



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TURUNÇGİL KABUKLARINDAN MODİFİYE PEKTİN VE
PEKTİN EKSTRAKSİYONU**

Ainur SYEITKHAJY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR**

**II. DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖK**

Ocak, 2017

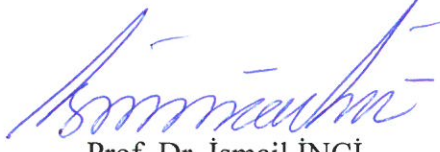
İSTANBUL

Bu çalışma 16.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



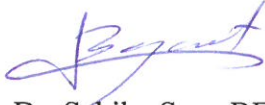
Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



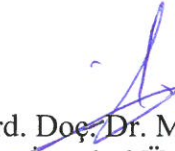
Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Şahika Sena BEYAZIT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. M. Koray GÖK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 114M346 numaralı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, planlanmasında ve çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ş. İsmail Kırbaslar'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına emeği geçen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Aslı Gök'e destekleri ve yönlendirmeleri için içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 114M346 numaralı projesiyle destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Üniversitemizin akademik çalışmaları arasına eklenen bu tezin bilim dünyasına ışık tutmasını ve bu alanda farkındalık oluşturup insanlığa katkıda bulunmasını dilerim.

Çalışmalarında kullandığım limonların teminini sağlayan Batı Akdeniz Tarım Araştırma Enstitüsü (BATEM) ve değerli çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm bu süreçte maddi manevi desteklerini eksik etmeyen değerli eşim İlhan Günbay'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2017

Ainur SYEITKHAJY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. PEKTİN	3
2.1.1. Pektin Kaynağı	3
2.1.2. Pektin Tarihçesi.....	5
2.1.3. Pektin Yapısı	6
2.1.4. Pektin Jelleşmesi	7
2.1.5. Pektin Çeşitleri	7
2.1.5.1. Düşük Metoksilli Pektin Jelleşmesi.....	8
2.1.5.2. Yüksek Metoksilli Pektin Jelleşmesi.....	9
2.1.6. Pektin Kullanım Alanları	11
2.2. PEKTİN EKSTRAKSİYONU	12
2.2.1. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemi.....	15
2.2.2. Ultrases Destekli Ekstraksiyon Yöntemi	17
2.3. PEKTİN MODİFİKASYONU	18
2.4. LİMON	19
3. MALZEME VE YÖNTEM	21
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	21
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	21
3.2.1. Turunçgil Kabuğunun Hazırlanması	21
3.2.2. Asit Çözeltilisinin Hazırlanması	22

3.2.3.	Pektin Ekstraksiyon Yöntemleri	22
3.2.3.1.	<i>Geleneksel Yöntem ile Pektin Ekstraksiyonu</i>	23
3.2.3.2.	<i>Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemi</i>	23
3.2.3.3.	<i>Ultrases Destekli Ekstraksiyon Yöntemi</i>	24
3.2.4.	Pektin Modifikasyonu	24
3.3.	ANALİZ YÖNTEMLERİ	24
3.3.1.	Esterleşme Derecesi Tayini	24
3.3.2.	Nem Tayini	25
3.3.3.	Kül Tayini	25
3.3.4.	İntrinsik Viskozite Tayini	26
3.3.5.	Molekül Ağırlığı Tayini	27
3.3.6.	FT-IR ile Pektin İçeriği Analizi	28
4.	BULGULAR	29
4.1.	GELENEKSEL YÖNTEM İLE PEKTİN EKSTRAKSİYONU	29
4.2.	MİKRODALGA DESTEKLİ PEKTİN EKSTRAKSİYONU	30
4.3.	ULTRASES DESTEKLİ PEKTİN EKSTRAKSİYONU	41
4.4.	PEKTİN MODİFİKASYONU	52
4.5.	PEKTİN ANALİZLERİ	55
4.5.1.	Nem Tayini	55
4.5.2.	Kül Tayini	55
4.5.3.	FT-IR Analizi	56
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	58
	KAYNAKLAR	59
	ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: 3-Boyutlu bitki hücre duvar yapısı.....	3
Şekil 2.2: Pektinin şematik yapısı.....	7
Şekil 2.3: Yüksek metoksilli pektin molekül yapısı	8
Şekil 2.4: Düşük metoksilli pektin molekül yapısı	8
Şekil 2.5: Düşük metoksilli pektin jelleşme mekanizması	9
Şekil 2.6: Yüksek metoksilli pektin jelinin birleşme (kavşak) bölgesi yapısının.....	10
Şekil 2.7: Hidroliz sonucu pektinin gözenekli parçacıktan yüzeye taşınma mekanizması	14
Şekil 2.8: Pektinin endüstriyel üretim süreci	15
Şekil 2.9: Laboratuvar ölçekli mikrodalga destekli ekstraksiyon cihazı	16
Şekil 2.10: Kavitasyon sonucu hücre duvarının parçalanması ve çözücünün hücre yapısına difüzlenmesi.....	17
Şekil 2.11: Laboratuvar ölçekli ultrases destekli ekstraksiyon cihazı	18
Şekil 2.12: Limon yapısı.....	20
Şekil 4.1: Geleneksel ekstraksiyon yöntem ile pektin eldesinde kullanılan düzenek.....	29
Şekil 4.2: Mikrodalga destekli ekstraksiyon cihazı	30
Şekil 4.3: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esteleşme derecesine ait kontur çizimleri	32
Şekil 4.4: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri	32
Şekil 4.5: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	33
Şekil 4.6: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.....	33

Şekil 4.7: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri	35
Şekil 4.8: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri	36
Şekil 4.9: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	36
Şekil 4.10: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.....	37
Şekil 4.11: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri	39
Şekil 4.12: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.....	39
Şekil 4.13: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	40
Şekil 4.14: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri	40
Şekil 4.15: MDE ile elde edilmiş pektin örnekleri	41
Şekil 4.16: Ultrases Destekli Ekstraksiyon cihazı	42
Şekil 4.17: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri	43
Şekil 4.18: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri	44
Şekil 4.19: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	44
Şekil 4.20: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.....	45
Şekil 4.21: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri	46
Şekil 4.22: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.....	47
Şekil 4.23: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	47
Şekil 4.24: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.....	48

Şekil 4.25: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri	49
Şekil 4.26: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri	50
Şekil 4.27: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri	50
Şekil 4.28: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.....	51
Şekil 4.29: (a) Modifikasyon ön işlemi, (b) Modifikasyon işlemi, (c) Ubbelohde viskozimetresi ile vizkozite ölçümü.....	52
Şekil 4.30: Pektin modifikasyonunun 20 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi	53
Şekil 4.31: Pektin modifikasyonunun 30 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi	54
Şekil 4.32: Pektin modifikasyonunun 40 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi	54
Şekil 4.33: Nem analizi için kullanılan kuru havalı sterilizatör cihazı.....	55
Şekil 4.34: Kül fırını.....	55
Şekil 4.35: MDE ile elde edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması	56
Şekil 4.36: UDE ile elde edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması	57
Şekil 4.37: UDE ile modifiye edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması	57

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Meyvelerdeki pektin yüzdeleri.	4
Tablo 4.1: Geleneksel yöntem ile pektin ekstraksiyon şartları ve verimi.	29
Tablo 4.2: MDE ile sitrik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	31
Tablo 4.3: MDE ile asetik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	34
Tablo 4.4: MDE ile propiyonik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	38
Tablo 4.5: UDE ile sitrik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	43
Tablo 4.6: UDE ile propiyonik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	46
Tablo 4.7: UDE ile asetik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.....	49
Tablo 4.8: Pektin modifikasyonu sonucu molekül ağırlığı ve intrinsik viskozite değerlerinin analizi.....	53

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
atm	: Atmosfer basıncı
α	: Mark-Houwink sabiti
°C	: Celcius
C	: Konsantrasyon
cm	: Santimetre
g	: Gram
GHz	: Gigahertz
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
k	: Sabit
m	: Kütle
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
M	: Molarite
M_a	: Molekül ağırlığı
M_v	: Ortalama viskozite molekül ağırlığı
N	: Normalite
n	: Mol sayısı
nm	: Nanometre
p	: Anlamlılık derecesi
rpm	: Devir (returns per minut)
R	: Korelasyon katsayısı
t_o	: Başlangıç süre
t	: Son süre
V	: Hacim
V	: Volt
W	: Watt
w/v	: ağırlık hacim oranı
X₁	: pH deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₂	: Süre deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₃	: Güç deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₄	: Çözücü oranı deneysel tasarımda kodlanmış hali
X₅	: Sıcaklık deneysel tasarımda kodlanmış hali
Y₁	: Verim yüzdesi deneysel tasarımda kodlanmış hali
Y₂	: Esterleşme derecesi yüzdesi deneysel tasarımda kodlanmış hali
η	: İntrinsik viskozite
η_r	: Bağıl viskozite
η_{sp}	: Spesifik viskozite

Kısaltmalar	Açıklama
BBT	: Box-Behnken deney tasarımı
DM	: Düşük metoksil
ED	: Esterleşme derecesi
FAO	: Food and agriculture organization
FT-IR	: Fourier transform infrared spectroscopy
GEY	: Geleneksel Ekstraksiyon Yöntemi
MDE	: Mikrodalga destekli ekstraksiyon
SP	: Saf pektin
TÜİK	: Türkiye istatistik kurumu
UDE	: Ultrases destekli ekstraksiyon
WHO	: Dünya sağlık örgütü (World health organization)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TURUNÇGİL KABUKLARINDAN MODİFİYE PEKTİN VE PEKTİN EKSTRAKSİYONU

Ainur SYEITKHAJY

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

II. Danışman : Yrd. Doç. Dr. Aslı GÖK

Pektin bitkilerin hücre duvarlarında ve meyvelerde bulunan lifli yapılı doğal polisakkaridlerdir. Genellikle gıda ve ilaç endüstrilerinde kıvam arttırıcı, stabilizatör ve emülsifiyer olarak kullanılır. Çalışmada atık olarak değerlendirilen turunçgil kabukları kullanılarak ekonomik değeri yüksek olan pektin elde edilmesi amaçlanmıştır. Geleneksel yöntemle elde edilen pektin ile yeni ekstraksiyon yöntemleri olan Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon ve Ultrases Destekli Ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak elde edilen pektinin kalitesi, verimi ve süresi karşılaştırılmıştır. Ayrıca geleneksel olarak kullanılan inorganik asitler ile karşılaştırmak amacıyla organik asitler kullanılmıştır. Geleneksel yöntemle elde edilen pektin uzun sürede elde edilirken MDE ve UDE yöntemleriyle bu süre 1 saatten daha az süreye indirilmiştir. Bu yöntemler ile düşük ve yüksek metoksilli pektinler elde edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler tepki yüzey metodu ile incelenmiştir. Üretilen pektinlerin nem değerleri % 1,37-2,52 arasında, kül değerleri ise % 0,8-2,5 arasında bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında katma değeri yüksek olan modifiye pektin elde edilmiştir. Deneyler sonucunda en düşük molekül ağırlığı titreşim şiddeti 550 W/cm², 40 dk. işlem süresinde 17883 g/mol olarak bulunmuştur. İşlem süresinin uzaması ve titreşim şiddetinin artması ile molekül ağırlığı düşüşünü arttırdığı gözlemlenmiştir.

Ocak 2017, 81 sayfa.

Anahtar kelimeler: Pektin, Modifiye Pektin, Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, Ultrases Destekli Ekstraksiyon.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

EXTRACTION OF PECTIN AND MODIFIED PECTIN FROM CITRUS PEEL

Ainur SYEITKHAJY

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Aslı GÖK

Pectins are natural fibres polisaccarites which exist in plant cell walls and fruits. Generally their usage are thickener, stabilizer and emulsifier in food and pharmacy industries. In this study we aimed to make a product which has higher economical value while using waste citrus peels. Pectin product quality, yield and production time compared between pectin which produced with conventional process and pectin which produced new technology methods such as Microwave extraction and Ultrasound extraction. Also organic acids are used in purpose of comparison between inorganic acids. It has been observed that the pectin process time takes long time while using conventional production method but with usage of MDE and UDE process the production time reduces to less than 1 hour. With these methods both high methoxylated and low methoxylated pectin has been produced. Response surface method has applied on experimental data. The moisture values of produced pectins are observed between % 1,37-2,52 and ash analysis values are between % 0,8-2,5.

The second part of the study modified pectin which has high economical value is produced. The best result 17883 g/mol was achieved while intensity value 550 W/cm², 40 min process time. It has been observed that with long process time and high intensity values molecular weight decreases.

January 2017, 81 pages.

Keywords: Pectin, Modified Pectin, Microwave Assisted Extraction, Ultrasound Assisted Extraction.

1. GİRİŞ

Turunçgil yetiştiriciliği bakımından ekolojik olarak oldukça uygun hava iklimine sahip olan Türkiye yıllık yaklaşık 3,8 milyon ton turunçgil üretimi yapmaktadır. Ürettiği turunçgillerin üçte birini ihraç ederken üçte birini doğrudan sofralık olarak tüketmektedir ve kalan üçte bir kısmını ise meyve suyu sektöründe kullanmaktadır [1].

TÜİK verilerine göre Türkiye turunçgil üretiminde dünyada ilk 10'a giren ülkeler arasındadır. Yıllık üretimi 4 milyon tona yaklaşan turunçgil üretiminin % 48,5'i portakal % 25,6'sı mandalina % 19,7'si limon ve % 6,2'si greylufttan oluşmaktadır. Genel olarak Ege ve Akdeniz kıyılarında yetiştirilen turunçgillerin % 95'i Çukurova, Antalya ve İzmir bölgesinden toplanmaktadır [1].

Meyve suyu sektöründe kullanılan turunçgillerden önemli miktarda atık meydana gelmektedir. Bu atık doğaya doğrudan bırakıldığında lifli yapısından dolayı çözünme sürecinin uzun olması çevresel sorunlara yol açmaktadır [2].

Neredeyse % 50'si atık olarak değerlendirilen turunçgil kabukları ekonomik değeri yüksek olan önemli miktarda pektin içermektedir. Pektin turunçgil kabuklarında selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bulunan uzun zincirli yapıda ve bu zincirli yapısında çeşitli şeker ve şeker türevlerini içeren doğal polisakkaridlerdir. Ticari pektin E440 kodu ile bilinen bir gıda katkı maddesidir. Gıda endüstrisinde ticari pektin jelleşme ajanı olarak başlıca şekerleme, reçel, meyve suyu ve pastacılıkta dolgu maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pektin meyveli süt ve yoğurt ürünlerinin stabilizasyonunda kullanılır. Meyve suyu üretim süreçlerinin atıkları olan elma posası ve turunçgil kabuğu başlıca pektin kaynağıdır [3].

Modifiye turunçgil pektini çeşitli yöntemlerle depolimerize olmuş pektin (molekül ağırlığı küçültülmüş turunçgil pektini) olarak da bilinir ve turunçgil kabuklarından elde edilen polisakkarittir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar modifiye pektinin biyolojik aktiviteleri olduğunu ortaya koymuştur. Modifiye pektin bazı kanser hücreleriyle birleşme eğilimi gösterir. Özellikle kolon, prostat ve göğüs kanseri türleri üzerinde

yapılan çalışmalarda kanserli hücrelerin kümelenmelerinin engellenmesinde biyolojik aktiviteler gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Modifiye pektinin prostat, habis tümör ve meme kanseri gibi kanser çeşitlerinin tedavisinde etkili olduğu bulunmuştur [4].

Bu tez çalışması kapsamında Geleneksel Ekstraksiyon Yöntemiyle (GEY) birlikte yeni teknolojiler olan Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE) ve Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE) yöntemleri kullanılarak zgn süreçler gerçekleştirilmiştir. Her iki yeni ekstraksiyon metodu için Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Tez alışması kapsamında hem ticari kaynağı yeterli olan hem de pektik madde yüzdesi yüksek olan turunçgil kabuğu kullanılarak ekonomik değeri yüksek olan pektin elde edilmesi amaçlanmıştır.

GEY yönteminde turunçgil kabukları n temizleme işlemlerinden geçirildikten sonra asitle muamele edilerek alkol varlığında pektin çöktürülerek elde edilmiştir. MDE ve UDE yöntemlerinde ise yine n temizleme ve kurutma işlemlerinden geçirilen turunçgil kabukları Mikrodalga ve Ultrases cihazlarında kısa ve etkin sürede ekstraksiyonu gerçekleştirilerek alkol varlığında pektin çöktürülerek elde edilmiştir. Takiben elde edilen pektinin bir sonraki aşamasında modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızın son aşamasında elde ettiğimiz pektin ve modifiye pektinin fiziksel ve kimyasal özellikleri tayin edilerek standartlara göre işlem süresi ve veriminin iyileştiği gözlemlenmiştir.

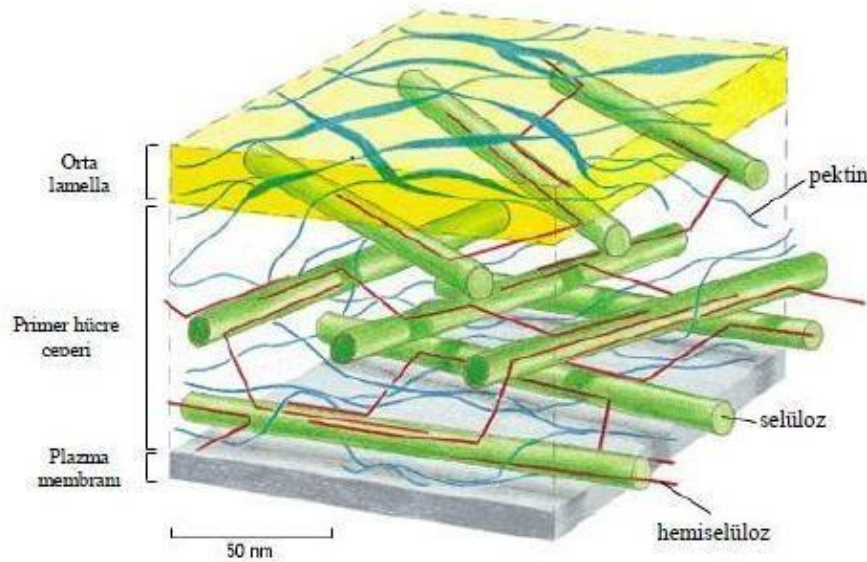
2. GENEL KISIMLAR

2.1. PEKTİN

2.1.1. Pektin Kaynağı

Pektin bitkilerin hücre duvarlarında bulunan kompleks polisakkaridlerdir ve selüloz ağları için hidratlama ajanı ve bağlayıcı malzeme fonksiyonu görevini görür [5]. Çoğunlukla primer hücre duvarının büyümesinin ilk aşamalarında meydana gelir ve bitkilerin hücre duvarındaki kuru maddelerin üçte birini oluştururlar [6].

Bitkideki komşu hücrelerin çeperleri birbirine pektin ile bağlanır ve pektinden oluşan bu tabakaya orta lamella tabakası denir. Pektin miktarı en çok lamella tabakasında bulunur ve hücre duvarından plazma membranına doğru gittikçe miktarı azalır. Hızlı büyüyen ve yüksek nem içeren yumuşak bitki dokuları yüksek miktarda pektin içerirler. Hatta bitkilerin büyüme evresinde bitkideki su ve bitki sıvılarının taşınmasının kontrolünde önemli görevi olduğu düşünülmektedir [7]. Şekil 2.1’de 3 boyutlu bitki hücre duvarı yapısındaki pektin görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.1: 3-Boyutlu bitki hücre duvar yapısı [8].

Pektin hemen hemen bütün bitkilerin hücre duvarlarında ve lamella tabakasında bulunmasına rağmen ticari pektin üretimi için kullanılabilir kaynaklar oldukça sınırlıdır. Hatta farklı kaynaklardan elde edilen pektinlerin jel yapma özelliği de birbirinden farklıdır. Bunun için en önemli parametrelerden biri de molekül ağırlığı ve metilleşme derecesidir. Meyvedeki pektik madde yüzdesinin yüksek olması pektin eldesi için iyi bir kaynak olabilir fakat yüksek miktarda pektin eldesi için ticari kaynağının da yeterli olması gerekmektedir [9]. Aşağıdaki Tablo 2.1’de bazı meyvelerin pektin yüzdeleri yaş meyve yüzdesi üzerinden karşılaştırılmıştır. Bu değer kuru madde yüzdesinde değişmektedir.

Tablo 2.1: Meyvelerdeki pektin yüzdeleri [10,11,12].

Meyve	% Pektik madde
Elma posası	1,5-2,5
Muz	0,7-1,2
Havuç	0,2-0,5
Limon	2,5-4,0
Şeftali	0,1-0,9
Çilek	0,6-0,7
Mango	0,26-0,4
Portakal kabuğu	3,5-5,5

Ticari pektin üretimi için meyve suyu üretim süreçlerinin atıkları olan elma posası ve turunçgil kabuğu başlıca pektin kaynağıdır. Başlangıçta sadece gıda sektöründe kullanımıyla sınırlı olan pektin günümüzde sağlık sektöründe de önemli kullanım alanına sahip olmuştur. Tablo 2.1’de de görüldüğü gibi elma posası ve turunçgil kabuğu pektik madde yüzdesi yüksek meyveler arasına girmektedir. Pektin üretimi için kullanacağımız ham madde birtakım ön işlemlere tabi tutulacaktır. Bu ön işlemlerin başında yıkama ve kurutma gelmektedir. Turunçgil kabuğu önemli miktarda pektin metilesteraz enzimi içerir. Bu enzimler pektin üretim sürecini doğrudan etkileyen faktörlerden biridir. Yaş kabuk veya posada bulunan enzimler kısa sürede meyvenin bozunmasına yol açmaktadır. İstenmeyen bu duruma çözüm olarak meyvedeki enzim faaliyetinin durdurulması için yaş kabuk veya posalar kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu sebeple pektin üretimi için kabuk veya posanın hemen kullanılması veya kurutulması önemlidir. Pektik madde ısıya karşı oldukça duyarlı olduğundan belli bir sıcaklığın (50 °C) altında kurutma işlemi yapılmazsa verim kaybına neden olmaktadır.

Yıkama işlemi de enzim ve küflerden arındırmak için en az kurutma kadar önemlidir ve iyi saflıkta, verimi yüksek pektin eldesi için yapılması gereken ön işlemlerden biridir [13].

Literatürde pek çok pektin kaynaklarına rastlamak mümkün. Bunlardan bazıları şeker pancarı ve ay çiçeğidir. Şeker pancarının pektik madde yüzdesi yüksektir, düşük maliyetlidir ve ticari kaynağı da yeterlidir. Fakat elma posası ve turunçgil kabuğuna kıyasla jelleşme gücünün zayıf olmasından dolayı ticari pektin üretimi için tercih edilmemektedir. Şeker pancarının jelleşme gücünün zayıf olmasının başlıca sebebi ise yüksek asetil grupları içermesi ve pektin molekül ağırlığının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [14]. Diğer bazı dezavantajları da yüksek miktarda doğal şeker içermesinden dolayı galakturonik asit içeriğinin düşük olması, esterleşme derecesinin düşük olması, ferulik asit içermesi vb. dir [13,14]. Ayçiçeği ticari pektin eldesi için diğer alternatif kaynaklardan biridir. Olgun ayçiçeği çekirdeği % 5 suda çözünen yüksek metoksilli pektin, % 14,3 suda çözünmeyen düşük metoksilli pektin içermektedir ve sapları da % 5 suda çözünmeyen pektin içermektedir. Uygun şartlarda elde edilirse modifiye edilerek istenilen alanda kullanılabilmektedir [15].

2.1.2. Pektin Tarihçesi

Fransız kimyager 1790 yılında Louis Nicolas Vauquelin bazı meyvelerin jel yapabilme özelliğinden bahsetmiştir [16]. İlk bilimsel çalışma 1825 yılında Fransız kimyager Henri Braconnot tarafından yapıldı. Henri Braconnot pektin yapısını tanımladı ve Yunanca “pektos” yani “donmak” kelimesinden türeterek “pektik asit” ismini verdi. Henri Braconnot pektini “meyve yapısının önemli bir parçasını oluşturan pektin, pektinaz isimli enzim ile pektik aside dönüşür ve bu kimyasal yıkım sırasında meyve, hücre duvarları bozuldukça yumuşar” şeklinde tanımlamıştır [17].

Pektin 18. yüzyılın başlarında keşfedildiğinden beri reçel yapımında kullanılmaktadır. Yerel ticari reçel üreticileri ihtiyaç duyduğu pektin için hammadde sağlamak amacıyla meyve suyu üreticilerine başvurmaya başladı. Ticari meyve suyu üreticileri atık olarak değerlendirdiği elma posalarını kurutarak satmaya başladı. Daha iyi kıvamlı ve kaliteli reçel üretmek için pektin gereksiniminin arttığını fark eden üreticiler sanayi devriminin başlamasıyla ticari pektin üretimine başladı [18].

Almanya’da 1908 yılında ilk ticari pektin sıvı şekilde satılmaya başladı. Amerika’da 1913 yılında patenti alınarak üretilmeye başlayan pektinin bugünkü piyasadaki yıllık üretimi dünya genelinde 2014 yılı itibarıyla 80 bin tona ulaşmıştır. Türkiye pektin

ihtiyacının tamamını ithalat yoluyla karşılamakta olup hazır gıda sektörünün gelişmesiyle birlikte her geçen yıl talep giderek artmaktadır [18,19].

Son yıllardaki bilimsel araştırmalara baktığımızda özellikle doğal bitki polisakkaridlerine yönelik çalışmaların arttığı gözlenmektedir. Pek çok çalışmalar doğal bitki polisakkaridleri ve onların türevinin gıda ve sağlık sektöründeki yaygın kullanım alanının giderek arttığını göstermektedir [20].

