla Min vd. (2011) tarafından önerilen metot modifiye edilerek kullanılmıştır (37). Esterleşme derecesi, molarite olarak metanol içeriğinin galakturonik asit miktarına oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Bu yöntemde, metanol analizi için %0.05'lik (ağırlık/hacim) pektin çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan pektin çözeltisi (10 mL) üzerine, 10 mL 1.0 N potasyum hidroksit eklenerek oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Çözeltinin pH değeri fosforik asit kullanılarak 7.5 değerine (Mettler Toledo, İsviçre) ayarlanmış ve çözelti saf su ile seyreltilmiştir. Seyreltilen çözülden 1 mL alındıktan sonra üzerine alkol oksidaz enzimi (1 birim, Sigma-Aldrich Inc., MO, USA) eklenerek, 25 °C'de 15 dakika inkübasyona (Mommert, Almanya) bırakılmıştır. Süre sonunda, 2.0 M amonyum asetat ve 0.05 M asetik asit içinde hazırlanan 2,4-pentandion ayırıcından 2 mL eklenerek 60 °C etüvde 15 dakika bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin absorbansı spektrofotometre cihazında (UV 1800, Shimadzu, Japonya) 412 nm'de okunarak kaydedilmiştir. Analiz, iki paralelli gerçekleştirilmiştir. Metanolün belirli konsantrasyonlarında standart kurvesi oluşturulup örneğin metanol içeriği hesaplanmıştır (Şekil 3.2.). Esterleşme derecesi (%) Eşitlik 5'e göre belirlenmiştir.

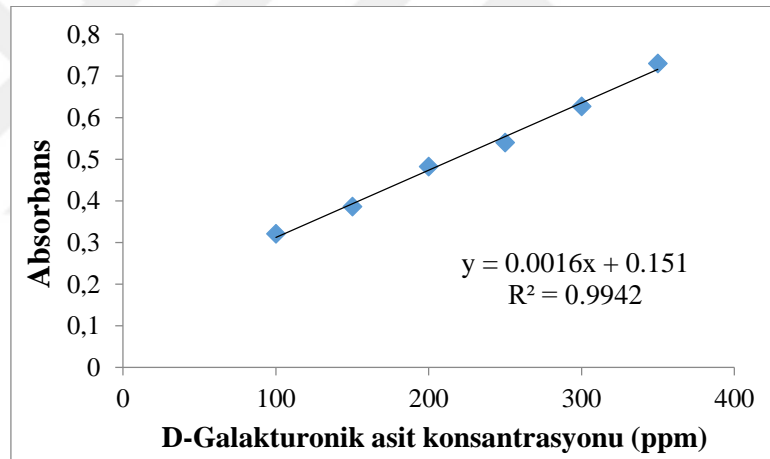
$$\text{Esterleşme Derecesi (\%)} = \frac{[\text{Metanol}]}{[\text{Galakturonik Asit}]} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 5})$$



Şekil 3.2. Metanol standart kurvesi

3.3.3 Galakturonik asit miktarının belirlenmesi

Pektin örneklerinde galakturonik asit içeriğinin belirlenmesi için spektrofotometrik sülfamat/m-hidroksidifenil yöntemi kullanılmıştır (37). Saf su ile hazırlanan %0.05'lik (ağırlık/hacim) pektin çözeltisinden 0.1 mL alınarak üzerine 40 µL 4 M sülfamik asit-potasyum sülfamat (pH 1.6) eklendikten sonra vorteks (Jeotech, Kore) ile karıştırılmıştır. Karışıma, sülfürik asit içeren 75 mM sodyum tetra borat (2.5 mL) eklenip karışım soğutulduktan sonra kaynar su banyosunda (Isolab, Almanya) 15 dakika bekletilmiştir. Tekrar soğutulan çözeltiye 80 µL meta-hidroksidifenil eklenip karıştırılıp 5 dakika bekletildikten sonra absorbans değeri spektrofotometre cihazında 520 nm dalga boyunda okunmuştur. Analiz, iki paralelli gerçekleştirilmiştir. D-galakturonik asidin belirli konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileri kullanılarak standart kurve oluşturulmuştur (Şekil 3.3.). Örneklerin galakturonik asit içeriği standart kurveye göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. D-Galakturonik asit standart kurvesi

3.3.4 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ile yapının belirlenmesi

Posa kaynaklarından elde edilen pektinlerin verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit içeriği sonuçlarına göre optimizasyonu yapılmıştır. Optimum koşullarda mikrodalga ekstraksiyon ile üretilen pektinlerin, klasik asit ekstraksiyonda en yüksek verimin sağlandığı koşullar ile üretilen pektinlerin ve ticari pektinlerin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi (IR-Affinity Prestige 21, Shimadzu, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Toz pektin örneklerinin spektrumları, 650-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, çözünürlük değeri 4 cm⁻¹ ve 20 tarama sayısı

uygulanarak alınmıştır. Ölçümlere başlamadan önce arka plan gürültüsünü önlemek için havaya karşı okuma yapılmıştır.

3.3.5 Model jel oluşturma

Optimum koşullarda mikrodalga ekstraksiyon ile üretilen pektinler, klasik asit ekstraksiyon ile en yüksek verimin sağlandığı koşullarda üretilen pektinler ve ticari pektinler için model jel üretimi Rascón-Chu vd. (2009) ve Han vd. (2017) tarafından önerilen yöntemin modifiye edilmesiyle oluşturulmuştur (90,91). Oluşturulan model jellerde pH değerinin etkisini görmek için 2 farklı değerde (2.8 ve 3.2) jel hazırlanmıştır.

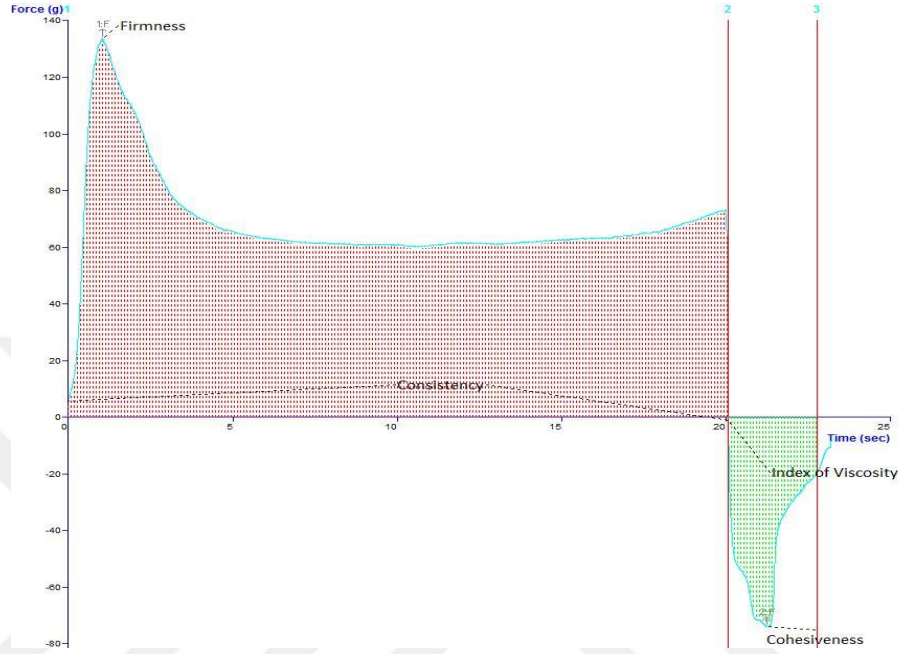
İlk olarak 50 mL'lik beher içerisinde %1'lik pektin çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra şeker eklenerek, jelin suda çözünen kuru madde değeri 65 Briks ($^{\circ}\text{Bx}$) derecesine getirilmiştir. Suda çözünen kuru madde değeri el refraktometresi (Atago, Japonya) ile takip edilmiştir. Jel ortamında 1 g pektine 40 mg Ca^{+2} olacak şekilde $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir ve çözünmesi beklenmiştir. Daha sonra ortamın pH değeri %50'lik sitrik asit ve 0.05 M sodyum hidroksit çözeltisi ile pH metre (Mettler Toledo, İsviçre) kullanılarak sırasıyla 2.8 veya 3.2'ye ayarlanmıştır. Jel, manyetik karıştırıcıda (Heidolph, Almanya) ısıtılarak $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 15 dk tutulmuştur. Daha sonra, oda sıcaklığına getirilen pektin jeli $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmiş ve beherden çıkarılmadan analizler gerçekleştirilmiştir. Model jeller, iki paralelli üretilmiştir.

3.3.6 Tekstür analizi (geri ekstrüzyon)

Üretilen model jellerde geri ekstrüzyon analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, tekstür analiz cihazında (Texture Analyser, TA.HD Plus, Stable Micro Systems, Birleşik Krallık) 5 kg'lık yük hücresi ile 35 mm çapında disk kullanılarak (A/BE geri ekstrüzyon donanımı) tetikleyici güç 5 g olacak ve jel içerisinde 20 mm ilerleyecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Test öncesi, sırasında ve sonrasında diskin ilerleme hızları sırasıyla 1, 1 ve 10 mm sn^{-1} olarak belirlenmiştir. Model jellerde sıklık, konsistens, iç yapışkanlık ve viskozite indeksi değerleri hesaplanmıştır (92). Analiz, iki paralelli gerçekleştirilmiştir.

Geri ekstrüzyon sonucunda elde edilen grafikte (Şekil 3.4.), "Pik" veya maksimum kuvvet, sıklığın bir ölçüsü olarak bilinmektedir, çünkü değer ne kadar yüksekse, numune o kadar sert ve sıktır. Bu noktaya kadar eğrinin altında kalan alan, konsistensini vermektedir. Prob dönüşünde oluşan grafiğin negatif bölgesi, örneğin geri ekstrüzyonu nedeniyle, geri dönüşte diskin üst yüzeyinde kaldırılan ve viskozitenin bir göstergesini veren parametredir. Maksimum negatif kuvvet,

numunenin iç yapışkanlığının bir göstergesidir ve bu değer ne kadar düşük olursa numune o kadar "kohesif" yani yapışkan olur. Bu değer ne kadar yüksek olursa, numune çekilmeye o kadar dirençlidir ve numunenin hem yapışkanlığının hem de viskozitesinin bir göstergesidir (93).



Şekil 3.4. Kara havuç posasından mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektinden pH 2.8 değerinde üretilen jele ilişkin geri ekstrüzyon analiz grafiği

3.3.7 Renk değerlerinin belirlenmesi

Elde edilen pektin jellerinin renk değerleri (L^* , a^* , b^* , C^* ve h°), CIE (International Commission on Illumination) renk ölçüm sistemine göre Minolta CR-400 (Japonya) renk ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Analiz, üç paralelli gerçekleştirilmiştir. L^* : aydınlık, a^* : + ise kırmızı, - ise yeşil, b^* : + ise sarı, - ise mavi koordinatları göstermektedir. C^* (Chroma) renk yoğunluğunu, h° (hue) ise renk tonunu ifade etmektedir ve aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmaktadır (94).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Eşitlik 6})$$

$$h^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (\text{Eşitlik 7})$$

3.3.8 İstatistiksel analizler

Model jellere ait tekstür ve renk analiz sonuçları ortalama±standart sapma olarak verilmiştir. SPSS istatistiksel bilgisayar programı (IBM SPSS Inc. Version 25) sonuçları analiz etmek için kullanılmıştır. Deneylede bulunan değerler %95 güven aralığında değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, aynı pH değerinde üretilen farklı pektin jellerindeki tekstür ve renk sonuçlarında çoklu karşılaştırma testi tek yönlü ANOVA ile yapılmıştır. Varyansların homojenliği Levene testi ile belirlenmiştir ve veriler normal dağılmaktadır. Bu verilerde varyanslar homojen dağılıyor ise Duncan; dağılmıyor ise Tamhane's çoklu karşılaştırma testleri kullanılmıştır. Model jellerde pH değerinin etkisini görmek amacıyla her bir hammadde için pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde tekstür ve renk sonuçlarındaki veriler normal dağılmaktadır. Bu verilerin kıyaslanması bağımsız t-testi ile yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Verim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile elde edilen pektin örneklerinde verim değerleri (%) Tablo 4.1.'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlerin verim değerleri

Ekstraksiyon koşulları			Verim (%)		
			Elma	Havuç	Kara havuç
pH 1.5	120 W	5 dk	4.17±0.014	5.96±0.071	6.06±1.131
	600 W	15 dk	9.90±0.057	20.54±0.085	20.38±2.828
	360 W	10 dk	7.44±0.537	13.06±0.000	15.46±0.651
	120 W	15 dk	5.60±0.028	7.70±0.141	7.45±0.247
	600 W	5 dk	5.69±0.806	7.82±0.028	12.49±0.438
pH 2.5	360 W	5 dk	2.88±0.368	6.35±0.834	4.94±0.106
	360 W	15 dk	3.19±0.212	6.94±0.735	5.33±0.247
	360 W	10 dk	2.88±0.057	6.72±0.057	5.09±0.396
	360 W	10 dk	2.82±0.028	6.48±1.131	4.80±0.141
	600 W	10 dk	2.87±0.071	7.50±1.838	5.58±0.311
pH 3.5	120 W	10 dk	2.87±0.099	5.70±0.170	5.14±0.113
	120 W	5 dk	2.73±0.240	4.84±0.028	4.13±0.156
	600 W	15 dk	3.05±0.071	7.04±0.057	5.87±0.410
	360 W	10 dk	2.58±0.198	5.90±0.028	5.40±0.870
	600 W	5 dk	2.31±0.184	6.76±0.481	5.15±0.778
120 W	15 dk	2.28±0.424	5.86±0.368	4.63±0.410	
pH 1.5 klasik asit ekstr.			5.98±0.311	25.06±0.566	13.85±2.079
pH 2.5 klasik asit ekstr.			4.05±0.297	8.40±3.309	4.91±0.863
pH 3.5 klasik asit ekstr.			4.00±0.226	6.64±1.442	5.30±0.311

Mikrodalga ekstraksiyon ile elma posasından elde edilen verimlerin %2.28-9.9; havuç posasından elde edilen verimlerin %4.84-20.54; kara havuç posasından elde edilen verim sonuçlarının %4.13-20.38 aralığında değiştiği görülmektedir. Klasik ekstraksiyon ile pH 1.5-3.5 aralığında elde edilen pektinlerde verim; elma, havuç ve kara havuç posaları için sırasıyla %4.00-5.98; %6.64-25.06 ve %4.91-13.85 aralıklarında belirlenmiştir (Tablo 4.1.).

Tablo 4.1.'de verilen verim sonuçlarına göre, mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektinlerde en yüksek verim, asit çözeltisinin pH değeri 1.5 olduğunda

saptanmıştır. Klasik asit ekstraksiyondan üretilen pektinlerde ise yine pH değerinin 1.5 olmasının verimi artırdığı ve pH değeri arttıkça verimin azaldığı belirlenmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyonda üç hammadde için en yüksek verim (%9.90, 20.54 ve 20.38) mikrodalga gücünün 600 Watt ve ekstraksiyon süresinin 15 dk olduğu koşullarda görülmektedir. Ekstraksiyonda çözelti asitliği, sıcaklık/mikrodalga gücü ve süre gibi parametrelerin artmasıyla verimin artışı, çözünmez haldeki pektin bileşeninin çözünebilir hale hidrolizlenmesi, çözücünün hücre çeperlerini bozarak gözenekleri genişletmesinden dolayı daha iyi nüfuz etmesi ve polisakkaritlerin bitki dokusundan çözücüye daha fazla geçmesi ile açıklanabilmektedir (87,95)

Elma posasının pektin kaynağı olarak incelendiği çalışmalarda, birçok faktörün verim üzerine etkili olduğu görülmektedir. Wang vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada elma posasından optimum ekstraksiyon koşullarında (20.8 dk ekstraksiyon süresi, pH 1.01, 0.069 katı:sıvı oranı ve 499.4 W mikrodalga gücü) elde edilen verimin; 2 g kuru elma posasından 0.315 g pektin olduğu yani %15.75'e tekabül ettiği bildirilmektedir (49). Başka bir araştırmada, elma posasından üretilen pektin veriminin %0.96-8.91 aralığında değiştiği ve en yüksek değer pH 1.5 değerindeki asitli çözelti kullanımı ile elde edildiği aktarılmaktadır (71). Rascón-Chu vd. (2009) tarafından yapılan diğer bir çalışmada da düşük kaliteli "Golden Delicious" tür elmalardan klasik yöntemle pektin üretimi gerçekleştirilmiş ve %16 verim sağlandığı bildirilmiştir (90). Ekstrakte edilen pektinin miktar ve kalitesinin ekstraksiyon işleminden, meyve/sebzenin çeşidinden ve olgunluğundan etkilendiği belirtilmektedir (59,96).

Havuç ve kara havuç posalarından pektin ekstraksiyonu ile ilgili çalışma sınırlı düzeyde bulunmaktadır. Farklı koşullar altında havuçtan pektin elde edilen bazı çalışmalarda verim sonuçlarının %5.0-15.2 (12), %22 (13) ve %8.9-9.0 (39) aralıklarında tespit edildiği rapor edilmektedir. Bu çalışma kapsamında, elde edilen verim sonuçlarının önceki çalışmalara benzer olduğu söylenebilir.

4.1.1 Elma posası pektin verimi

Mikrodalga ekstraksiyon kapsamında çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posasından elde edilen pektinin verim sonucuna etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Üretilen elma pektininin verim sonuçlarındaki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak

önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$; Tablo 4.2.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.9742 olan karesel modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

$$\text{Verim}=3.94623 - 2.043A + 0.001857B + 0.074469C - 0.000531AB - 0.025029AC + 0.000084BC + 0.404218A^2 - 1.19E-06B^2 - 0.000846C^2$$

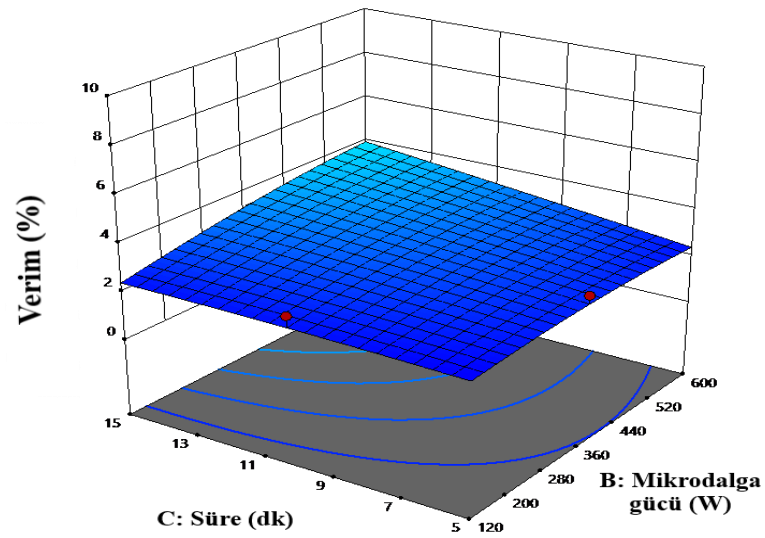
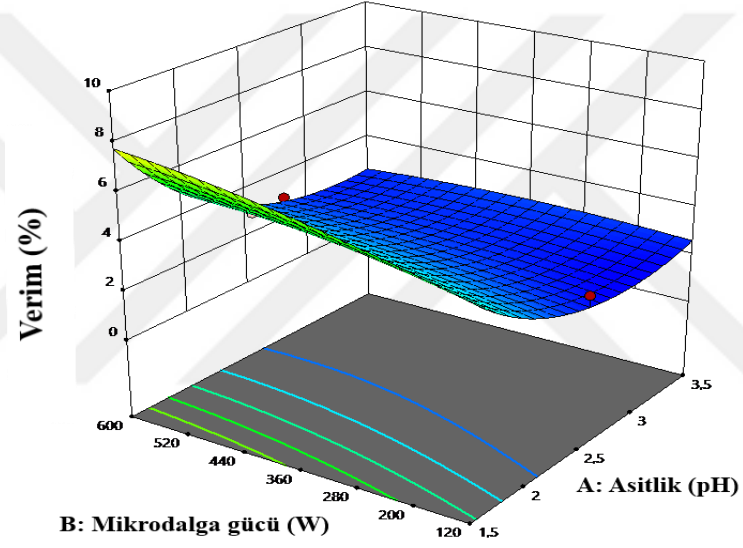
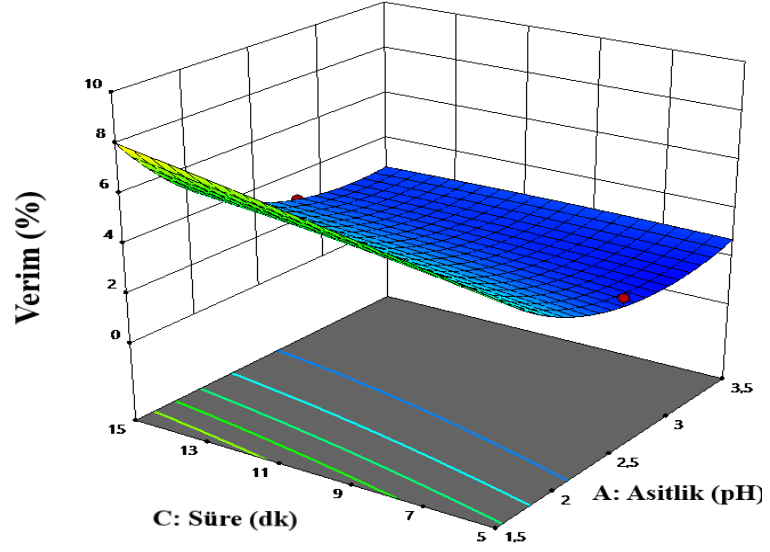
Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresi gibi bağımsız değişkenlerin, yanıt üzerine etkilerini incelerken her bir değişkenin bağımsız etkisi lineer etki olarak açıklanmaktadır (Örneğin; Tablo 4.2.'deki A, B ve C değişkenleri). Ayrıca iki bağımsız değişkenin yanıt üzerine birlikte etkisi de hem varyans analizi sonuçlarından hem de 3 boyutlu grafikler üzerinden incelenebilmektedir (Örneğin; AB, AC ve BC). Karesel etki ise, bir bağımsız değişkenin yanıt üzerine etkisinin ikinci derece reaksiyon modeline uyduğunu göstermektedir (Örneğin; A^2 , B^2 ve C^2).