2.1.3. Pektin Yapısı

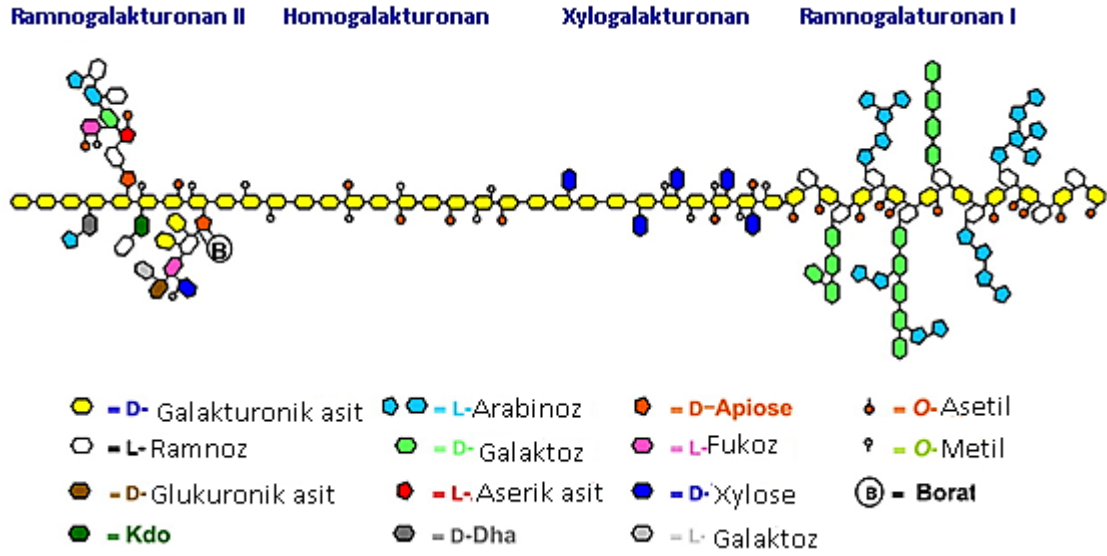
Pektinin kimyasal yapısı yıllardır pek çok bilimsel araştırmaların konusu olmuştur. Pektin yapısının aydınlatılması bitkilerin büyümesi ve gelişmesini, meyvelerin olgunlaşmasını, besin lifi ve gıdaların işlenmesini anlamamız için büyük önem arz etmektedir. Diğer birçok polisakkaridler gibi pektin de polimoleküler ve polidisperse (birbirinden farklı büyüklükteki taneciklerin oluşturduğu kolloidal sistem), yani molekül ağırlığı ve kimyasal yapısı heterojendir. Bileşimi ekstraksiyon şartları, kaynağı ve diğer çevresel faktörlere göre değişiklik göstermektedir [21].

Pektinin temel yapısı galakturonik asit zincirinden oluşmaktadır. Galakturonik asit zinciri 4 ana pektik polisakkaridden oluşur. Bunlar Homogalakturnan (HG), Ramnogalakturnan I (RGI), Ramnogalakturnan II (RGII) ve Xylogalakturnan (XGA) [22]. (Şekil 2.2)

Homogalakturnan D-galakturonik asit birimlerinin $\alpha(1\rightarrow4)$ glikozidik bağlarıyla bağlanmış düz polimer zincirlerinden oluşur ve karboksil grupları metil gruplarıyla farklı oranlarda esterleşmiştir. Ramnogalakturnan I ana zincirinde disakkarid birimlerinin $\alpha(1\rightarrow2)$ -L-Ramnoz- $\alpha(1\rightarrow4)$ -D-Galakturonik asit tekrarlanmasından oluşmaktadır. Yan zincirlerinde çok yaygın olarak L-Arabinoz, D-Galaktoz ve D-Xyloz gibi doğal şeker türevlerini içerir ve bitkinin cinsine göre yan zincirlerdeki şeker türevlerinin çeşidi, miktarı ve uzunluğu değişiklik göstermektedir [23,24]. Ramnogalakturnan I ana zincirindeki galakturonik asit birimlerinin C-2 ve C-3 bağlarına O-asetil grubu, C-4 ve nadiren de C-3 bağlarına ramnoz grubunun % 20-80'i bağlanmaktadır [25,26].

Ramnogalakturnan II en az yedi Galakturonik asit ana zincirine 4 farklı yapıdaki oligosakkaridlerin yan zincir olarak bağlanmasından oluşmaktadır. Bu bölgeye aynı zamanda saçaklı bölge de denmektedir [27]. Xylogalakturnan ise galakturonik asit ana

zincirine $\beta(1\rightarrow3)$ -D-Xyloz grubunun yan zincir olarak bağlanmasından oluşur ve karboksil grupları metil gruplarıyla farklı oranlarda esterleşmiştir [22]. Şekil 2.2’de pektinin şematik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Pektinin şematik yapısı [28].

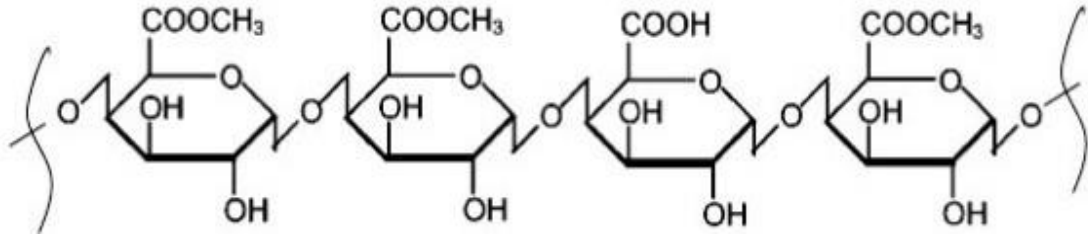
2.1.4. Pektin Jelleşmesi

Pektini üstün kılan en belirgin özelliği Ca^{2+} iyonları veya asit ($\text{pH} = 1,5-3,5$) ve şeker (% 55) varlığında jelleşme özelliğine sahip olmasıdır. Bu özelliği pektini birçok gıda ürünlerinin işlenmesinde kullanılan önemli bir madde yapmaktadır [29]. Jel sıvı bir ortam içine daldırılmış çapraz bağlanmış polimer moleküllerinin 3 boyutlu ağ yapılı halidir. Bu sistemde içerdiği polimer tamamen çözülmüş ve çöktürülmüş arasındaki akı haldedir [30]. Çapraz bağlanmış pektin moleküllerinin zincir uzunlukları ağ yapısı oluşumunu etkilemektedir. Buna göre iyi bir jel oluşumu ile pektin moleküllerinin zincir uzunlukları doğru orantılıdır. Galakturonik asit ana zincirindeki karboksil gruplarının bir kısmıyla esterleşmiş metil grupları jelin kıvamını ve pektinin jel yapma gücünü belirlemektedir [31].

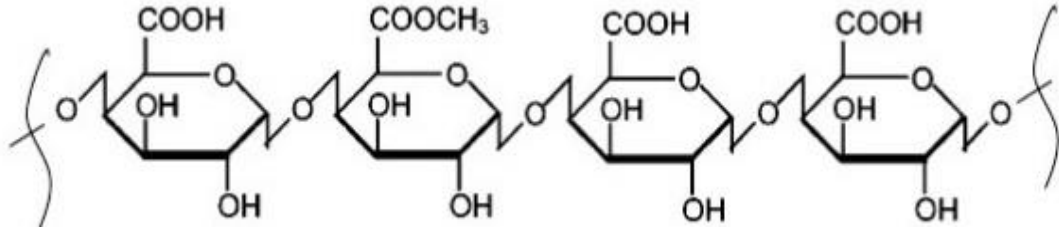
2.1.5. Pektin Çeşitleri

Ticari pektin genel olarak jelleşme özelliğine göre 2 ana sınıfa ayrılır. Pektin molekülünün Galakturonik asit ana zincirindeki karboksil gruplarının % 50’den fazlası metil grubuyla esterleşmiş ise Yüksek Metoksilli pektindir. Pektin molekülündeki galakturonik asit ana zincirindeki karboksil gruplarının % 50’den azı metil grubuyla esterleşmiş ise Düşük Metoksilli pektindir [32]. Toplam galakturonik asit birimindeki

esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranı esterleşme (metilasyon) derecesi olarak ifade edilir. Doğal yüksek esterli pektinler en fazla % 75 esterleşme derecesine sahiptirler [33]. Yüksek metoksilli pektin ile düşük metoksilli pektinin jelleşme mekanizması birbirinden farklıdır. Aşağıda (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4) yüksek metoksilli pektin ve düşük metoksilli pektin molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Yüksek metoksilli pektin molekül yapısı [34].

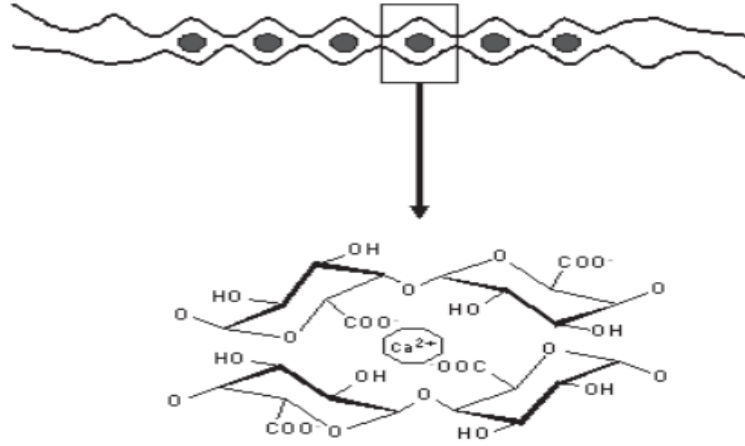


Şekil 2.4: Düşük metoksilli pektin molekül yapısı [34].

2.1.5.1. Düşük Metoksilli Pektin Jelleşmesi

Düşük metoksilli (DM) pektinlerin jelleşmesi iki farklı galakturonik asit zincirindeki karboksil gruplarının katyonlarla (genellikle Kalsiyum) iyonik bağ oluşturmasıyla gerçekleşir. Birbirine iyonik bağla bağlanan galakturonik asit zinciri üç boyutlu ağ oluşturarak jelleşme meydana getirir [23]. İyi bir jel oluşumu özellikle de kalsiyum katyonu varlığında, geniş pH aralığında, yüksek sıcaklıkta ve bir miktar şeker konsantrasyonu varlığında gerçekleşmektedir [35]. Pektin molekülünü oluşturan galakturonik asit zincirindeki karboksil grupları, Ca^{2+} iyonuna oldukça duyarlıdır ve bu iki değerlikli katyon karboksil gruplarıyla tuz oluşturarak üç boyutlu ağ meydana getirmektedir. Poligalakturonik zincirler divalent iyonları varlığında her bir zincir 2'ye bükülmüş simetri şeklinde negatif boşluklardan oluşan bir dizin oluşturur. Bu negatif boşluklara Ca^{2+} katyonu yerleşir ve 'yumurta kutusu' bağlaması olarak bilinen DM Pektin jelleşme mekanizması meydana gelir [3]. Jel oluşturma gücü metoksil gruplarının azalmasıyla artmaktadır ve düşük Ca^{2+} seviyelerine bile çok duyarlı serbest karboksil gruplarının dağılımı önlenmektedir. DM Pektin jelleşmesinde jelleşme sıcaklığı ve jelin

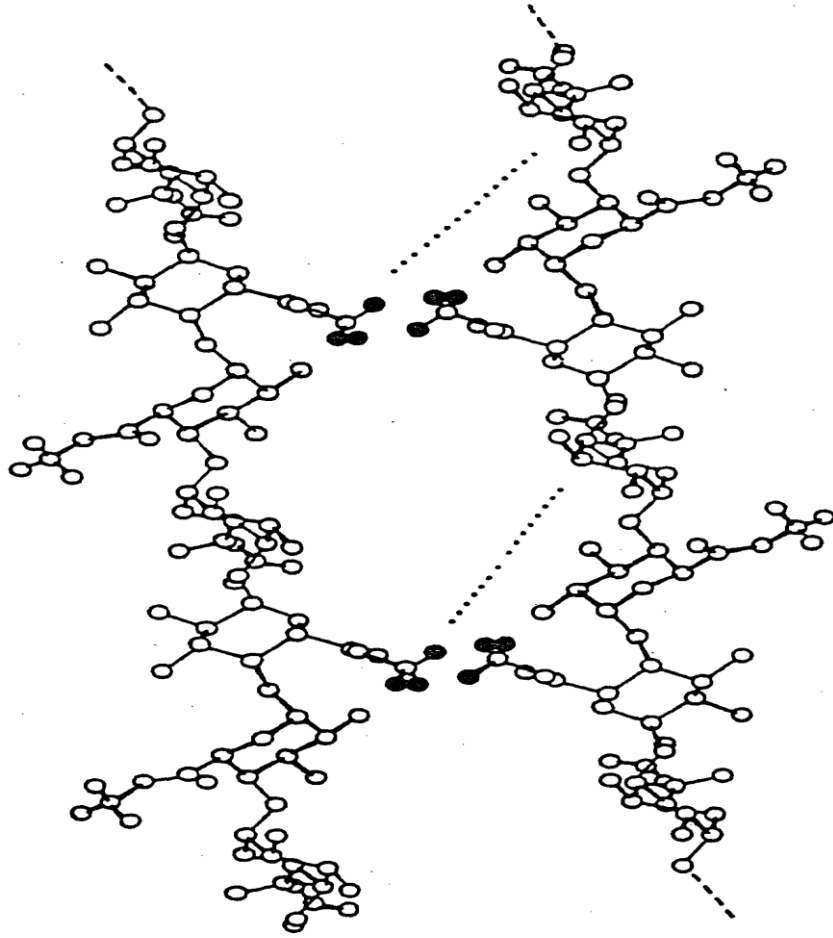
sertliği Ca^{2+} konsantrasyonu ile ilişkilidir ve buna göre uygun seviyede Ca^{2+} konsantrasyonu ortama ilave edilmelidir [36]. Ayrıca ortama ilave edilen Ca^{2+} konsantrasyonu düşük molekül ağırlıklı pektin zincirlerinin bile jel oluşturmasını sağlamaktadır. DM pektin jelleşme mekanizması Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Düşük metoksilli pektin jelleşme mekanizması [23].

2.1.5.2. Yüksek Metoksilli Pektin Jelleşmesi

Genel olarak fiziksel veya kimyasal değişimlerle pektin moleküllerinin çözünürlüğünün azalması sonucu çözünmüş pektinden jel meydana gelmektedir [37]. Yüksek metoksilli pektinlerin jel oluşturma mekanizması düşük metoksilli pektinlerin jel oluşturma mekanizmasından tamamen farklıdır. Yüksek metoksilli pektinlerin jelleşmesi için ortamdaki şeker konsantrasyonunun en az % 55 olması gerekirken düşük metoksilli pektinler şekersiz ortamda jelleşebilme özelliğine sahiptirler. Aynı zamanda ortamın asidik olması ($\text{pH} < 3,6$) yüksek metoksilli pektin jelleşmesi için önemli faktörlerden biridir [38]. Düşük pH’lı yani asidik ortamda pektin molekülündeki karboksil iyonları karboksilik asit iyonlarına dönüştürülür, böylece pektin zincirleri arasındaki itme azalır. Bu şartlar hidrojen bağlarının oluşumunu sağlar ve yüksek metoksilli pektinlerin jelleşmesi için neden asidik ortama ihtiyaç duyulduğunu açıklamaktadır. Hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler jel oluşum aşamasında gerçekleşen ortak etkileşimlerdir. Jel oluşumu için yeterli hidrofobik etkileşimin sağlanması için su aktivitesi düşürülmelidir. Yüksek şeker konsantrasyonu su aktivitesini düşürdüğü için ortama şeker konsantrasyonunu eklenmesi gerekmektedir [39]. Şekil 2.6’daki yapıda hidrojen bağları ve metil gruplarının hidrofobik etkileşimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Yüksek metoksilli pektin jelinin birleşme (kavşak) bölgesi yapısının X-ray görüntüsü [40].

Hidrojen bağları (kesik noktalı) ve metil grubu hidrofobik etkileşimi (içi dolu yuvarlak).

Hidrojen bağı elektronegatif atomun (oksijen) elektron çifti ve başka bir grubun hidrojen atomu (kısmi pozitif yük) arasındaki çekici kuvvetler tarafından oluşur. Hidrojen atomlarının yarıçaplarının küçük olması ve polar olmaya kuvvetli bir eğilim gösterdiği için diğer dipol-dipol etkileşimlere göre hidrojen bağları daha kuvvetlidir [41]. Hidrofobik etkileşimler polar olmayan gruplar tarafından oluşturulan güçlü çekim kuvvetleridir. Pektin moleküllerinin polar olmayan metoksil grupları ile su molekülleri arasındaki istenmeyen etkileşimle hidrofobik etki artar. Jel oluşumu için hidrojen bağı tek başına yetersiz kaldığı için hidrofobik etkileşimler temel etkileşimler olarak kabul ediliyor. Özetleyecek olursak yüksek metoksilli pektin jelleşmesi şeker konsantrasyonu varlığında, düşük pH'lı ortamda, kavşak bölgelerinde kovalent olmayan çapraz bağlı polimer içeren, metil ester grupları arasında hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimi olan

bir mekanizmadır. Yukarıda bahsedilen yüksek metoksilli pektin jelleşme mekanizması tüm bu şartların sağlanmasıyla gerçekleşmektedir [42].

2.1.6. Pektin Kullanım Alanları

Pektin, kullanımı tüm ülkelerde izin verilmiş ve günlük tüketim miktarında sınırlama olmayan, doğal gıda bileşenidir. FAO/WHO komiteleri tarafından da güvenli gıda katkı maddesi olarak tavsiye edilmiştir [43]. Pektin en çok gıdalarda jelleştirici, kıvamlaştırıcı, düzenleyici, emülgatör ve stabilizör olarak kullanılır. Son yıllarda pektin düşük kalorili gıdalarda yağ veya şeker yerine kullanılmaktadır. Pektin molekülünün işlevselliğini belirlemek için en önemli faktör metilleşme derecesi ve molekülün büyüklüğüdür. Çok yaygın endüstriyel kullanım alanına sahip olduğundan ticari kullanım için işlevselliği pektinin sınıflandırılmasıyla belirlenir [44]. Piyasada 100-500 arası pektin çeşidi mevcuttur. Bunlar genellikle jelleşme özelliklerine göre sınıflandırılmıştır [45].

- ✓ Reçeller ve Jöleler
- ✓ Konserveler
- ✓ Dondurulmuş gıdalar
- ✓ İçecekler
- ✓ Soslar
- ✓ İlaç Sektörü
- ✓ Şekerleme ve Pastacılık Sektörü
- ✓ Kozmetik sektörü

Pektin en çok reçel ve jöle yapımında kullanılmaktadır. Düşük kalorili besin tüketiciler ve şekersiz ürünlere ihtiyaç duyan şeker hastalarının tercih ettiği az şekerli veya şekersiz reçel ve marmelat talebi giderek artmaktadır. Bu tür ürünlerde genellikle düşük metoksilli pektinler tercih edilmektedir. Çünkü düşük metoksilli pektin şekersiz ortamda jelleşebilmektedir. Agar ve karagenan gibi doğal sakızlar da jöle yapımında ve düşük şekerli ürünlerde kıvam arttırıcı olarak kullanılıyor olsa da düşük metoksilli pektinin bu doğal sakızlardan avantajı asidik koşullar altında daha fazla stabil olmasıdır. Ancak DM pektin jellerinin sertleşme (donma) süresinin kontrolünün zor olması dezavantajı olabilir [46]. Çünkü sertleşme süresinin hızlı veya yavaş olması ürünün kalitesini etkilemektedir. Örneğin reçellerde yavaş sertleşen bir pektin tercih ettiğinizde reçel sertleşene kadar reçeldeki katı meyve parçacıkları çöker ve meyve parçalarının belli bir oranda dağılımı

sağlanamaz. DM pektinlerin şekersiz ortamda jelleşebilme özelliğinden dolayı et ve balık konservesi gibi şeker içermeyen ürünlerde kullanılabilir olması önemli avantajlarından biridir. Aynı zamanda dondurulmuş ürünlerin ısıtma aşamasında erimeden dolayı şekil bozulması ve şurup kaybının önlenmesi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Pektin yoğurt, peynir gibi süt ürünlerinin uzun süre kıvamını bozmadan dayanması için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [47].

Pektinin tıptaki uygulama alanları da oldukça geniştir. Kandaki kolesterol seviyesini etkilediği ve aynı zamanda toksik katyonların zehirlenmesine karşı doğal koruyucu madde olarak davrandığı düşünülmektedir [48]. Kanamalarda kanın pıhtılaşma süresin kısaltarak kanamanın kontrol edilmesinde uygulaması mevcuttur [49]. Pektin sülfat da tam tersine kanın pıhtılaşma süresini uzattığı için heparin yerine kullanılabilir [50,51]. Özellikle bebeklerde ishal hastalıklarının tedavisinde yaygın kullanılmaktadır. Çalışmalarda DM pektin, alüminyum hidroksit ve magnezyum oksit karışımı gastrik ve duodenal ülserlerin tedavisinde yararlı olduğu rapor edilmiştir [52]. Biyolojik olarak bozunabilir ve geri dönüştürülebilir doğal ürünlerden yapılmış film yapımı giderek artmaktadır. Pektin tek başına veya jelatin ile birlikte ilaç kapsül maddesi olarak kullanılmaktadır [53,54]. İnsan ve köpeklerde yapılan test sonuçlarında tükürük ve mide suyunda pektini parçalayıcı enzim olmadığı görülmüştür. Yine insan ve hayvanlarda yapılan çalışmalara göre pektin kolondaki bakteriyel enzimler tarafından bozunmaktadır. Pektinden bu bakteriyel fermentasyon sonucu oluşan ana ürünler karbondioksit, formik asit ve asetik asittir [47].

2.2. PEKTİN EKSTRAKSİYONU

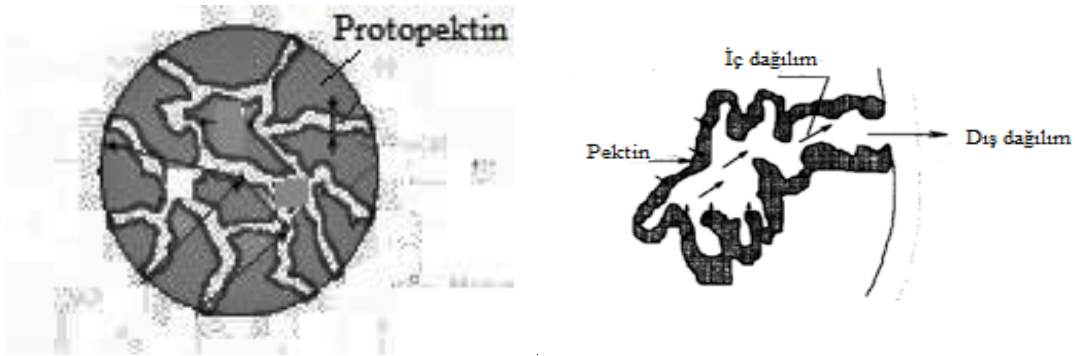
Pektin ekstraksiyonu kimyasal, fiziksel ve enzimatik olmak üzere 3 ana yöntem ve bunların türevleri ile yapılmaktadır [55]. Bu çalışmada ticari pektin üretiminde en sık kullanılan asit ile ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Üretim aşaması hammaddenin yıkanması, kurutulması, öğütülmesi, asit çözeltisinde pektinin ekstraksiyonu, ekstraktın süzülmesi, alkol ile çöktürülmesi ve yıkanması, elde edilen pektinin kurutulması ve öğütülmesinden oluşmaktadır. Ekstraksiyon yapılmadan önce kullanılacak hammaddenin standardizasyonu yapılması gerekmektedir. Pektin ısıya karşı duyarlı olduğu için ekstraksiyon öncesi ön işlemlerde yüksek sıcaklık tercih edilmemelidir. İlk olarak hammadde şeker, asit, pigment gibi istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için su ile (15 °C altında) yıkanır. Bazı üreticiler çözünme sonucu bir miktar pektin kaybına neden

olduğunu düşündüğünden bu adımdan kaçınılmaktadırlar [56]. Yıkama işleminden sonra uygun boyutlara getirilmesi için parçalayıcıda kıyılır. Yaş meyve kabuğu doğrudan ekstraksiyona tabi tutulursa daha kaliteli pektin elde edilir. Fakat genellikle meyve suyu fabrikalarının artığı olan hammaddenin depolanması için içerdiği enzimlerin inaktif hale getirilmesi gerekmektedir. Aksi halde mikrobiyal aktivite sonucu hammadde bozunmaktadır. Bu da istenmeyen bir durum olduğundan hammadde genellikle kurutulmaktadır [57]. Kurutma işlemi 60-65 °C'yi aşmamalıdır. Kurutma işleminden sonra hammadde doğrudan pektin ekstraksiyonunda kullanılabilir veya sezon dışında pektin üretiminde de kullanılmak üzere depolanabilir [31]. Pektin verimi sıcaklık, ekstraksiyon süresi, pH, ekstraksiyonda kullanılan çözelti türleri gibi ekstraksiyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir [58]. Aynı zamanda pektin ekstraksiyonu için kullanılan yöntemler de pektin yüzdesini etkilemektedir. Ekstraksiyon için kullanılan yöntemlerin başında Geleneksel Ekstraksiyon Yöntem (GEY) gelmektedir. Teknoloji geliştikçe yeni ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmektedir. Bunlardan bazıları Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE) ve Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE) yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Ticari pektin üretimi için genellikle asit ekstraksiyonu tercih edilmektedir ve genellikle maliyeti düşük olan hidroklorik ve sülfürik asitler kullanılmaktadır [59]. Bunun yanı sıra sitrik asit, propiyonik asit ve asetik asit gibi organik asitler de kullanılmaktadır. Pektin ekstraksiyonu için kullanılan tüm yöntemler aynı adımlardan oluşmaktadır. Standardize edilmiş hammadde sıcak asit çözeltisi (pH= 1-3) ile muamele edilir [57]. Genel olarak 50 °C ile 100 °C için 0,5 ile 10 saat arasında değişen sıcaklık ve süre, hammaddenin tipi ve istenilen pektinin çeşidine göre değişmektedir [60,61]. Pektin meyve ve bitki dokusunda suda çözünmeyen protopektin şeklinde bulunur. Yüksek molekül ağırlığına sahip bu protopektinlerin suda çözünmez olmasının sebebi pektik maddeler arasındaki bağlara ve büyük moleküllerin hücre çeperindeki diğer maddelerce sarılmasına bağlıdır [62]. Ekstraksiyon sürecinde, pektin ve diğer bileşikler arasındaki bu bağlar kırılırken pektinin kimyasal yapısına minimum hasar verilmesine odaklanılmalıdır [63].