Çözelti pH değerinin ($p<0.01$), mikrodalga gücü ($p<0.05$) ve süresinin ($p<0.05$) elma posasından üretilen pektinin verim değerleri üzerine lineer etkileri önemli bulunmuştur (Tablo 4.2.). Çözelti pH değeri-mikrodalga gücü ile çözelti pH değeri-mikrodalga süresinin birlikte etkilerinin de verim sonuçları üzerine önemli etkisi olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Ayrıca, çözelti pH değerinin karesel etkisinin de önemli olduğu görülmektedir ($p<0.01$). Elma posası pektini veriminin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.1.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.2. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektininin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	3.3	9	0.3669	25.13	0.0004**	0.9742
A-pH değeri	2.15	1	2.15	147.02	< 0.0001**	
B-mikrodalga gücü	0.1506	1	0.1506	10.32	0.0183*	
C-süre	0.1584	1	0.1584	10.85	0.0165*	
AB	0.1299	1	0.1299	8.89	0.0246*	
AC	0.1253	1	0.1253	8.58	0.0263*	
BC	0.0811	1	0.0811	5.56	0.0565	
A ²	0.4308	1	0.4308	29.5	0.0016**	
B ²	0.0124	1	0.0124	0.85	0.3921	
C ²	0.0012	1	0.0012	0.0809	0.7857	
Uyum eksikliği	0.0874	5	0.0175	110.77	0.072	
Hata	0.0002	1	0.0002			
Genel	3.39	15				

*: $p<0.05$; **: $p<0.01$



Şekil 4.1. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma pektinlerinde verim üzerine etkisi

Grafikler incelendiğinde mikrodalga gücünün ve süresinin pektin verimindeki etkisi özellikle pH değeri 1.5'te görülmektedir. Çözelti pH değeri 1.5 iken mikrodalga gücü ve süresi artırıldığında elma posası pektin veriminde artış belirlenmiştir. Çözelti pH değeri ve mikrodalga süresi ile çözelti pH değeri ve mikrodalga gücünün birlikte artırılması verimi düşürmektedir. Diğer taraftan; mikrodalga gücü ve süresinin birlikte etkisinin önemli bulunmadığı saptanmıştır (Şekil 4.1.). Verimin artışı, çözünmez haldeki pektin bileşeninin çözünebilir hale hidrolizlenmesi, çözücünün hücre çeperlerine etki ederek gözenekleri genişletmesinden dolayı daha iyi nüfuz ederek pektinin bitki dokusundan çözücüye daha fazla geçmesi ile açıklanabilmektedir (87).

4.1.2 Havuç posası pektin verimi

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektin verimine etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Havuç posası pektin verimindeki değişim 2FI (İki Faktörlü İnteraksiyon) modele uygunluk göstermiş ve bu model istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.01$; Tablo 4.3.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.8023 olan 2FI modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

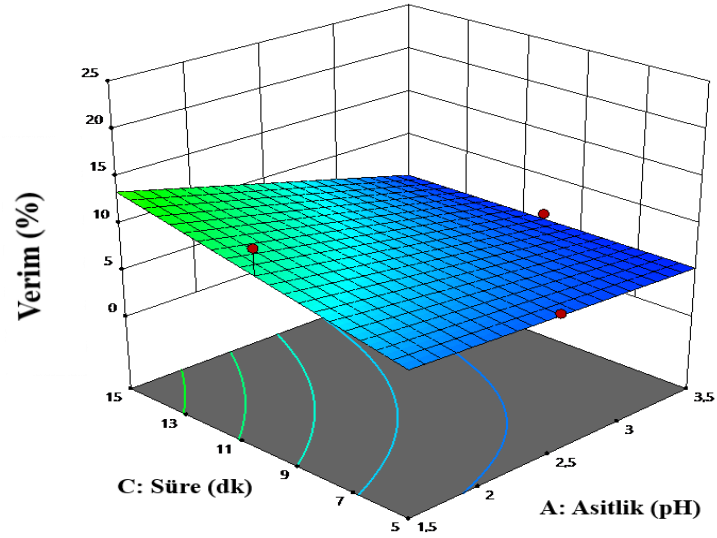
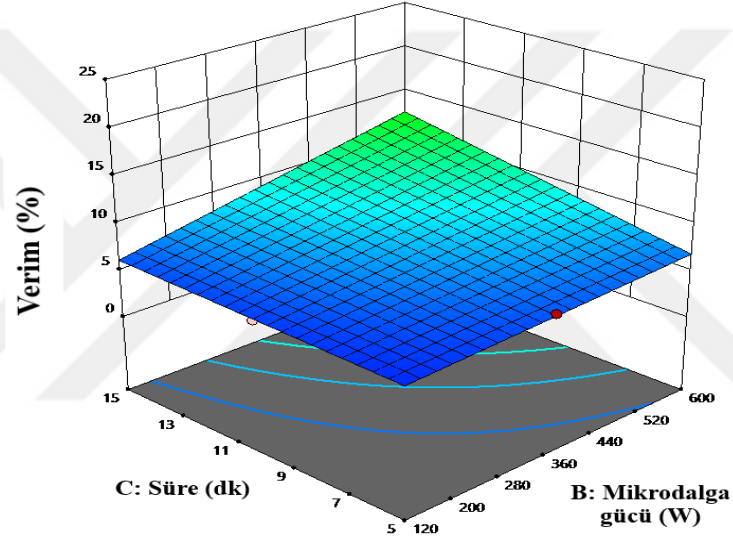
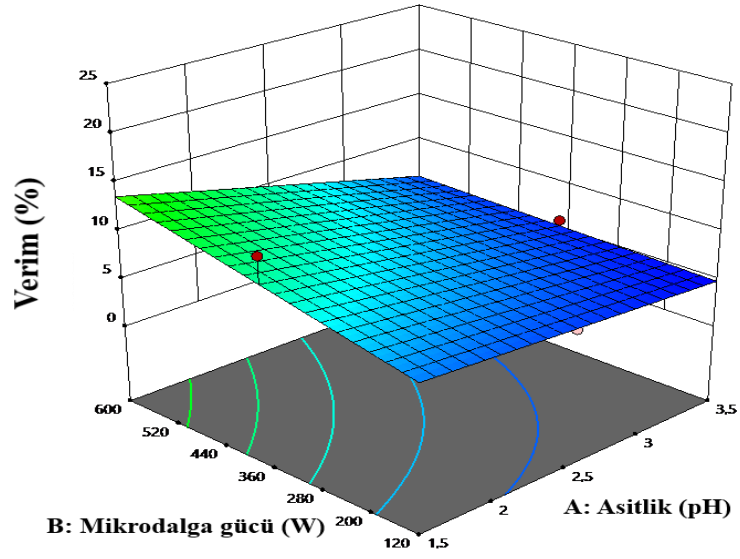
$$\text{Verim} = -2.03938 + 2.997A + 0.012604B + 0.7655C - 0.006042AB - 0.329AC + 0.001067BC$$

Çözelti pH değeri ($p < 0.01$), mikrodalga gücü ($p < 0.05$) ve süresinin ($p < 0.05$) havuç posasından üretilen pektinin verim değerleri üzerine lineer etkilerinin önemli olduğu bulunmuştur (Tablo 4.3.). Havuç posası pektini veriminin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektininin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	177.63	6	29.61	6.09	0.0085**	0.8023
A-pH değeri	60.91	1	60.91	12.52	0.0063**	
B-mikrodalga gücü	38.42	1	38.42	7.9	0.0204*	
C-süre	26.73	1	26.73	5.5	0.0437*	
AB	16.82	1	16.82	3.46	0.0959	
AC	21.65	1	21.65	4.45	0.0641	
BC	13.11	1	13.11	2.69	0.1351	
Uyum eksikliği	43.75	8	5.47	189.87	0.0561	
Hata	0.0288	1	0.0288			
Genel	221.41	15				

*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$



Şekil 4.2. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç pektinlerinde verim üzerine etkisi

Havuç posasından elde edilen pektinin verim sonuçları grafiklerine bakıldığında, çözelti pH değeri 1.5'te sabit tutulduğunda hem mikrodalga gücü hem de mikrodalga süresinin verim ile doğru orantılı olduğu saptanmıştır (Şekil 4.2.). Bağımsız değişkenlerin verim üzerine birlikte etkileri (AB, AC ve BC) ise önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

4.1.3 Kara havuç posası pektin verimi

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posasından elde edilen pektinin verim sonucuna etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Üretilen kara havuç pektininin verim sonuçlarındaki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.01$; Tablo 4.4.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.9366 olan karesel modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

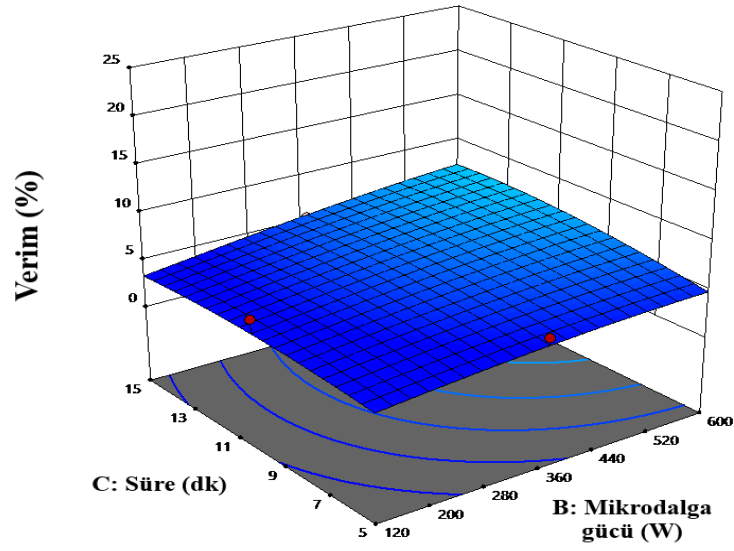
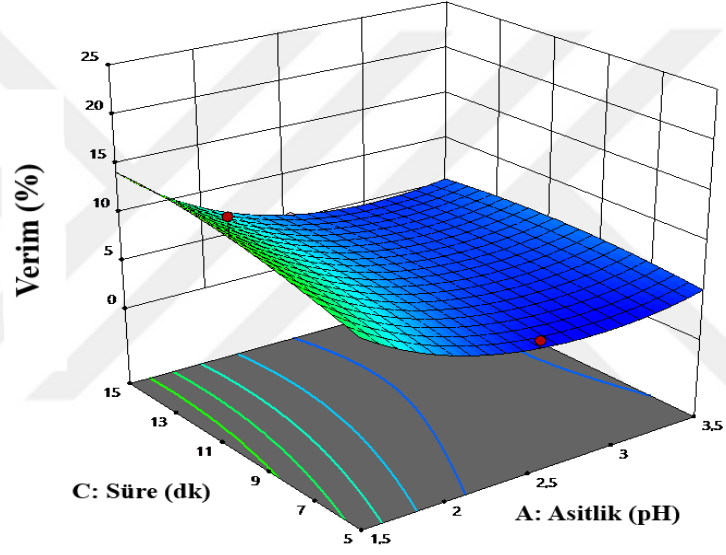
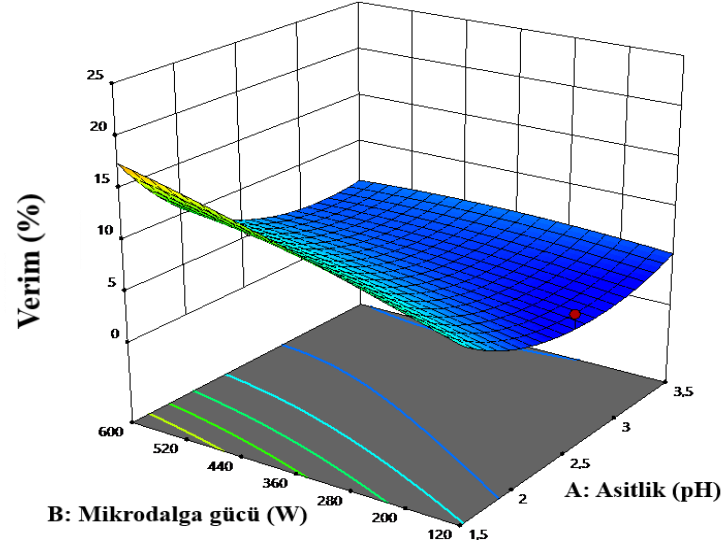
$$\text{Verim}=5.03909 - 3.40705A + 0.005153B + 0.1958C - 0.001224AB - 0.024378AC + 0.000078BC + 0.698826A^2 - 1.99E-06B^2 - 0.006535C^2$$

Çözelti pH değerinin ve mikrodalga gücünün kara havuç posası pektin verim değerleri üzerine lineer etkileri önemli bulunmuştur ($p<0.01$; Tablo 4.4.). Çözelti pH değeri ve mikrodalga gücünün birlikte etkisinin de verim sonuçları üzerine önemli etkisi olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Kara havuç posası pektini veriminin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektininin verim değerindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	7.27	9	0.8074	9.84	0.0058**	0.9366
A-pH değeri	3.57	1	3.57	43.47	0.0006**	
B-mikrodalga gücü	1.2	1	1.2	14.6	0.0088**	
C-süre	0.2583	1	0.2583	3.15	0.1264	
AB	0.6898	1	0.6898	8.41	0.0273*	
AC	0.1189	1	0.1189	1.45	0.274	
BC	0.0697	1	0.0697	0.8491	0.3923	
A ²	1.29	1	1.29	15.7	0.0074**	
B ²	0.0345	1	0.0345	0.4202	0.5408	
C ²	0.0704	1	0.0704	0.8579	0.3901	
Uyum eksikliği	0.4901	5	0.098	46.09	0.1113	
Hata	0.0021	1	0.0021			
Genel	7.76	15				

*: $p<0.05$; **: $p<0.01$



Şekil 4.3. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde verim üzerine etkisi

Çözelti pH değeri ve mikrodalga gücü birlikte artırıldığında verimin düştüğü Şekil 4.3.'te görülmektedir. Yüksek ekstraksiyon gücü ve uzun ekstraksiyon süresinin, pektin moleküllerinde parçalanmalara sebep olduğu bilinmektedir (59). Ayrıca, çözelti pH değerinin verim üzerine karesel etki gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0.01$). Çözelti pH değeri 1.5'te sabit tutulduğunda mikrodalga gücünün artması verimi artırmaktadır ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

2015 yılında Ganesh Moorthy vd. tarafından yapılan bir çalışmada nar kabuğundan ultrasonik destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi amaçlanmıştır (87). Çalışma kapsamında çözelti pH değeri (1-2), ekstraksiyon süresi (15-35 dk) ve ekstraksiyon sıcaklığı (50-70 °C) değişken parametreler olarak belirtilmiştir. Sonuçlara göre, pH değeri azaldıkça pektin veriminin arttığı aktarılmaktadır. Bu durumu, asidik ekstraksiyon çözeltisinin çözünmez haldeki pektini hidroliz ederek çözünür forma dönüştürmesi şeklinde açıklamışlardır.

Ekstraksiyonda kullanılan çözeltinin pH değeri, pektinin miktarı ve özellikleri üzerinde önemli etki göstermektedir. Çözeltinin asitliği arttıkça yani, pH değeri düştükçe ekstraksiyon veriminin arttığı birçok çalışmada belirtilmektedir. Düşük pH değerinde, hidrojen iyon konsantrasyonunun artması protopektinin hidrolizini hızlandırmaktadır. H^+ iyon konsantrasyonu arttıkça, karboksilat gruplarının iyonizasyonu bastırılmaktadır yani, oldukça hidratlaşmış karboksilat grupları, hidratlaşmış karboksilik asit gruplarına dönüşmektedir. Bu şekilde oluşan karboksilat gruplarının kaybı, polisakkarit moleküllerinin birbirini itme gücünü azaltmakta ve pektinin çökmesini teşvik etmektedir. Bu durumun, düşük pH değerlerinde pektin verimindeki artışa sebep olduğu bildirilmektedir (24,97).

Chaharbaghi vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada fıstığın yeşil kabuğunun yeni bir pektin kaynağı olarak değerlendirilmesi incelenmiştir (31). Farklı pH değerleri (0.5-2.5), farklı ekstraksiyon sıcaklığı (50-90 °C) ve süresi (30-150 dk) parametrelerinin verim ve esterleşme derecesine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada; pH değeri düştükçe, uygulanan ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça verimin arttığı aktarılmaktadır. Samavati (2013) tarafından yapılan çalışmada; bamyadan polisakkaritlerin ekstraksiyonunda, sıcaklığın artması ile çözücü viskozitesinin azaldığı ve polisakkaritlerin çözünebilirliğinin arttığı belirlenmiştir (95). Ayrıca, 80 °C ekstraksiyon sıcaklığının, katı matriksi parçalayarak en yüksek verimi sağlamak için en uygun sıcaklık olduğu ve daha yüksek sıcaklıkların

kavrulmuş ve yanmış bir ekstrakt oluşturacağı için verimi azaltacağı öne sürülmektedir.

Havuç posasından farklı pH değerlerindeki çözeltiler (0.5-2.5), katı/sıvı oranı (10-50 v/w), sıcaklık uygulamaları (50-90 °C) ve süreleri (30-150 dk) uygulanarak pektin üretilen bir çalışmada, optimum ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen verim sonuçlarının %5-15.2 aralığında değiştiği bildirilmiştir. En yüksek verimin sağlandığı ekstraksiyon koşulunun, pH değerinin 1.5, sıcaklığın 90 °C ve sürenin 90 dk, katı/sıvı oranının da 30 olduğu belirtilmiştir (12).

Greyfurttan pektin üretiminde konvensiyonel, mikrodalga ve ultra ses destekli yöntemlerin kıyaslandığı bir çalışmada, mikrodalga gücünün ve mikrodalga ısıtma süresinin ekstrakte edilen pektinin verim, esterleşme derecesi, galakturonik asit içeriği ve viskozitesi gibi kalitatif ve kantitatif özelliklerini geliştirdiği belirtilmektedir. Ayrıca, bu çalışmada konvensiyonel yöntemle 90 dk'lık ekstraksiyon ile elde edilen pektin miktarının, mikrodalga destekli ekstraksiyon ile 2 dakikada üretilebileceği de belirtilmektedir (63).

Ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla verimin arttığı belirtilen bir çalışmada, sıcaklık ve sürenin düşük olması ile pektinin bitki hücre duvarından daha düşük seviyede çözündüğü belirtilmektedir (59). Yine aynı çalışmada, yüksek ekstraksiyon sıcaklığının ve uzun ekstraksiyon süresinin, pektin moleküllerinde parçalanmalara sebep olabileceği aktarılmaktadır.

4.2 Esterleşme Derecesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Esterleşme derecesi analizi her bir pektin örneği için gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 4.5.'te verilmiştir. Elma posasından elde edilen pektin örneklerinde esterleşme derecesi %45.7-67.7; havuç posası pektininde %25.8-51.3 ve kara havuç posası pektininde %36.1-61.3 aralığında değişmiştir. Piyasadan temin edilen ticari elma pektinlerinin esterleşme derecesi %59.68 olarak bulunmuştur.

Klasik asit ekstraksiyonu ile elde edilen pektinlerin esterleşme derecesinin kullanılan asit çözeltisinin pH değerine bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Ayrıca; mikrodalga ekstraksiyon ve klasik asit ekstraksiyon kıyaslandığında mikrodalga ekstraksiyon yöntemi ile daha kısa sürede aynı esterleşme derecesine sahip pektin üretilebileceği öne sürülmektedir.

Tablo 4.5. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlere ilişkin esterleşme derecesi sonuçları

Ekstraksiyon koşulları			Esterleşme Derecesi (%)		
			Elma	Havuç	Kara havuç
pH 1.5	120 W	5 dk	55.2±2.34	33.6±2.54	61.3±1.96
	600 W	15 dk	45.7±6.51	29.7±2.86	41.5±0.58
	360 W	10 dk	61.5±1.89	51.3±0.93	49.6±1.44
	120 W	15 dk	51.5±7.02	39.8±0.18	43.3±1.37
	600 W	5 dk	46.8±1.46	36.3±0.63	53.9±0.32
pH 2.5	360 W	5 dk	52.2±7.17	36.0±1.75	37.4±4.12
	360 W	15 dk	54.9±1.39	48.4±4.91	39.0±2.85
	360 W	10 dk	57.9±5.74	48.4±2.00	38.3±1.07
	360 W	10 dk	55.3±4.40	44.9±0.19	39.1±0.64
	600 W	10 dk	63.5±9.87	28.1±5.26	36.1±2.39
pH 3.5	120 W	10 dk	55.6±4.91	31.9±1.21	38.2±2.50
	120 W	5 dk	51.6±3.60	31.9±2.95	45.9±0.42
	600 W	15 dk	67.7±1.41	25.8±2.20	39.9±1.31
	360 W	10 dk	63.1±3.55	43.4±3.56	40.4±0.19
	600 W	5 dk	59.8±2.13	29.7±0.87	44.8±4.70
	120 W	15 dk	56.7±6.07	34.5±5.48	41.9±7.54
	pH 1.5 klasik asit ekstr.		53.7±6.71	39.1±2.84	44.0±7.00
	pH 2.5 klasik asit ekstr.		59.7±1.30	47.6±2.85	41.1±8.62
	pH 3.5 klasik asit ekstr.		57.5±2.65	54.0±3.30	47.1±9.10

Esterleşme derecesi, pektinin jel oluşum mekanizmasında etkilidir (45). Bu çalışmada, bazı ekstraksiyon koşullarında elde edilen pektinlerin yüksek derecede esterleşmeye (>%50) sahip olduğu görülmüştür. Bu tür pektinler çoğunlukla reçellerde ve konservelelerde; aynı zamanda fermente süt ürünlerinde stabilizatör ve içeceklerde kıvamlaştırıcı olarak da kullanılmaktadır (29,45).

Hammadde olarak elmanın kullanıldığı ve farklı ekstraksiyon koşullarının uygulandığı çalışmalarda da esterleşme derecesi sonuçlarında önemli farklılıklar görülmektedir. Canteri-Schemin vd. (2005) tarafından yapılan araştırmada elma posasından elde edilen pektinin esterleşme derecesi %68.84 bulunurken (48), farklı elma türlerinden pektin üretiminde farklı asit çeşitlerinin kullanıldığı bir çalışmada esterleşme derecesi %22.15-52.51 aralığında değişmiş (98), yine elma posasından farklı ekstraksiyon koşulları ile elde edilen pektine ilişkin esterleşme derecesi sonuçları %44.60-84.40 aralığında bulunmuştur (73).

Pektin üretiminde havuç posası veya artık havuç ürünlerinin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında, havuç pektini için esterleşme derecesi sonuçlarının %24-77 (39); kara havuç pektinine ait sonuçların %34.3-45.2 aralıklarında olduğu belirtilmektedir (13). Bu çalışmadaki esterleşme derecesi sonuçları incelendiğinde literatürdeki sonuçlara benzer olduğu, farklılıkların ise ekstraksiyon yöntemi, koşulları ve pektin kaynağından olabileceği ileri sürülmektedir.

4.2.1 Elma posası pektininin esterleşme derecesi

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektininin esterleşme derecesine etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Esterleşme derecesindeki değişimin karesel modele uyduğu belirlenmiştir ($p<0.05$; Tablo 4.6.). Karesel modele (R^2 : 0.8865) ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

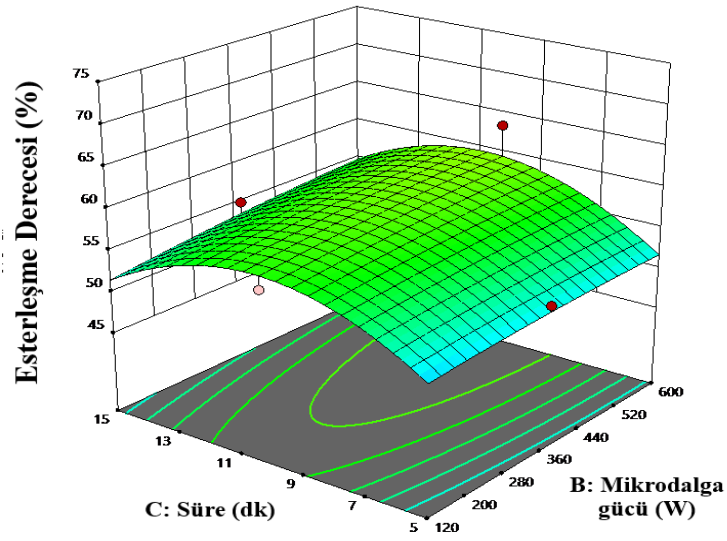
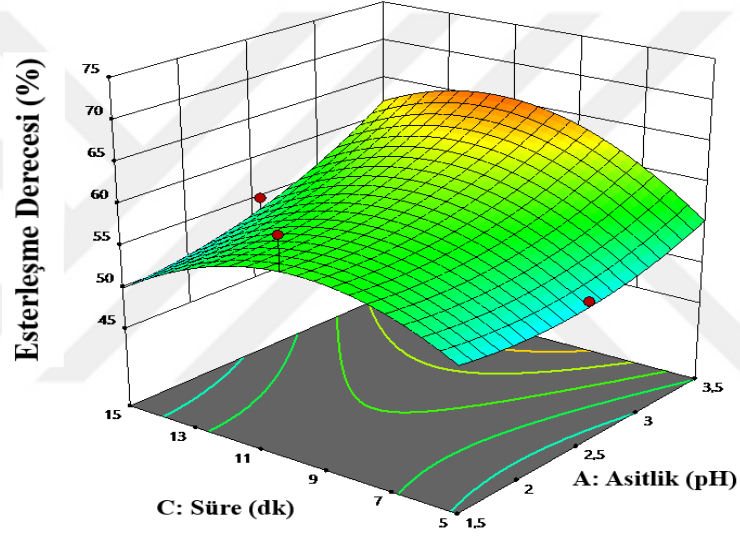
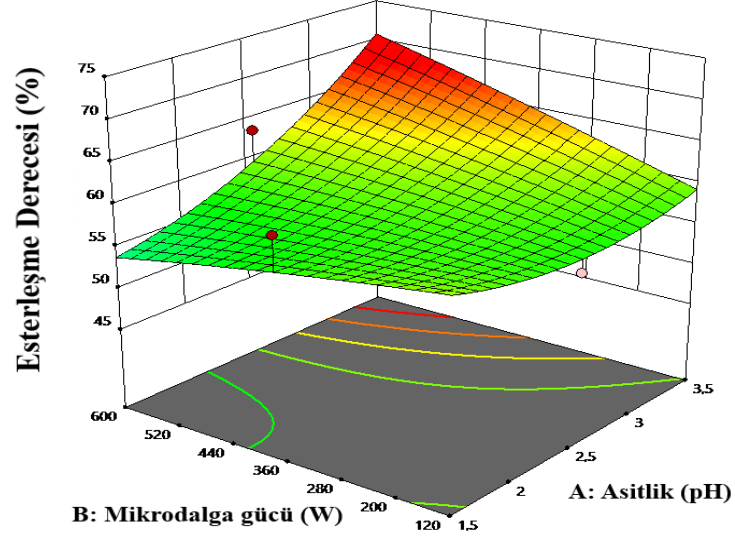
$$\text{Est. Der.} = 7.91735 - 1.23978A - 0.002632B + 0.264982C + 0.00117AB + 0.029611AC + 0.000033BC + 0.15592A^2 - 4.27E-07B^2 - 0.016844C^2$$

Çözelti pH değerinin elma posası pektininin esterleşme derecesi üzerine lineer etkisi önemli bulunmuştur ($p<0.01$). pH değeri ve mikrodalga gücünün birlikte etkisinin esterleşme derecesi üzerine önemli etkisi olduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Ayrıca, mikrodalga süresinin karesel etkisi de önemlidir ($p<0.05$). Elma posası pektini esterleşme derecesinin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.6. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektininin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	2.14	9	0.2373	5.21	0.0288*	0.8865
A-pH değeri	0.6612	1	0.6612	14.51	0.0089**	
B-mikrodalga gücü	0.0564	1	0.0564	1.24	0.3084	
C-süre	0.0482	1	0.0482	1.06	0.3433	
AB	0.6308	1	0.6308	13.85	0.0098**	
AC	0.1754	1	0.1754	3.85	0.0974	
BC	0.0123	1	0.0123	0.2701	0.6219	
A ²	0.0641	1	0.0641	1.41	0.2804	
B ²	0.0016	1	0.0016	0.035	0.8579	
C ²	0.4675	1	0.4675	10.26	0.0185*	
Uyum eksikliği	0.2588	5	0.0518	3.58	0.3804	
Hata	0.0145	1	0.0145			
Genel	2.41	15				

*: $p<0.05$; **: $p<0.01$



Şekil 4.4. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma posası pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi

Elma posası pektininin esterleşme derecesi sonuçları incelendiğinde, mikrodalga gücü ve süresinin birlikte artması esterleşme derecesinin artmasına sebep olmakla birlikte etkisi önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Çözelti pH değerinin esterleşme derecesini lineer düzeyde artırdığı ve bu artışın önemli olduğu görülmüştür. Esterleşme derecesinin mikrodalga süresine bağlı olarak önce artan, sonra azalan bir eğilim gösterdiği 3 boyutlu grafiklerde görülmektedir (Şekil 4.4.).

4.2.2 Havuç posası pektininin esterleşme derecesi

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posasından elde edilen pektinin esterleşme derecesine etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Havuç posası pektininin esterleşme derecesindeki değişimin karesel modele uygunluk gösterdiği belirlenmiştir ($p<0.05$; Tablo 4.7.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.9027 olan karesel modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

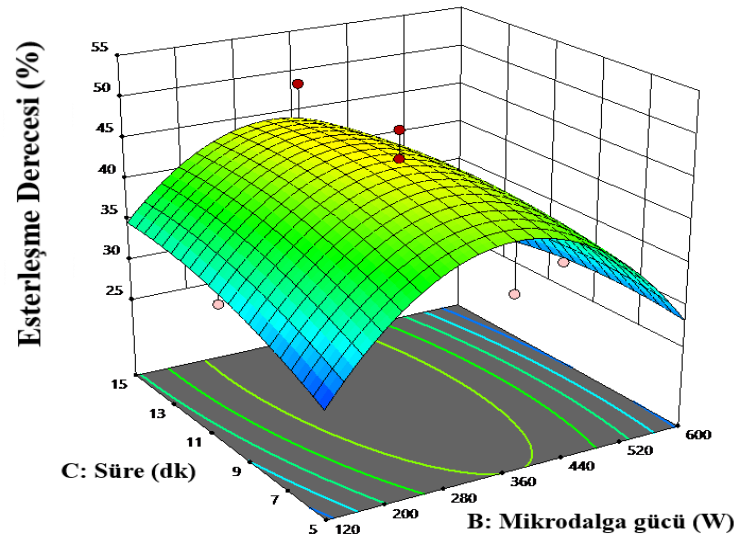
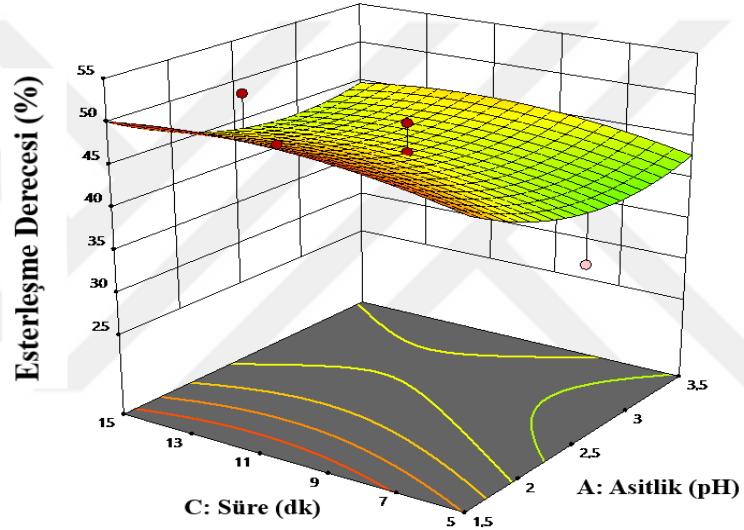
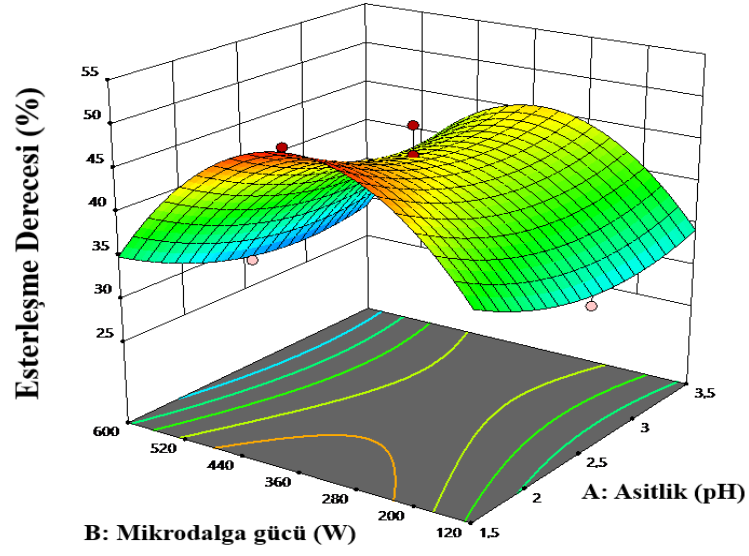
$$\text{Est. Der.} = 25.24225 - 18.49517A + 0.190471B + 2.44029C - 0.001828AB - 0.02225AC - 0.002022BC + 3.36776A^2 - 0.000243B^2 - 0.07209C^2$$

Mikrodalga gücünün havuç posasından üretilen pektinin esterleşme derecesi üzerine karesel etkisinin önemli bulunduğu saptanmıştır ($p<0.01$). Esterleşme derecesi üzerine pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin lineer ve birlikte etkilerinin önemsiz olduğu belirlenmiştir ($p>0.05$). Havuç posası pektini esterleşme derecesinin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.5.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.7. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektininin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	863.45	9	95.94	6.19	0.019*	0.9027
A-pH değeri	64.36	1	64.36	4.15	0.0878	
B-mikrodalga gücü	48.31	1	48.31	3.12	0.128	
C-süre	11.56	1	11.56	0.7452	0.4212	
AB	1.54	1	1.54	0.0993	0.7633	
AC	0.099	1	0.099	0.0064	0.9389	
BC	47.09	1	47.09	3.04	0.132	
A ²	29.9	1	29.9	1.93	0.2143	
B ²	515.79	1	515.79	33.26	0.0012**	
C ²	8.56	1	8.56	0.5522	0.4855	
Uyum eksikliği	87.2	5	17.44	2.98	0.4124	
Hata	5.85	1	5.85			
Genel	956.5	15				

*: $p<0.05$; **: $p<0.01$



Şekil 4.5. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç posası pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi

Mikrodalga gücünün havuç posasından üretilen pektinin esterleşme derecesini önce artırdığı sonra azalttığı saptanmıştır (Şekil 4.5.). Bu değişimin sebebi; ekstraksiyonda uygulanan yüksek sıcaklık, uzun süre ve düşük pH değerine sahip çözelti kullanımı gibi ekstraksiyon koşullarının, poligalakturonik asit zincirlerinin de-esterifikasyonunu artırması şeklinde açıklanabilir (12).

4.2.3 Kara havuç posası pektininin esterleşme derecesi

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posasından elde edilen pektinin esterleşme derecesine etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Kara havuç posası pektininin esterleşme derecesinin karesel modele göre değiştiği belirlenmiştir ($p < 0.05$; Tablo 4.8.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.9056 olan karesel modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

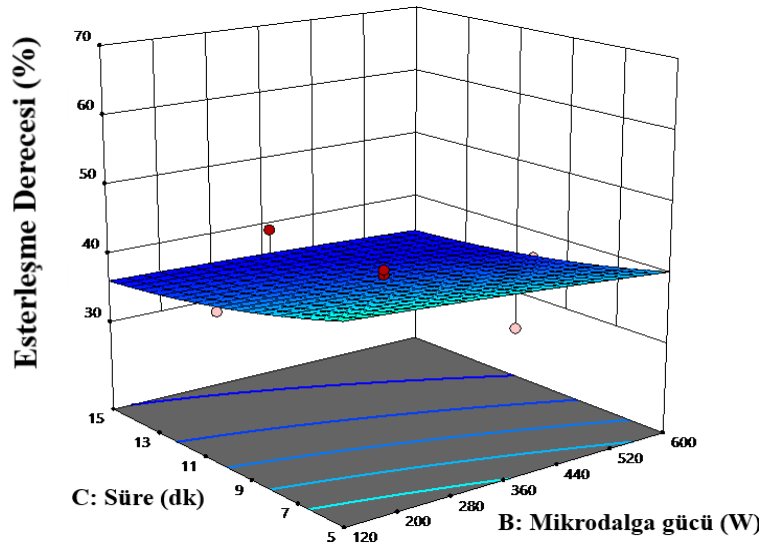
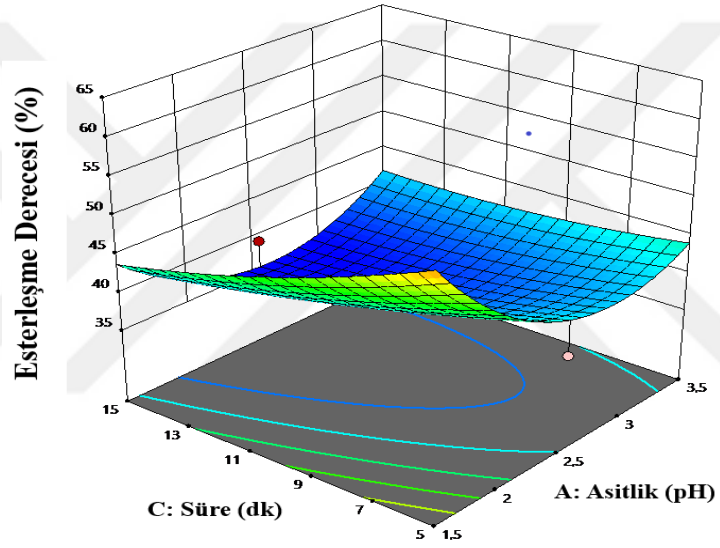
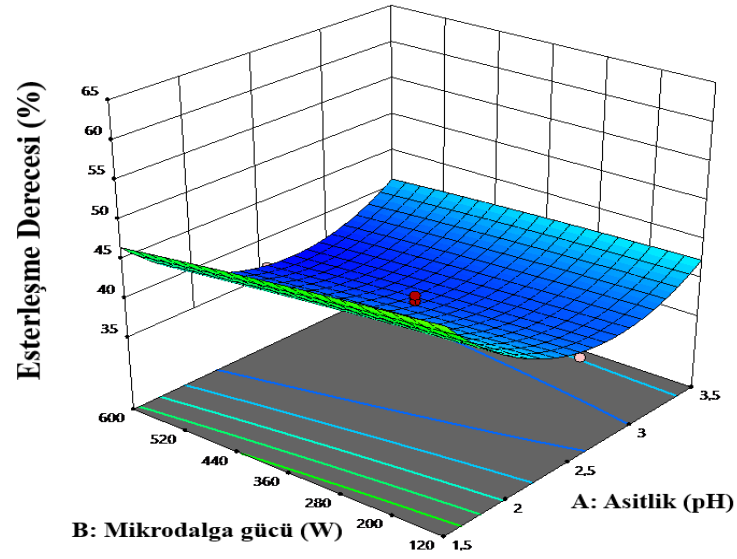
$$\text{Est. Der.} = 12.66205 - 3.66026A - 0.001031B - 0.216149C + 0.000203AB + 0.036842AC + 0.000029BC + 0.591323A^2 - 2.58E-07B^2 + 0.002984C^2$$

Çözelti pH değerinin ve mikrodalga süresinin kara havuç posası pektininin esterleşme derecesi üzerine lineer etkileri önemli bulunmuştur ($p < 0.05$; Tablo 4.8.). Ayrıca, çözelti pH değerinin karesel etkisinin de önemli olduğu görülmüştür ($p < 0.01$). Kara havuç posası pektini esterleşme derecesinin ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. pH değeri ve mikrodalga süresi ile esterleşme derecesi arasında ters lineer bir ilişki olduğu saptanmıştır.

Tablo 4.8. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektininin esterleşme derecesindeki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	3.27	9	0.3638	6.4	0.0175*	0.9056
A-pH değeri	0.6878	1	0.6878	12.1	0.0132*	
B-mikrodalga gücü	0.1034	1	0.1034	1.82	0.2261	
C-süre	0.7306	1	0.7306	12.85	0.0116*	
AB	0.0189	1	0.0189	0.3329	0.5849	
AC	0.2715	1	0.2715	4.77	0.0716	
BC	0.0094	1	0.0094	0.1661	0.6978	
A ²	0.9218	1	0.9218	16.21	0.0069**	
B ²	0.0006	1	0.0006	0.0102	0.9228	
C ²	0.0147	1	0.0147	0.258	0.6296	
Uyum eksikliği	0.3395	5	0.0679	40.54	0.1187	
Hata	0.0017	1	0.0017			
Genel	3.62	15				

*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$



Şekil 4.6. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde esterleşme derecesi üzerine etkisi

Pasandide vd. (2017) yaptıkları bir araştırmada; ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve sıvı/katı oranları gibi farklı ekstraksiyon koşulları uygulayarak ağaç kavunu kabuğundan pektin ekstrakte etmişlerdir (99). Bu çalışmada, esterleşme derecesinin titrimetrik yöntem ile belirlendiği ve uygulanan ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin esterleşme derecesine kuvvetli ve ters bir etki gösterdiği bildirilmiştir.

Jafari vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, havuç posasından pektin elde edilmiş; pH, ısıtma süresi, katı/sıvı oranı ve pH ile ısıtma süresi interaksiyonunun esterleşme derecesi üzerine önemli bir etkisinin olduğu belirtilmiştir (12). Çözelti pH değeri, uygulanan sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranlarının artmasıyla havuç posasından ekstrakte edilen pektinin esterleşme derecesinin arttığı belirlenmiştir. Ancak; yüksek sıcaklıklar, uzun ekstraksiyon süreleri ve düşük pH değerine sahip çözelti kullanımı gibi aşırı ekstraksiyon koşullarının, poligalakturonik asit zincirlerinin de-esterifikasyonunu artırmasından dolayı esterleşme derecesini olumsuz etkileyerek azaltacağı aktarılmaktadır. Yine bu çalışmada, havuç posasından üretilen pektinlerin düşük metoksilli olduğu ve esterleşme derecelerinin %22.1-51.8 aralığında değiştiği belirtilmiştir.

Elma pektininin yüksek esterleşme derecesine sahip olduğu ve elmanın türüne, ekstraksiyon şekline ve uygulanan koşullara göre esterleşme derecesinin değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Rascón-Chu vd. (2009) tarafından “Golden Delicious” türünden klasik yöntem ile ekstrakte edilen pektinin esterleşme derecesinin %57 bulunduğu bildirilmektedir (90). Wang vd. (2014) tarafından elma posasından subkritik su ile 130 °C, 150 °C ve 170 °C sıcaklıklarda ekstrakte edilen pektinlerde sıcaklık arttıkça esterleşme derecesinin arttığı ve 170 °C sıcaklıkta %89.69 bulunduğu belirtilmektedir (70).

Brezilya'nın yerli meyvelerinden biri olan pekui (*Caryocarbrasiliense* Camb.) kabuklarından mikrodalga destekli ekstraksiyon ile elde edilen pektinin özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, pektinin yüksek esterleşme derecesine sahip olduğu bildirilmektedir. Ayrıca, esterleşme derecesinin pektinin fonksiyonel özelliklerinde etkili olduğu, pektinin çözünürlüğünü önemli bir şekilde etkilediği belirtilmiştir. Buna göre, yüksek esterleşme derecesindeki pektinin çözünürlüğünün de arttığı aktarılmıştır (45).

Kara havuç posasından mikrodalga, ultrason ve klasik yöntemle pektin üretilen bir araştırmada, klasik yöntemle üretilen pektinlerin esterleşme derecesi ve galakturonik asit miktarının mikrodalga ekstraksiyon ile üretilen örneklere kıyasla

daha fazla olduğu aktarılmaktadır. Bu durum, mikrodalganın pektindeki poligalakturonik asit zincirlerini parçalamasından ve zincirdeki demetilasyon düzeyini artırması şeklinde açıklanmaktadır. Ultrasonikasyon süresinin mikrodalgaya kıyasla daha fazla olması, esterleşme derecesi ve galakturonik asit miktarını düşürmüştür. Buna karşın; mikrodalganın yarattığı sıcaklık, ultrason uygulamasındaki sıcaklık artışına kıyasla daha fazla olduğundan pektinin ekstraksiyonu da yüksek oranda sağlanmıştır (13).

4.3 Galakturonik Asit Miktarı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Pektinlere ilişkin galakturonik asit miktarları Tablo 4.9.'da verilmektedir. Elma posası pektinlerinde galakturonik asit içeriği 22.25-50.38 g 100g⁻¹; havuç posası pektininde 44.50-74.63 g 100g⁻¹ ve kara havuç posası pektininde 25.50-56.13 g 100g⁻¹ aralıklarında değişmektedir. Ticari elma pektinlerinin galakturonik asit içeriği 53.44 g 100g⁻¹ bulunmuştur.