Ekstraksiyondaki temel prensip protopektinin asidik hidrolizidir [64,65]. Pektin ekstraksiyonu başlıca üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama protopektinin hidrolizi sonucu asit çözeltisinde katı fazın oluşumunun gerçekleşmesi. İkinci aşama hidrolizden

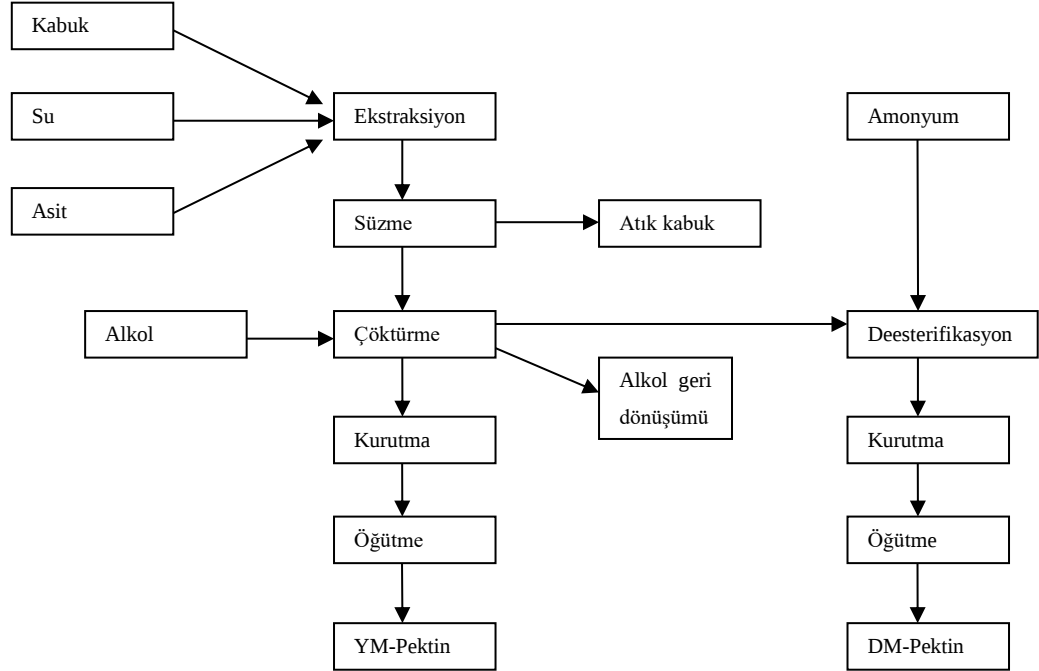
sonra katı faz gözeneklerindeki çözünmeye başlayan pektinin iç dağılımının gerçekleşmesi. Son aşamada çözünmüş pektinin sınır tabakadan dışa doğru dağılımı gerçekleşmektedir (Şekil 2.7). Yani kabuktaki protopektin suda çözünen pektine dönüşür ve ekstraksiyon çözeltisine geçer. Burada elde edilen pektinin bir kısmı düşük molekül ağırlıklı bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu da ekstraksiyon sürecinde istenmeyen bir durumdur [66].



Şekil 2.7: Hidroliz sonucu pektinin gözenekli parçacıktan yüzeye taşınma mekanizması [64].

Ekstraksiyon sonunda elde edilen ekstrakt çözeltisinden posa ve tortuların arındırılması için süzme işlemi gerçekleştirilir. Süzme işleminin ardından posalar hayvan yemine küspe olarak katılması için ayrılır ve ekstrakt çözeltisi soğutularak % 4 pektin içerecek şekilde buharlaştırıcıda derişiklendirilir [31]. Elde edilen sıvı pektin bu şekilde de piyasaya sürülebilir veya birkaç işlem sonucu toz hale getirilerek ambalajlanmaktadır. Toz hale getirilmesi için kurutma işlemi yine düşük derece yapılmalıdır (60-65 °C altında). Kurutulan pektin istenilen boyutta öğütülerek ambalajlanır. Pektin kullanım alanına göre, jel yapma özelliği ve jölenin katılma süresi özel olarak ayarlanmış toz halde üretilebilir. Taşıma maliyetinin az olduğu üretim merkezine yakın alanlarda kullanılacaksa sıvı pektin olarak da pazarlanabilmektedir [33,67]. Pektin ekstraksiyonunda kullanılan tank ve diğer tüm cihazların korozyona karşı dayanıklı malzemelerden yapılması gerekmektedir. Ekstraksiyon çözeltisi asitli olduğundan korozif özelliklidir ve alüminyum, paslanmaz çelik, porselen veya emaye kaplı çelik malzemeler gibi korozyona karşı dayanıklı malzemeler tercih edilmelidir. Ekstrakt çözeltisindeki asit etanol ile yıkama işlemi sırasında uzaklaştırılmaktadır. Pektin üretiminin her aşamasında kullanılan suyun özelliğinin pektin üzerine etkisi büyüktür. Bu yüzden tüm pektin üretim süreci boyunca iyon değıştiricilerde ağır metal iyonlarından arındırılmış destile(damıtık) su kullanılmalıdır [31]. Şekil 2.8’de Yüksek Metoksilli

Pektin ve Düşük Metoksilli Pektin ekstraksiyon aşamaları basit bir şema üzerinde gösterilmiştir.

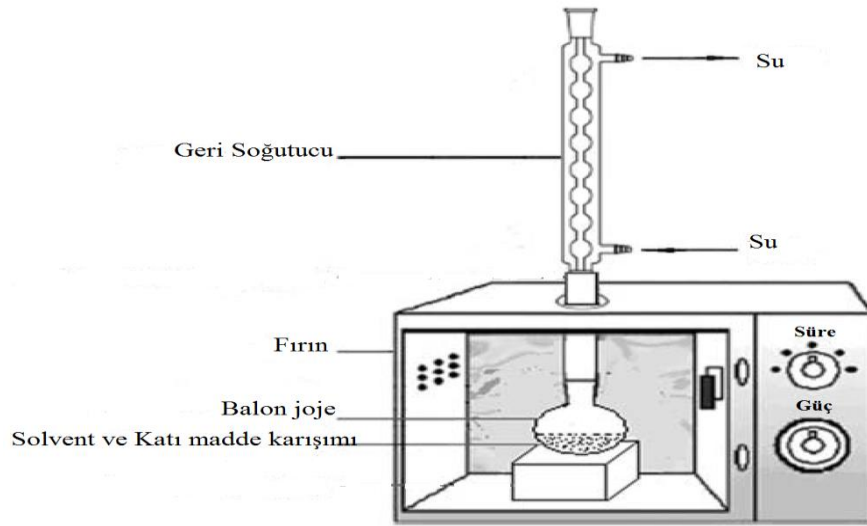


Şekil 2.8: Pektinin endüstriyel üretim süreci [68].

2.2.1. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemi

MDE hacimsel ısıtmaya dayalı çalışmalarda farklı proseslere göre alternatif olarak gösterilen çevre dostu bir prosestir. Mikrodalgalar, dalga boyları 1 nm ile 30 cm ve frekansları 300 MHz ve 300 GHz arasında değişebilen elektromanyetik dalgalar. Elektromanyetik radyasyonun bir çeşidi olan mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radar dalgaları ile radyo dalgaları arasında yer alırlar. Mikrodalga fırınlar magnetron transformatör, dağıtıcı ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Magnetronlar 4000-6000 V'luk elektrik enerjisini mikrodalgalara dönüştürürler. Magnetronun üretmiş olduğu yüksek enerji küçük bir anten yardımıyla dağıtıcılara aktarılır ve dağıtıcılar bu dalgaları fırın boşluğuna taşırlar [69]. MDE cihazındaki işlem mikrodalga radyasyonu ile çözücünün hızlı ve etkin bir şekilde ısıtılmasını sağlamaktır. Enerji taşıyan dalgalar doğrudan malzemeye etki etmektedir ve malzeme elektromanyetik enerjinin bir kısmını absorbe ederek ısıya dönüştürmektedir. Ticari mikrodalga cihazları için en sık kullanılan frekans 2450 MHz'dir ve bu da 600-700 Watt enerjinin açığa çıkmasına denk gelmektedir. Yani saniyeler içinde çok yüksek derecede ısının oluşmasını sağlamaktadır [70]. MDE yöntemini kullanırken solvent seçimi, mikrodalga uygulama

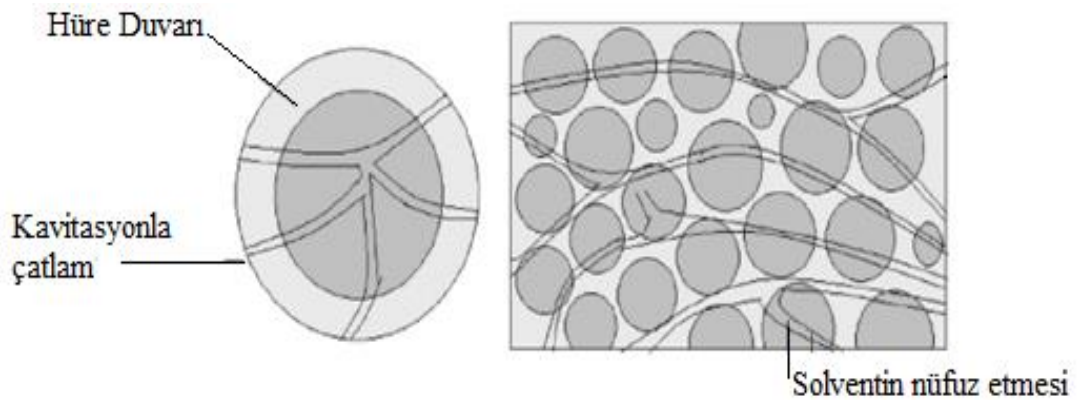
süresi, mikrodalga gücü ve çözücü-katı madde oranı düşünülmesi gereken önemli faktörlerdir. Uygun solvet seçimi ekstraksiyon sürecini etkileyen temel unsurlardan biridir. Katı madde-çözücü etkileşimi ve solventin mikrodalgaları absorbe etme özelliği istenilen çözünürlüğün oluşmasına bağlıdır [71]. GEY ile pektin ekstraksiyonunda çözücü hacminin katı maddeye oranının yüksek olması iyi verim elde edilmesini sağlasa da MDE yönteminde çözücü oranının fazla olması orantısız dağılımdan dolayı verim kaybına neden olmaktadır. MDE yöntemi için ekstraksiyon sürecini etkileyen diğer önemli faktör ise mikrodalga uygulama süresidir. Verilen ısıнын yüksek olması durumunda çözücü-katı madde karışımındaki stabil bileşenlerin bozunma riski söz konusudur. Bu sebeple bileşenlerin zarar görmemesi için sürenin kısa tutulması gerekmektedir [72]. Ekstraksiyon süresi madde cinsine göre değişiklik göstermektedir. Mikrodalga gücü ve ışınlama süresi birbirini etkilemektedir. Yüksek mikrodalga gücü termal bozunma riski taşısa bile 500-1000 Watt arasında değişen gücün ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkilediği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [73]. Katı sıvı ekstraksiyonuna alternatif olan bu yöntem GEY ile karşılaştırıldığında daha hızlı, ekonomik ve verimli olması yenilikçi bir solvent ekstraksiyon teknolojisi olarak avantaj sağlamaktadır. Şekil 2.9'da MDE cihazının basit şekli gösterilmiştir.



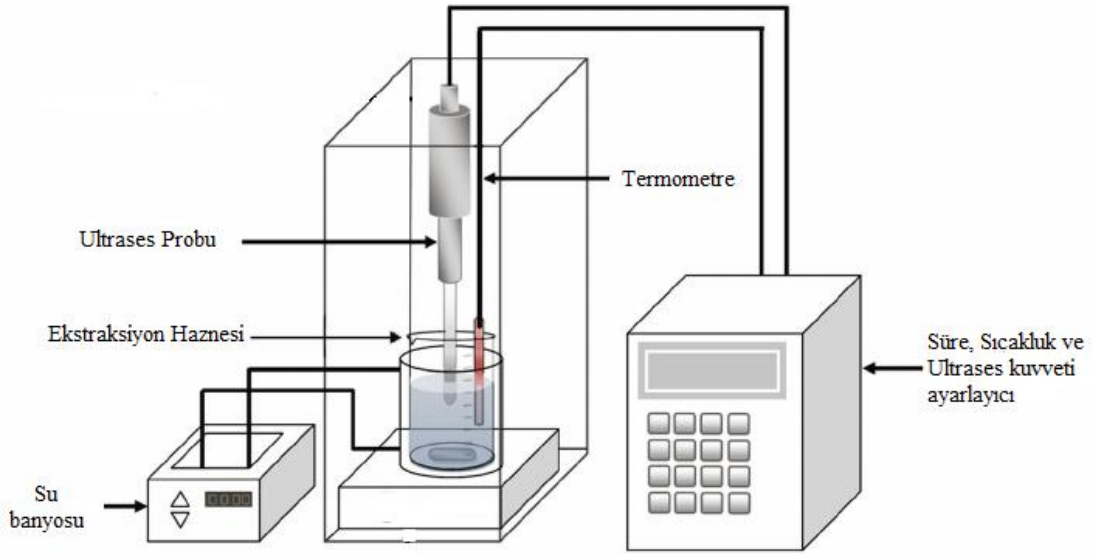
Şekil 2.9: Laboratuvar ölçekli mikrodalga destekli ekstraksiyon cihazı [74].

2.2.2. Ultrases Destekli Ekstraksiyon Yöntemi

Ultrases 20. yy başlarında hastalık teşhisinde kullanılırken günümüzde, elektrokimya, gıda teknolojileri, kimyasal sentez, yüzey temizleme, arıtma, nano teknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Ultrases insan kulağının duyamayacağı yüksek seslere verilen isim olup frekansı 20000 Hz'in üstündeki seslerdir. Bu yöntemde örneğe frekansı 20 kHz'den 1 GHz'e kadar olan akustik titreşimler uygulanır. Ses dalgaları ortamdaki cismin hareket etmesini sağlayan mekanik titreşimlerden meydana gelir. Ses dalgalarının elektromanyetik dalgalardan temel farkı ses dalgasının yayılması için ortama ihtiyaç duyması (hava, su, gaz ve kat madde) ve bu ortamdaki taneciklerin (moleküller) hareket etme özelliğidir. Mekanik titreşim ortamda sıkışma ve genişleme döngüsü ile ilerleyen bir dalgadır. Sıvı ortam içindeki genişleme döngüsü negatif basınç oluşturur. Moleküller genişlerken birbirinden ayrılır sıkışırken bir araya gelirler. Eğer ultrases yeterince güçlü ise genişleme döngüsü sıvıda kabarcıklar ve boşluklar oluşturur. Bu baloncukların genişmesi için alan sınırlaması olduğu için asimetric olarak patlarlar. Ultrases uygulamasındaki bu olaya kavitasyon denir ve olay yalnızca 400 mikro saniye içinde gerçekleşir [75]. Patlama sırasında yerel olarak yaklaşık 5000 °C sıcaklık ve 2000 atm basınca ulaşılır. Kavitasyon çözücü ve katı madde arasında sıvı akımları üreterek kütle transferini arttırmaktadır. Katı madde (bitki parçası) yüzeyindeki kavitasyon, hücrelerin bozunmasıyla partikül dağılımını sağlamaktadır ve katı malzemenin yüzey alanını arttırarak çözücüyü örnek kütle transferini arttırmaktadır(Şekil 2.10) [76,77].



Şekil 2.10: Kavitasyon sonucu hücre duvarının parçalanması ve çözücünün hücre yapısına difüzyonlanması [78].



Şekil 2.11: Laboratuvar ölçekli ultrasen destekli ekstraksiyon cihazı [79].

Ultrasen hücreler üzerinde sonikleme parametrelerine göre yıkıcı ya da yapıcı etki gösterebilir. Ultrasonik cihazın kontrol ünitesi sayesinde zaman, güç, sıcaklık ve dalga genliği istenilen seviyeye ayarlanabilir. Şekil 2.11’de UDE cihazının basit şekli gösterilmiştir.

2.3. PEKTİN MODİFİKASYONU

Son yıllarda eşsiz özelliğinden dolayı doğal bitki polisakkaridlerine yönelik ilgi artmıştır. Bazı çalışmalar sonucu, doğal bitki polisakkaridleri ve bunların türevleri birçok alanda ihtiyaç duyulan biyomalzeme türü olarak kullanılmaya başladığını göstermiştir [80]. Mükemmel jelleşme özelliği, biyouyumluluğu ve toksik olmaması gibi karakterlerinin yanı sıra biyobozunabilir olması ilaç endüstrisi, sağlık sektörü ve kozmetik uygulamalarında yeni biyopolimer malzemesi olarak cazip kullanımını arttırmıştır. Ancak pektinin bazı özel alanlarda kullanılabilmesi için bazı dezavantajlarının giderilmesi gerekmektedir. YM-Pektin jelleşmesi için yüksek miktarda sakkaroz konsantrasyonu (% 55-75) içermesi gerekmektedir ve elde edilen ürün diyabet hastaları için uygun değildir [3]. Çözünme esnasında topak oluşturma eğilimi verimli çözülmesi için ciddi bir engel teşkil etmektedir [81]. Suda çözünürlüğünün yüksek olması hızlı hidrasyon, şişme ve aşınma olaylarının erken olmasına neden olur ve bu da farklı dozaj formlarında etkin ilaç salımını kontrol etmeyi kısıtlar. Tüm bu dezavantajların üstesinden gelmek için pektin yapısında kontrollü fiziksel, kimyasal ve enzimatik modifikasyonlar yapılmaktadır [82]. Pektinin molekül yapısında ana zincir boyunca dağıtılmış hidroksil

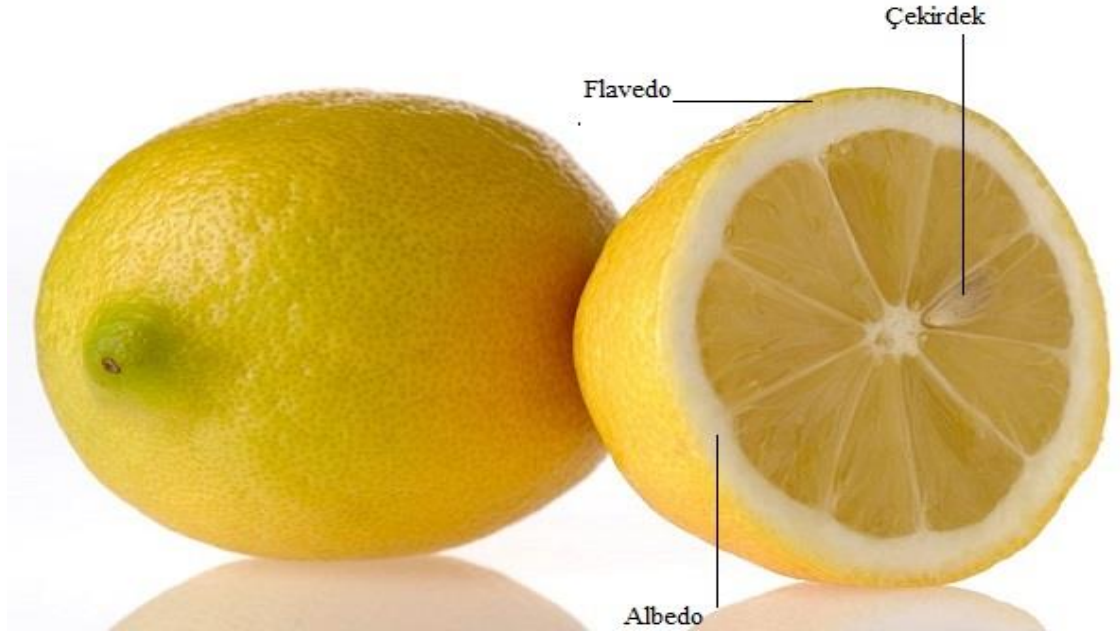
ve karboksil gruplarının yanı sıra yan zincirlerde çeşitli doğal şekerler bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı pektinin çeşitli türevleri elde edilebilmektedir. Pektin türevlerinin oluşturulmasıyla çözünürlük, hidrofobik etkileşim, fizikokimyasal ve biyolojik karakterler gibi özellikleri değiştirilmektedir ve yeni fonksiyonel özellikler oluşturulmaktadır. Araştırma gruplarının yaptığı çabalar sonunda zincir uzatma (çapraz bağlama, aşılama), depolimerizasyon (asidik veya enzimatik hidroliz, mekanik parçalama) ve yer değiştirme (amidasyon, tiyolasyon, sülfasyon, alkilasyon vb.) teknikleri kullanılarak pektin modifikasyonları yapılmaktadır [47,83,84].

2.4. LİMON

Ticari pektin üretiminde en çok turunçgil kabuğu ve elma posası kullanılmaktadır. Elma posası % 15-20 pektin içerirken turunçgil kabukları ise % 30-35 civarında pektin içermektedir. Elma posası ilk pektin üretimi ve pektin endüstrisi gelişiminin önemli bir parçasıdır [85,86]. Ancak günümüzde pektin üretiminde en büyük kaynak kurutulmuş turunçgil kabuklarıdır. Pektin üretimi için turunçgil kabukları arasında greyfurt portakal gibi turunçgiller daha az sıklıkla kullanılırken en çok misket limonu ve limon tercih edilmektedir. Limon ve misket limonunun pektin yüzdesi ve viskozitesi diğer turunçgillere kıyasla daha yüksektir ve Ca^{2+} katyon duyarlılığı daha düşüktür [85]. Bu tez çalışmasında pektin yüzdesi en yüksek turunçgil çeşidi olan limon tercih edilmiştir.

Türkiye’de yıllık üretimi 800 bin tona yaklaşan limon yıllık turunçgil üretim payının % 20’sini oluşturmaktadır. Türkiye’deki toplam turunçgil üretiminin yaklaşık % 72’si Çukurova bölgesinde üretilmektedir. Limonun % 86’sı bu bölgeden sağlanmaktadır. Dünya genelinde ise limonun yıllık üretimi 15 milyon tonun üzerinde olup dünyadaki toplam turunçgil üretiminin yaklaşık % 12’sine tekabül etmektedir. Limonun anavatanı kesin olarak bilinmemekle beraber Himalaya dağlarının güney etekleri olduğu tahmin edilmektedir. Soğuk hava iklimine duyarlı olan limon coğrafi olarak güney ve kuzey yarıkürede daha yaygın yetiştirilmektedir. Limon ağacı 3-7 m aralığında ve orta büyüklüktedir. Limon kabuk kalınlığı limon çeşidine göre değişiklik göstermekle beraber genel olarak 5-7 mm arasında değişmektedir. Hasat Ağustos ayının sonunda başlar ve yaklaşık 6 ay sürmektedir. Genel olarak yıl boyu tüketildiğinden limon üreticileri için depolama çok önemlidir. Limon çeşitleri ekşi limonlar, tatlı limonlar ve limon benzeri farklı gruplar olmak üzere 3 grup altında diğer çeşitlerine ayrılmaktadır. Türkiye’de

yetiştirilen bazı limon çeşitlerine örnek verecek olursak, Kütdiken, İnterdonato, İtalyan memeli, Lamas limon eşitleri bunlardan bazılarıdır [1,87,88]. Bu tez çalışmasında Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından sağlanan Kütdiken cinsi limon çeşidi kullanılmıştır ve şekil 2.12’de gösterilmiştir..



şekil 2.12: Limon yapısı.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Modifiye pektin üretiminde hasas molekül ağırlığı tayini yapabilmek için endüstriyel saflıkta Sigma'dan temin edilen saf *Citrus* Pektini (yüksek metoksilli >% 74) kullanılmıştır. Pektin eldesi için hammadde olarak turnuğil kabuğunun albedo kısmı kurutularak, elek aralığı 0,6-1,25 mm çapında olan kabukları kullanılmıştır.

Deneyler sırasında çöktürme işlemi için teknik etanol (% 96'lık) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Sitrik asit, Propiyonik asit, Asetik asit, Hidroklorik asit , Sülfat asidi ve Sodyum hidroksit yüksek saflıkta (>% 99) Merck'den temin edilmiştir. Limon örnekleri Batı Akdemiz Tarım Araştırma Enstitüsü (BATEM)'den temin edilmiştir.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Turunçgil Kabuğunun Hazırlanması

Yaş limonların flavedo kısmı yani sarı renkli, dış kabuk katmanını rende yardımıyla rendelenerek çıkartılmıştır. Geriye kalan albedo kısmı yani beyaz iç kabuk katmanını bıçak yardımıyla limonun etli kısmından ayrılarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Kabuktaki istenmeyen şeker ve pigmentlerin uzaklaştırılması için yapılan bu işlemde ilk önce kabuklar 1:25 (w/v) oranındaki 90 °C'deki destile su ile 10 dakika yıkama işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında kabuklar süzülerek ikinci yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamada kabuklar 1:5 (w/v) oranındaki % 85'lik 70 °C'deki etil alkol ile 20 dakika yıkama işlemine sokulmuştur. İşlem sonrası kabuklar süzülerek kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi 50 °C altında ve vakumlu etüvde gerçekleştirilmiştir. Kabukların tamamen kuruması 2-3 gün sürmektedir. Tam kurutulmuş kabuklar istenilen boyutlara getirilmesi için önce uygun boyutlara makas yardımıyla kesilmiştir daha sonrasında havanda öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra eleme işlemi yapılmıştır. Eleme işleminden elek aralığı 0,63-1,25 mm arasında değişen boyutlardaki kabuklar elde edilmiştir [89]. Orta boyda bir limonun yaş kabuk ağırlığı 30 gram civarındadır ve kurutulduğunda bu değer % 80 azalarak yaklaşık 4,5-5,0 gram kuru kabuk elde

edilmektedir. Bu kuru kabuk değeri ön saflaştırma işlemlerinde % 50 daha azalarak 2,0-2,5 gram saflaştırılmış ekstraksiyona hazır kabuk elde edilmektedir.

3.2.2. Asit Çözeltilisinin Hazırlanması

Ekstraksiyon için çeşitli asit çözeltileri çeşitli pH aralığında kullanılmıştır. Tüm tez boyunca kullanılan asit çözeltilerin pH değerleri 1,2-2,5 aralığında değişmektedir. İstenilen pH ayarında asit çözeltilisinin hazırlanması için destile su ile asit seyreltilerek pH metre yardımıyla pH derecesi ölçülerek ayarlanmıştır. Ayarlanan asit çözeltileri Geleneksel Ekstraksiyon Yöntemi ile pektin ekstraksiyonu, MDE ile pektin ekstraksiyonu ve UDE ile pektin ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

3.2.3. Pektin Ekstraksiyon Yöntemleri

3.2.3.1. Geleneksel Yöntem ile Pektin Ekstraksiyonu

Geleneksel Ekstraksiyon Yöntemi ile pektin ekstraksiyonunda solvent olarak asit çözeltisi ve kullanılmıştır. Kuru kabuk asit çözeltisi ile 1:50 (w/v) oranında hazırlanmıştır. Buna göre balon jojeye konulan kuru limon kabuğu asit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Mantolu ısıtıcıya konulan örnek karışımın üzerine geri soğutucu takılmıştır. Çözelti ve örnek karışımı 80 ± 2 °C'de 90 dk. ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonunda asit çözeltisi ve kuru kabuk karışımı 125 mm'lik delikli süzgeç kâğıt yardımıyla süzme işlemine tabi tutulmuştur. Kabuklar uzaklaştırılmıştır ve elde edilen çözeltideki pektinin çöktürülmesi için çözeltinin iki katı % 96'lık etanol katılmıştır. Çöken pektin 14 mL'lik tüplere doldurularak 3000 rpm devirde 20 dk. santrifüje konulmuştur. Etanol ile yıkama işlemi bu şekilde 2 kere daha yapılmıştır. Amaç asidin uzaklaştırılmasıdır. Elde edilen saflaştırılmış pektin bir cam krozede toplanarak 50 °C'lik etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutma süresi elde edilen pektin miktarına göre değişmektedir. Kurutulan numuneler tartılarak verimleri hesaplanmıştır. Asit çözeltilerinin pH değerleri 1,2-1,5 arasında değişmektedir [90].

3.2.3.2. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon Yöntemi

Geleneksel Ekstraksiyon Yöntemi ile pektin ekstraksiyonu belirli bir özel cihaz kullanmadan ısıtıcıda ve geri soğutucu takılmış düzeneğe basit bir ısı işlem uygulaması ile gerçekleştirilirken MDE ve UDE yöntemleri için özel cihazlar kullanılarak ekstraksiyon yapılmaktadır ve her iki yeni ekstraksiyon yöntemi için Box-Behnken deney

tasarımı kullanılmıştır. Ekstraksiyon farklı güç, süre, asit çözeltisi ve pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Süre ve güç ayarı 120-240 saniye ve 250-450 Watt aralığında MDE cihazından ayarlanmıştır. Kurutulmuş 1 gram ve boyutları 0,63-1,25 mm aralığında değişen limon kabuğu pH=1,5, 2,0 ve 2,5 aralığında değişen asit çözeltisi ile 1:50 (w/v) oranında karıştırılmıştır. Balon jojeye konulan karışım MDE cihazına konularak geri soğutucu altında ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon sonrası örnek madde ve çözelti karışımı vakum pompası yardımıyla 125 mm'lik delikli süzgeç kağıdı kullanılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur. Katı partiküllerden (kabuklar) arıtılmış çözelti buzdolabında 4 °C'de soğumaya bırakılmıştır. Soğuk çözeltiye hacminin iki katı % 96'lık etil alkol eklenerek pektin çöktürülmüştür. Çöktürülmüş pektin 14 mL'lik tüplere doldurularak 3000 rpm devirde 20 dk. santrifüje konulmuştur. Etil alkol ile iki kere daha yıkanarak santrifüjde çöktürülen pektin bir kaptan toplanarak 50 °C'lik etüvde tam kuruyana kadar bırakılmıştır. Elde edilen kuru pektinin tartımı alınarak verimi hesaplandıktan sonra öğütülerek diğer tayinlerinin yapılması için kullanılmıştır. Ekstraksiyon 3 farklı asitle (asetik asit, propiyonik asit, sitrik asit), üç farklı pH aralığında (1,5, 2,0 ve 2,5) , farklı çözelti katı madde oranlarında, farklı süre ve farklı güç değerlerinde yapılarak karşılaştırılmıştır [91]. NEOS GR markası MDE cihazı kullanılmıştır.

3.2.3.3. Ultrases Destekli Ekstraksiyon Yöntemi

Ultrases Destekli Ekstraksiyon (UDE) yönteminde Box-Behnken Deney Tasarımı (BBT) kullanılmıştır. Deney sürecinde kabuk ve asit çözeltisi oranı 1:50 (w/v) olarak hazırlanmıştır. Bu orana göre 0,8 gram kurutulmuş limon kabuğu için 40 mL'lik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Ekstraksiyon BBT'na göre 3 değişken kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve pH değeridir. Her bir değişken üç farklı sıcaklık (50, 55 ve 60 °C)'de, üç farklı süre (15, 25 ve 35 dk.) ve üç farklı pH (1,5, 2,0 ve 2,5) aralığında gerçekleştirilmiştir. BBT'da sitrik asit, asetik asit ve propiyonik asit olmak üzere üç çeşit asitle çalışılmıştır. UDE genlik değeri % 50, Puls değeri 2/2 olarak ayarlanmıştır. Ekstraksiyon sonunda solvent katı madde karışımı 125 mm'lik delikli süzgeç kâğıdı kullanılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon süresinde tamamen parçalanıp toz haline gelen kuru kabuğun süzme işlemi 4 °C'lik buzdolabında yaklaşık bir gün sürmektedir. Tam süzölmüş solvante hacminin iki katı % 96'lık etil alkol eklenerek pektin çöktürülmüştür. Elde edilen pektin çözelti karışımı 14 mL'lik tüplere doldurularak 3000 rpm devirde 20 dk. santrifüj edilmiştir.

Pektin pıhtılarının asitten arındırılması için bu işlem 2 kere daha tekrarlanarak elde edilen pektin örnekleri bir kaptan toplanarak 50 °C’lik etüvde kurumaya bırakılmıştır. Tam kurutulmuş pektinin tartımı alınarak verimi hesaplandıktan sonra öğütülerek diğer tayinler için kullanılmıştır [92]. Deneyde SONICS vibra cell markası UDE cihazı kullanılmıştır. Sıcak su banyosu olarak JSRC-13C model su banyosu kullanılmıştır.

3.2.4. Pektin Modifikasyonu

Pektin modifikasyonu UDE yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sigma-Aldrich markalı yüksek saflıkta *Citrus* pektini modifikasyon için kullanılmıştır. Ön işlem için 0,5 gram saf *Citrus* pektin 10 mL 1:20 (w/v) oranında destile su ile 30 dakika karıştırılmıştır. Suda çözünen pektin karışımına hacminin 3 katı % 96’lık etil alkol ilave edilmiştir. Meydana gelen pektin pıhtısı 125 mm’lik delikli süzgeç kağıdı kullanılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Tam kurumuş pektin modifikasyon için kullanılmıştır.

Ön işlem görmüş 0,2 gram saf *Citrus* pektin 40 mL 1:200 (w/v) oranında destile su eklenerek karıştırılmıştır ve UDE cihazında 25 °C’de 20, 30 ve 40 dk. sürelerle ve 60, 180, 300, 425 ve 550 W/cm² titreşim şiddeti uygulanarak modifikasyon işlemi yapılmıştır. UDE cihazında titreşim şiddetine denk gelen enerji değerleri ultrases probunun yüzey alanından hesaplanmıştır. Deneyler sırasında 19 mm’lik prob ucu kullanılmıştır ve pektin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Ultrases genlik değeri % 50 olarak ayarlanmıştır. İşlem sonunda zincir uzunluğu kırılarak molekül ağırlığı düşürülmüş modifiye pektin çözeltisi 4 °C’de süzme işlemi gördükten sonra viskozite tayini için kullanılmıştır.

3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1. Esterleşme Derecesi Tayini

Elde edilen pektin için en önemli parametrelerden biri de esterleşme derecesidir. Esterleşme derecesi çeşitli yöntemlerle tayin edilmektedir. Genel olarak titrasyona dayalı analiz yöntemidir. Kurutulmuş ve öğütülmüş pektin örneğinden 1 gram alınarak % 96’lık etil alkol ile ıslatılmıştır. Islatılmış pektin örneğine 1:100 (w/v) oranında destile su eklenmiştir. Bu karışım 40 °C’de 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra fenolftalein varlığında 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyonda bulanık su görüntüsü soluk gülcürusu rengine

dönmüştür. Sarfiyat V_1 olarak kaydedilmiştir. Analizin devamında örneğe 1:50 (g/ml) oranında 0,1 N NaOH eklenerek 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Örneğe 1:50 (w/v) oranında 0,1 N HCl eklenmiştir ve pembe renk kaybolmuştur. Son olarak 0,1 N NaOH ile soluk gülkurusu rengine dönene kadar geri titrasyon yapılmıştır ve sarfiyat V_2 olarak kaydedilmiştir. Titrasyon sonunda elde edilen iki sarfiyat değeri kullanılarak esterleşme derecesi yüzdesi hesaplanmıştır [93].

$$ED (\%) = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100 \quad (3.1)$$

V_1 : İlk NaOH titrasyon hacmi (mL)

V_2 : Son NaOH titrasyon hacmi (mL)

3.3.2. Nem Tayini

İlk önce temizlenmiş kapaklı kroze 100 °C’de 1 saat kurutulmuştur. Tam kurumuş krozenin boş tartımı alınmıştır ve içine 0,5 gram pektin konulmuştur. Örnek pektin kuru havalı fırında 70 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kroze fırından çıkarılarak desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Tam soğuduktan sonra tartım alınmıştır ve tekrar 70 °C’lik fırında 30 dk. kurutulmuştur. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuştur ve tekrar tartımı alınmıştır. Bu işlem bir önceki tartımla eşit olana kadar yapılmıştır. Elde edilen ağırlık değerleri kullanılarak pektinin nem değeri hesaplanmıştır. Nem tayini için Nüve markalı FN120 model kuru ısı sterilizatörü kullanılmıştır [94].

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{\text{Örnek pektin} - \text{Kurutulmuş pektin}}{\text{Örnek Pektin}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.3.3. Kül Tayini

Kül tayini yapılacak pektin örneği kuru ve tartımı alınmış temiz porselen kroze konulmuştur. İlk olarak pektin örneğinin neminin alınması için kuru havalı fırına bırakılmıştır. Nemi giderilmiş pektin örneği kül analizi için 4 ile 6 saat aralığında ve 600 °C’lik fırında gri kül meydana gelene kadar yakılmıştır. İşlem sonunda desikatörde soğutulan kül örneğinin tartımı alınarak kaydedilmiştir. Elde edilen tartım değeriyle pektin kül değeri hesaplanmıştır. Kül tayini için Elektromag marka kül fırını kullanılmıştır [94].

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{\text{Kül Tartımı}}{\text{Örnek Pektin}} \times 100 \quad (3.3)$$

Yüksek galakturonik asit ve düşük kül içeriği pektin saflığını gösteren iki önemli kriterdir [95].

3.3.4. İntrinsik Viskozite Tayini

Farklı süre ve enerji değerleri ayarlanarak ultrases yöntemiyle modifikasyonu yapılmış saf *Citrus* pektin çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki intrinsik viskozitesi tayin edilmiştir. Modifiye edilecek pektin için SIGMA markalı % 86 esterleşme derecesine sahip saf *Citrus* pektin kullanılmıştır. Saf 0,2 gram *Citrus* pektin destile su ile 1:200 (w/v) oranında karıştırılarak Ultraseste modifikasyon işlemi yapılmıştır ve elde edilen çözelti intrinsik viskozite tayini için kullanılmıştır. Viskozite ölçümü için Cannon-Fenske Routine Viskozimetresi kullanılmıştır. Modifiye pektin çözeltisinden 10 mL alınarak üzerine 0,0058 gram NaCl eklenmiştir ve karışım tuz çözünene kadar çalkalanmıştır [96]. Elde edilen çözelti karışımı cam viskozimetreye konulmuştur. Pompa yardımıyla ilk değer okuma çizgisine getirilen çözelti kronometre tutularak son değer okuma çizelgesine kadar geçen süre hesaplanmıştır. Bu değer çözeltinin akış süresi t olarak kaydedilmiştir. Bu şekilde örnek çözelti destile su ile % 50 daha seyreltilerek intrinsik viskozite değeri için gerekli t süreler kronometre yardımıyla ölçülmüştür. Her bir 10 mL örnek için 0,0058 gram NaCl eklenmiştir. Örnek çözelti % 75 daha seyreltilerek aynı şekilde geçen süre kaydedilerek önce bağıl viskozite sonra spesifik viskozite hesaplanmıştır ve bu iki viskozite değeri kullanılarak intrinsik viskozite değeri hesaplanmıştır. Ayrıca 0,0058 gram NaCl eklenmiş 10 mL destile suyun da viskozimetre ile akma süresi ölçülmüştür ve t_0 değeri olarak kaydedilmiştir. Bu şekilde 3 farklı konsantrasyonda akma süreleri ölçülen pektinin en küçük kareler yöntemi (EKK) ile intristik vizkozite hesabı gerçekleştirilmiştir [96].

İntrinsik viskozitenin hesaplanması aşağıdaki adımları takip etmektedir.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.4)$$

η_r : Bağıl viskozite

t : Çözeltinin son akış süresi (dk.)

t_o : Çözgenin başlangıç akış süresi (dk.)

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (3.5)$$

η_{sp} : Spesifik viskozite

$$\eta = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{0.5} / C \quad (3.6)$$

C : Çözelti derişimi (g/L)

η : İntresik viskozite (L/g)

3.3.5. Molekül Ağırlığı Tayini

Molekül ağırlığı makromolekülleri karakterize etmek için temel parametrelerden biridir. Ancak doğal polisakkaridlerin doğasından kaynaklanan özellikler nedeniyle molekül ağırlığını tam olarak analiz etmek zordur. Teorik olarak veya pratikte bunun pek çok nedenlerine rastlamak mümkün ancak tüm doğal polisakkaridler için geçerli temel sebeplerden biri pektin molekülünün farklı uzunlukta çeşitli zincirlerden oluşmasıdır. Buna ek olarak pektin molekülü sulu çözeltilerinde topaklanma eğilimi göstermektedir. Literatürdeki pektin molekül ağırlığı verileri bu yüzden çeşitlilik göstermektedir [68]. Pektin molekül ağırlığı intrinsik viskoziteden yola çıkarak hesaplanmıştır. Molekül ağırlığı hesaplama yöntemlerinden biri olan viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v), Mark-Houwink-Sakurada denkleminde hesaplanmıştır. Yukarıda elde ettiğimiz intrinsik viskozite değerlerine ek olarak çözelti ve sıcaklığa bağlı değişen k ve α sabitleri $2,34 \times 10^{-5}$ ve 0,8224 olarak kullanılmıştır.

$$\eta = k \times (M_v)^\alpha \quad (3.7)$$

η : İntresik viskozite (L/g)

M_v : Viskozite ortalama molekül ağırlığı (g/mol)

k: Sabit (L/g)

α : Mark-Houwink sabiti

3.3.6. FT-IR ile Pektin İçeriği Analizi

UDE ve MDE yöntemleriyle elde edilmiş pektin örneklerine ve modifiye pektin örneğine FT-IR analizi uygulanmıştır. 0,001 gram pektin alınmıştır ve 0,2 gram potasyum bromür ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve Agilent Technologies Carry 630 FT-IR analizi yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. GELENEKSEL YÖNTEM İLE PEKTİN EKSTRAKSİYONU

Geleneksel yöntem ile pektin ekstraksiyonu sülfirik asit ve hidroklorik asitlerle yapılmıştır. Sülfat asidi ile yapılmış ekstraksiyonda elde edilen pektin örneği kurutulduğunda yanık numune elde edilmiştir. Hidroklorik asit ile yapılmış ekstraksiyonda böyle bir duruma rastlanmamıştır. Tablo 4.1’de ekstraksiyon şartları ve elde edilen değerler verilmiştir. Şekil 4.1’de ise deneyde kullanılan düzenek gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Geleneksel ekstraksiyon yöntem ile pektin ekstraksiyon şartları, verim ve esterleşme derecesi değerleri.

Asit çözelti (mL)	Kuru kabuk (g)	pH	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	%Verim	%ED
Sülfat asidi (280)	10	1,5	80±2	90	11,17	46
Hidroklorik asit (730)	10	1,2	80±2	90	6,68	56
Sülfat asidi (267)	10	1,2	80±2	90	6,70	51



Şekil 4.1: Geleneksel ekstraksiyon yöntem ile pektin eldesinde kullanılan düzenek.

4.2. MİKRODALGA DESTEKLİ PEKTİN EKSTRAKSİYONU

Mikrodalga destekli pektin ekstraksiyonu (MDE) sitrik asit, asetik asit ve propiyonik asitle yapılmıştır. Her bir deney için ön saflaştırma işlemi görmüş 1 gram kuru limon kabuğu kullanılmıştır. Elde edilen pektin örneklerinin % verimi ve % esterleşme dereceleri tayin edilmiştir.

Sitrik asit, asetik asit ve propiyonik asit çözeltileriyle pektin ekstraksiyonu deney tasarımı kullanılarak pH 1,5, 2,0 ve 2,5 değerlerinde yapılmıştır. 3 farklı pH aralığında her bir set 25 adet deney olmak üzere üç farklı asit ile yapılan deneylerin % verim ve % esterleşme dereceleri tayin edilmiştir. Şekil 4.2’de deneylerde kullanılan MDE cihazı gösterilmiştir. Tablo 4.2’de sitrik asit çözeltisi, Tablo 4.3’te asetik asit çözeltisi ve Tablo 4.4’te propiyonik asit çözeltisi ile pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi değerleri gösterilmiştir.



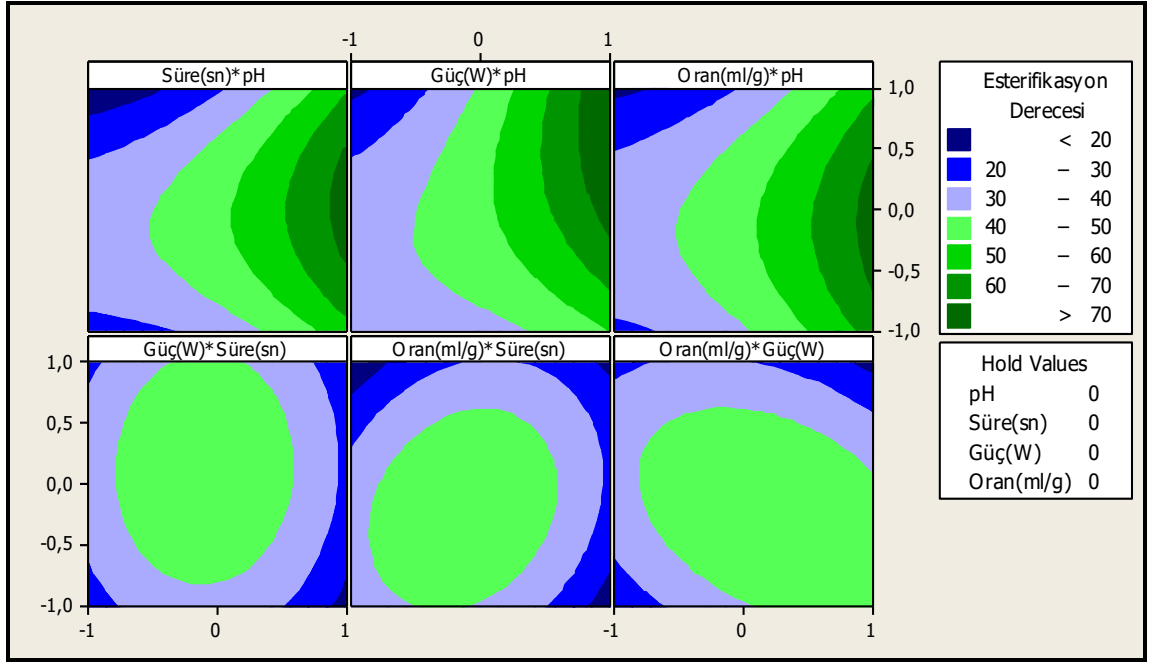
Şekil 4.2: Mikrodalga destekli ekstraksiyon cihazı.

Deney sürecinde herhangi bir sıcaklık değeri girilmemiştir. Mikrodalga cihazının sıcaklık sensörü deney sürecinde oluşan sıcaklığı ölçerek ana ekrana yansıtmıştır.