Tablo 4.9. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen pektinlere ilişkin galakturonik asit içeriği

Ekstraksiyon koşulları			Galakturonik Asit (g 100g ⁻¹)		
			Elma	Havuç	Kara havuç
pH 1.5	120 W	5 dk	23.38±1.41	60.88±1.41	25.50±0.88
	600 W	15 dk	50.38±1.77	73.13±1.77	46.88±2.83
	360 W	10 dk	28.94±1.15	49.00±5.30	41.13±4.07
	120 W	15 dk	38.94±9.81	51.63±2.47	46.63±0.71
	600 W	5 dk	43.63±2.65	58.00±2.65	56.13±5.30
pH 2.5	360 W	5 dk	26.69±0.71	51.94±5.04	42.00±3.54
	360 W	15 dk	32.88±4.60	44.50±5.30	47.88±4.24
	360 W	10 dk	32.50±1.94	45.50±1.77	50.94±6.01
	360 W	10 dk	29.00±1.77	47.75±2.30	49.75±3.71
	600 W	10 dk	31.38±1.24	62.38±5.30	55.25±1.77
pH 3.5	120 W	10 dk	22.25±1.06	60.25±3.54	41.94±6.54
	120 W	5 dk	32.88±2.47	64.88±0.88	43.00±2.65
	600 W	15 dk	32.38±2.65	74.63±1.41	48.75±3.71
	360 W	10 dk	25.63±1.06	65.25±2.30	47.50±1.06
	600 W	5 dk	29.88±2.65	63.13±2.83	43.63±3.54
	120 W	15 dk	37.50±7.25	65.63±1.06	45.88±4.95
	pH 1.5 klasik asit ekstr.		44.13±7.78	49.75±1.59	50.06±1.86
	pH 2.5 klasik asit ekstr.		35.06±3.98	47.88±5.13	52.31±3.54
	pH 3.5 klasik asit ekstr.		37.88±3.54	45.50±0.88	50.06±8.84

Tablo 4.9.'da en yüksek galakturonik asit içeriğinin sağlandığı mikrodalga ekstraksiyon koşulları; elma, havuç ve kara havuç posaları için sırasıyla pH 1.5, 600 Watt ve 15 dk; pH 3.5, 600 Watt ve 15 dk ve pH 1.5, 600 Watt ve 5 dk olduğu görülmektedir. Klasik asit ekstraksiyonunda pH değeri arttıkça elma ve havuç posaları pektinlerinin galakturonik asit içeriklerinin azaldığı, kara havuç posası pektininde ise bu değer değişmediği belirlenmiştir.

Elma posasından farklı yöntemler ile pektin ekstraksiyonu üzerine gerçekleştirilen önceki çalışmalarda galakturonik asit içeriği; %20.67-44.37 (70), 69.06-92.83 g 100 g⁻¹ (73) ve %56.4-80.9 (79) aralıklarında değişmektedir.

4.3.1 Elma posası pektininin galakturonik asit miktarı

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektininin galakturonik asit miktarına etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Elma pektininin galakturonik asit miktarındaki değişim karesel modele uymuştur ($p < 0.05$; Tablo 4.10.). Karesel modele (R^2 : 0.8966) ilişkin eşitlik aşağıdadır.

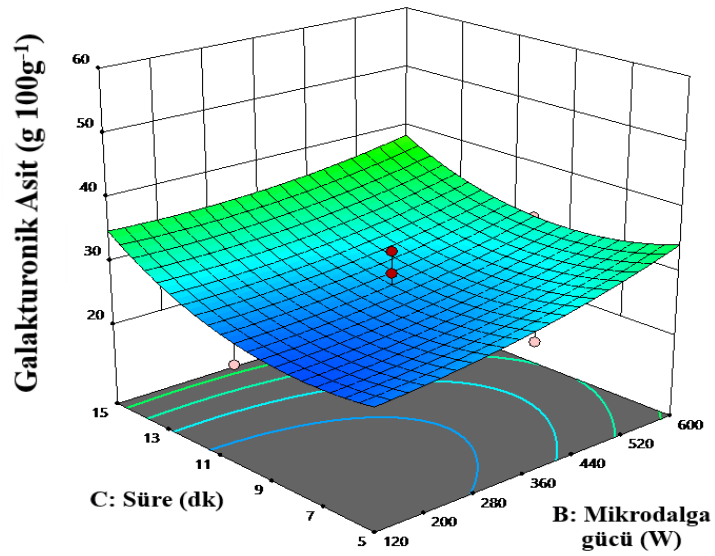
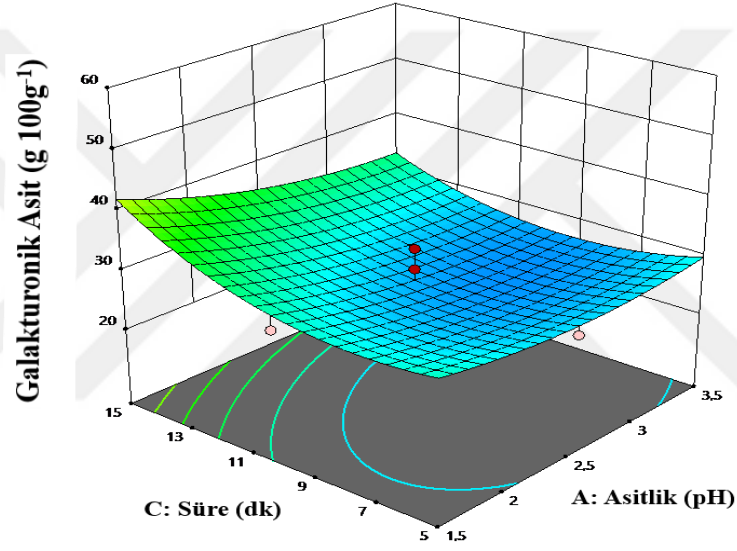
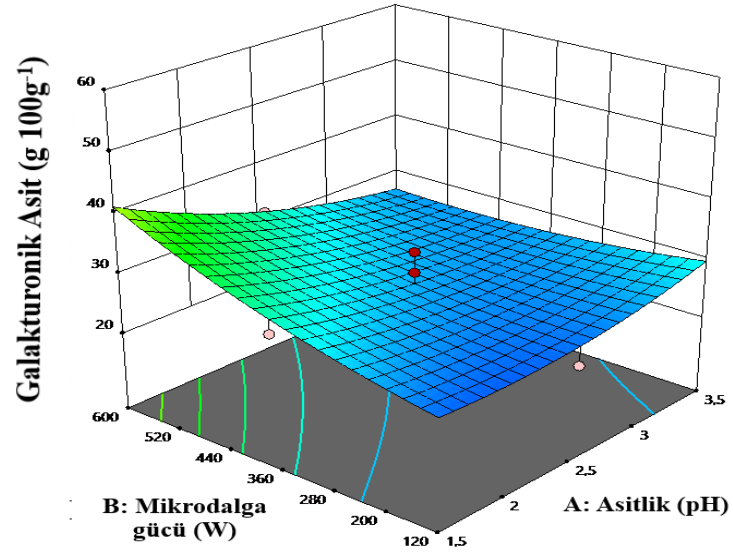
$$\text{Gal. Asit} = 5.03265 - 0.197224A + 0.005065B - 0.150497C - 0.001734AB - 0.032095AC - 0.000112BC + 0.186845A^2 + 2.17E-06B^2 + 0.016637C^2$$

Mikrodalga gücünün ve süresinin elma posası pektininin galakturonik asit üzerine lineer etkileri ($p < 0.05$), pH değeri ve mikrodalga gücünün birlikte etkisi ($p < 0.05$) önemli bulunmuştur. Elma posası pektini galakturonik asit miktarının ekstraksiyon parametrelerine göre değişimi Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.10. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin elma posası pektininin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	5.28	9	0.5869	5.78	0.0224*	0.8966
A-pH değeri	0.4331	1	0.4331	4.27	0.0844	
B-mikrodalga gücü	0.7903	1	0.7903	7.78	0.0316*	
C-süre	0.9481	1	0.9481	9.34	0.0223*	
AB	1.39	1	1.39	13.64	0.0102*	
AC	0.206	1	0.206	2.03	0.2042	
BC	0.1452	1	0.1452	1.43	0.2768	
A ²	0.092	1	0.092	0.9065	0.3778	
B ²	0.0413	1	0.0413	0.4066	0.5473	
C ²	0.4561	1	0.4561	4.49	0.0783	
Uyum eksikliği	0.5594	5	0.1119	2.24	0.466	
Hata	0.0498	1	0.0498			
Genel	5.89	15				

*: $p < 0.05$



Şekil 4.7. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin elma posası pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi

Şekil 4.7.'de verilen 3 boyutlu grafiklere göre, pH değeri ve mikrodalga gücünün birlikte artışı galakturonik asit miktarını düşürmektedir. Diğer taraftan, hem uygulanan mikrodalga gücü hem de mikrodalga süresine bağlı olarak galakturonik asit miktarının arttığı görülmektedir. Bu durum, artan mikrodalga gücü ve süresi sonucunda pektin ile hücre duvarı arasındaki bağların parçalanması ve pektinin daha fazla açığa çıkmasından kaynaklanabilir (100).

4.3.2 Havuç posası pektininin galakturonik asit miktarı

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektininin galakturonik asit miktarına etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiş ve galakturonik asit miktarındaki değişimin karesel modele uyduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$; Tablo 4.11.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.8817 olan karesel modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

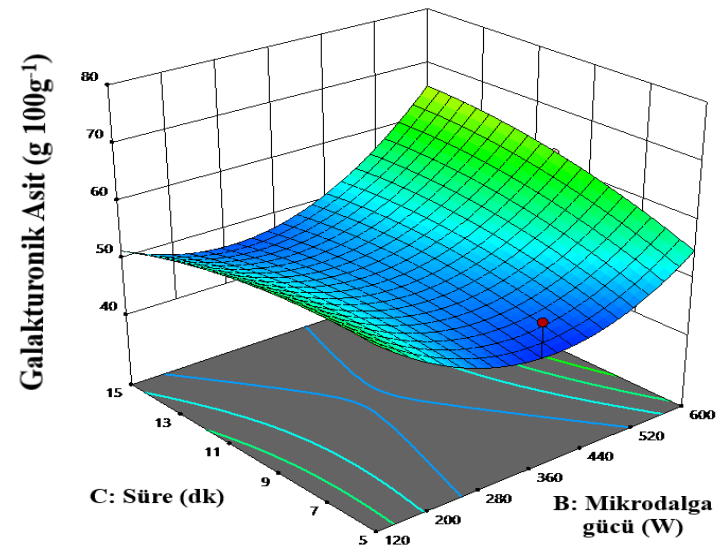
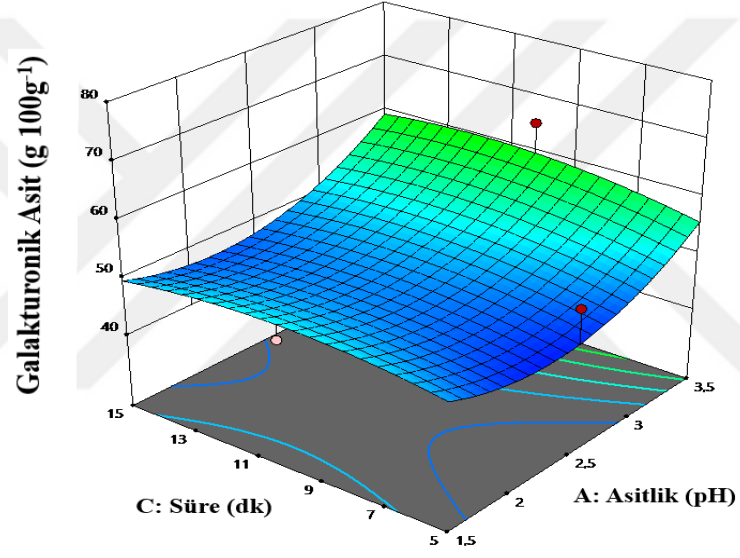
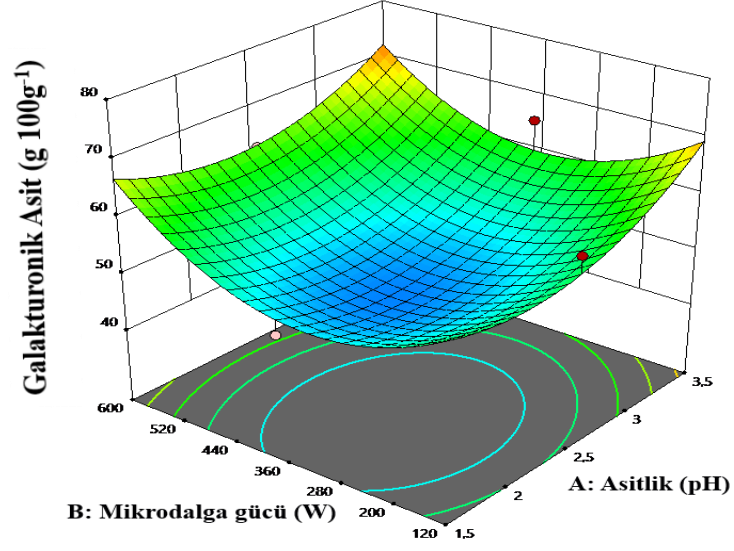
$$\text{Gal. Asit} = 100.81817 - 28.38038A - 0.145017B + 0.341059C - 0.005922AB + 0.15925AC + 0.003659BC + 6.60155A^2 + 0.000187B^2 - 0.092138C^2$$

Çözelti pH değerinin lineer, mikrodalga gücünün karesel etkileri önemli bulunmuştur ($p < 0.05$; Tablo 4.11.). Havuç posası pektinlerinde galakturonik asit miktarının pH değeri yükseldikçe arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, mikrodalga süresi ve pH değeri sabit tutulduğunda, mikrodalga gücü artırıldıkça galakturonik asit miktarının önce azaldığı sonra arttığı görülmüştür (Şekil 4.8.).

Tablo 4.11. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin havuç posası pektininin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	1161.6	9	129.07	4.97*	0.0322*	0.8817
A-pH değeri	167.12	1	167.12	6.43*	0.0443*	
B-mikrodalga gücü	78.4	1	78.4	3.02	0.133	
C-süre	11.43	1	11.43	0.44	0.5318	
AB	16.16	1	16.16	0.6221	0.4603	
AC	5.07	1	5.07	0.1953	0.674	
BC	154.26	1	154.26	5.94	0.0507	
A ²	114.89	1	114.89	4.42	0.0801	
B ²	307.02	1	307.02	11.82*	0.0138*	
C ²	13.99	1	13.99	0.5385	0.4907	
Uyum eksikliği	153.31	5	30.66	12.11	0.2146	
Hata	2.53	1	2.53			
Genel	1317.44	15				

*: $p < 0.05$



Şekil 4.8. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin havuç posası pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi

4.3.3 Kara havuç posası pektininin galakturonik asit miktarı

Çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posasından elde edilen pektinin galakturonik asit miktarına etkisi yanıt yüzey yöntemi ile modellenmiştir. Üretilen kara havuç posası pektininin galakturonik asit miktarındaki değişimin 2FI modele uygunluk gösterdiği ve bu modelin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$; Tablo 4.12.). Determinasyon katsayısı (R^2) 0.7067 olan 2FI modele ilişkin eşitlik aşağıda görülmektedir.

$$\text{Gal. Asit} = 3.24728 + 0.666464A + 0.006758B + 0.161984C - 0.001148AB - 0.013523AC - 0.000236BC$$

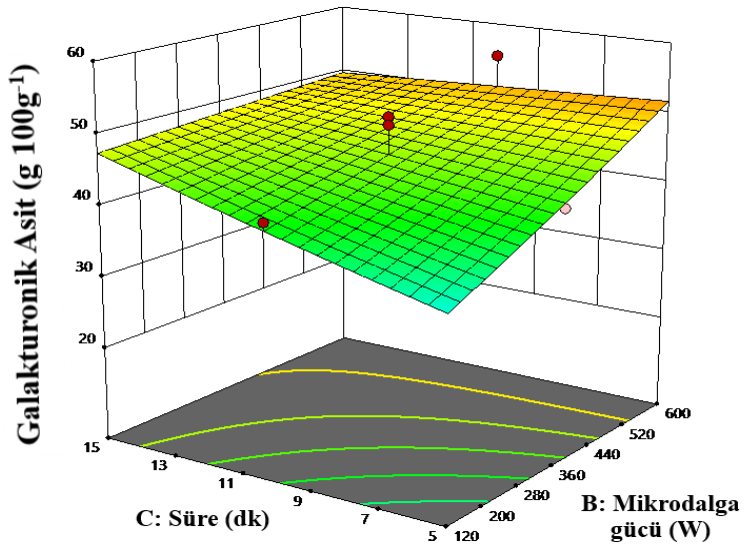
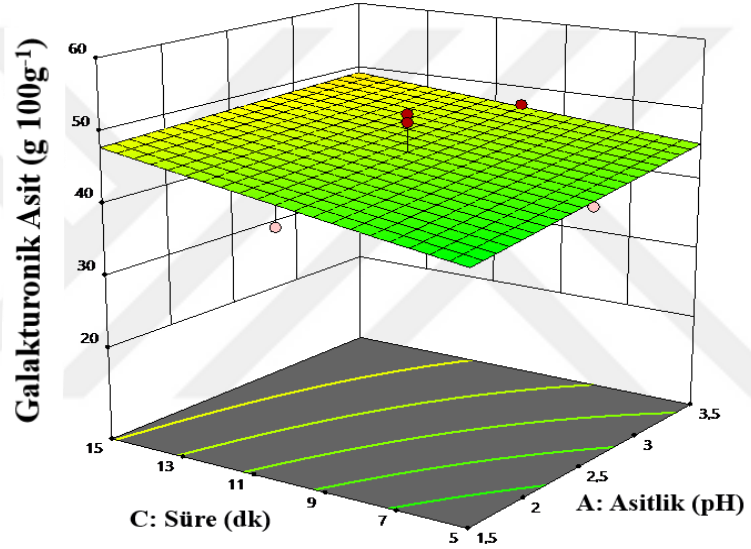
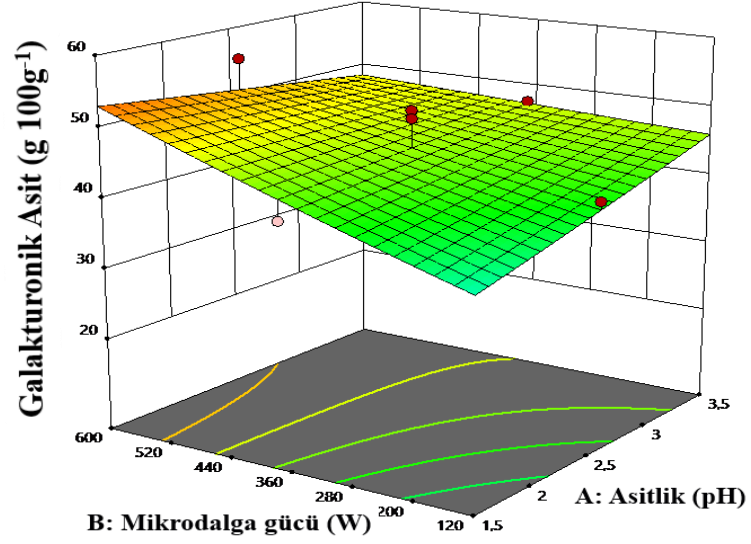
Mikrodalga gücünün kara havuç posasından üretilen pektinin galakturonik asit miktarı üzerine lineer etkisi önemli bulunmuştur ($p < 0.05$; Tablo 4.12.).

Kara havuç posasından pektin üretiminde mikrodalga gücü artırıldığında galakturonik asit miktarının arttığı Şekil 4.9.'daki grafiklerde görülmektedir.

Tablo 4.12. pH değeri, mikrodalga gücü ve süresinin kara havuç posası pektininin galakturonik asit miktarındaki değişimine ilişkin varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Sd	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri	R ²
Model	3.24	6	0.5403	3.61	0.0415*	0.7067
A-pH değeri	0.1392	1	0.1392	0.931	0.3598	
B-mikrodalga gücü	1.35	1	1.35	9.03	0.0148*	
C-süre	0.4689	1	0.4689	3.14	0.1103	
AB	0.6072	1	0.6072	4.06	0.0747	
AC	0.0366	1	0.0366	0.2446	0.6327	
BC	0.6402	1	0.6402	4.28	0.0684	
Uyum eksikliği	1.34	8	0.1678	47.71	0.1115	
Hata	0.0035	1	0.0035			
Genel	4.59	15				

*: $p < 0.05$



Şekil 4.9. Mikrodalga gücü, süresi ve çözelti pH değerinin kara havuç pektinlerinde galakturonik asit miktarı üzerine etkisi

Wang vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, farklı sıcaklıklarda (130 °C, 150 °C ve 170 °C) subkritik su kullanımı ile elma posasından pektin ekstrakte edilmiştir. Sıcaklık arttıkça galakturonik asit içeriğinin azaldığını ve 130 °C sıcaklıkta ağırlıkça %44.37 bulunduğunu aktarmışlardır (70). Elmadan pektin ekstraksiyonu ile ilgili Rascón-Chu vd. (2009)'nin yaptığı bir çalışmada ise pektinin ağırlıkça %65 galakturonik asit içerdiğini saptamışlardır (90).

Pomelo kabuklarından ultrason-mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin üretilen bir çalışmada, sadece ultrason yöntemi kullanıldığında %10.46 bulunan galakturonik asit içeriği, sadece mikrodalga ekstraksiyon ile %48.00, iki yöntemin kombinasyon kullanımında ise önce ultrason sonrasında mikrodalga ekstraksiyon uygulandığında %71.09 ve önce mikrodalga sonra ultrason ekstraksiyon uygulandığında %74.92 olarak belirlenmiştir. Bu durum, ekstraksiyonda iki yöntemin kullanılmasının pektin ile hücre duvarı arasındaki bağların parçalanmasını sağlayarak pektin bileşiğinin daha fazla ortaya çıkması ile açıklanmaktadır (100). Pektin eldesinde mikrodalga enerjisinin kullanıldığı başka bir çalışmada, manganun işlenmesinden sonra kalan kabuklar kullanılarak, farklı mikrodalga güçlerinde (250, 440, 660 ve 1000 W) pektin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Mango kabuğu pektinlerinde galakturonik asit içeriğinin 48 - 57 g 100g⁻¹ aralığında olduğu, mikrodalga gücü arttıkça galakturonik asit içeriğinin arttığı ve bu artışın daha yüksek pektin içeriği ile ilgili olabileceği belirtilmektedir (101).

Havuç posasından, sıcaklık uygulayarak pektin ekstrakte edilen çalışmada ise optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiş (pH 1.3, 90 °C, 79.8 dk ve 23.3 sıvı/katı oranı) ve bu koşullarda üretilen örneğin galakturonik asit içeriğinin %75.5 olduğu aktarılmıştır (12). Şeker pancarı küspesinden pektin ekstraksiyonu üzerine yapılan bir çalışmada, pektinlerin galakturonik asit içeriğinin %38.51-59.97 aralığında değiştiği belirtilmektedir (51).

Greyfurttan farklı yöntemler kullanılarak pektin ekstrakte edilen bir çalışmada, mikrodalga gücü ve ısıtma süresine bağlı olarak galakturonik asit içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Greyfurt pektininin, galakturonik asit içeriği uygulanan parametrelere göre değişmekle birlikte %66.27-75.91 aralığında bulunmuştur (63).

Domates artıklarının pektin kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada, ultrason destekli ve ultrason ile kombine olan ekstraksiyon teknikleri

kıyaslanmaktadır. En düşük esterleşme derecesinin mikrodalga destekli yöntem ile ekstrakte edilmiş pektinlerde görüldüğü bildirilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrason destekli mikrodalga ekstraksiyon yöntemleri ile üretilen pektinlerin galakturonik asit içeriklerinin diğer yöntemlere göre daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Bu iki ekstraksiyon tekniğinin, domates kabuğu artığından pektini diğer tüm ekstraksiyon tekniklerine kıyasla daha iyi ayırabildiği ve dolayısıyla galakturonik asit içeriğinin de yüksek olduğu rapor edilmektedir (40).

Mikrodalga fırın kullanılarak misket limonu kabuğundan pektin ekstrakte edilen bir araştırmada, ekstraksiyonda hem farklı asitlerin (hidroklorik ve sitrik asit) hem de farklı kabuk:çözücü oranının (1:20 ve 1:40) kullanıldığı bildirilmektedir (11). Galakturonik asit sonuçlarına bakıldığında, mikrodalga ekstraksiyon için farklı asit kullanımının etkili olmadığı; hidroklorik asidin kullanıldığı durumda kabuk:çözücü oranının artması ile galakturonik asit miktarındaki artışın önemli olduğu görülmektedir.

4.4 Optimum Koşulların Belirlenmesi

Bu çalışmada mikrodalga ekstraksiyon ile elma, havuç ve kara havuç posalarından pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Her bir hammaddeden üretilen pektin örneklerinde verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit miktarı sonuçları yanıt yüzey yöntemi ile değerlendirildikten sonra optimum ekstraksiyon koşulunu tespit etmek amacıyla nümerik optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Optimum mikrodalga üretim koşulunu bulmak için verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit miktarının tüm hammaddelerde maksimum olması hedeflenmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan değişkenlere ilişkin hedefler Tablo 4.13.'te verilmektedir.

Mikrodalga ekstraksiyon için optimum koşullar; birçok koşul arasından seçilmiştir. Önerilen çözümler (koşullar) arasından en uygun olan seçilirken, istenen hedefe ulaşma fonksiyonunun yani istenirlik değerinin (desirability) 1 ya da 1'e yakın olmasına dikkat edilmiştir. Tablo 4.14.'te posalardan pektin üretiminde mikrodalga ekstraksiyon için en uygun olan üçer adet optimum koşul ve bunların istenirlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.13. Elma, havuç ve kara havuç posalarından pektin üretiminde mikrodalga ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan değişkenlere ilişkin hedefler

	Değişken	Hedef	Minimum Değer	Maksimum Değer
Elma	özelti pH değeri	Aralık içinde	1.5	3.5
	Mikrodalga gücü (W)	Aralık içinde	120	600
	Mikrodalga süresi (dk)	Aralık içinde	5	15
	Verim (%)	Maksimum	2.28	9.90
	Esterleşme derecesi (%)	Maksimum	45.66	67.67
	Galakturonik asit miktarı (g 100g ⁻¹)	Maksimum	22.25	50.38
Havuç	özelti pH değeri	Aralık içinde	1.5	3.5
	Mikrodalga gücü (W)	Aralık içinde	120 W	600 W
	Mikrodalga süresi (dk)	Aralık içinde	5 dk	15 dk
	Verim (%)	Maksimum	4.84	20.54
	Esterleşme derecesi (%)	Maksimum	25.82	51.28
	Galakturonik asit miktarı (g 100g ⁻¹)	Maksimum	44.50	74.63
Kara Havuç	özelti pH değeri	Aralık içinde	1.5	3.5
	Mikrodalga gücü (W)	Aralık içinde	120 W	600 W
	Mikrodalga süresi (dk)	Aralık içinde	5 dk	15 dk
	Verim (%)	Maksimum	4.13	20.38
	Esterleşme derecesi (%)	Maksimum	36.10	61.29
	Galakturonik asit miktarı (g 100g ⁻¹)	Maksimum	25.50	56.13

Tablo 4.14. Farklı posalardan pektin üretilmesi için mikrodalga ekstraksiyonda en yüksek istenirlik değerlerine sahip optimum koşullar

		Çözelti pH değeri	Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga süresi (dk)	İstenirlik değeri
Elma	1	1.5	600	14.3	0.815
	2	1.5	572	15	0.785
	3	1.5	600	13	0.785
Havuç	1	1.5	600	15.0	0.747
	2	1.5	600	14.5	0.739
	3	1.5	600	13.8	0.727
Kara havuç	1	1.5	600	5.0	0.754
	2	1.5	600	5.8	0.746
	3	1.5	563	5.0	0.731

Posalardan pektin eldesinde mikrodalga ekstraksiyon için optimum koşullar ve yanıtlar için getirilen yaklaşımları Tablo 4.15.'te verilmektedir.

Tablo 4.15. Farklı posalardan pektin üretilmesi için mikrodalga ekstraksiyonda belirlenen optimum koşullar ve yanıtlar için getirilen yaklaşımlar

	Elma	Havuç	Kara havuç
Çözelti pH değeri	1.5	1.5	1.5
Mikrodalga gücü (W)	600	600	600
Mikrodalga süresi (dk)	14.3	15	5
Verim (%)	9.45	18.26	13.35
Esterleşme derecesi (%)	48.85	31.98	53.58
Galakturonik asit miktarı (g 100g ⁻¹)	49.22	69.11	52.85
İstenirlik değeri	0.815	0.747	0.754

Optimum koşullara bakıldığında, her üç hammadde için de çözelti pH değeri 1.5 ve mikrodalga gücü 600 Watt olarak önerilmiş, mikrodalga sürelerinde farklılık olduğu görülmüştür. Havuç posasından pH 1.5 değerindeki çözelti, 600 Watt mikrodalga gücü ve 15 dk mikrodalga süresi koşullarında daha önceden iki tekerrürlü de üretim yapıldığı için tekrar üretim yapılmasına gerek duyulmamıştır. Aynı şekilde, kara havuç posasından pH 1.5 değerindeki çözelti, 600 Watt mikrodalga gücü ve 5 dk mikrodalga süresi koşullarında daha önceden iki tekerrürlü de üretim yapıldığı için tekrar üretim yapılmamıştır. Ancak, yanıt yüzey yöntemi ile belirlenen ve uygulanan deney koşulları arasında pH 1.5 değerindeki çözelti, 600

Watt mikrodalga gücü ve 14.3 dk mikrodalga süresi koşulları olmadığından elmadan tekrar pektin ekstrakte edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar ile elde edilen elma pektininde verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit miktarı analizleri yapılmıştır ve sırasıyla %9.56, %49.85 ve 51.31 g 100g⁻¹ olarak bulunmuştur.

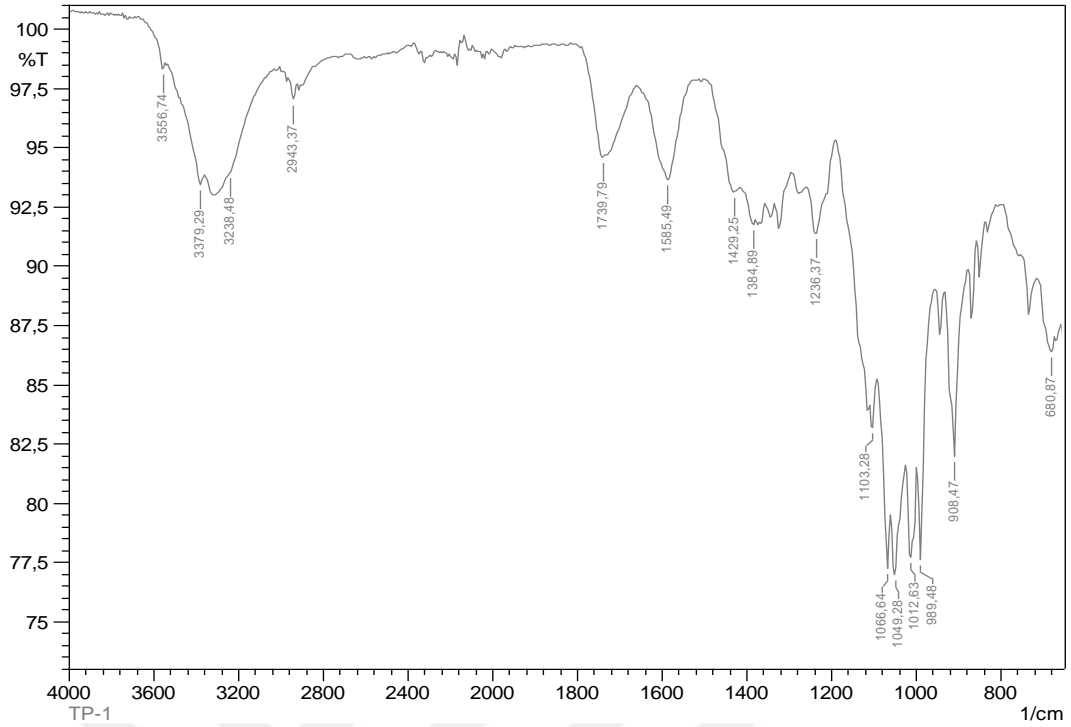
Pektinin ekstraksiyon koşullarının incelenmesinde optimizasyon ile ilgili çalışmalar dikkat çekmektedir. Artık balkabağından mikrodalga destekli ekstraksiyon yapılan bir çalışmada, farklı sıvı/katı oranları (30/1, 40/1 ve 50/1), mikrodalga sıcaklığı (80 °C, 100 °C ve 120 °C) ve mikrodalga süresi (2, 6 ve 10 dk) uygulanarak optimum üretim koşullarının belirlendiği bildirilmektedir. Buna göre; optimum koşullar sıvı/katı oranı 50/1, mikrodalga ısıtma süresi 10 dk ve mikrodalga sıcaklığı 102.2 °C belirlenmiştir (7). Başka bir çalışmada ise, mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pomelo kabuğundan pektin ekstrakte edilmiş ve çözelti pH değeri 1.5, katı/sıvı oranı 1/40, uygulama süresi 9 dk ve mikrodalga gücü 660 Watt olarak optimum koşullar belirlenmiştir (83).

Mikrodalga destekli ekstraksiyonun pektin üretiminde kullanıldığı ve koşulların optimize edildiği birçok çalışma literatürde mevcuttur. Örneğin; elma posasının kullanıldığı bir çalışmada optimum ekstraksiyon koşulları 20.8 dk, pH 1.01, 0.069 katı/çözücü oranı ve 499.4 W mikrodalga gücü olarak bulunurken (49), portakal kabuğunun kullanıldığı başka bir araştırmada 169 sn, pH 1.4, 1:16.9 katı:çözücü oranı ve 422 W mikrodalga gücü bulunmuştur (9).

Bu çalışmada elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ekstraksiyon optimum koşulları ile üretilen pektin örneklerinin, kimyasal yapısının belirlenmesi ve model jel üretiminde kullanılması planlanmıştır. Ayrıca, klasik asit ekstraksiyonu ile üretilen pektin örneklerinde en yüksek verimin sağlandığı pH değeri (1.5) ile üretilmiş örneklerde de kimyasal yapının belirlenmesi ve model jel üretiminde kullanılması hedeflenmiştir.

4.5 Pektin Örneklerinde Karakterizasyonun Belirlenmesi

Mikrodalga ekstraksiyon ve klasik asit ekstraksiyon ile üretilen elma, havuç ve kara havuç posası pektinleri, FT-IR spektroskopisi ile taranarak hem literatürdeki pektin spektrumları hem de ticari pektin spektrumlarına (Şekil 4.10.) göre kıyaslanmıştır. Üç farklı hammaddeden mikrodalga ekstraksiyon (sadece optimum koşul ile üretilen) ve klasik ekstraksiyon (sadece pH 1.5 değerindeki çözelti) ile üretilen pektinlerin FT-IR spektrumları EK 2-7'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Ticari elma pektinine ait FT-IR spektrumu

Tablo 4.16.'da pektin örneklerinin ve ticari elma pektininin 650-4000 cm^{-1} aralığındaki FT-IR dalga sayılarının belirtildiği bağ bölgeleri görülmektedir.

Ticari elma pektinleri için FT-IR spektroskopisinde tarama yapılarak spektrumlar elde edilmiştir (Şekil 4.10.). Her iki tekerrür ticari pektinlerin spektrumu incelendiğinde; 3238.48 cm^{-1} geniş bantın pektinde bulunan -OH gerilimlerini (hidroksil grupları), 2943.37 cm^{-1} bantının CH, CH₂ ve CH₃ gibi galakturonik asidin yapısında bulunan metil esterlerinin metil grubundaki C-H titreşim gerilimlerini, 1739.79 cm^{-1} bantının karboksil grubundaki (OCH₃) C=O titreşimini gösterdiği düşünülmektedir (Tablo 4.16.) (12,102).

Pektinin spesifik bölgesi olan ve pektinin tanımlanmasında ve kalitesinin belirlenmesinde kullanılan bölgenin 1600-1800 cm^{-1} arası olduğu belirtilmektedir (102). Bu bölgede esterleşmiş karboksil grupları piki görülmektedir (1739.79 cm^{-1}). 1630 ile 1441 cm^{-1} arasındaki bağların, serbest karboksil gruplarının C=O titreşim gerilimlerine ait olduğu belirtilmektedir (12). Ticari pektin örneğinde, 1585.49 cm^{-1} pikinin bu duruma örnek olduğu düşünülmektedir (Tablo 4.16.).

Tablo 4.16. Mikrodalga (MD) ve klasik asit (KL) ekstraksiyonları ile elde edilen elma, havuç ve kara havuç posası pektinleri ile ticari pektinin FT-IR dalga sayıları (cm⁻¹)

FT-IR Dalga sayıları (cm ⁻¹)							Tanımlanan Bölgeler
Elma pektini (MD)	Havuç pektini (MD)	Kara havuç pektini (MD)	Elma pektini (KL)	Havuç pektini (KL)	Kara havuç pektini (KL)	Ticari pektin	
3246.2	3215.34	3277.06	3286.7	3213.41	3263.56	3238.48	O-H
2943.37	2951.09	2918.30	2922.16	2951.09	2929.87	2943.37	C-H
1739.79	1735.93	1741.72	1741.72	1735.93	1735.93	1739.79	Esterleşmiş karboksil grubundaki C=O
1647.21	1629.85	1637.56	1637.56	1631.78	1629.85	1585.49	Serbest karboksil grubundaki C=O
1012.63	1018.41	1014.56	1014.56	1018.41	1014.56	1012.63	Şeker üniteleri arasındaki glikozidik bağ
830	829.39	829.39	830	830	829.39	840	α-D-mannopiranoz
800-1200	800-1200	800-1200	800-1200	800-1200	800-1200	800-1200	Parmak izi bölgesi

Dalga sayısının 800 ile 1200 cm^{-1} olduğu aralık “parmak izi” bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgenin, pektin monosakkaritlerinin bileşimindeki değişiklikleri yansıttığı bildirilmektedir. Ayrıca, bazı araştırmacılar, piklerin üst üste geldiğinde yorumlamanın zor olabileceğini belirtmektedir (70). Pasandide vd. (2017) tarafından, pektin örneğine ait FT-IR spektrumunda şeker ünitelerindeki glikozidik bağlarla ilişkilendirilen 1007.3 cm^{-1} ve 1110.67 cm^{-1} olan iki güçlü absorpsiyon bantının bulunduğu bildirilmiştir (99). Her iki ticari elma pektini örneğinde de 1012.63 cm^{-1} bandının güçlü absorpsiyon bölge olduğu tespit edilmiştir.

Spektrum bantlarının 1120-990 cm^{-1} dalga sayısı aralığında olmasının, pektin molekülündeki galakturonik asidin tanımlanmasında önemli olduğu aktarılmaktadır. 830 cm^{-1} pikinin α -D-mannopiranoz molekülünün absorpsiyonuna ait olduğu düşünülmektedir (85).

Misket limonu kabuğundan (11), fıstık kabuğundan (31), elma posasından (37), patlıcan artıklarından (46) ve farklı meyve kabuklarından (103) ekstrakte edilen pektin örneklerinde de benzer bantlar görülmektedir.

Literatürde bulunan farklı pektin örneklerine ait FT-IR spektrum yorumları ve ticari elma pektinin yapısı ile ilgili yukarıdaki açıklamalara göre; mikrodalga ekstraksiyon ve klasik asit ekstraksiyonu ile üretilmiş olan elma, havuç ve kara havuç posası pektin örneklerinin FT-IR spektrumları incelenmiştir. Spektrumlara bakıldığında, bu çalışmada elde edilen pektinlerin temin edilen ticari elma pektinine büyük ölçüde benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

4.6 Model Jellerde Tekstür Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ekstraksiyonun optimum koşulları ile elde edilen pektin örneklerinden jel oluşturulmuştur. Ayrıca, üç farklı posa için klasik asit ekstraksiyon ile pH 1.5 değerindeki asit çözeltisi kullanılarak elde edilen pektin örneklerinden ve temin edilen ticari elma pektinlerinden de jel örnekleri hazırlanmıştır. Jel oluşumunda pH değerinin etkisini görmek için jeller 2 farklı pH değerinde (2.8 ve 3.2) hazırlanmıştır. Model jellerde geri ekstrüzyon analizi yapılarak sıklık, konsistens, iç yapışkanlık ve viskozite indeksi parametreleri değerlendirilmiştir. Tekstür sonuçları Tablo 4.17.'de görülmekle birlikte, farklılıkların daha iyi anlaşılabilmesi için sonuçlar grafiğe dönüştürülerek EK 8'de verilmiştir.

Tablo 4.17. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga (MD) ve klasik ekstraksiyon (KL) ile ekstrakte edilen pektinlerin pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde üretilen model jellere ilişkin geri ekstrüzyon sonuçları

		Elma Pektini		Havuç Pektini		Kara Havuç Pektini		Ticari Pektin
		MD	KL	MD	KL	MD	KL	
Sıklık (g)	2.8	69.88±6.48 ^{Bb}	67.42±7.03 ^{Bb}	65.80±6.89 ^{Bb}	59.30±3.75 ^{Bb}	135.08±27.40 ^{Aa}	163.36±19.43 ^{Ba}	53.21±17.93 ^{Bb}
	3.2	131.56±10.46 ^{Ac}	138.71±11.35 ^{Ac}	122.05±34.06 ^{Accd}	92.10±6.93 ^{Ad}	146.13±24.70 ^{Ac}	212.38±4.33 ^{Ab}	246.34±37.97 ^{Aa}
Konsistens (g.sn)	2.8	985.09±33.92 ^{Bb}	962.46±94.90 ^{Bb}	756.42±68.59 ^{Ab}	710.68±22.97 ^{Ab}	1398.54±275.15 ^{Aa}	1420.88±149.14 ^{Ba}	697.69±193.89 ^{Bb}
	3.2	1579.83±114.11 ^{A_{bc}}	1474.84±109.61 ^{Ac}	974.93±228.02 ^{Ad}	865.86±119.16 ^{Ad}	1001.07±91.66 ^{Bd}	1832.31±126.52 ^{Ab}	2515.97±361.21 ^{Aa}
İç yapışkanlık (g)	2.8	59.77±2.58 ^{Bbc}	62.58±5.37 ^{Babc}	41.12±4.13 ^{Bd}	43.47±1.33 ^{Ad}	76.35±19.50 ^{Aa}	69.93±7.72 ^{Aab}	48.76±14.67 ^{Bcd}
	3.2	92.33±11.27 ^{Ab}	83.60±9.66 ^{Ab}	54.06±3.92 ^{Ac}	45.84±6.52 ^{Ac}	86.60±5.41 ^{Ab}	94.64±21.13 ^{Ab}	150.27±18.38 ^{Aa}
Viskozite indeksi (g.sn)	2.8	92.29±5.08 ^{Bbc}	96.65±6.54 ^{Bbc}	65.24±11.30 ^{Ad}	64.13±2.28 ^{Ad}	123.53±28.51 ^{Aa}	112.25±16.02 ^{Aab}	75.66±27.13 ^{Bcd}
	3.2	141.02±18.27 ^{Aa}	133.95±2.50 ^{Aa}	84.52±12.01 ^{Ac}	69.60±14.85 ^{Ac}	98.03±3.93 ^{Abc}	125.51±39.62 ^{Aab}	149.54±20.79 ^{Aa}

*Aynı satırda farklı küçük harfle (a,b,c) işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak çoklu karşılaştırma testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

*Aynı sütunda iki pH değerleri için farklı büyük harfle (A,B) işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak bağımsız t-testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

Tablo 4.17.'ye bakıldığında jel örneklerinin sıklık değerleri 53.21-246.34 g aralığında değişmektedir. Konsistens, iç yapışkanlık ve viskozite indeksi parametrelerinin de sırasıyla 697.69-2515.97 g.sn, 41.12-150.27 g, 64.13-149.54 g.sn aralıklarında değiştiği tespit edilmiştir. Tablodaki en yüksek değerlerin ticari pektinden pH 3.2 değerinde üretilen model jellerine ait olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm parametrelerde jellerin pH değeri 3.2 olarak ayarlandığında yüksek sonuçların elde edildiği belirlenmiştir. Örneğin; kara havuç posasından mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektin jellerine ait sonuç dışında, pH değerinin pektin jellerinin sıklık değerlerini etkilediği saptanmıştır ($p<0.05$). Havuçtan mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon ile elde edilen pektin jellerinin konsistens sonucuna bakıldığında ise pH değerinin önemli olmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Sıklık değerlerine bakıldığında, pH 2.8 değeri ile üretilen jellerde, kara havuç pektininden üretilen jeller haricinde örnekler arasında farklılık olmadığı görülmektedir ($p>0.05$). Ayrıca, mikrodalga ve klasik ekstraksiyon sonuçları kıyaslandığında her bir pektin için pH 2.8 değerindeki jellerin sıklık değerlerinde de farklılık bulunmamıştır ($p>0.05$). pH 3.2 değerinde üretilen jellerde en yüksek sıklık değerinin ticari pektine ait olduğu ve diğer örnekler arasında önemli farklılık belirlendiği saptanmıştır ($p<0.05$).

pH 2.8 değerindeki jellerden konsistens en yüksek olan kara havuç posası pektin jelidir. Jel konsistens üzerinde mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon yöntemlerinin önemli bulunmadığı saptanmıştır ($p>0.05$). Aynı parametrede pH 3.2 değerindeki jellerde en yüksek sonuç ticari pektine aittir ve bu değer diğer örneklerin değerinden önemli düzeyde farklı olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). pH 2.8 değerindeki jellerden en yüksek iç yapışkanlık ve viskozite indeksi değerleri kara havuç posası pektini jelinde belirlenmiştir. pH 3.2 değerinde hazırlanan jellerde ise bu parametrelerdeki en yüksek değer ticari pektin jelinde saptanmıştır. Ayrıca, iç yapışkanlık ve viskozite indeksi değerlerinin örnekler arasında farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p<0.05$).