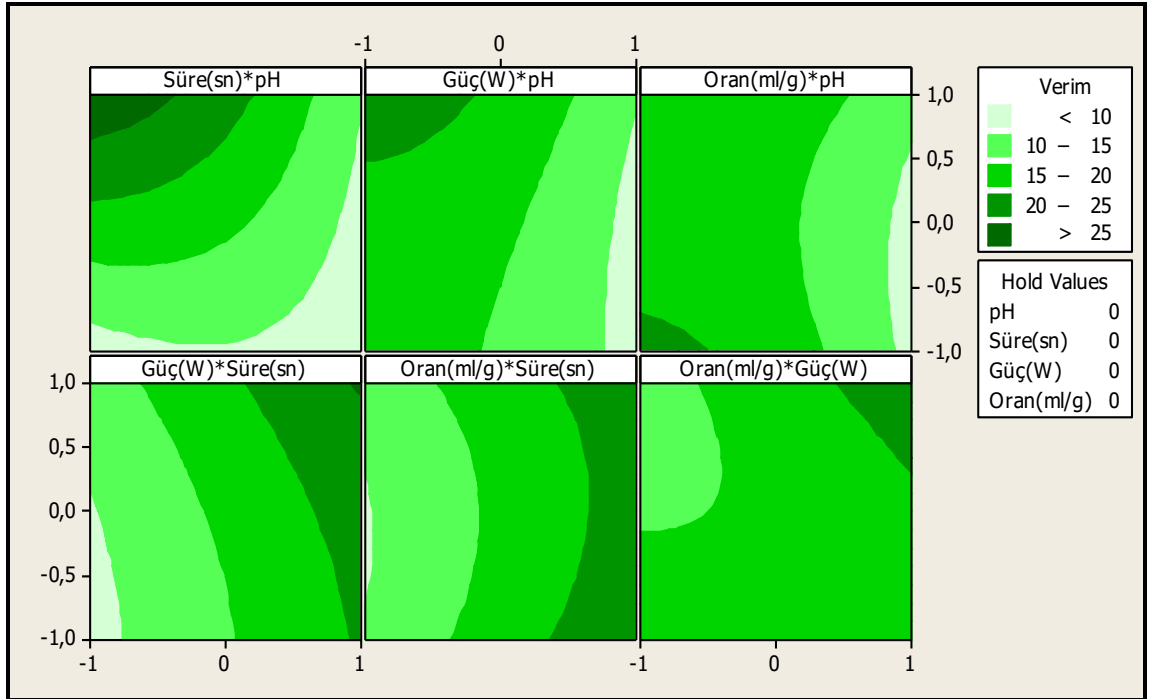
Tablo 4.2: MDE ile sitrik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	pH	Süre (Sn)	Güç (Watt)	Oran (mL/g)	%Verim	%ED
1	1,5	120	350	62,5	6,7	23,68
2	2,5	120	350	62,5	4,3	56,40
3	1,5	240	350	62,5	29,9	16,30
4	2,5	240	350	62,5	10,7	66,50
5	2,0	180	250	50,0	19,3	20,20
6	2,0	180	450	50,0	17,6	58,30
7	2,0	180	250	75,0	12,9	14,30
8	2,0	180	450	75,0	22,3	21,90
9	1,5	180	350	50,0	20,4	18,50
10	2,5	180	350	50,0	8,3	61,40
11	1,5	180	350	75,0	18,9	13,00
12	2,5	180	350	75,0	12,3	60,20
13	2,0	120	250	62,5	8,9	22,00
14	2,0	240	250	62,5	18,5	10,30
15	2,0	120	450	62,5	14,4	25,40
16	2,0	240	450	62,5	25,0	16,70
17	1,5	180	250	62,5	16,2	51,50
18	2,5	180	250	62,5	9,3	55,30
19	1,5	180	450	62,5	22,0	13,50
20	2,5	180	450	62,5	10,7	65,90
21	2,0	120	350	50,0	11,1	31,30
22	2,0	240	350	50,0	24,6	7,90
23	2,0	120	350	75,0	12,3	16,70
24	2,0	240	350	75,0	23,3	19,50
25	2,0	180	350	62,5	15,9	47,50

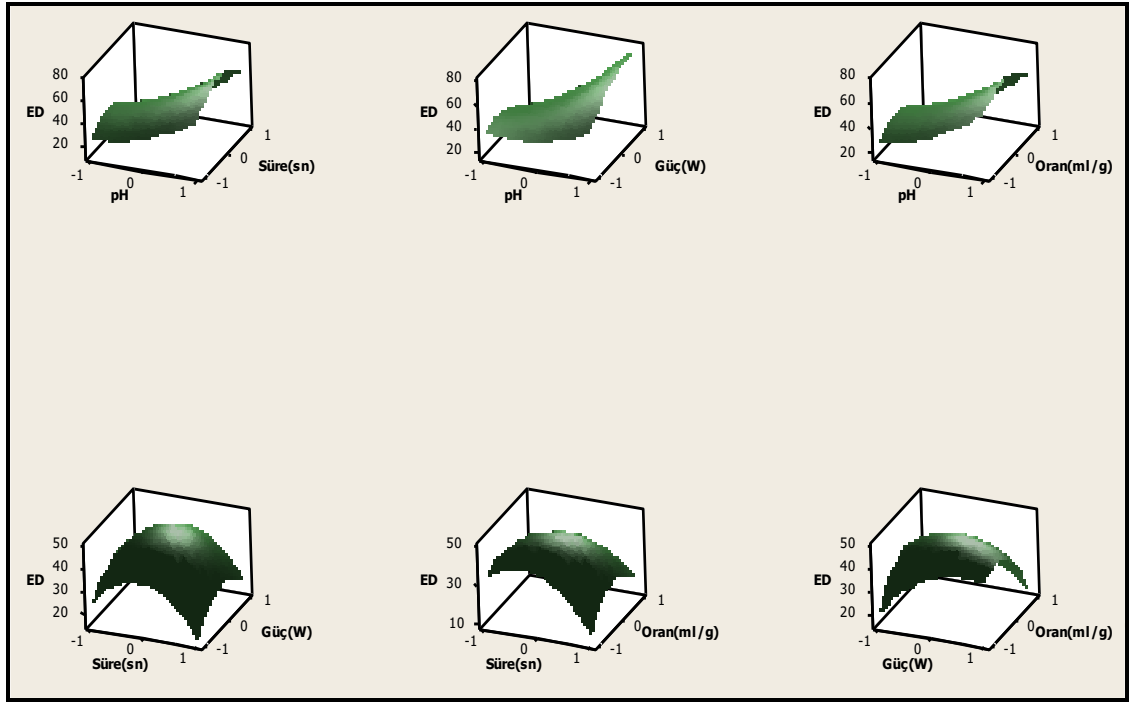
Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da deneysel tasarım sonucunda elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



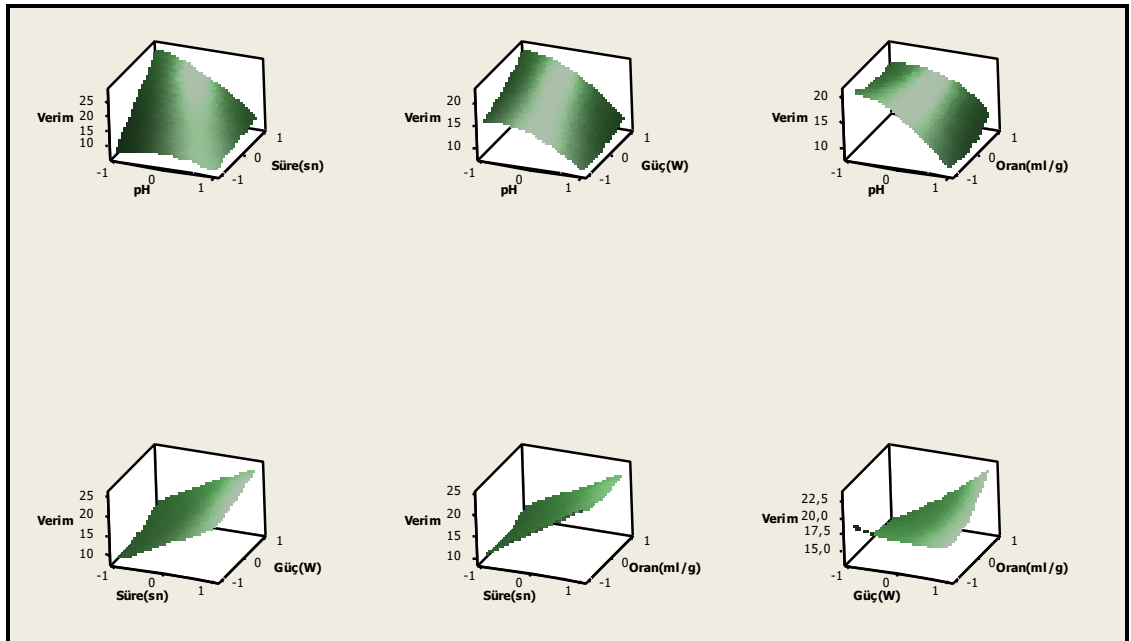
Şekil 4.3: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esteleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.4: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.5: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.6: MDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım verilerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 15.9 - 4.875 \times X_1 + 6.19 \times X_2 + 2.24 \times X_3 - 2.56 \times X_1^2 + 1.63 \times X_4 - 4.2 \times X_1 \times X_2 + 1.37 \times X_1 \times X_4 + 2.77 \times X_3 \times X_4 \quad (4.1)$$

$$(p < 0,1) \quad R^2 = 97,98$$

Y₁: Verim yüzdesi

X₃: Güç

X₁: pH

X₄: Çözücü oranı

X₂: Süre

R: Korelasyon katsayısı

MDE için verim değişkeni (Y₁) pH değerlerinin artışı ile düşüş gösterirken artan ekstraksiyon süresi, çözücü oranı ve güç ile olumlu yönde etkilenmektedir.

$$Y_2 = 47.5 + 19.1 \times X_1 - 16.61 \times X_2^2 - 12.79 \times X_4^2 + 12.15 \times X_1 \times X_3 \quad (4.2)$$

$$(p < 0,1) \quad R^2 = 86,86$$

Y₂: Esterleşme derecesi yüzdesi

Esterleşme derecesi ise pH değerindeki artıştan olumlu yönde etkilenirken süre artışından olumsuz yönde etkilenmektedir. Ayrıca esterleşme derecesi güç artışı ile de artış göstermektedir.

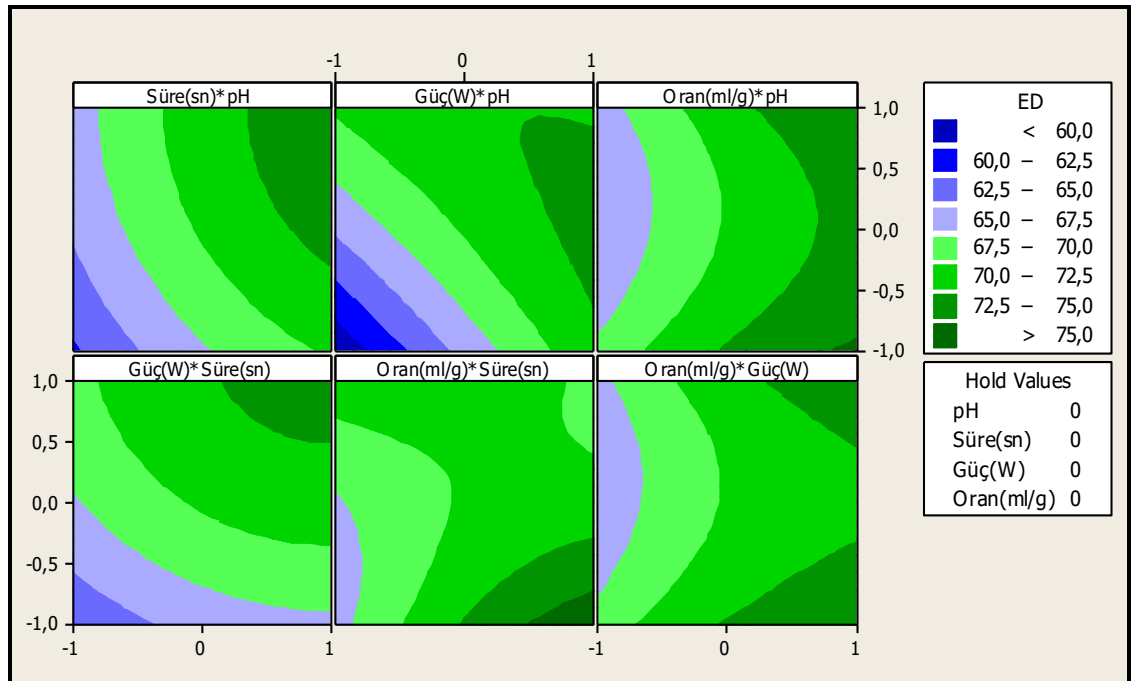
Tablo 4.3: MDE ile asetik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	pH	Süre (Sn)	Güç (Watt)	Oran (mL/g)	%Verim	%ED
1	1,5	120	350	62,5	4,6	59,6
2	2,5	120	350	62,5	6,9	71,0
3	1,5	240	350	62,5	9,8	66,6
4	2,5	240	350	62,5	10,1	77,6
5	2,0	180	250	50,0	7,7	71,3
6	2,0	180	450	50,0	8,3	72,1
7	2,0	180	250	75,0	7,9	70,2
8	2,0	180	450	75,0	8,1	72,1
9	1,5	180	350	50,0	7,2	70,3
10	2,5	180	350	50,0	8,3	74,6
11	1,5	180	350	75,0	7,3	64,3
12	2,5	180	350	75,0	8,8	70,0

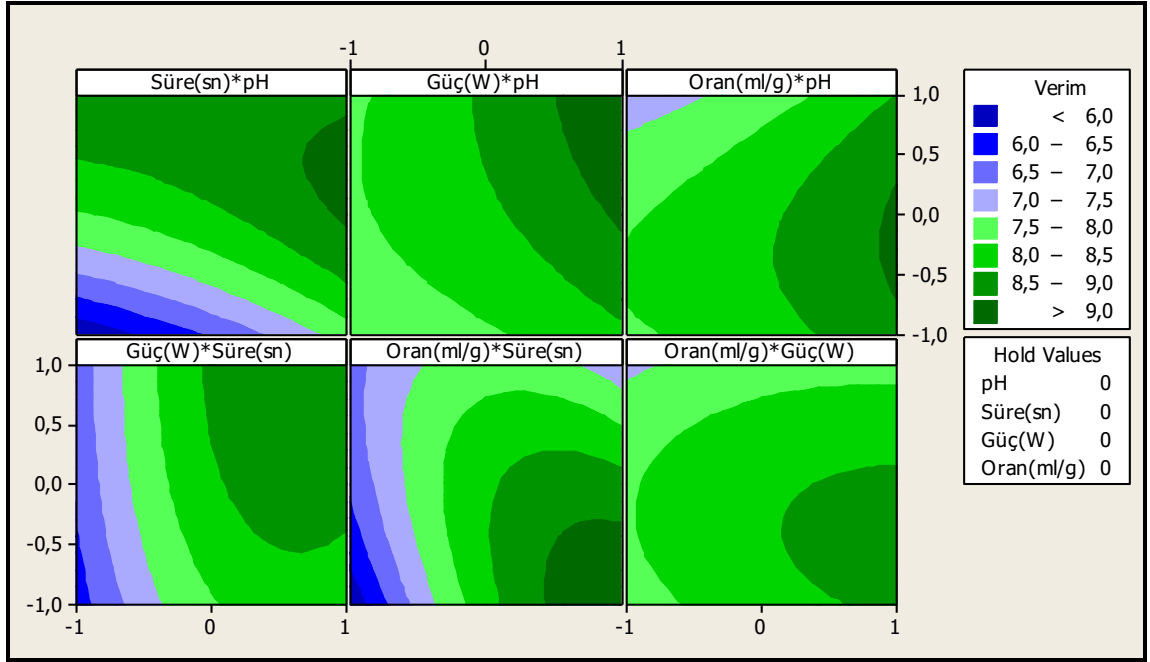
Tablo 4.3 (devamı): MDE ile asetik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	pH	Süre (Sn)	Güç (Watt)	Oran (ml/g)	%Verim	%ED
13	2,0	120	250	62,5	6,8	59,1
14	2,0	240	250	62,5	6,5	60,2
15	2,0	120	450	62,5	7,8	73,2
16	2,0	240	450	62,5	7,9	74,1
17	1,5	180	250	62,5	8,1	60,1
18	2,5	180	250	62,5	8,5	73,6
19	1,5	180	450	62,5	8,0	70,0
20	2,5	180	450	62,5	9,2	71,6
21	2,0	120	350	50,0	6,3	65,4
22	2,0	240	350	50,0	10,3	76,1
23	2,0	120	350	75,0	6,1	74,2
24	2,0	240	350	75,0	6,6	72,1
25	2,0	180	350	62,5	8,4	70,2

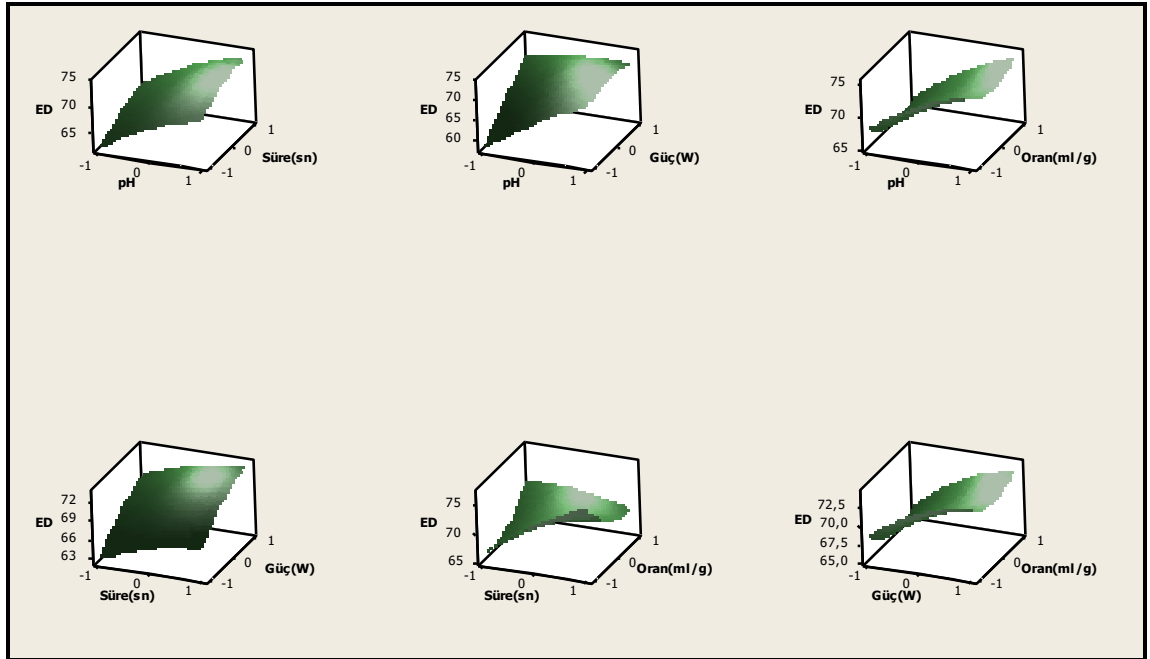
Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da deneysel tasarım sonucunda elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



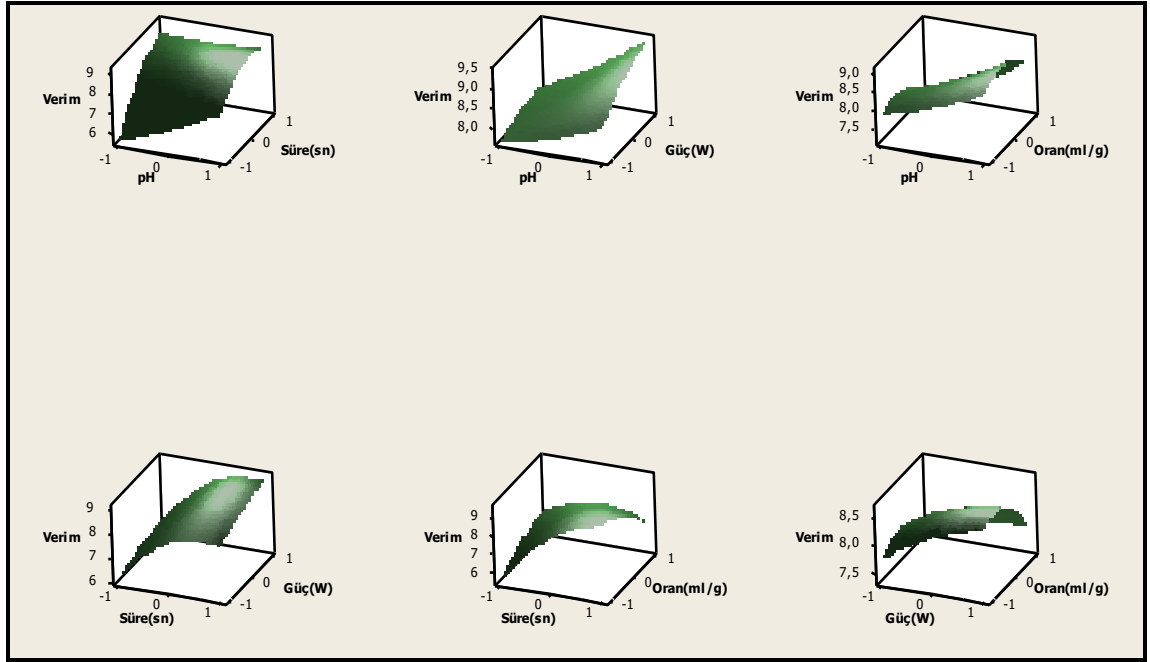
Şekil 4.7: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.8: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.9: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.10: MDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım verilerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 8.4 + 1.05 \times X_2 + 0.316 \times X_3 - 0.27 \times X_4 - 7.833 \times X_2^2 - 0.5 \times X_1 \times X_2 - 0.87 \times X_2 \times X_4 \quad (4.3)$$

$$(p < 0.5) \quad R^2 = 67,09$$

MDE verim değişimi (asetik asitli) zaman artışı ile olumlu yönde etkilenir gibi görülsede daha uzun ekstraksiyon sürelerinde olumsuz yönde etkilenir.

$$Y_2 = 70.2 + 3.95 \times X_1 + 2.01 \times X_2 + 3.21 \times X_3 + 1.92 \times X_4^2 - 2.97 \times X_1 \times X_3 - 3.2 \times X_2 \times X_4 \quad (4.4)$$

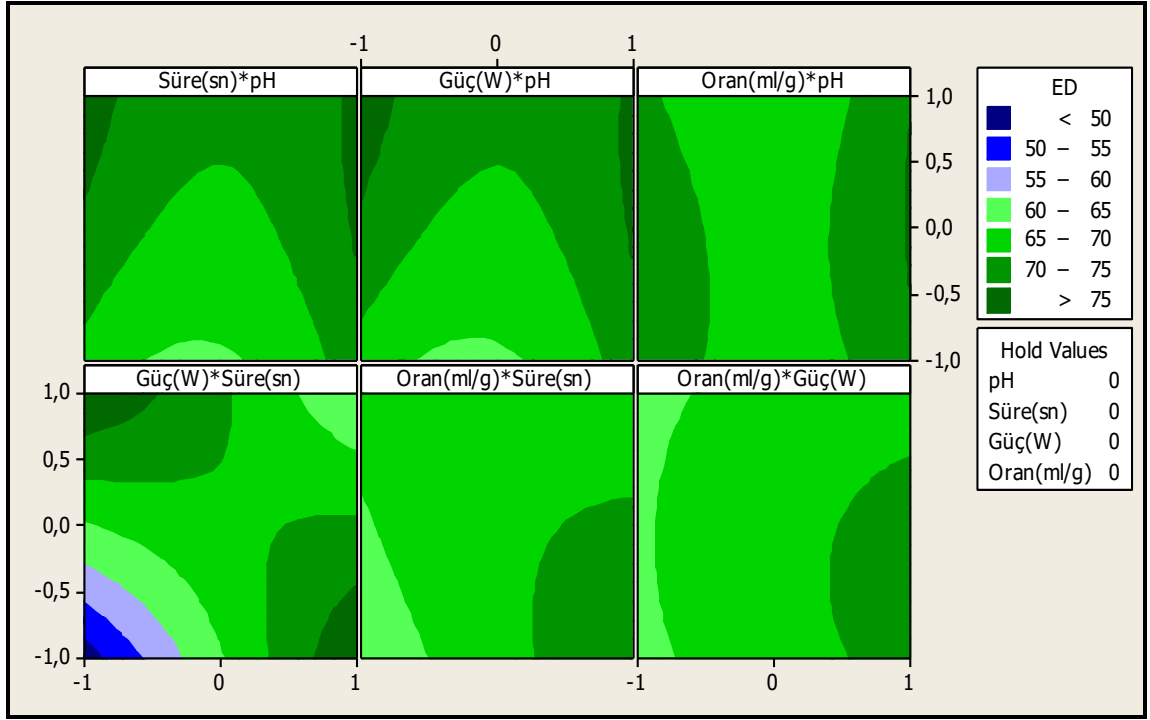
$$(p < 0.5) \quad R^2 = 73,67$$

Esterleşme derecesi ise artan pH, süre ve güç değerlerinden olumlu yönde etkilenirken bir noktadan sonra olumsuz yönde etkilenmeye başlar. Bu deney sisteminin R^2 değerinin düşük oluşu modelin korelasyonunun düşük olduğunu gösterir.