Ek olarak, ticari pektine göre kıyaslama yapıldığında pH 2.8 değerindeki havuç ve elma posası pektini jellerinin sıklık ve konsistens değerlerinin ticari pektinden farklı olmadığı saptanmıştır. Ayrıca, pH 3.2 değerinde klasik asit ekstraksiyon sonucu elde edilen kara havuç pektin jeli ile her iki yöntemle ekstrakte

edilen elma pektin jellerinin viskozite indeks değerlerinin ticari pektinden farklı olmadığı görülmektedir.

Ekstrüzyon testleri, yarı katı ürünlerin konsistensini değerlendirmede en uygun yöntemdir (104). Pektin ve tapyoka nişastasının karışımı ile elde edilen meyve dolguları üzerine yapılan bir çalışmada, tekstürel özellikleri görmek için geri ekstrüzyon analizi gerçekleştirilmiştir. Pektinin yüksek sıcaklıklarda stabilite sağladığı ve viskoelastik davranış kazandırdığı aktarılan çalışmada, pektin oranı artırıldıkça dolguların sıklık ve konsistens değerlerinin arttığı bildirilmektedir (104).

Kopjar vd. (2009) tarafından çilek reçelinde kullanılan farklı tür pektinlerin renk ve tekstür üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, pektinlerin esterleşme derecesi arttıkça reçellerin sıklık, konsistens ve iç yapışkanlık değerlerinin arttığı belirtilmektedir (92). Yüksek metoksilli pektinden yapılan reçelerde sıklık, konsistens ve iç yapışkanlık değerleri sırasıyla 206.54 g, 1951.69 g.s ve 180.81 g iken; düşük metoksilli pektin ile üretilen reçelde bu değerlerin 113.11 g, 735.38 g.s ve 169.52 g olarak bulunduğu aktarılmaktadır.

Bu tez kapsamında, Tablo 4.5.'te görülen örneklerin esterleşme dereceleri ile tekstür sonuçları arasında bağlantı olabileceği düşünülmektedir. Tablodaki örnekler arasında en yüksek esterleşme derecesine sahip olan ticari pektinin (%59.68), pH 3.2 değerinde jele dönüştürüldüğünde de en yüksek sıklık (246.34 g), konsistens (2515.97 g.sn), iç yapışkanlık (150.27 g) ve viskozite indeksine (149.54 g.sn) sahip olduğu saptanmıştır. Aynı şekilde, kara havuç (MD: %53.9; KL: %44.00) ve elma posalarından (MD: %49.85; KL: %53.70) üretilen pektinlerin esterleşme dereceleri havuçtan (MD: %29.70; KL: %39.10) üretilen pektinin esterleşme derecesine göre daha yüksek olduğu için, pH 3.2 değerinde jel oluşturulduğunda tüm tekstür sonuçlarının kara havuç pektininde yüksek olduğu görülmektedir.

Han vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, düşük metoksilli pektinin jelleşmesi üzerine pH, Ca⁺², sakkaroz ve pektin konsantrasyonunun etkisi araştırılmaktadır (91). Maksimum jel kuvvetinin pH 3.5 değerinde elde edildiği ve izoelektrik nokta yakınlarında (3.5), Ca⁺² derişiminin artması ile ayrışan karboksil gruplarında Ca-köprülerinin oluşması sonucunda jel kuvvetinin arttığı bildirilmektedir.

Elma jeli üzerine formülasyon değişkenlerinin (elma suyu-şeker karışımı, ürün pH değeri, pektin konsantrasyonu ve son üründe çözünen kuru madde içeriği) incelendiği bir araştırmada, jel asitliği için pH 2.8-3.6 değerleri arasında çalışılmıştır. Optimum değişkenleri belirlemede; reolojik, tekstürel ve renk analizleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda optimum pH değeri 3.4 olarak belirlenmiştir (105). El-Nawawi ve Heikal (1995) jel oluşumlarında pH değeri 2.8'den 3.1'e yükseltildiğinde jel kuvveti, elastikliği, pürüzsüzlüğü ve tekstür homojenliği gibi özelliklerin arttığını bildirmektedir (106). Jellerde pH değeri 2.6 ve daha düşük olduğunda yumuşak ve pürüzlü bir yapının oluştuğu belirtilmektedir. Bunun sebebi; pektin düşük pH değerindeki jellerde kısmi çökelti oluşturmaktadır ve kalsiyum iyonlarının jel oluşturması için gereken serbest karboksil gruplarının yetersiz kalmasından kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Ek olarak, artan asitliğin, numunelerin çözülmesini zorlaştırdığı ve daha viskoz hale getirdiği de aktarılmaktadır.

4.7 Model Jellerde Renk Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ekstraksiyonun optimum koşulları ile elde edilen pektinlerden jel hazırlanmıştır. Ayrıca, üç farklı posadan klasik asit ekstraksiyon ile elde edilen pektinlerden ve temin edilen ticari elma pektinlerinden de jel örnekleri hazırlanmıştır. Model jellerde renk analizi yapılarak parlaklık (L^*), kırmızılık-yeşillik (a^*), sarılık-mavilik (b^*), renk yoğunluğu (C^*), renk tonu (h°) parametreleri değerlendirilmiştir (Tablo 4.18.). Jel örneklerinin L^* , a^* , b^* , C^* ve h° değerleri sırasıyla; 21.68-26.40, -0.33-3.19, 2.18-3.29, 2.54-4.06 ve 38.22-97.67 aralığında değişmektedir. Ayrıca renk değerlerindeki değişimler grafiksel olarak EK 9'da verilmiştir.

Model jellerin parlaklık değerleri incelendiğinde, pH 2.8 değerinde en parlak örneklerin ticari pektin ve havuç klasik asit ekstraksiyon pektininden üretilen jeller olduğu belirlenmiştir. Parlaklık değerinde, pH 2.8 ve 3.2 değerleri arasında önemli bir farklılık olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$).

Kara havuç pektininden elde edilen model jellerde kırmızılık parametresinin önemli olduğu düşünülmektedir. Buna göre; en yüksek a^* değerleri kara havuç pektin jeline (2.24-3.19) sağlanmıştır ve mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektinin klasik asit ekstraksiyon ile elde edilen pektine göre daha kırmızı jel oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca, kara havuç pektin jelleri hariç diğer örneklerin a^* değerlerindeki farklılıklar önemli bulunmamıştır ($p>0.05$).

Tablo 4.18. Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga (MD) ve klasik ekstraksiyon (KL) ile ekstrakte edilen pektinlerin pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde üretilen model jellere ilişkin renk değerleri sonuçları

		Elma Pektini		Havuç Pektini		Kara Havuç Pektini		Ticari Pektin
		MD	KL	MD	KL	MD	KL	
L*	2.8	23.94±0.28 ^{Ac}	24.04±0.53 ^{Ac}	25.61±0.69 ^{Ab}	26.09±0.49 ^{Aa}	21.84±0.59 ^{Ad}	22.21±0.67 ^{Ad}	26.40±0.35 ^{Aa}
	3.2	24.02±0.31 ^{Ab}	23.68±0.78 ^{Ab}	25.98±1.27 ^{Aa}	25.98±0.63 ^{Aa}	21.86±0.44 ^{Ac}	21.68±0.57 ^{Ac}	25.73±2.43 ^{Aa}
a*	2.8	-0.14±0.07 ^{Bc}	-0.09±0.05 ^{Bc}	0.01±0.13 ^{Ac}	-0.02±0.12 ^{Ac}	3.19±0.60 ^{Aa}	2.66±0.40 ^{Ab}	-0.33±0.06 ^{Ac}
	3.2	-0.07±0.05 ^{Ac}	0.00±0.10 ^{Ac}	0.11±0.20 ^{Ac}	0.05±0.10 ^{Ac}	2.76±0.86 ^{Aa}	2.24±0.50 ^{Bb}	-0.30±0.08 ^{Ac}
b*	2.8	3.20±0.23 ^{Aa}	3.29±0.41 ^{Aa}	2.54±0.29 ^{Bbc}	2.55±0.19 ^{Bbc}	2.48±0.26 ^{Ac}	2.46±0.21 ^{Ac}	2.86±0.12 ^{Ab}
	3.2	3.26±0.44 ^{Aa}	3.18±0.31 ^{Aa}	2.81±0.20 ^{Aab}	2.88±0.32 ^{Aab}	2.29±0.23 ^{Ac}	2.18±0.29 ^{Bc}	2.60±0.69 ^{Abc}
C*	2.8	3.20±0.23 ^{Abc}	3.29±0.41 ^{Ab}	2.54±0.29 ^{Bd}	2.55±0.19 ^{Bd}	4.06±0.56 ^{Aa}	3.62±0.44 ^{Aab}	2.85±0.17 ^{Ac}
	3.2	3.26±0.44 ^{Aab}	3.19±0.31 ^{Aabc}	2.81±0.22 ^{Abc}	2.88±0.32 ^{Abc}	3.61±0.81 ^{Aa}	3.13±0.56 ^{Babc}	2.62±0.67 ^{Ac}
h°	2.8	92.54±1.35 ^{Ab}	91.59±1.30 ^{Ab}	90.14±3.18 ^{Ab}	90.58±2.84 ^{Ab}	38.22±4.68 ^{Ad}	43.08±2.28 ^{Ac}	96.65±1.35 ^{Aa}
	3.2	91.29±0.99 ^{Bb}	89.98±1.89 ^{Bb}	87.92±4.36 ^{Ab}	89.08±2.04 ^{Ab}	40.79±5.81 ^{Ac}	44.71±3.11 ^{Ac}	97.67±5.11 ^{Aa}

*Aynı satırda farklı küçük harfle (a,b,c) işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak çoklu karşılaştırma testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

*Aynı sütunda iki pH değerleri için farklı büyük harfle (A,B) işaretlenmiş ortalamalar istatistiksel olarak bağımsız t-testine göre birbirinden farklıdır ($p<0.05$).

Sarılık değerlerine bakıldığında en yüksek sonuçların elma pektini jellerinde bulunduğu ve ekstraksiyon yöntemindeki farklılığın +b* değeri üzerine etkili olmadığı tespit edilmiştir ($p>0.05$).

Renk yoğunluğu (C*) değeri incelendiğinde, genel olarak örnekler arasında büyük bir farklılık görülmesi de en yüksek değerlerin kara havuç pektininden üretilen jellerde olduğu (3.13-4.06) belirlenmiştir. Ayrıca, pektinlerin mikrodalga ya da klasik asit ekstraksiyonu ile üretilmiş olmasının C* değeri üzerinde önemli olmadığı bulunmuştur. Renk tonu (h°) sonuçlarına bakıldığında, en yüksek değerlerin ticari pektin jelinde olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, elma pektin jeli hariç farklı pH değerlerinin h° değeri üzerine önemli bir etki göstermediği saptanmıştır ($p>0.05$).

Tablo 4.18. incelendiğinde pH değerindeki değişimin L* değerlerini etkilemediği görülmektedir. Kırmızılık değerine bakıldığında bazı örneklerde (elma pektini MD ve KL) pH artışı ile azalış görülmektedir. Sarılık değerlerinde ise bazı örneklerde (havuç pektini MD ve KL) pH artışı ile artış tespit edilmiştir.

Garrido vd. (2015) gerçekleştirdiği çalışmada, elma jelinde farklı formülasyon değişkenleri incelemiştir (105). Bu değişkenlerden biri olan pH değerinin 2.8'den 3.6'ya yükseltilmesi ile L değeri ve b değerinin arttığı ancak a değerinin azaldığı bildirilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, meyve suyu fabrikasından artık olarak ayrılan elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyon yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu incelenmiştir. Elde edilen pektin örneklerinde gerçekleştirilen analiz sonuçları yanıt yüzey yöntemi kullanılarak değerlendirilmiş ve mikrodalga ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Ekstrakte edilen elma, havuç ve kara havuç pektinleri ve ticari pektin örneklerinin yapısı FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Daha sonra, elde edilen pektinlerden farklı pH değerlerinde model jel oluşturularak tekstür ve renk analizleri yapılmıştır. Bu çalışma ile farklı kaynakların pektin üretiminde değerlendirilmesi, ekstraksiyonda kullanılan yöntemlerin kıyaslanması, optimum mikrodalga ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi, elde edilen pektinlerin kimyasal yapısının incelenmesi ve pektinlerin jel üretiminde kullanılması konuları araştırılmıştır.

Posalar temin edildikten sonra farklı mikrodalga ekstraksiyon (pH 1.5-3.5, 120-600 Watt ve 5-15 dk) ve klasik asit ekstraksiyon (pH 1.5-3.5, 80 °C sıcaklıkta 30 dk) koşulları kullanılarak pektin ekstrakte edilmiştir. Pektinlerde en yüksek verim sonuçlarının düşük pH değerine sahip çözelti ve daha yüksek mikrodalga gücü kullanımı ile sağlandığı belirlenmiştir. Esterleşme derecesi sonuçlarına göre mikrodalga ekstraksiyon ve klasik asit ekstraksiyon kıyaslandığında, mikrodalga ekstraksiyon yöntemi ile daha kısa sürede aynı değerlere sahip pektin üretilebileceği öne sürülmektedir. Galakturonik asit sonuçlarında ise pH 1.5 değerine sahip çözelti, yüksek mikrodalga gücü ve farklı süre uygulamaları ile yüksek değerlerin sağlanması ve klasik asit ekstraksiyonuna kıyasla mikrodalga ekstraksiyon ile daha yüksek galakturonik asit sonuçlarının belirlenmesi dikkat çekmektedir.

Mikrodalga ekstraksiyon ile elma, havuç ve kara havuç posalarından üretilen pektin örneklerinde analiz sonuçlarına göre yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimum koşullar (çözelti pH değeri, mikrodalga gücü ve ekstraksiyon süresi) sırasıyla pH 1.5, 600 Watt ve 14.3 dk; pH 1.5, 600 Watt ve 15 dk ve pH 1.5, 600 Watt ve 5 dk olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullara göre; posalara uygulanan düşük pH değerleri ve yüksek mikrodalga gücünün pektin ekstraksiyonunda etkili olduğu görülmektedir.

Tez kapsamında, ekstrakte edilen pektinlerin ticari pektin ve literatüre göre yapısının kıyaslanması için FT-IR ile yapılan tarama sonucunda oluşan bantlar incelendiğinde büyük benzerlikler görülmüştür. Örneğin; tüm pektin örneklerinde -OH gerilimlerinin, CH, CH₂ ve CH₃ gibi galakturonik asidin yapısında bulunan metil esterlerinin metil grubundaki C-H titreşim gerilimlerinin ve karboksil gruptaki (OCH₃) C=O titreşiminin ortak olduğu tespit edilmiştir.

Model jel üretimi ile hem elma, havuç ve kara havuç posalarından farklı yöntemler (mikrodalga ve klasik asit ekstraksiyonu) ile üretilen pektinlerin jel oluşturma potansiyelini hem de farklı pH değerlerinin (2.8 ve 3.2) jel yapısına etkisi incelenmiştir. Jellerdeki tekstür sonuçlarına bakıldığında; sıklık, konsistens, iç yapışkanlık ve viskozite indeksi değerlerinin pH 3.2 değerine ayarlanmış jellerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En yüksek sıklık ve konsistens sonuçları pH 3.2 değerindeki ticari pektin jelinde bulunurken, bu sonuçları kara havuç posasından klasik asit ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin pH 3.2 değerindeki jeli takip etmiştir.

Jellerin parlaklık değerinde (L*), pH 2.8 ve 3.2 değerleri arasında önemli bir farklılık olmadığı saptanmıştır. Kara havuç pektininden elde edilen model jellerde kırmızılık parametresinin önemli olduğu düşünülmektedir. En yüksek +a* değerleri kara havuç pektin jelinde bulunmuştur.

Bu çalışmadan elde edilen öneriler aşağıda belirtilmektedir.

- 1) Tez kapsamında kullanılan elma, havuç ve kara havuç posaları, meyve suyu üretimi sonrasında fabrikalardan artık olarak fazla miktarlarda çıkmaktadır. Bu çalışma, özellikle havuç artıklarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Ek olarak, kara havuç posası pektininin analiz sonuçları ve jel özellikleri değerlendirildiğinde hem yeni hem de iyi bir pektin kaynağı olacağı düşünülmektedir.
- 2) Elma, havuç ve kara havuç posalarından mikrodalga ekstraksiyon ile elde edilen pektinler için en uygun ekstraksiyon koşulları pH 1.5 değerindeki çözelti ve 600 Watt mikrodalga gücü kullanımı ile sırasıyla 14.3, 15 ve 5 dk ekstraksiyon süreleri olarak belirlenmiş olup literatürde pektinin mikrodalga ekstraksiyonu ile elde edilmesine yönelik çalışmalara ışık tutacaktır.
- 3) Klasik asit ekstraksiyon ile posalardan pektin eldesinde en uygun çözeltinin, pH 1.5 değerine sahip olması gerektiği belirlenmiştir.

- 4) Uygulanan yöntemler ve ekstraksiyon koşulları dikkate alındığında, düşük pH değeri kullanımı ve yüksek mikrodalga gücünün pektinin kalite özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.
- 5) Çalışmada kullanılan mikrodalga ekstraksiyon yenilikçi yöntemler arasındadır. Bu kapsamda, ultrasonikasyon ve enzim ekstraksiyonu gibi diğer ekstraksiyon yöntemleri de pektin eldesi için kullanılabilir. Ancak; endüstriye uygulanabilirliği, maaliyeti, kullanım kolaylığı ve zaman tasarrufu açısından mikrodalga ekstraksiyon yönteminin ön plana çıktığı düşünülmektedir. Bu çalışmada, mikrodalga ekstraksiyonun; verim, esterleşme derecesi ve galakturonik asit sonuçlarına göre klasik asit ekstraksiyona göre daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Mikrodalga ekstraksiyon; daha kısa ekstraksiyon süresi, kullanım kolaylığı ve daha iyi kalitede pektin üretiminden dolayı önerilmektedir.
- 6) Model jellere ilişkin tekstür ve renk değerlerine bakıldığında, kara havuç pektininden pH 3.2 değerinde üretilen jellerin tekstür sonuçlarının ticari pektine yakın olması açısından önerilebileceği düşünülmektedir. Ancak, antosiyaninlerden kaynaklı kendine has kırmızı renginden dolayı renkli ürünlerde tercih edilebilir. Açık renkli ürün üretiminde, ürün renginin etkilenmemesi için elma posası pektininin de talep görebileceği ileri sürülebilir.

6. KAYNAKLAR

(Bu tez çalışmasında Vancouver atıf sistemi kullanılmıştır.)

1. Adetunji LR, Adekunle A, Orsat V, Raghavan V. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. *Food Hydrocoll.* 2017;62:239–50.
2. Lopes da Silva JA, Rao MA. Pectins: Structure, functionality and uses. In: Stephen AM, Phillips GO, Williams PA, editors. *Food Polysaccharides and Their Applications*. Second Edi. CRC Press; 2006. p. 353–411.
3. Dixon DW. Characterization of commercial pectin preparations by spectroscopic and chromatographic techniques. East Tennessee State University; 2008.
4. Chan SY, Choo WS, Young DJ, Loh XJ. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydr Polym.* 2017;161:118–39.
5. Thakur BR, Singh RK, Handa AK. Chemistry and uses of pectin - A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 1997;37(1):47–73.
6. Chizoba Ekezie F-G, Sun D-W, Han Z, Cheng J-H. Microwave-assisted food processing technologies for enhancing product quality and process efficiency: A review of recent developments. *Trends Food Sci Technol.* 2017;67:58–69.
7. Košťálová Z, Aguedo M, Hromádková Z. Microwave-assisted extraction of pectin from unutilized pumpkin biomass. *Chem Eng Process Process Intensif.* 2016;102:9–15.
8. Marić M, Grassino AN, Zhu Z, Barba FJ, Brnčić M, Rimac Brnčić S. An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: Ultrasound-, microwaves-, and enzyme-assisted extraction. *Trends Food Sci Technol.* 2018;76:28–37.
9. Prakash Maran J, Sivakumar V, Thirugnanasambandham K, Sridhar R. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydr Polym.* 2013;97(2):703–9.
10. Seixas FL, Fukuda DL, Turbiani FRB, Garcia PS, Petkowicz CL d. O, Jagadevan S, et al. Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) by microwave-induced heating. *Food Hydrocoll.* 2014;38:186–92.
11. Rodsamran P, Sothornvit R. Microwave heating extraction of pectin from lime peel: Characterization and properties compared with the conventional heating method. *Food Chem.* 2019;278:364–72.
12. Jafari F, Khodaiyan F, Kiani H, Hosseini SS. Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties. *Carbohydr Polym.* 2017;157:1315–22.
13. Sucheta, Misra NN, Yadav SK. Extraction of pectin from black carrot pomace using intermittent microwave, ultrasound and conventional heating: Kinetics, characterization and process economics. *Food Hydrocoll.* 2020;102:105592.
14. Türkyılmaz M, Yemiş O, Özkan M. Clarification and pasteurisation effects on monomeric anthocyanins and percent polymeric colour of black carrot (*Daucus carota* L.) juice. *Food Chem.* 2012;134(2):1052–8.
15. Grassino AN, Barba FJ, Brnčić M, Lorenzo JM, Lucini L, Brnčić SR. Analytical tools used for the identification and quantification of pectin extracted from plant food matrices, wastes and by-products: A review. *Food Chem.* 2018;266:47–55.
16. Babbar N, Dejonghe W, Gatti M, Sforza S, Elst K. Pectic oligosaccharides from agricultural

- by-products: production, characterization and health benefits. *Crit Rev Biotechnol.* 2016;36(4):594–606.
17. Ciriminna R, Fidalgo A, Delisi R, Ilharco LM, Pagliaro M. Pectin production and global market. *Agro Food Ind Hi Tech.* 2016;27(5):17–20.
 18. Willats WGT, Knox JP, Mikkelsen JD. Pectin: New insights into an old polymer are starting to gel. *Trends Food Sci Technol.* 2006;17(3):97–104.
 19. Naqash F, Masoodi FA, Rather SA, Wani SM, Gani A. Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin—A Review. *Carbohydr Polym.* 2017;168:227–39.
 20. Zhang W, Xu P, Zhang H. Pectin in cancer therapy: A review. *Trends Food Sci Technol.* 2015;44(2):258–71.
 21. Yu Y, Shen M, Song Q, Xie J. Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review. *Carbohydr Polym.* 2018;183:91–101.
 22. Maxwell EG, Belshaw NJ, Waldron KW, Morris VJ. Pectin - An emerging new bioactive food polysaccharide. *Trends Food Sci Technol.* 2012;24(2):64–73.
 23. Harholt J, Suttangkakul A, Scheller HV. Biosynthesis of pectin. *Plant Physiol.* 2010;153:384–95.
 24. BeMiller JN. An Introduction to Pectins: Structure and Properties. In: Fishman ML, Jen JJ, editors. *Chemistry and Function of Pectins.* Washington, DC: American Chemical Society; 1986. p. 2–12.
 25. Keleş H. Nar kabuklarından enzimatik ve organik asit yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu. Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi; 2019.
 26. Novosel'skaya IL, Voropaeva NL, Semenova LN, Rashidova SS. Trends in the science and applications of pectins. *Chem Nat Compd.* 2000;36(1):1–10.
 27. Lee JC, Timasheff SN. The stabilization of proteins by sucrose. *J Biol Chem.* 1981;256(14):7193–201.
 28. Seggiani M, Puccini M, Pierini M, Giovando S, Forneris C. Effect of different extraction and precipitation methods on yield and quality of pectin. *Int J Food Sci Technol.* 2009;44(3):574–80.
 29. May CD. Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydr Polym.* 1990;12(1):79–99.
 30. Cemeroglu BS. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 2. 5th ed. Ankara: Bizim Grup Basımevi; 2013. 636 p.
 31. Chaharbaghi E, Khodaiyan F, Hosseini SS. Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source. *Carbohydr Polym.* 2017;173:107–13.
 32. Anonim. The Specialists of Pectin [Internet]. 2020. Available from: <https://www.herbstreith-fox.de/en/>
 33. Esparza I, Jiménez-Moreno N, Bimbela F, Ancín-Azpilicueta C, Gandía LM. Fruit and vegetable waste management: Conventional and emerging approaches. *J Environ Manage.* 2020;265:110510.
 34. Yüksel Ç, Atalay D, Erge HS. Yenilebilir kaplamaların taze kesilmiş meyve ve sebzelerde kullanımı. Vol. 45, *Gıda. Gıda Teknolojisi Derneği*; 2020. p. 340–55.
 35. Petkowicz CLO, Vriesmann LC, Williams PA. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. *Food Hydrocoll.* 2017;65:57–67.