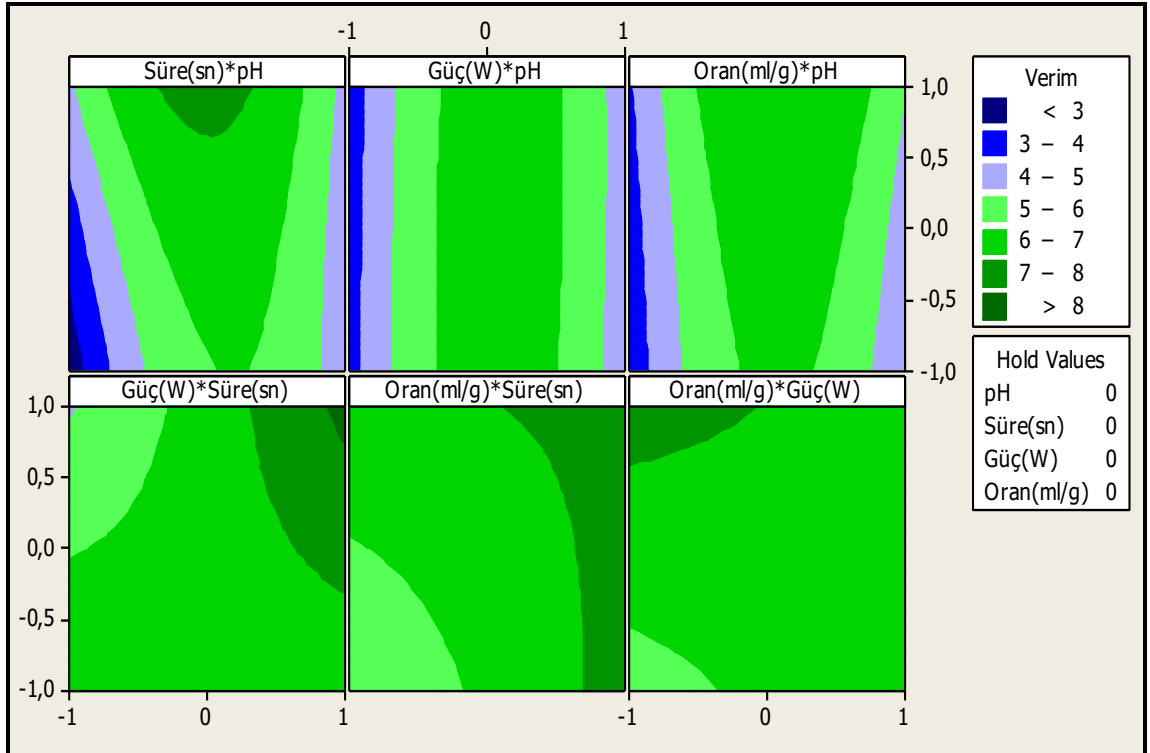
Tablo 4.4: MDE ile propiyonik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	pH	Süre (Sn)	Güç (Watt)	Oran (mL/g)	%Verim	%ED
1	1,5	120	350	62,5	2,6	74,6
2	2,5	120	350	62,5	4,6	79,2
3	1,5	240	350	62,5	4,7	71,3
4	2,5	240	350	62,5	4,6	69,7
5	2,0	180	250	50,0	5,9	64,3
6	2,0	180	450	50,0	6,6	76,1
7	2,0	180	250	75,0	7,5	58,0
8	2,0	180	450	75,0	6,3	68,0
9	1,5	180	350	50,0	3,2	69,0
10	2,5	180	350	50,0	3,8	68,6
11	1,5	180	350	75,0	4,0	77,1
12	2,5	180	350	75,0	5,1	80,2
13	2,0	120	250	62,5	6,9	42,0
14	2,0	240	250	62,5	6,5	80,3
15	2,0	120	450	62,5	4,7	78,4
16	2,0	240	450	62,5	8,2	65,1
17	1,5	180	250	62,5	3,1	72,1
18	2,5	180	250	62,5	4,1	76,8
19	1,5	180	450	62,5	3,4	73,6
20	2,5	180	450	62,5	4,7	71,5
21	2,0	120	350	50,0	5,1	60,2
22	2,0	240	350	50,0	7,4	79,1
23	2,0	120	350	75,0	6,6	59,8
24	2,0	240	350	75,0	7,3	67,0
25	2,0	180	350	62,5	6,5	68,7

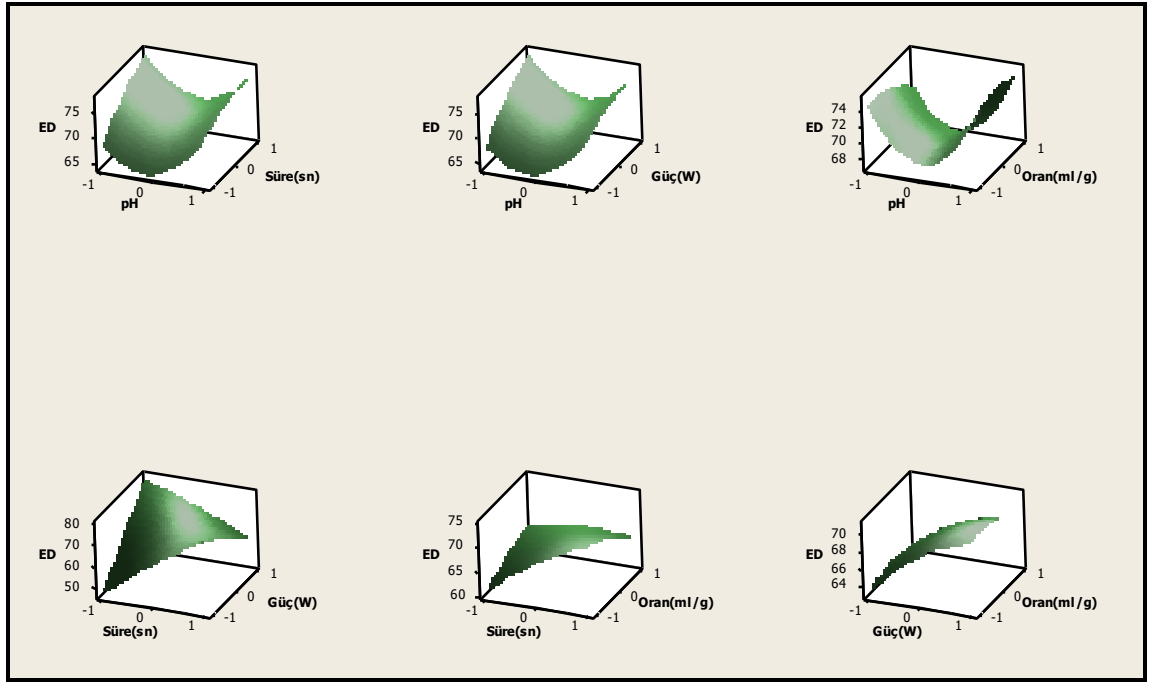
Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de deneysel tasarım sonucunda elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



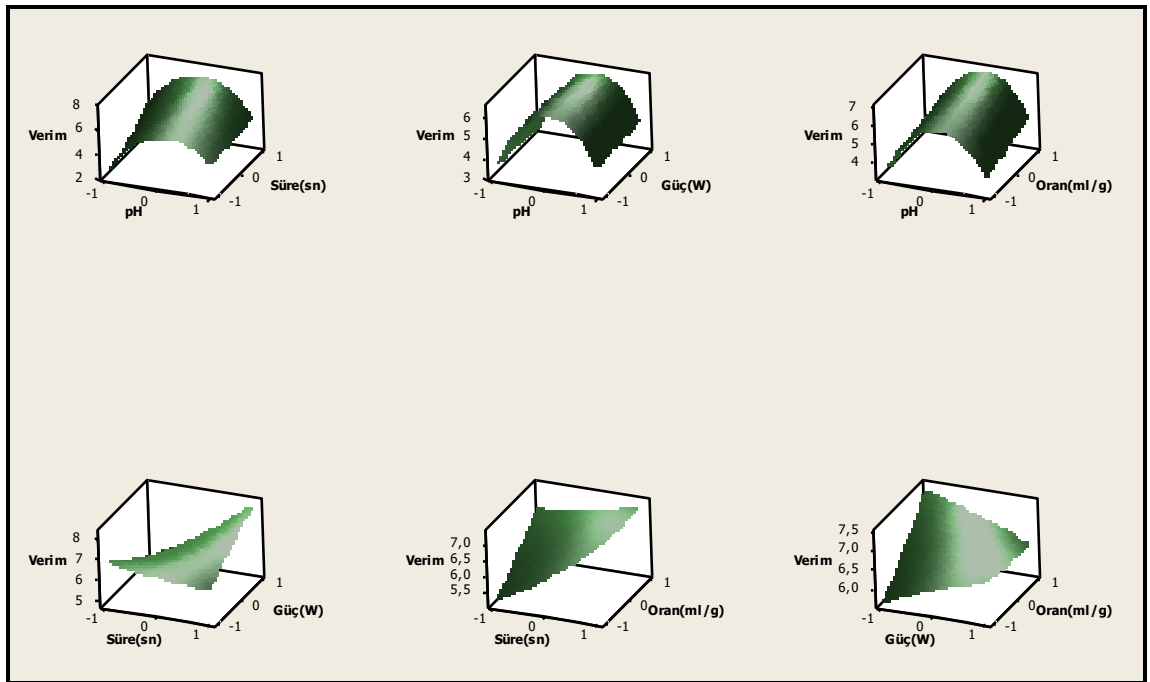
Şekil 4.11: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.12: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.13: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.14: MDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım verilerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 6,5 + 0,49 \times X_1 + 0,68 \times X_2 + 0,4 X_4 - 2,55 \times X_1^2 - 0,52 \times X_1 \times X_2 + 0,975 \times X_2 \times X_3 - 0,4 \times X_2 \times X_4 - 0,47 \times X_3 \times X_4 \quad (4.5)$$

$$(p<0.1) \quad R^2 = 98,83$$

MDE verim değişimi (propiyonik asitli) süre artışı ile olumlu yönde etkilenirken yüksek pH değerleri ile olumsuz yönde etkilenmektedir.

$$Y_2 = 68.7 + 3,1 \times X_2 + 3,26 \times X_3 + 6.02 \times X_1^2 - 12,9 \times X_2 \times X_3 - 2,92 \times X_2 \times X_4 \quad (4.6)$$

$$(p<0,5) \quad R^2 = 70,67$$

Esterleşme derecesi ise artan süre, güç ve pH değerlerinden olumlu yönde etkilenmektedir. Ancak sürenin oran ve güç ile artan değerlerinde bu etki olumsuz yönde etkilenmektedir.

MDE ile elde edilen pektin örnekleri Şekil 4.15’de gösterilmiştir.



Şekil 4.15: MDE ile elde edilmiş pektin örnekleri.

4.3. ULTRASES DESTEKLİ PEKTİN EKSTRAKSİYONU

Ultrases destekli pektin ekstraksiyonu sitrik asit, propiyonik asit ve asetik asit kullanılarak UDE cihazında yapılmıştır. UDE cihazının genlik değeri % 50 ve puls değeri ise 2/2 olarak ayarlanmıştır. Deney sürecinde asit çözeltisi ve kuru kabuk 1:50 (w/v) oranında

alışılmıştır. Her bir deney için n saflaştırma işlemi görmüş ve kurutulmuş 0,8 gram limon kabuğu kullanılmıştır. Üç farklı pH aralığında her bir set 15 adet deney olmak üzere üç farklı asit ile yapılmıştır. Her bir deneyin % verim ve % esterleşme dereceleri tayin edilmiştir. Tablo 4.5’de sitrik asit özeltisi, Tablo 4.6’da propiyonik asit çözeltisi ve Tablo 4.7’de asetik asit çözeltisi ile yapılmış pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi değerleri gösterilmiştir. şekil 4.16’de pektin ekstraksiyonu için kullanılan UDE deney cihazı gösterilmiştir.

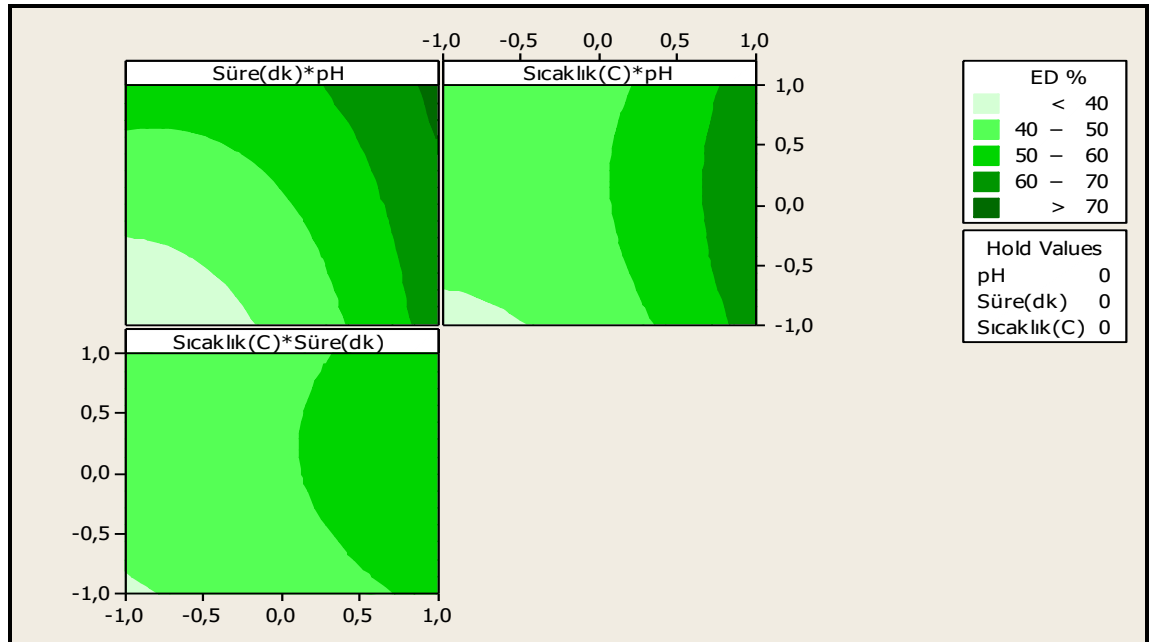


şekil 4.16: Ultrases Destekli Ekstraksiyon cihazı.

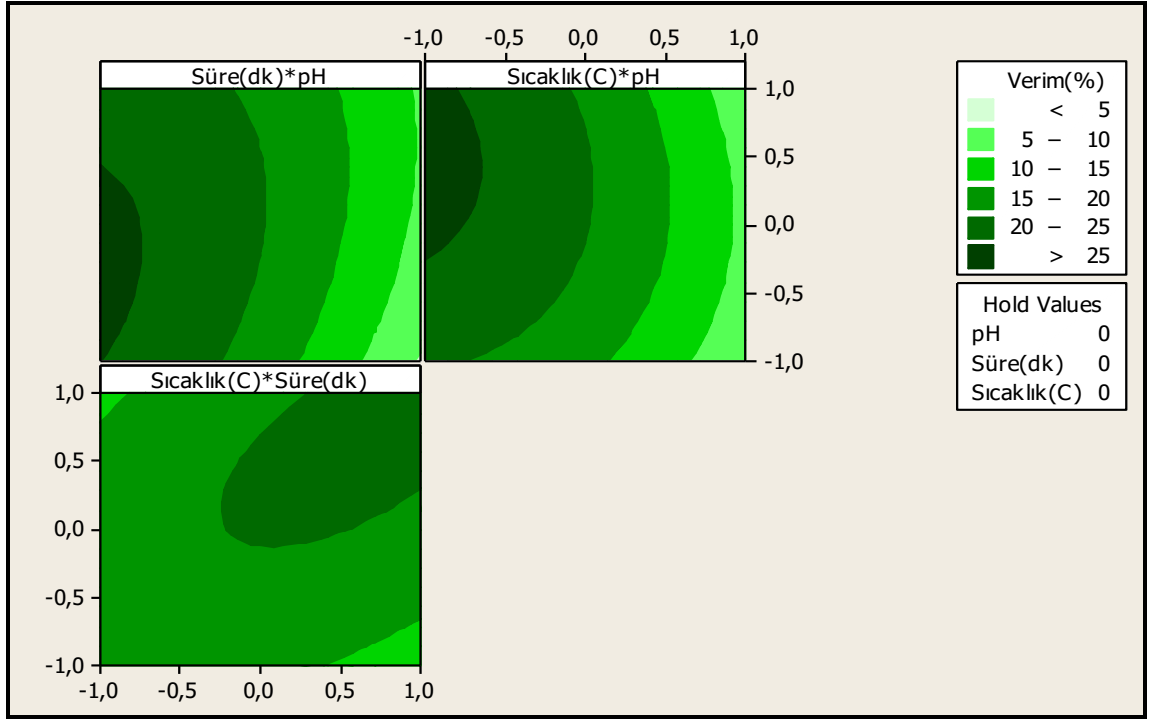
Tablo 4.5: UDE ile sitrik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	Ağırlık(g)	Çözelti(mL)	pH	Süre(dk.)	Sıcaklık(°C)	%Verim	%ED
1	0,8	40	1,5	15	50	24,40	30,91
2	0,8	40	2,5	15	50	3,72	61,20
3	0,8	40	1,5	35	50	11,60	49,60
4	0,8	40	2,5	35	50	4,99	70,19
5	0,8	40	1,5	15	60	20,70	25,63
6	0,8	40	2,5	15	60	2,7	57,31
7	0,8	40	1,5	35	60	26,50	51,30
8	0,8	40	2,5	35	60	8,30	65,23
9	0,8	40	1,5	25	55	28,10	48,10
10	0,8	40	2,5	25	55	6,59	75,33
11	0,8	40	2,0	15	55	15,10	50,00
12	0,8	40	2,0	35	55	21,50	62,50
13	0,8	40	2,0	25	50	17,00	40,00
14	0,8	40	2,0	25	60	18,30	65,00
15	0,8	40	2,0	25	55	20,20	23,00

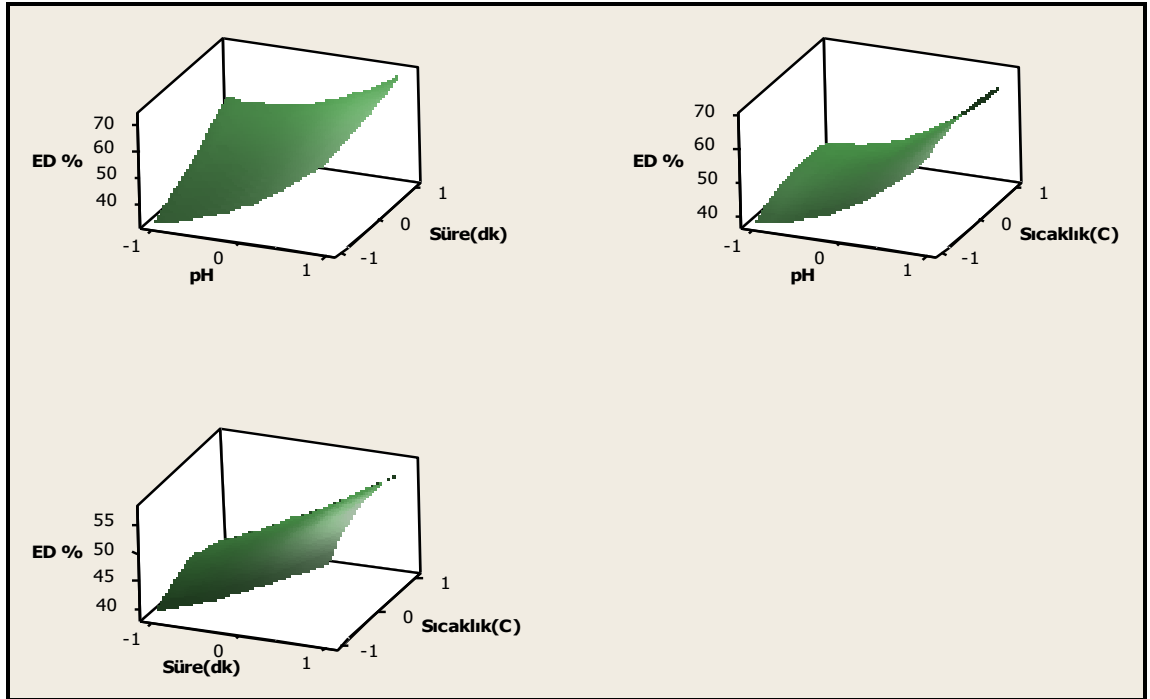
Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de deneysel tasarım sonucu elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



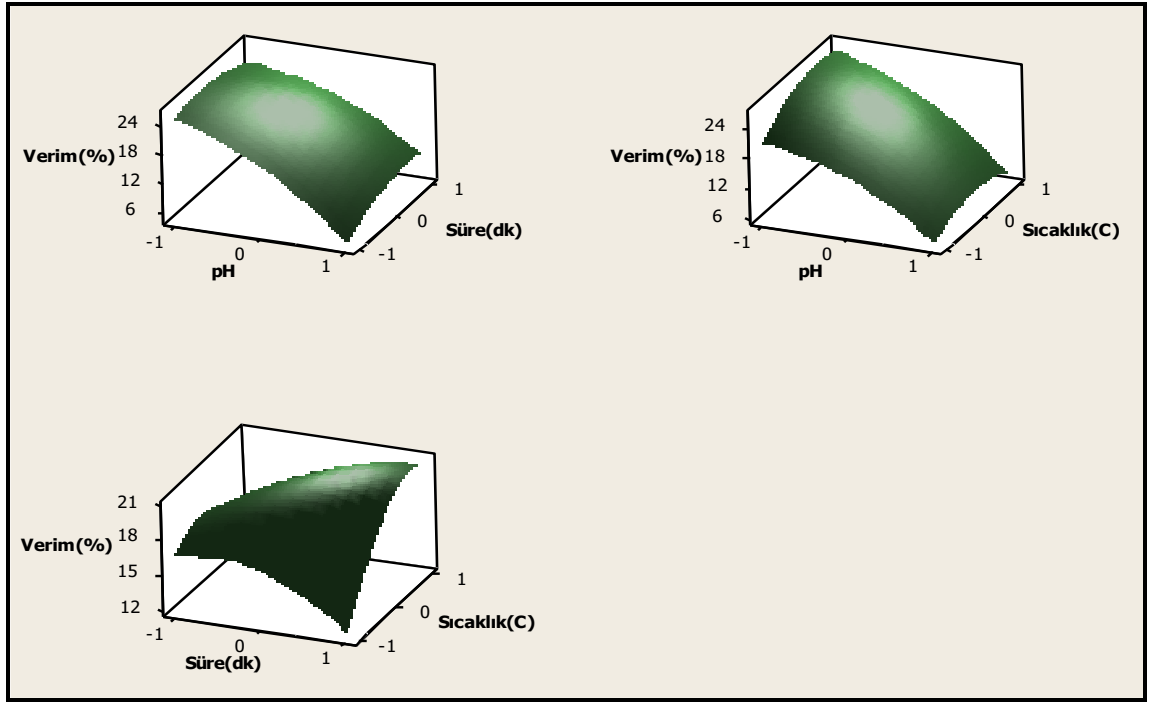
Şekil 4.17: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.18: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.19: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.20: UDE ile sitrik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım değerlerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 20,21 - 8,5 \times X_1 + 1,47 \times X_5 - 2,86 \times X_1^2 - 2,56 \times X_5^2 + 1,73 \times X_1 \times X_5 + 2,8663 \times X_2 \times X_5 \quad (4.7)$$

X_5 : Sıcaklığın deneysel tasarımda kodlanmış hali.

$$(p < 0.3) \quad R^2 = 94,43$$

UDE verim değişimi (sitrik asitli) pH ve sıcaklık değerlerinin artışı ile olumsuz yönde etkilenmektedir.

$$Y_2 = 48,97 + 12,37 \times X_1 + 7,37 \times X_2 + 6,25 \times X_1^2 - 3,43 \times X_1 \times X_2 \quad (4.8)$$

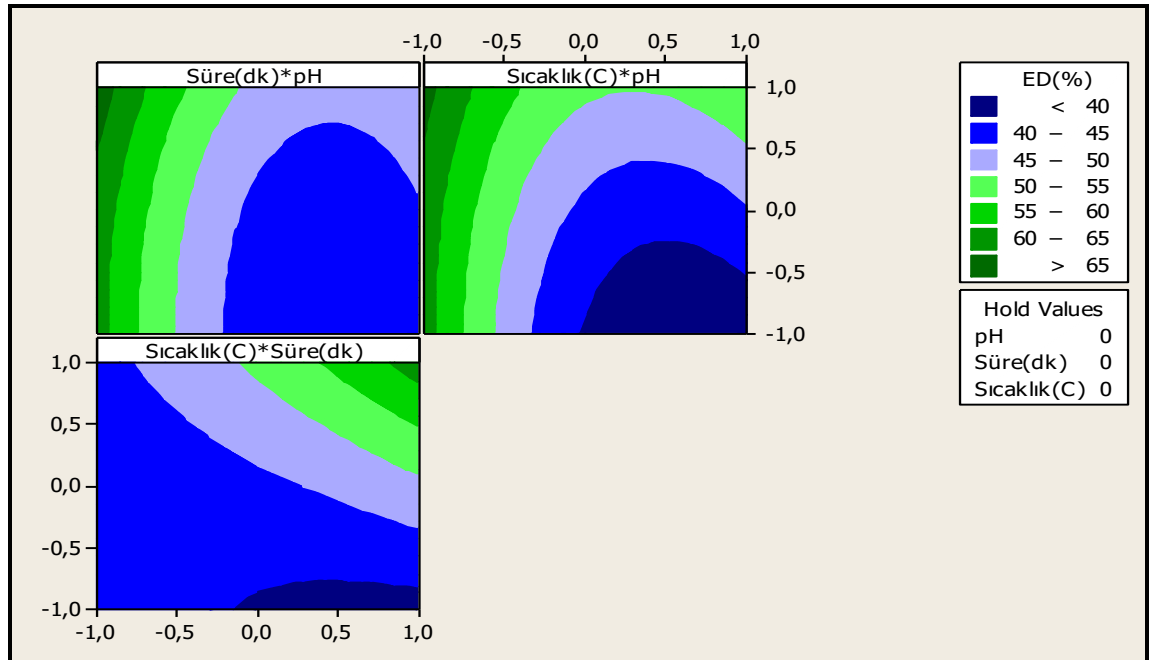
$$(p < 0,5) \quad R^2 = 64,37$$

UDE esterleşme derecesi değişimi (sitrik asitli) pH ve süre değerlerinin artışı ile olumlu yönde etkilenmektedir.