36. Grassino AN, Brnčić M, Vikić-Topić D, Roca S, Dent M, Brnčić SR. Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste. *Food Chem.* 2016;198:93–100.
37. Min B, Lim J, Ko S, Lee KG, Lee SH, Lee S. Environmentally friendly preparation of pectins from agricultural byproducts and their structural/rheological characterization. *Bioresour Technol.* 2011;102(4):3855–60.
38. Laufenberg G, Kunz B, Nystroem M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. *Bioresour Technol.* 2003;87(2):167–98.
39. Christiaens S, Uwibambe D, Uyttebroek M, Droogenbroeck B Van, Loey AM Van, Hendrickx ME. Pectin characterisation in vegetable waste streams: A starting point for waste valorisation in the food industry. *LWT - Food Sci Technol.* 2015;61(2):275–82.
40. Sengar AS, Rawson A, Muthiah M, Kalakandan SK. Comparison of different ultrasound assisted extraction techniques for pectin from tomato processing waste. *Ultrason Sonochem.* 2020;61:104812.
41. Prakash Maran J, Swathi K, Jeevitha P, Jayalakshmi J, Ashvini G. Microwave-assisted extraction of pectic polysaccharide from waste mango peel. *Carbohydr Polym.* 2015;123:67–71.
42. Berardini N, Knödler M, Schieber A, Carle R. Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics. *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2005;6(4):442–52.
43. Raji Z, Khodaiyan F, Rezaei K, Kiani H, Hosseini SS. Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. *Int J Biol Macromol.* 2017;98:709–16.
44. Ptichkina NM, Markina OA, Rumyantseva GN. Pectin extraction from pumpkin with the aid of microbial enzymes. *Food Hydrocoll.* 2008;22(1):192–5.
45. Leão DP, Botelho BG, Oliveira LS, Franca AS. Potential of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peels as sources of highly esterified pectins obtained by microwave assisted extraction. *LWT - Food Sci Technol.* 2018;87:575–80.
46. Kazemi M, Khodaiyan F, Hosseini SS. Utilization of food processing wastes of eggplant as a high potential pectin source and characterization of extracted pectin. *Food Chem.* 2019;294:339–46.
47. Mollea C, Chiampo F. Valorization of cocoa husks: Pectin recovery. *Int J Food Sci.* 2019;1–5.
48. Canteri-Schemin MH, Fertoni HCR, Waszczyński N, Wosiacki G. Extraction of pectin from apple pomace. *Brazilian Arch Biol Technol.* 2005;48(2):259–66.
49. Wang S, Chen F, Wu J, Wang Z, Liao X, Hu X. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *J Food Eng.* 2007;78(2):693–700.
50. Turquois T, Rinaudo M, Taravel FR, Heyraud A. Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: Influence of extrinsic parameters on their gelling properties. *Food Hydrocoll.* 1999;13(3):255–62.
51. Huang X, Li D, Wang L. Effect of particle size of sugar beet pulp on the extraction and property of pectin. *J Food Eng.* 2018;218:44–9.
52. Kratchanova M, Pavlova E, Panchev I. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydr Polym.* 2004;56(2):181–5.
53. Georgiev Y, Ognyanov M, Yanakieva I, Kussovski V, Kratchanova M. Isolation,

- characterization and modification of citrus pectins. *J BioSci Biotech.* 2012;1(3):223–33.
54. Oliveira TÍS, Rosa MF, Cavalcante FL, Pereira PHF, Moates GK, Wellner N, et al. Optimization of pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology. *Food Chem.* 2016;198:113–8.
 55. Happi Emaga T, Ronkart SN, Robert C, Wathelet B, Paquot M. Characterisation of pectins extracted from banana peels (*Musa AAA*) under different conditions using an experimental design. *Food Chem.* 2008;108(2):463–71.
 56. Şimşek S. Havuç mayşesi ve posasından elde edilen pektin ve modifiye pektinlerin özellikleri ve çevresel etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2013.
 57. Iglesias MT, Lozano JE. Extraction and characterization of sunflower pectin. *J Food Eng.* 2004;62(3):215–23.
 58. Minjares-Fuentes R, Femenia A, Garau MC, Meza-Velázquez JA, Simal S, Rosselló C. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. *Carbohydr Polym.* 2014;106:179–89.
 59. Abid M, Renard CMGC, Watrelot AA, Fendri I, Attia H, Ayadi MA. Yield and composition of pectin extracted from Tunisian pomegranate peel. *Int J Biol Macromol.* 2016;93:186–94.
 60. Pereira PHF, Oliveira TÍS, Rosa MF, Cavalcante FL, Moates GK, Wellner N, et al. Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid. *Int J Biol Macromol.* 2016;88:373–9.
 61. Yang Y, Wang Z, Hu D, Xiao K, Wu J-Y. Efficient extraction of pectin from sisal waste by combined enzymatic and ultrasonic process. *Food Hydrocoll.* 2018;79:189–96.
 62. Koubala BB, Christiaens S, Kansci G, Van Loey AM, Hendrickx ME. Isolation and structural characterisation of papaya peel pectin. *Food Res Int.* 2014;55:215–21.
 63. Bagherian H, Zokaee Ashtiani F, Fouladitajar A, Mohtashamy M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chem Eng Process Process Intensif.* 2011;50:1237–43.
 64. Wang W, Ma X, Xu Y, Cao Y, Jiang Z, Ding T, et al. Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chem.* 2015;178:106–14.
 65. Zaidel DNA, Zainudin NN, Jusoh YMM, Muhamad II. Extraction and characterisation of pectin from sweet potato (*Ipomoea batatas*) pulp. *J Eng Sci Technol.* 2015;(Special Issue on SOMCHE):22–9.
 66. Gharibzahedi SMT, Smith B, Guo Y. Pectin extraction from common fig skin by different methods: The physicochemical, rheological, functional, and structural evaluations. *Int J Biol Macromol.* 2019;136:275–83.
 67. Qiu LP, Zhao GL, Wu H, Jiang L, Li XF, Liu JJ. Investigation of combined effects of independent variables on extraction of pectin from banana peel using response surface methodology. *Carbohydr Polym.* 2010;80(2):326–31.
 68. Morales-Contreras BE, Rosas-Flores W, Contreras-Esquivel JC, Wicker L, Morales-Castro J. Pectin from Husk Tomato (*Physalis ixocarpa* Brot.): Rheological behavior at different extraction conditions. *Carbohydr Polym.* 2018;179:282–9.
 69. Perussello CA, Zhang Z, Marzocchella A, Tiwari BK. Valorization of apple pomace by extraction of valuable compounds. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2017;16(5):776–96.
 70. Wang X, Chen Q, Lü X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocoll.* 2014;38:129–37.

71. Miceli-Garcia LG. Pectin from apple pomace: extraction, characterization, and utilization in encapsulating alpha-tocopherol acetate. University of Nebraska-Lincoln; 2014.
72. Anonim. TÜİK [Internet]. 2020. Available from: <https://data.tuik.gov.tr/tr/display-bulletin/?bulletin=bitkisel-uretim-istatistikleri-2019-30685#>
73. Dranca F, Vargas M, Oroian M. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* ‘Fälticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques. *Food Hydrocoll.* 2020;100:105383.
74. Yoon KY, Cha M, Shin SR, Kim KS. Enzymatic production of a soluble-fibre hydrolyzate from carrot pomace and its sugar composition. *Food Chem.* 2005;92(1):151–7.
75. Ünal MÜ, Bellur E. Extraction and characterisation of pectin methylesterase from black carrot (*Daucus carota* L.). *Food Chem.* 2009;116(4):836–40.
76. Staunstrup J. Manufacturing of pectin [Internet]. 2011. Available from: https://www.walltrac-itn.eu/content/download/3266/33977/version/2/file/TE1_01.Manufacturing+of+pectin_JA_S.pdf
77. Kalapathy U, Proctor A. Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin. *Food Chem.* 2001;73(4):393–6.
78. Jiang Y, Xu Y, Li F, Li D, Huang Q. Pectin extracted from persimmon peel: A physicochemical characterization and emulsifying properties evaluation. *Food Hydrocoll.* 2020;101:105561.
79. Wikiera A, Mika M, Starzyńska-Janiszewska A, Stodolak B. Application of Celluclast 1.5L in apple pectin extraction. *Carbohydr Polym.* 2015;134:251–7.
80. Yoo S-H, Lee B-H, Lee H, Lee S, Bae IY, Lee HG, et al. Structural characteristics of pumpkin pectin extracted by microwave heating. *J Food Sci.* 2012;77(11):C1169–73.
81. Marić M, Grassino AN, Zhu Z, Barba FJ, Brnčić M, Rimac Brnčić S. An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: Ultrasound-, microwaves-, and enzyme-assisted extraction. *Trends Food Sci Technol.* 2018;76:28–37.
82. Fishman ML, Chau HK, Hoagland PD, Hotchkiss AT. Microwave-assisted extraction of lime pectin. *Food Hydrocoll.* 2006;20(8):1170–7.
83. Quoc LPT, Huyen VTN, Hue LTN, Hue NTH, Thuan NHD, Tam NTT, et al. Extraction of pectin from pomelo (*Citrus maxima*) peels with the assistance of microwave and tartaric acid. *Int Food Res J.* 2015;22(4):1637–41.
84. Prakash Maran J, Manikandan S, Vigna Nivetha C, Dinesh R. Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from *Nephelium lappaceum* L. fruit peel using central composite face centered response surface design. *Arab J Chem.* 2017;10:S1145–57.
85. Dranca F, Oroian M. Optimization of pectin enzymatic extraction from *malus domestica* “fälticeni” apple pomace with celluclast 1.5L. *Molecules.* 2019;24(11):1–14.
86. Sabater C, Corzo N, Olano A, Montilla A. Enzymatic extraction of pectin from artichoke (*Cynara scolymus* L.) by-products using Celluclast®1.5L. *Carbohydr Polym.* 2018;190:43–9.
87. Ganesh Moorthy I, Prakash Maran J, Muneeswari Surya S, Naganyashree S, Shivamathi CS. Response surface optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from pomegranate peel. *Int J Biol Macromol.* 2015;72:1323–8.
88. Sundarraaj AA, Thottiam Vasudevan R, Sriramulu G. Optimized extraction and characterization of pectin from jackfruit (*Artocarpus integer*) wastes using response surface

methodology. *Int J Biol Macromol.* 2018;106:698–703.

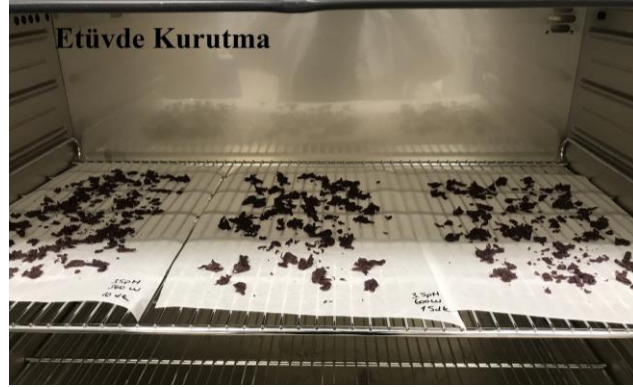
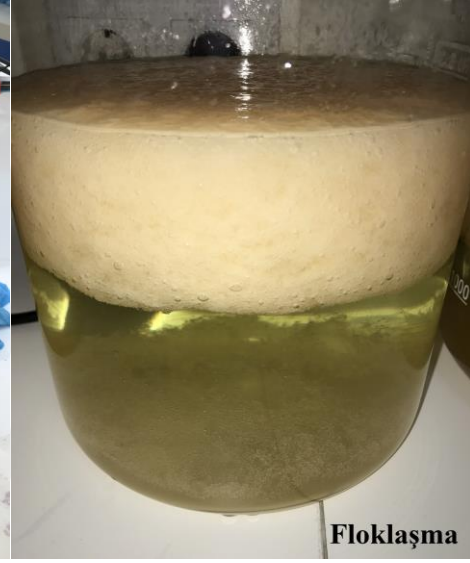
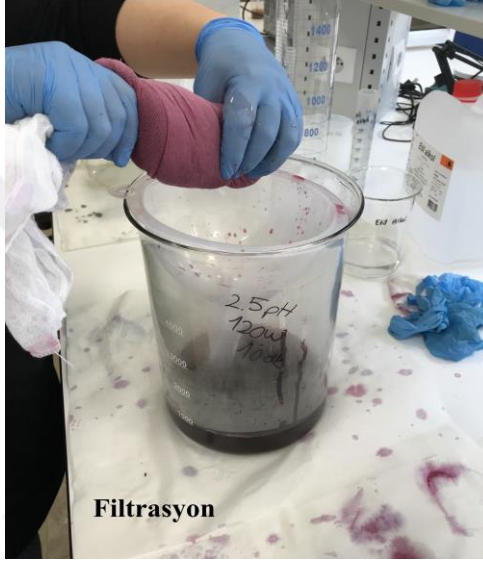
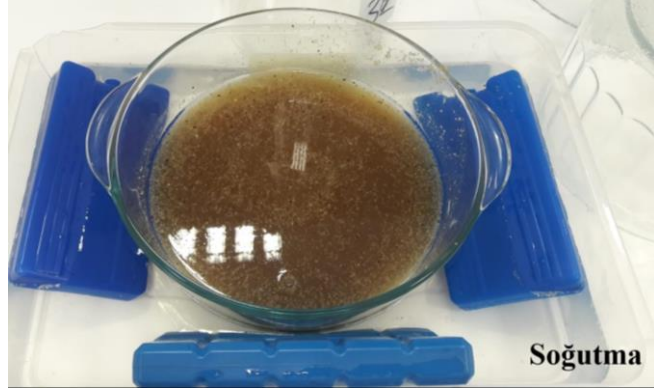
89. Koç B, Kaymak-Ertekin F. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda.* 2010;35(1):1–8.
90. Rascón-Chu A, Martínez-López AL, Carvajal-Millán E, Ponce de León-Renova NE, Márquez-Escalante JA, Romo-Chacón A. Pectin from low quality “Golden Delicious” apples: Composition and gelling capability. *Food Chem.* 2009;116(1):101–3.
91. Han W, Meng Y, Hu C, Dong G, Qu Y, Deng H, et al. Mathematical model of Ca²⁺ concentration, pH, pectin concentration and soluble solids (sucrose) on the gelation of low methoxyl pectin. *Food Hydrocoll.* 2017;66:37–48.
92. Kopjar M, Piližota V, Tiban NN, Šubarić D, Babić J, Ačkar D, et al. Strawberry jams: Influence of different pectins on colour and textural properties. *Czech J Food Sci.* 2009;27(1):20–8.
93. Angioloni A, Collar C. Small and large deformation viscoelastic behaviour of selected fibre blends with gelling properties. *Food Hydrocoll.* 2009;23(3):742–8.
94. Bakker J, Bridle P, Timberlake CF. Tristimulus measurements (CIELAB 76) of port wine colour. *Vitis.* 1986;25(2):67–78.
95. Samavati V. Central composite rotatable design for investigation of microwave-assisted extraction of okra pod hydrocolloid. *Int J Biol Macromol.* 2013;61:142–9.
96. Kar F, Arslan N. Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydr Polym.* 1999;40(4):277–84.
97. Liew SQ, Chin NL, Yusof YA. Extraction and characterization of pectin from passion fruit peels. *Agric Agric Sci Procedia.* 2014;(2):231–6.
98. Kumar A, Chauhan GS. Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor. *Carbohydr Polym.* 2010;82(2):454–9.
99. Pasandide B, Khodaiyan F, Mousavi ZE, Hosseini SS. Optimization of aqueous pectin extraction from *Citrus medica* peel. *Carbohydr Polym.* 2017;178:27–33.
100. Liew SQ, Ngoh GC, Yusoff R, Teoh WH. Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels. *Int J Biol Macromol.* 2016;93:426–35.
101. Pandit SG, Vijayanand P, Kulkarni SG. Pectic principles of mango peel from mango processing waste as influenced by microwave energy. *LWT - Food Sci Technol.* 2015;64(2):1010–4.
102. Yılmaz MT, Muslu A, Karasu S, Bozkurt F, Dertli E. Portakal posasından modifiye pektin eldesi ve optimizasyonu, kompozisyonel ve yataşkan faz özelliklerinin karakterizasyonu. *J Tekirdag Agric Fac.* 2017;14(2):71–80.
103. Güzel M, Akpınar Ö. Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels. *Food Bioprod Process.* 2019;115:126–33.
104. Agudelo A, Varela P, Sanz T, Fiszman S. Formulating fruit fillings. Freezing and baking stability of a tapioca starch–pectin mixture model. *Food Hydrocoll.* 2014;40:203–13.
105. Garrido JI, Lozano JE, Genovese DB. Effect of formulation variables on rheology, texture, colour, and acceptability of apple jelly: Modelling and optimization. *LWT - Food Sci Technol.* 2015;62:325–32.
106. El-Nawawi SA, Heikal YA. Factors affecting the production of low-ester pectin gels. *Carbohydr Polym.* 1995;26:189–93.