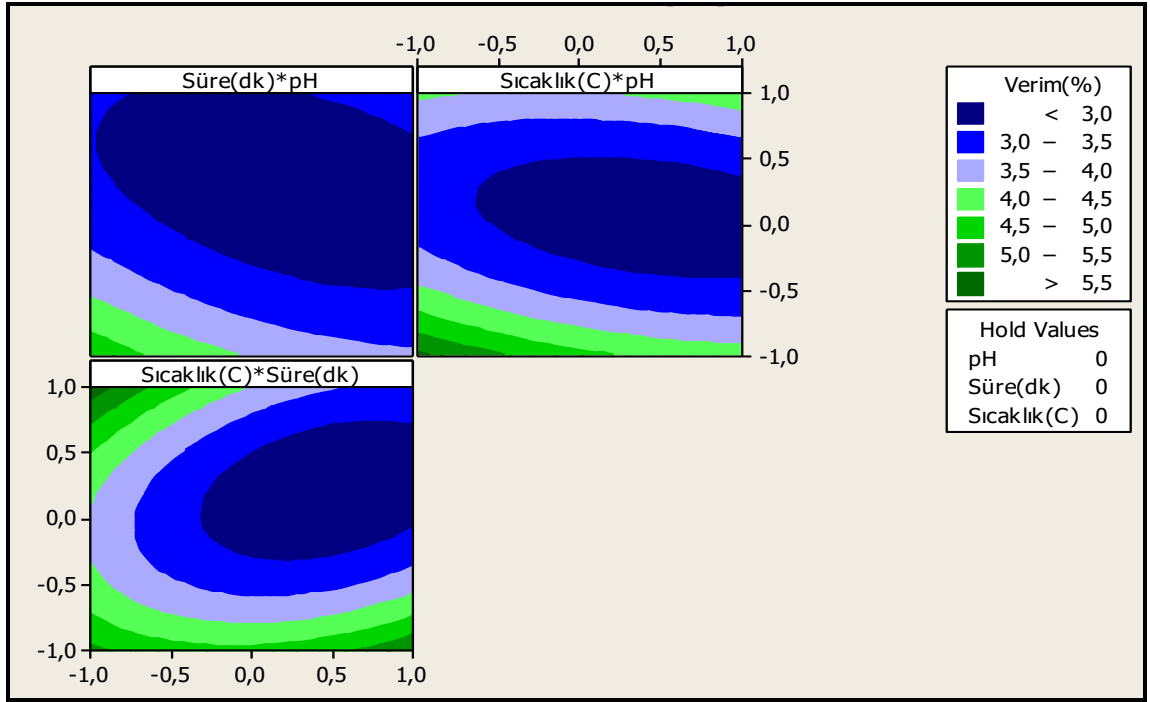
Tablo 4.6: UDE ile propiyonik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	Ağırlık(g)	Çözelti(mL)	pH	Süre(dk.)	Sıcaklık(°C)	%Verim	%ED
1	0,8	40	1,5	15	50	5,0	62,7
2	0,8	40	2,5	15	50	5,1	42,3
3	0,8	40	1,5	35	50	7,2	59,4
4	0,8	40	2,5	35	50	2,2	38,0
5	0,8	40	1,5	15	60	9,5	55,3
6	0,8	40	2,5	15	60	4,6	47,1
7	0,8	40	1,5	35	60	2,4	75,0
8	0,8	40	2,5	35	60	5,6	69,1
9	0,8	40	1,5	25	55	1,2	75,8
10	0,8	40	2,5	25	55	5,1	38,4
11	0,8	40	2,0	15	55	2,7	50,3
12	0,8	40	2,0	35	55	4,4	47,6
13	0,8	40	2,0	25	50	7,4	41,8
14	0,8	40	2,0	25	60	1,4	55,3
15	0,8	40	2,0	25	55	2,3	30,8

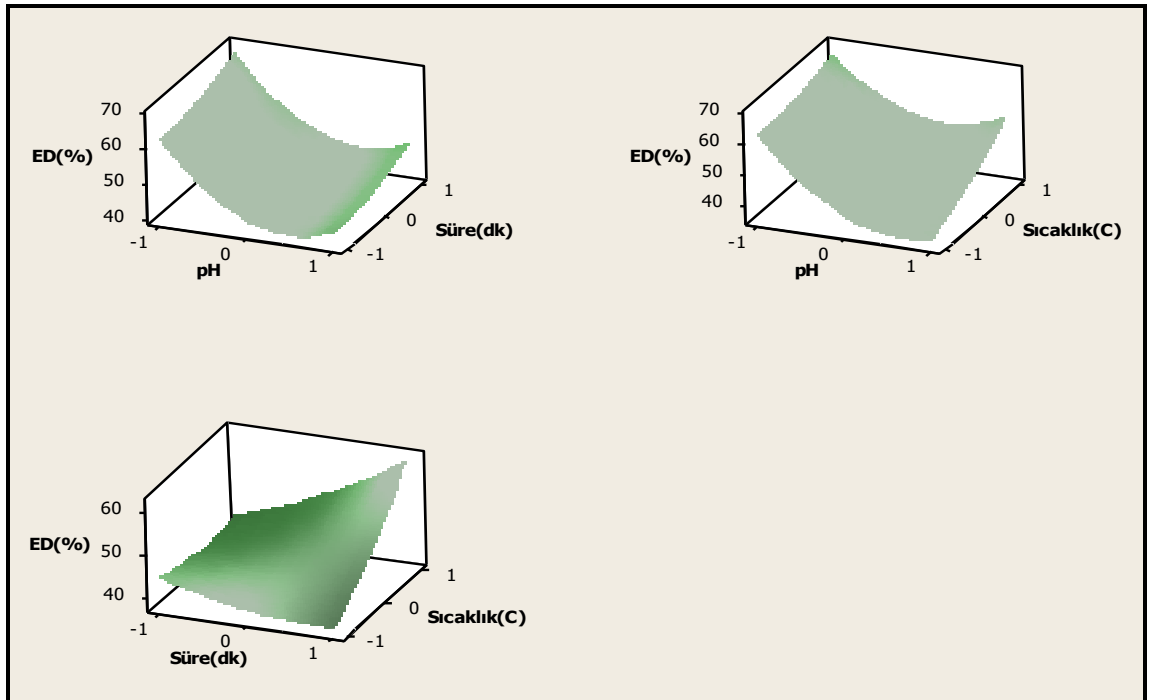
Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de deneysel tasarım sonucunda elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



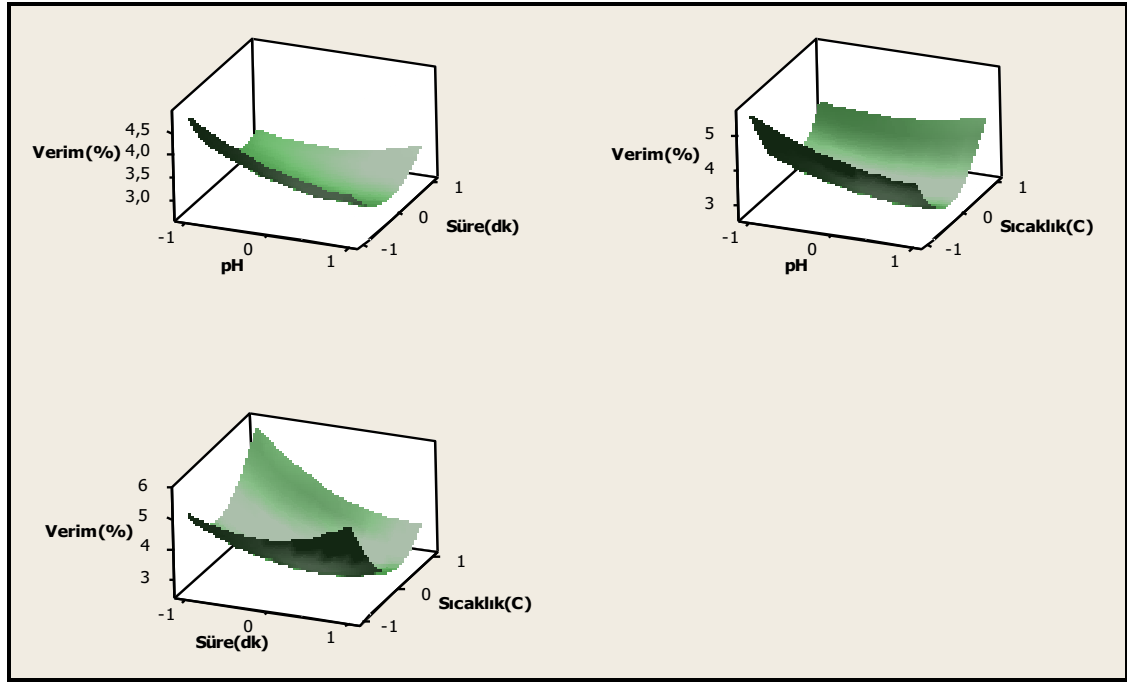
Şekil 4.21: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.22: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.23: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.24: UDE ile propiyonik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım verilerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 2,76 - 0,51 \times X_2 - 0,34 \times X_5 + 1,52 \times X_5^2 + 0,4 \times X_1 \times X_5 \quad (4.9)$$

$$(p < 0,8) \quad R^2 = 30,02$$

UDE verim değişimi (propiyonik asitli) süre ve sıcaklık değerlerinin artışı ile olumsuz yönde etkilenmektedir.

$$Y_2 = 43,91 - 9,3 \times X_1 + 3,14 \times X_2 + 5,76 \times X_5 + 9,9 \times X_1^2 + 3,4 \times X_1 \times X_5 + 6,16 \times X_2 \times X_5 \quad (4.10)$$

$$(p < 0,5) \quad R^2 = 80,5$$

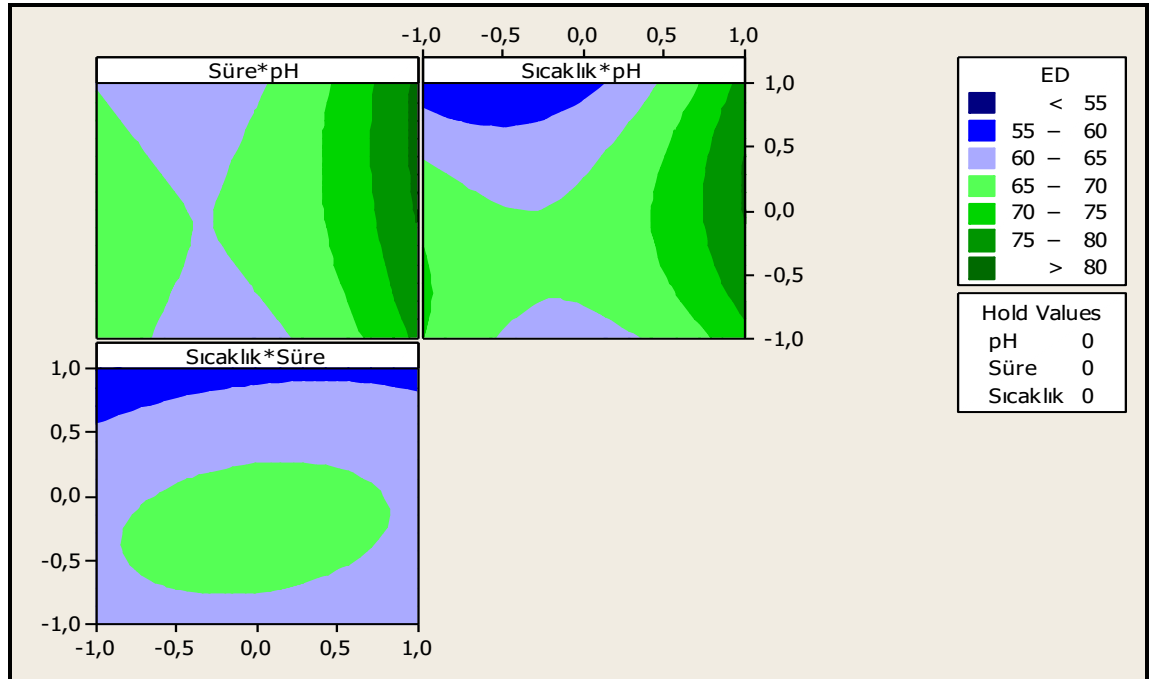
X_5 : Sıcaklık değeri

UDE esterleşme derecesi değişimi (propiyonik asitli) artan pH değerlerinden olumlu yönde etkilenir. Süre ve sıcaklık değerleri artışından olumlu yönde etkilenir.

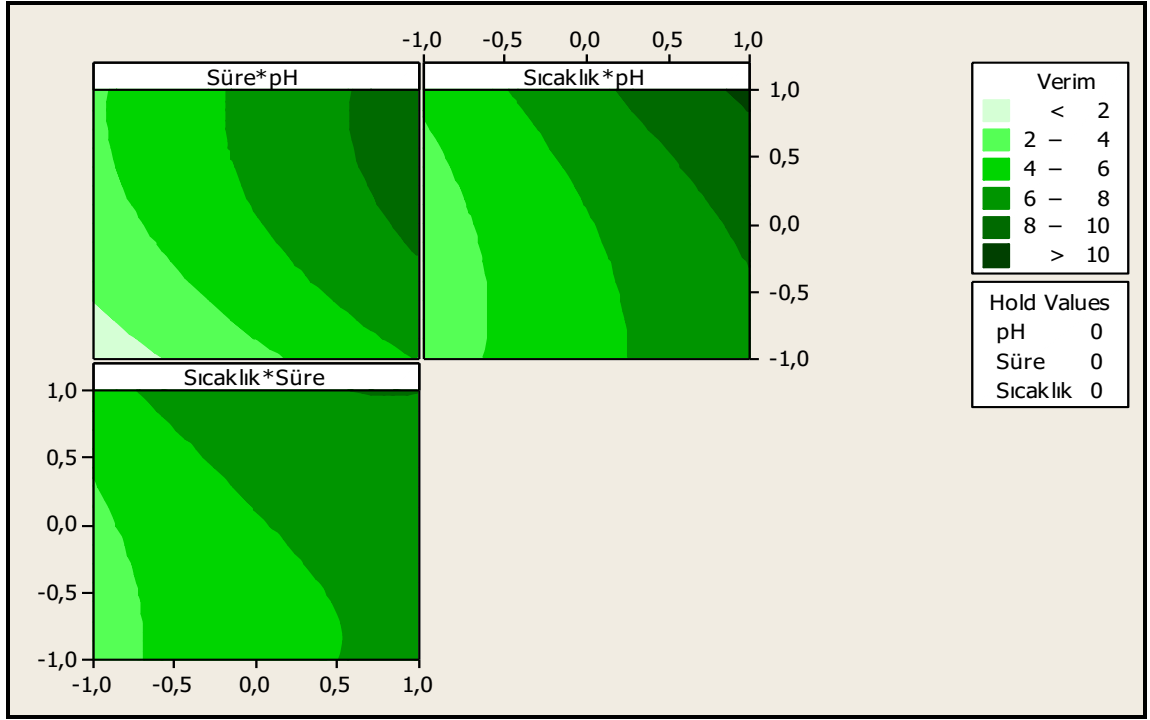
Tablo 4.7: UDE ile asetik asitli pektin ekstraksiyon şartları ve elde edilen pektinin verim ve esterleşme derecesi yüzdeleri.

Sıra	Ağırlık(g)	Çözelti(mL)	pH	Süre(dk.)	Sıcaklık(°C)	%Verim	%ED
1	0,8	40	1,5	15	50	1,6	69,7
2	0,8	40	2,5	15	50	4,2	73,7
3	0,8	40	1,5	35	50	2,5	65,0
4	0,8	40	2,5	35	50	8,0	78,6
5	0,8	40	1,5	15	60	2,1	50,0
6	0,8	40	2,5	15	60	9,2	71,5
7	0,8	40	1,5	35	60	5,7	51,6
8	0,8	40	2,5	35	60	9,9	81,0
9	0,8	40	1,5	25	55	2,7	78,3
10	0,8	40	2,5	25	55	9,6	68,6
11	0,8	40	2,0	15	55	2,6	67,3
12	0,8	40	2,0	35	55	8,2	59,0
13	0,8	40	2,0	25	50	7,1	55,9
14	0,8	40	2,0	25	60	6,6	64,1
15	0,8	40	2,0	25	55	4,3	69,6

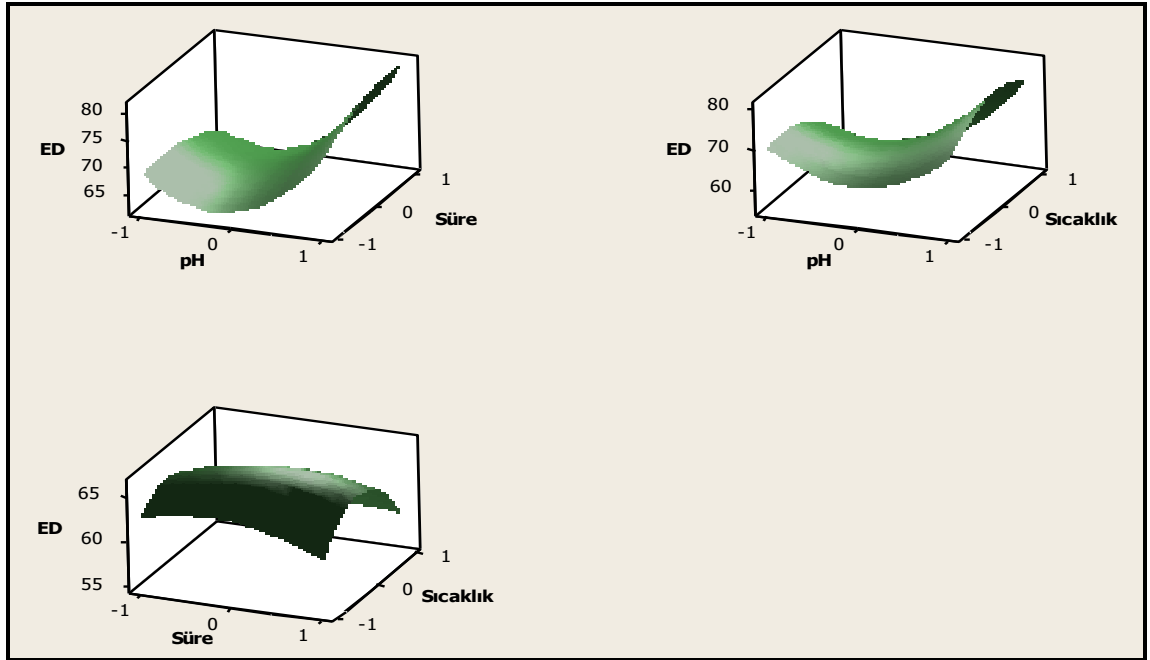
Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de deneysel tasarım sonucu elde edilen kontur çizim ve yüzey grafikleri verilmiştir.



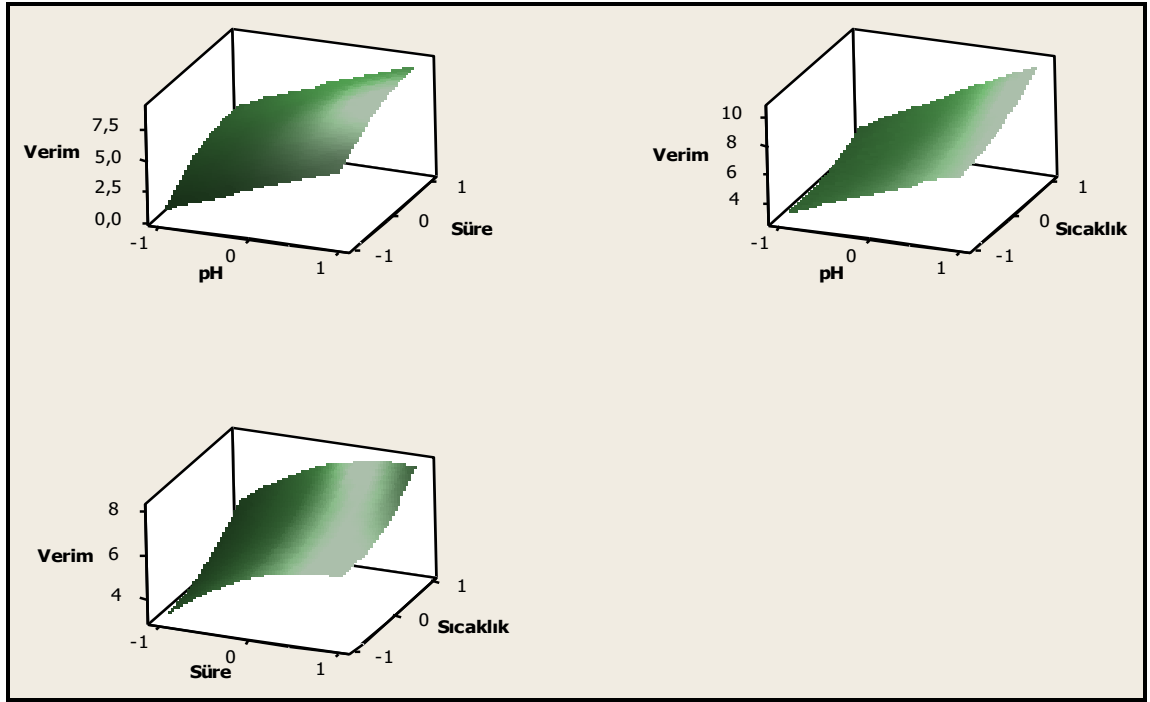
Şekil 4.25: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.26: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait kontur çizimleri.



Şekil 4.27: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin esterleşme derecesine ait yüzey grafikleri.



Şekil 4.28: UDE ile asetik asit varlığında elde edilen pektinin verimine ait yüzey grafikleri.

Kodlanmış veriler üzerinden hesaplanmış deneysel tasarım verilerinden elde edilen sonuçlara göre yüzey denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Y_1 = 5,86 + 2,63 \times X_1 + 1,46 \times X_2 + 1,01 \times X_5 - 0,85 \times X_2^2 + 0,4 \times X_1 \times X_5 \quad (4.11)$$

$$(p < 0,6) \quad R^2 = 85,44$$

UDE verim değişimi (asetik asitli) pH ve sıcaklık değerlerinin artışı ile olumlu yönde etkilenirken sürenin aşırı değerlerinde olumsuz etkilenmektedir.

$$Y_2 = 65,96 + 5,88 \times X_1 - 2,47 \times X_5 + 8,4 \times X_1^2 - 5,05 \times X_5^2 + 4,16 \times X_1 \times X_5 \quad (4.12)$$

$$(p < 0,5) \quad R^2 = 63,32$$

UDE esterleşme derecesi değişimi (asetik asitli) pH değerlerinin artışı ile olumlu yönde etkilenirken sıcaklık değerleri artışından olumsuz yönde etkilenmektedir.

4.4. PEKTİN MODİFİKASYONU

Pektin modifikasyonu UDE cihazında gerçekleştirilmiştir. UDE cihazının genlik değeri % 50 olarak ayarlanmıştır. Çapı 19 mm olan prob ucu kullanılmıştır. Deney sıcaklığı $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ olarak su banyosu ile ayarlanmıştır. 20, 30 ve 40 dakikalık sürelerle her bir süre için beşer tane olmak üzere toplam 15 tane pektin modifikasyon deneyi üçer tekrar ile yapılmıştır. Modifikasyonu yapılmış pektin örneklerinin intrinsik viskozitesi ve molekül ağırlığı tayinleri yapılmıştır. Tablo 4.8’de modifikasyon şartları ve elde edilen modifiye pektinin intrinsik viskozite ve ortalama molekül ağırlık değerleri gösterilmiştir. Deney no 14 çalışma verisi incelenecek olursa en düşük molekül ağırlığı değerinin elde edilmiş olduğu gözlemlenir. Ancak bunun sebebi yüksek titreşim şiddeti ve en uzun reaksiyon süresine maruz kalan örnekler olmasından dolayı çözültide gerçekleşen sıcaklık artışının sebep olmasından kaynaklanabilir [97]. Şekil 4.29’da modifikasyon ön işlemi, modifikasyon işlemi ve molekül ağırlığı analizi için gerekli viskozite tayini uygulamaları gösterilmiştir. Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32 incelendiğinde görülmektedir ki artan işlem süreleri ve titreşim şiddeti ile molekül ağırlığı düşüşü artmaktadır.

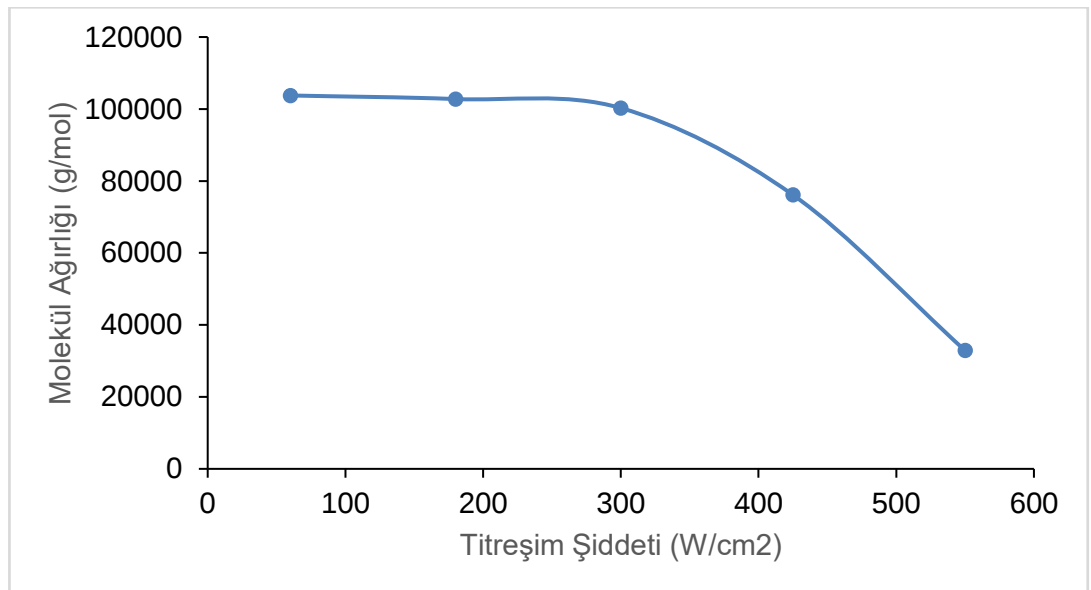


Şekil 4.29: (a) Modifikasyon ön işlemi, (b) Modifikasyon işlemi, (c) Ubbelohde viskozimetresi ile vizkozite ölçümü.