7. EKLER

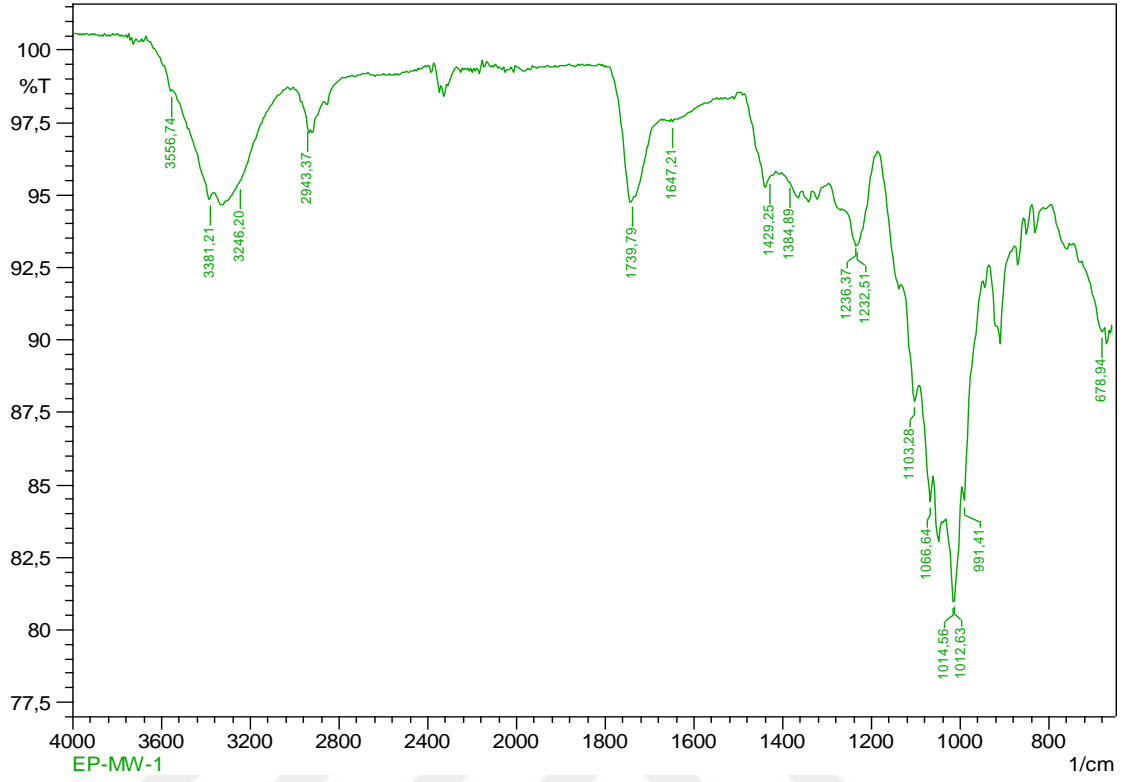
EK 1 Mikrodalga ve Klasik Asit Ekstraksiyon ile Pektin Üretimine İlişkin Fotoğraflar



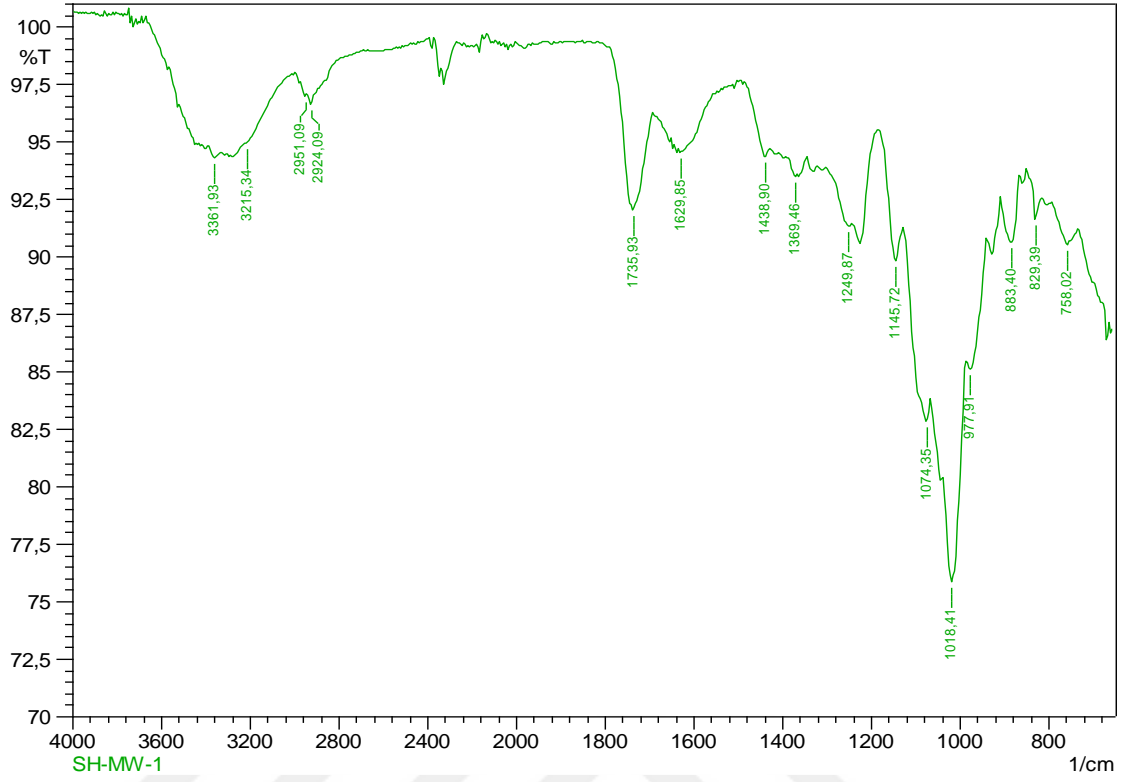
EK 1 (Devamı)



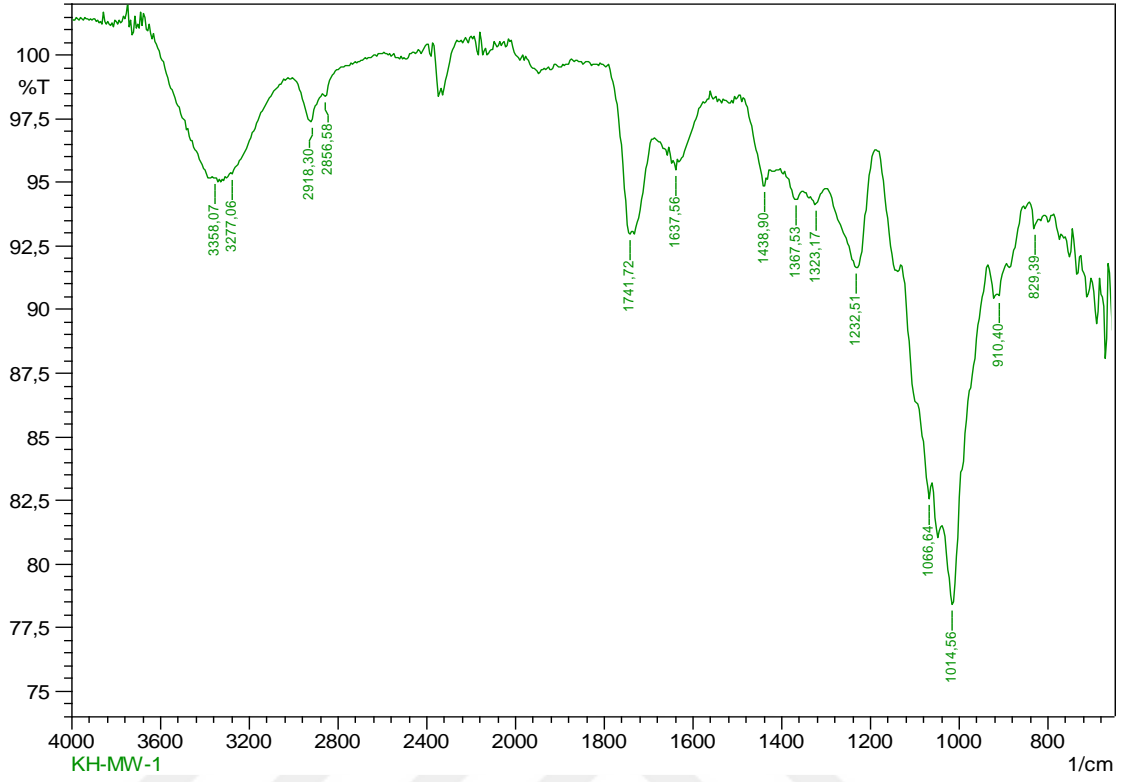
EK 2 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Elma Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



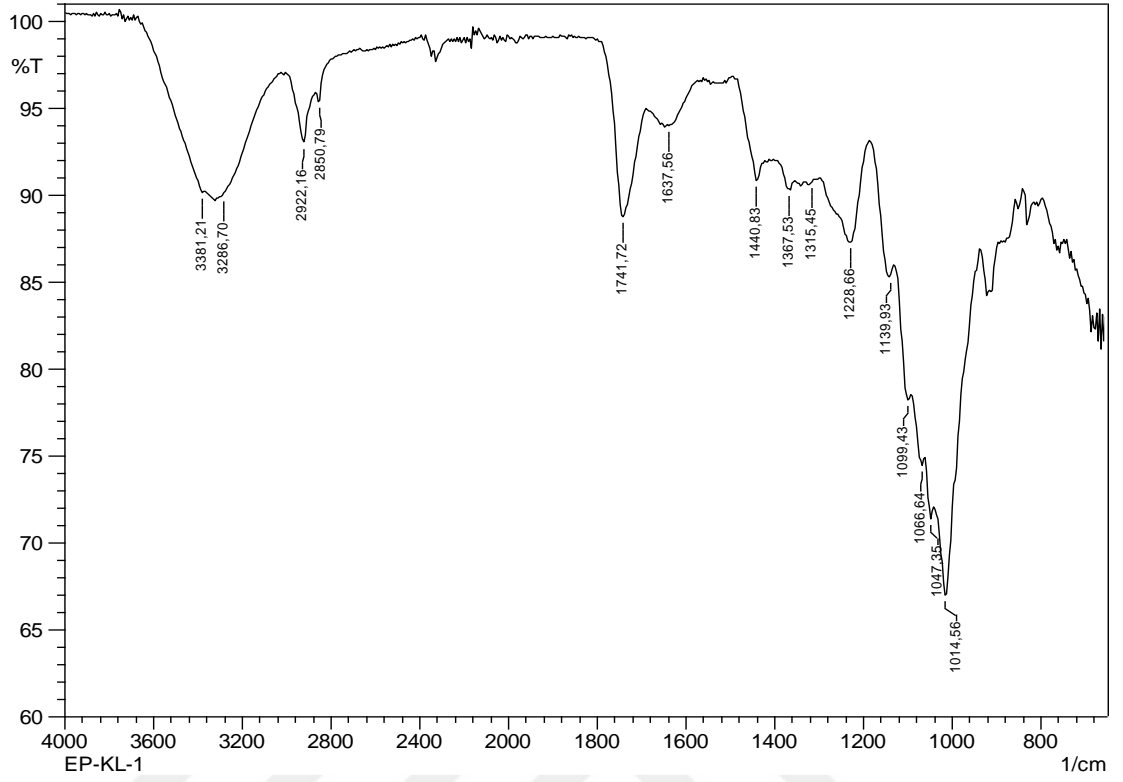
EK 3 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



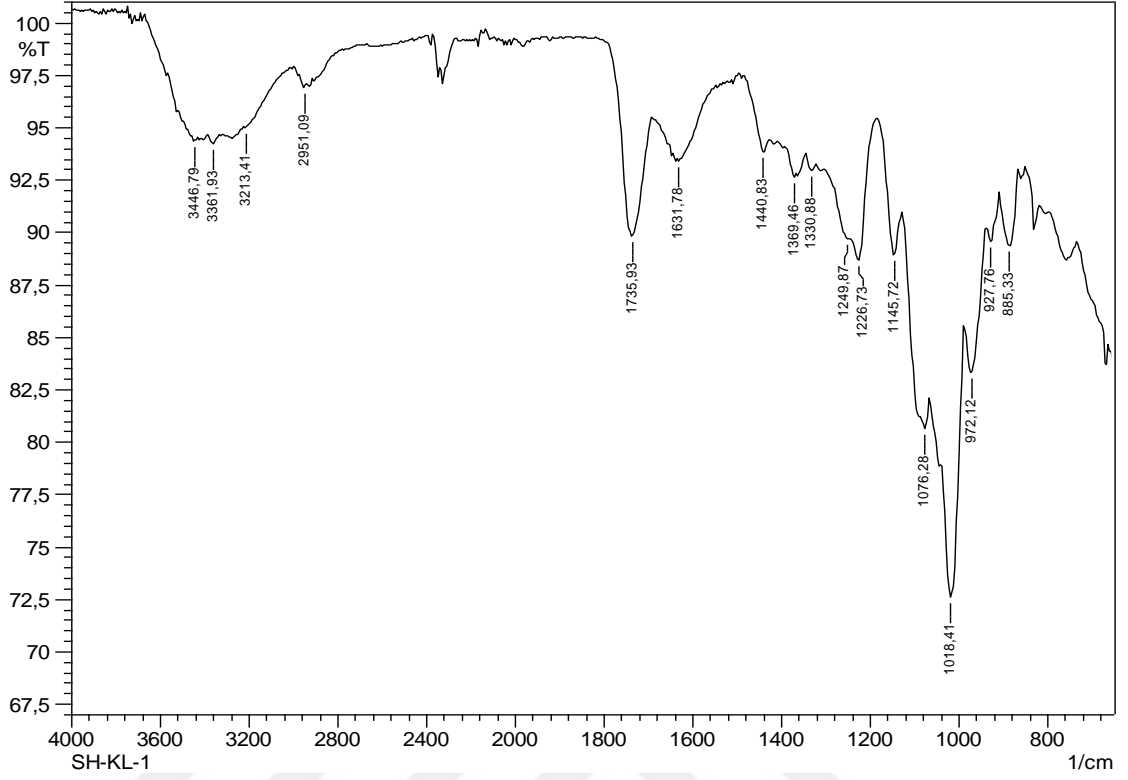
EK 4 Optimum Mikrodalga Koşulları ile Üretilen Kara Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



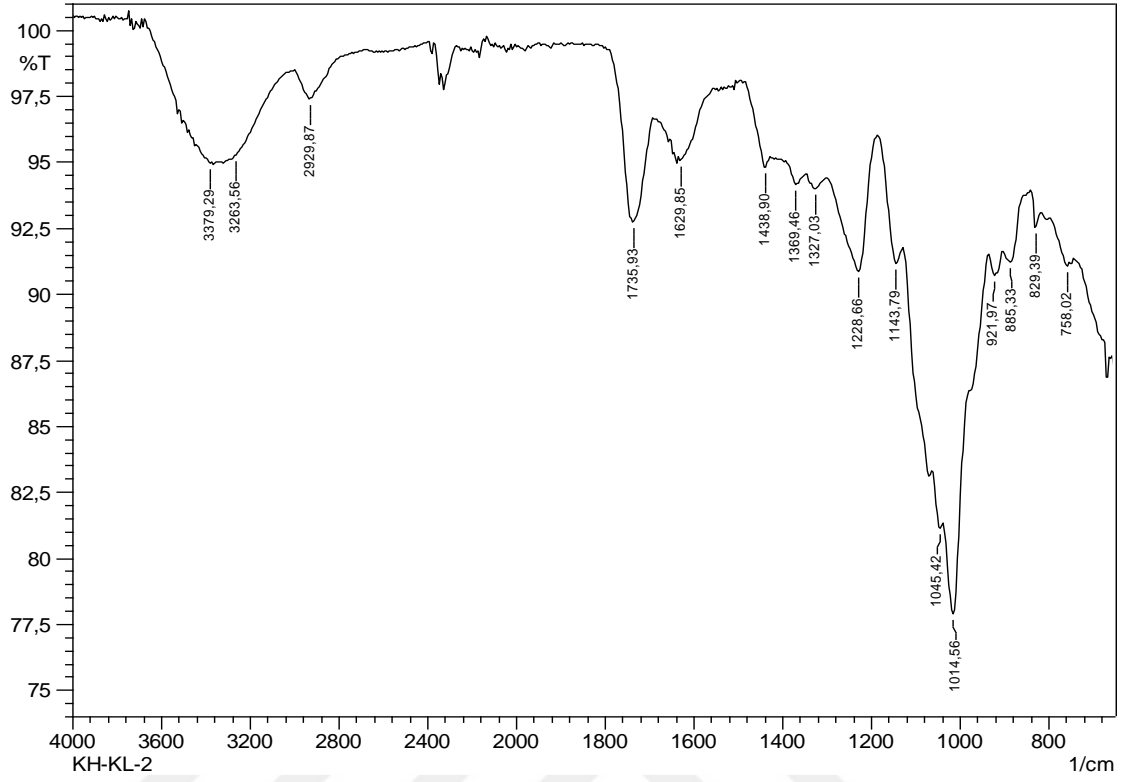
EK 5 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Elma Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



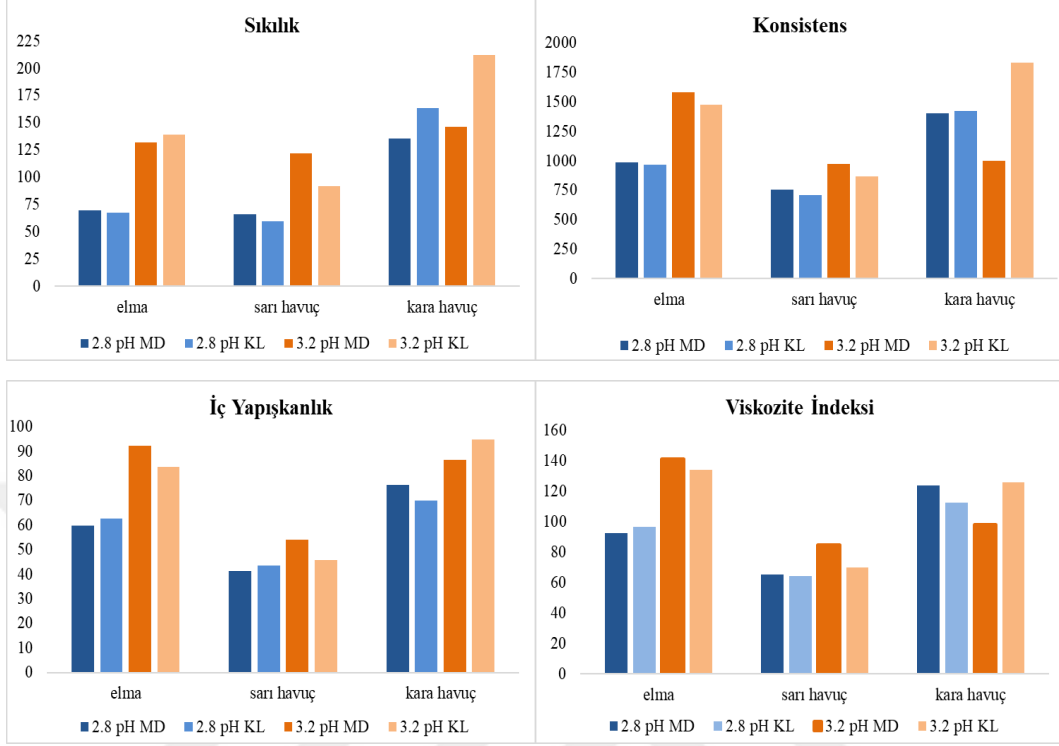
EK 6 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



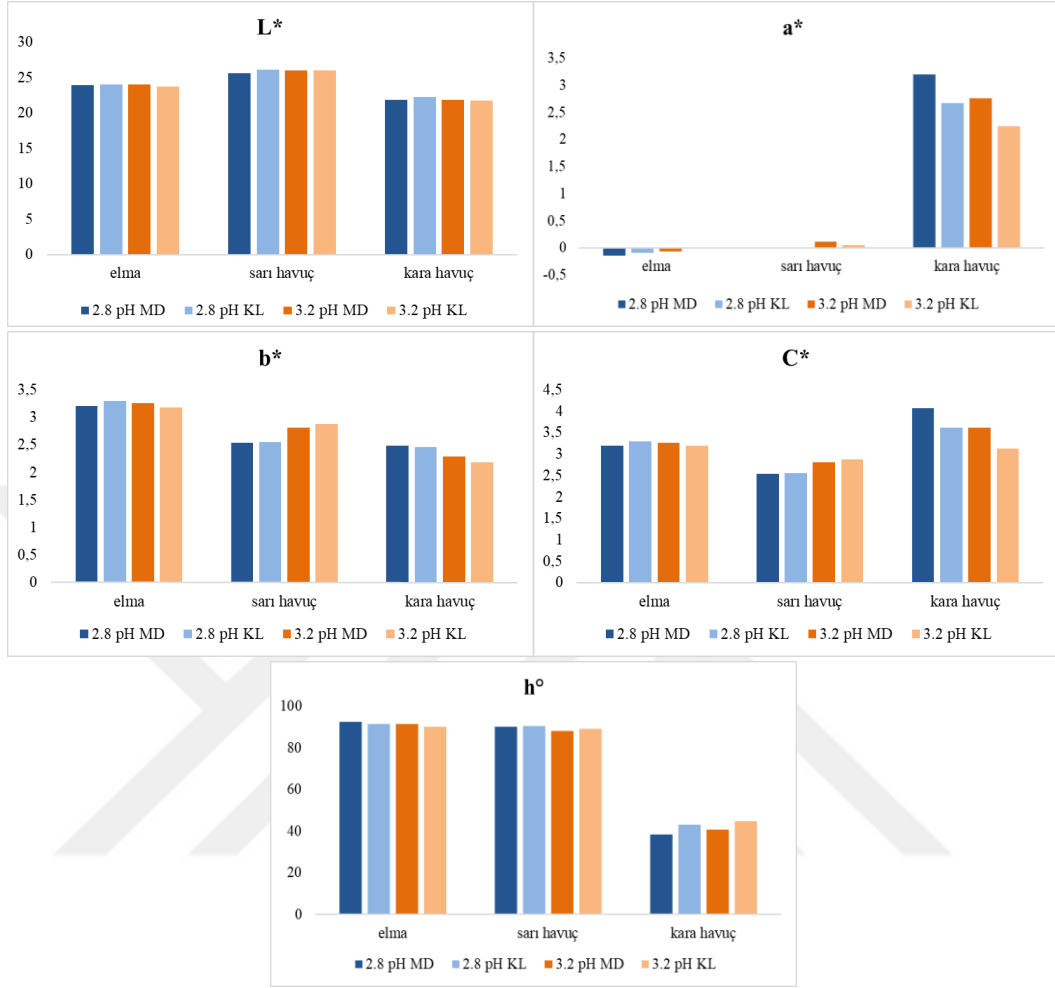
EK 7 Klasik Asit Ekstraksiyon ile Üretilen Kara Havuç Pektinine Ait FT-IR Spektrumu



EK 8 Farklı posalardan iki farklı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen pektin model jellerinin (pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde) geri ekstrüzyon sonuçlarındaki değişimi



EK 9 Farklı posalardan iki farklı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen pektin model jellerinin (pH 2.8 ve 3.2 değerlerinde) L*, a*, b*, C* ve h° sonuçlarındaki değişimi





9. ORJİNALLİK RAPORU

11b- İntihal beyan formu



T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ÖĞRENCİ ve TEZ DANIŞMANI İNTİHAL BEYAN FORMU

Anabilim Dalı	Gıda Mühendisliği		
Öğrencinin Adı ve Soyadı	Derya ATALAY		
Numarası	40633738284		
Lisansüstü Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora <input checked="" type="checkbox"/>	
Tez Sınavına Girdiği Eğitim Yılı ve Dönemi	2020 / 2021	<input checked="" type="checkbox"/> Güz	<input type="checkbox"/> Bahar
Tez Sınavına Girdiği Tarih	30. 12. 2020		
Tezin Sayfa Sayısı	114		
Tez Başlığı (Tr)	Mikrodalga ile Gıda Endüstri Artıklarından Pektin Ekstraksiyonu: Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yapısal ve Teknolojik Karakterizasyon		
Tez Başlığı (En)	Pectin Extraction from Food Industry Wastes by Microwave: Determination of Optimum Conditions, Structural and Technological Characterisation		

Teze ilişkin 13 / 01 / 2021 tarihinde yapılan Turnitin adlı intihal tespit programından enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 5 olarak tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimizi ve yukarıda vermiş olduğumuz bilgilerin doğru olduğunu beyan ederiz.

Derya ATALAY
Öğrenci
(Adı, Soyadı, tarih ve İmza)

Prof. Dr. Hande Selen ERGE
Tez Danışmanı Onayı
(Adı, soyadı, tarih ve İmza)

Açıklamalar:

- 1- Tez savunma sınavı sonrasında başarılı bulunan öğrencinin tez çalışması muhtemel değişiklikleri içeren dosya kullanılarak ikinci kez benzerlik raporu alınır. "Öğrenci ve Tez Danışmanı İntihal Beyan Formu"na işlenir.
- 2- Bu form öğrenci tarafından **elektronik ortamda** hazırlandıktan ve tez sınavından sonra "tez teslim formu (tez sınavı sonrası)" ile birlikte öğrenci dosyasında saklanmak üzere tez danışmanı tarafından EADB aracılığı ile Enstitüye teslim edilmelidir.