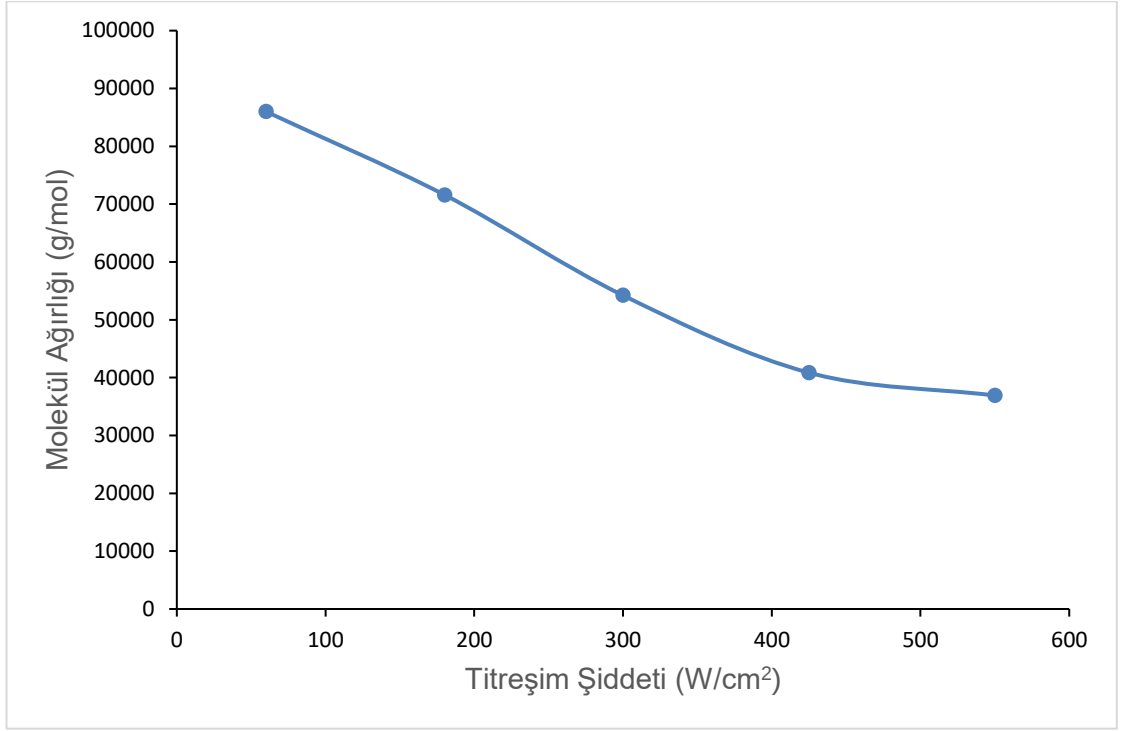
Tablo 4.8: Pektin modifikasyonu sonucu molekül ağırlığı ve intrinsik viskozite değerlerinin analizi.

Sıra	Örnek (g)	Destile Su (mL)	Titreşim Şiddeti (W/cm ²)	Süre (dk.)	İntrinsik Viskozite (L/g)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	0,2	40	60	20	0,3038	103754
2	0,2	40	180	20	0,3096	102765
3	0,2	40	300	20	0,3034	100268
4	0,2	40	425	20	0,2419	76126
5	0,2	40	550	20	0,1213	32886
6	0,2	40	60	30	0,2674	85993
7	0,2	40	180	30	0,2300	71597
8	0,2	40	300	30	0,1830	54222
9	0,2	40	425	30	0,1450	40856
10	0,2	40	550	30	0,1334	36917
11	0,2	40	60	40	0,1618	46682
12	0,2	40	180	40	0,1074	28362
13	0,2	40	300	40	0,082	20428
14	0,2	40	425	40	0,0289	18550
15	0,2	40	550	40	0,0735	17883

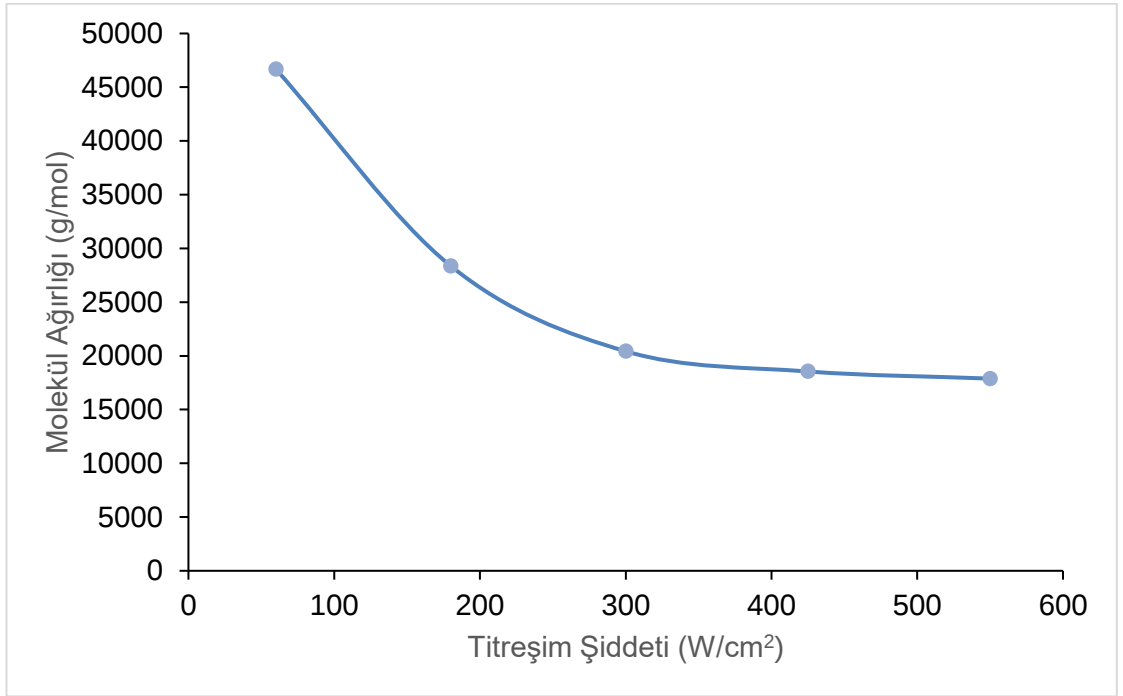
Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de modifikasyon için farklı sürelerde uygulanan farklı titreşim şiddetinin molekül ağırlığını etkileyen grafik görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 4.30: Pektin modifikasyonunun 20 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi.



Şekil 4.31: Pektin modifikasyonunun 30 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi.



Şekil 4.32: Pektin modifikasyonunun 40 dk. süre ile gerçekleştirilme işlemi.

4.5. PEKTİN ANALİZLERİ

4.5.1. Nem Tayini

Nem analizi için Nüve marka sıcaklık ayarlı etüv kullanılmıştır. Örnekler sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. İşlem sonrası örneklerin tartımı alınarak % nem değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tüm pektin numunelerinde nem değerleri % 1,37 - % 2,52 arasında değişmektedir. Nem tayininde kullanılan kuru havalı sterilizatör Şekil 4.33’de gösterilmiştir.



Şekil 4.33: Nem analizi için kullanılan kuru havalı sterilizatör cihazı.

4.5.2. Kül Tayini

Kül tayini için seramik krozeler yıkanmış ve 100 °C’de kurutulmuştur ardından desikatörde soğutularak sabit tartımı alınmıştır. Pektin örnekleri tartımı alınarak 1 gram örnek kroze içerisine konulmuştur. Analiz için 600 °C’lik kül fırını kullanılmıştır. Fırında 4 saat yanan pektin örnekleri desikatörde soğutulduktan sonra kül tartımı alınarak % kül değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tüm pektin örneklerinin kül analiz değerleri % 0,8 - % 2,5 aralığındadır. Şekil 4.34’te kül tayininde kullanılan fırın gösterilmiştir.

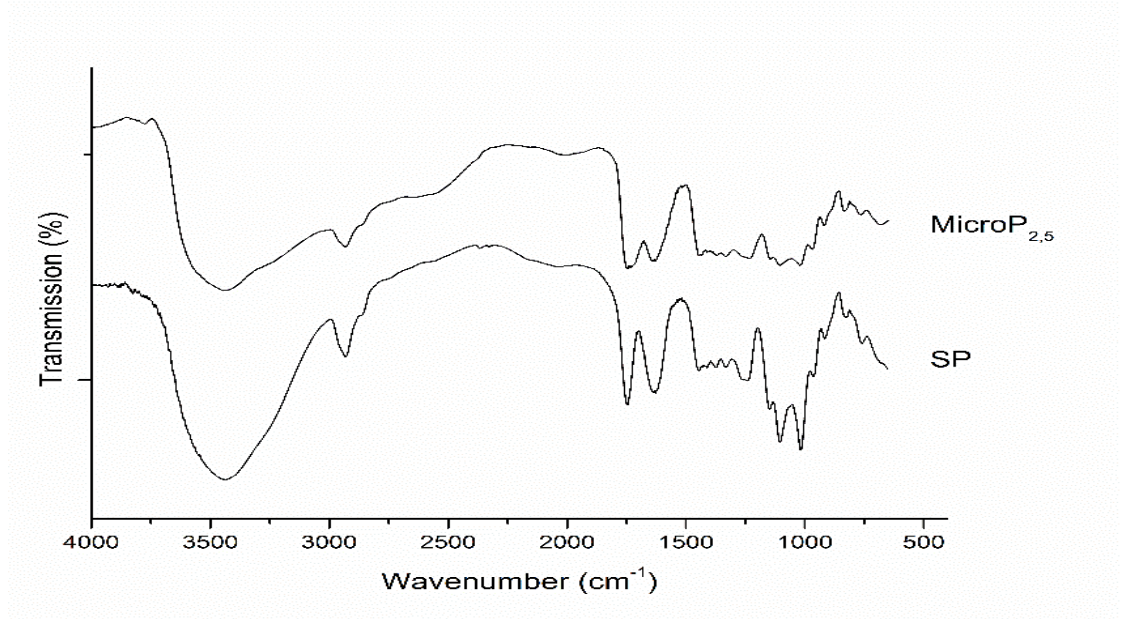


Şekil 4.34: Kül fırını.

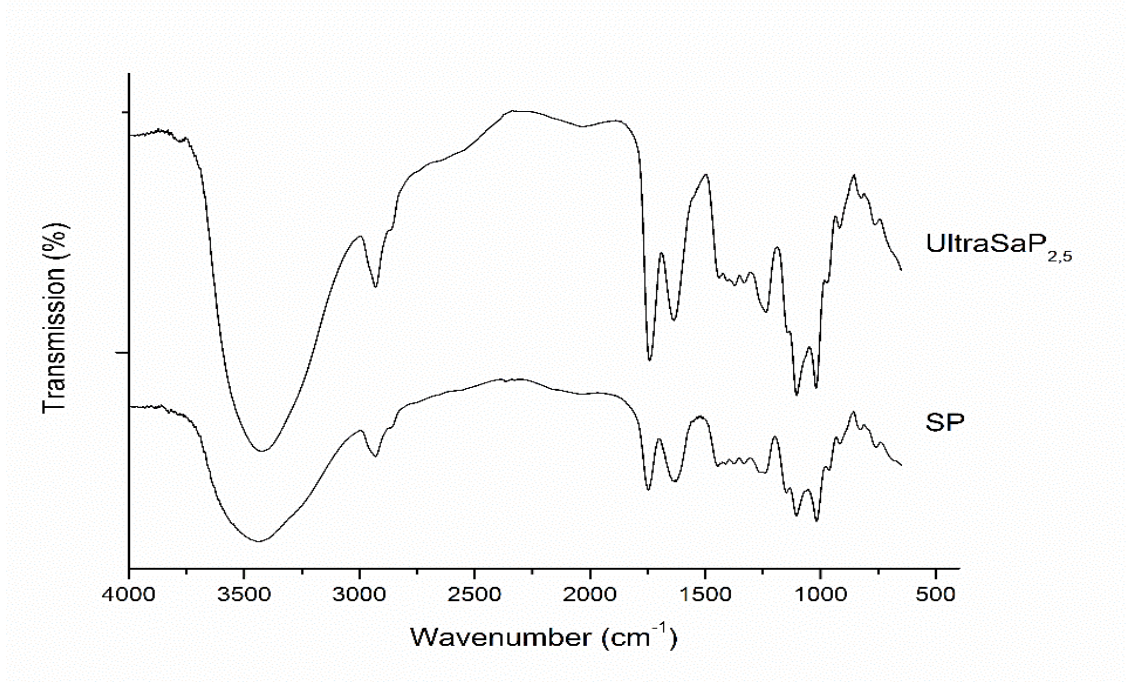
4.5.3. FT-IR Analizi

Elde edilen ürünlerden rastgele seçilen pektin numuneleri IR spektrumları Agilent Technologies Carry 630 FT-IR Marka Infrared Spektrofotometresi ile alınmış ve fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Aşağıda her bir grafikte saf *Citrus* pektini (Sigma) (SP) ile karşılaştırılan IR grafikleri görülmektedir. Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de deneyler sonucu elde edilen pektin numunelerinin spektrumları saf pektini ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

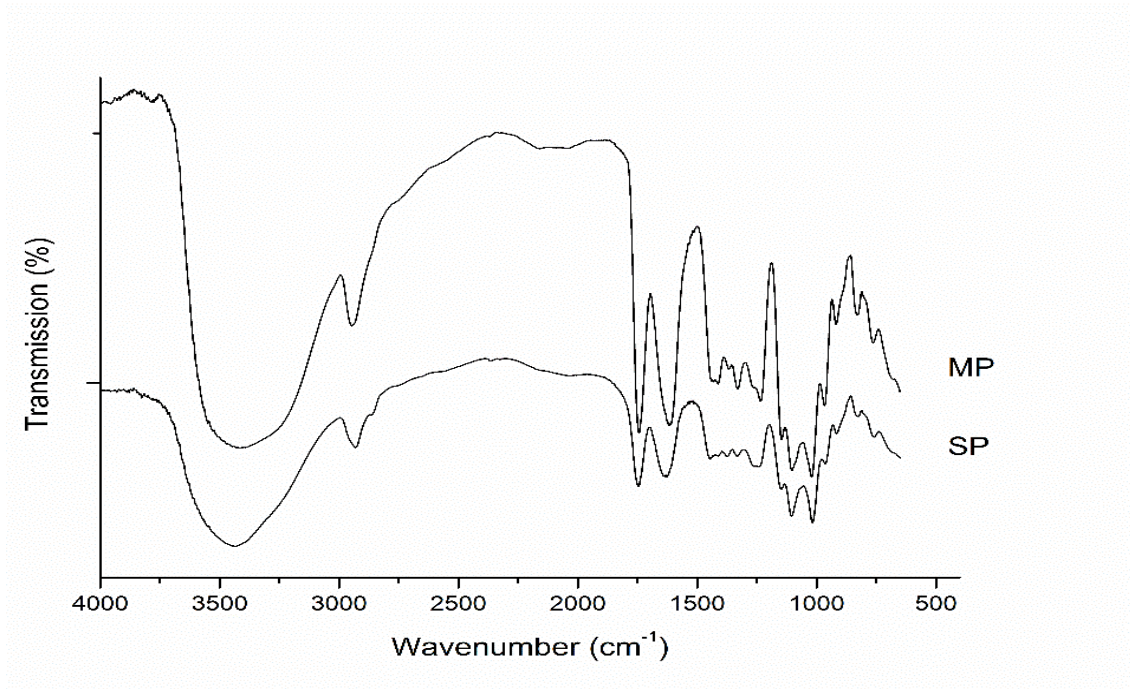
Pektinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, ana kimyasal grupları $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenebilir [98,99]. 3500 cm^{-1} ’de görülen yayvan pik yapıda bulunan asosiye olmamış (-OH) grubuna aittir ve pektin tarafından adsorblanmış nemden kaynaklanır. 3000 cm^{-1} civarındaki esneme metil esterinden kaynaklanır. Pektinin FT-IR spektrumunda 1700 ve 1600 cm^{-1} ’ civarında ortaya çıkan orta şiddetteki pikler sırasıyla esterleşmiş ve serbest bir şekilde bulunan karboksil grubuna aittir. Bu durumda elde edilen pektin numuneleri beklenen değerler ile uyum içindedir.



Şekil 4.35: MDE ile elde edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması.



Şekil 4.36: UDE ile elde edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması.



Şekil 4.37: UDE ile modifiye edilen pektin spektrumunun saf pektin spektrumu ile karşılaştırılması.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneysel çalışmalarımızda MDE ve UDE yöntemleriyle karşılaştırmak amacıyla GEY de uygulanmıştır. Deney süresi 90 dk. olarak seçilmiştir. HCl ve H₂SO₄ ile yapılan deneylerde esterleşme derecesi % 50 den büyük bulunmuştur.

Elde edilen pektin numunelerine uygulanan kül ve nem tayini analizi sonucunda pektinin düşük nem ve kül oranına sahip olduğu görülmüştür. Bu değerler gıda kodeksi şartlarına uygundur [94].

Elde edilen pektin numunelerinin FT-IR analizleri, farklı araştırmacıların yapmış olduğu çalışmalarla karşılaştırılmış ve daha önce bulunan değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

MDE ve UDE yöntemleri kullanılarak pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve deneysel tasarım metodlarından faydalanılarak regrasyon katsayıları her bir yöntem için bulunmuştur. Organik asitler kullanılarak yapılan çalışmalarda yüksek metoksilli pektin üretimi gerçekleştirilebildiği görülmüştür. Ayrıca Mikrodalga yöntemi ile Ultrases yönteminin verim değerleri birbirine yakın olmasına rağmen daha kısa operasyon süresi gerektiren mikrodalga sisteminin daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Buda enerji maliyeti açısından avantajlıdır.

Masuelli'nin 2014 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre pektinin molekül ağırlığı 172000 g/mol'dür. Çalışmamızda intiristik vizkoziteden molekül ağırlığı tayinine geçerken bu kaynak temel alınarak deneysel çalışma yöntemi planlanmıştır. Pektin modifikasyonundaki başlıca hedefimiz molekül ağırlığını düşürmektir. En iyi molekül ağırlığı, 550 W/cm² titreşim şiddeti ve 40 dk. işlem süresine sahip deney şartlarında 17883 g/mol elde edilmiştir. Ekstraksiyon ve titreşim süresinin artmasıyla molekül ağırlığının azaldığı bulunmuştur. Bulduğumuz sonuçlar Zhang'ın 2012 yılında yapmış olduğu çalışma ile de uyumludur. Bu da gösterir ki modifiye pektin eldesi işlemimiz başarılı sonuç vermiştir [100].

KAYNAKLAR

- [1]. www.zmo.org.tr [Ziyaret tarihi: 16 Ocak 2016].
- [2]. Shaha, R. K., Nayagi, Y., Afandi, A., 2013, Optimized Extraction Condition and Characterization of Pectin from Kaffir Lime, *Res. J. Agriculture & Forestry Sci.* 1 (2), 2320-6063.
- [3]. Rao, M. ve Silva, J. L., 2006, *Pectins: Structure, functionality, and uses*, Food Polysaccharides and Their Applications, Stephen, A. M., Phillips, G.O. ve Williams, P.A., Boca Raton, CRC Press, Florida, 353-411.
- [4]. Glinsky, V. V. ve Raz, A., 2009, Modified citrus pectin anti-metastatic properties: One bullet multiple targets. *Carbohydrate Research*, 344, 1788-1791.
- [5]. Muralikrishna, G. ve Taranathan, R. N., 1994, Characterization of pectin polysaccharides from pulse husks, *Food Chem.*, 50, 87.
- [6]. Northcote, D. H., 1972, Chemistry of the plant cell wall, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 23, 113.
- [7]. Glickman, M., 1969, *Gum Thechnology in the Food Industry*, Academic Press, New York.
- [8]. McCann, M. C. ve Roberts, K., 1991, The primary plant cell wall, (1,3, 1,4)- β -glucans are a type of hemicellulose, *Journal of Experimental Botany*.
- [9]. Simpson, B. K., Egyankor, K. B. ve Martin, A. M., 1984, Extraction, purification and determination of pectin in tropical fruits, *J. Food Proces Preserv.*, 2,63.
- [10]. Kar, A. L., 1976, *Cell wall bigenesis*, in Plant Biochemistry, Bonner, J. ve Varner, J. E. (ed.), Academic Press, New York, 405.
- [11]. Renard, C. M. G.C. ve Thibault, J.F., 1993, Structure and properties of apple and sugar beet pectins extracted by chelating agents, *Carbohydr. Res.*, 244, 99.
- [12]. Hodgson, A. S. ve Kerr, L.H., 1991, *Tropical fruit products*, in The Chemistry and Technolgy of Pektin, Walter, R. H. (ed.), Academic Press, New York, 67.
- [13]. May, C. D., 1990, Industrial pectins: sources, production and aplications, *Carbohydr. Polym.*, 12, 79.
- [14]. Jarvis, M. C., 1982, The proportion of calcium bound pectin in plant cell walls, *Planta*, 154, 344.

- [15]. Lin, M. J. Y., Sosulski, F. W., Humbert, E. S. ve Downey, R. K., 1975, Distribution and composition of pectins in sunflower plants, *Can. J. Plant Sci.*, 55, 507.
- [16]. Vauquelin, M. L.-N., 1790, Analyse due Tamarin, *Ann. Chim.*, Paris, 92-106.
- [17]. Braconnot, H., 1825, Recherches sur un novel acide univerllement rependu dans tous les vegetaux, *Ann. Chim. Phy.*, Seri 2, Paris, 173-178.
- [18]. *International Pectin Producers Association*, 2001, www.ippa.info [Ziyaret tarihi: 16 Ocak 2016].
- [19]. Arslan, N., 1994, Pektinin Fizikokimyasal özellikleri, Üretimi ve Gıdalarda Kullanımı, *Gıda*, 19 (3), 11-20.
- [20]. Chen, J., Liu, W., Li, T., Luo, S. J. ve diğ., 2015, Pectin Modifications, *Critical Reviews in Food science and Nutrition*, 55: 1684-1698.
- [21]. Chang, K. C., Dhurandhar, N., You, X. ve Miyamoto, A., 1994, Cultivar location and processing methods affect yield and quality of sunflower pectin, *J. Food Sci.*, 59, 602.
- [22]. Willats, W. G. ve diğ., 2001, Pectin: Cell biology and prospect for functional analysis, *Plant Mol. Biol.*, 47, 9-27.
- [23]. Axelos, M. A. V. ve Thibault, J. F., 1991, *The chemistry of low-methoxyl pectin gelation*, The Chemistry and Thecnology of Pectins, In Walter, R. H. (ed.), CA Academic Press Inc, San Diego, 109-118.
- [24]. Darvill, A. G., Oneill, M., Lerougr, P. ve diğ., 1993, Primary cell wall pectic polysaccharides, *Journal of Cellular Biochemistry*, 2-2.
- [25]. O'Neill, M., Albersheim, P. ve Darvill, M., 1990, *The pectic polysaccharides of primary cell walls*, Methods in plant biochemistry, Dey, P. M. (ed.), Academic Press: San Diego, CA, 415-441.
- [26]. Ridley, B. L., O'Neill, M. A. ve Mohnen, D., 2001, Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling, *Phytochemistry*, 57(6), 929-967.
- [27]. Ridley, B. L., O'Neill, M. A. ve Mohnen, D. A., 2000, *Pectins: Structure, Biosynthesis, and OligogalacturonidRelated Signaling*, Paper presented at the symposium of the American-Chemical-Society, San Francisco.
- [28]. Henrik, V. S., 2016, Renewable Energy, Plant Cell Walls, <http://www.plantandmicrobiology.berkeley.edu/profile/hscheller>, [Ziyaret tarihi: 24 Mayıs 2013].
- [29]. Lotzkar, H., Schultz, T. H., Owens, H. S. ve MacLay, W. D., 1946, Effects of salts on the viscosity of pectinic asid solution, *J. Phys. Chem.*, 50, 200.

- [30]. Flory, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, New York.
- [31]. Kar, F., 1998, *Portakal Kabuğu Pektininin Fizikokiyasal Özellikleri ve Pektin Ekstraktının Sabit Basınç Filtrasyonu*, Doktora, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32]. Korner, R., Limberg, G., Mikkelsen, J. D., Roepstorff, P., 1999, Sequencing of Partially Methyl-Esterified Oligogalacturonates by Tandem Mass Spectrometry and Its Use To Determine Pectinase Specificities, *Anal. Chem.*, 71, (7), 1421-1427.
- [33]. Kirk, D. E. ve Othmer, D. F., 1967, Pectic Substances, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 14, 636-651.
- [34]. Tharanathan, R. N., 2003, Biodegradable films and composite coatings: past, present and future, *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 71-78.
- [35]. Anyas-Weisz, L., Deuel, H., 1950, *Helv. Chem. Acta*, Über das Verhalten löslicher Polyelektrolyte gegenüber Ionenaustauschern, 33, 559-562.
- [36]. Thibault, J. F. ve Rinaudo, M., 1986, Chain association of pectic molecules during calcium-induced gelation, *Biopolymers*, 25, 456-468.
- [37]. Turquois, T., Rinaudo, M., Taravel, F. R. ve Heyraud, A., 1999, *Food Hydrocolloids*, Extraction of highly gelling pectic substances from sugar beet pulp and potato pulp: influence of extrinsic parameters on their gelling properties, 13(3), 255-262.
- [38]. Wang, Q., Pagan, J., Shi, J., 2002, *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects*, Pectin From Fruits, Shi, J., Mazza, G., Le Maguer, M., Eds. CRC Press LLC, Washington, Vol 2.
- [39]. Rascon-Chu, A., Martinez-Lopez, A., L., Carvajal-Millan, E. ve diğ, 2009, Pectin from low quality ‘Golden Delicious’ apples: Composition and gelling capability, *Food Chemistry*, 116(1), 101-103.
- [40]. Oakenfull, D. G., 1991, *The chemistry of high methoxyl pectins*, The Chemistry and Technology of Pectin, Walter, R. H. (ed.), Academic Press, New York, 87.
- [41]. McClements, D. J., 2005, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, Second Ed, CRC Press, Florida.
- [42]. Oakenfull, D. ve Scott, A., 1984, Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins, *Journal of Food Science*, 49(4), 1093-1098.
- [43]. Hoefler, A. C., 1991, *Other pectin food products*, The Chemistry and Technology of Pectin, Walter, R. H. (ed.), Academic Press, San Diego, 51.

- [44]. Pilnik, W., Voragen, A. G. J., Neukon, H. ve Nittner, E., 1980, *Ullmann's Encyclopedie der Technischen Chemie*, Vol. 19, Chemle Verlag, Gmbh, FRG, 233.
- [45]. Voragen, A. G. J., Schols, H. A. ve Plinik, W., 1986, Determination of the degree of methylation and acetylation of pectins by HPLC, *Food Hydrocolloids*, 1, 65.
- [46]. Peschardt, W. J. S., 1956, *Canadian Patent*, 520, 983.
- [47]. Thakur, B. R., Singh, R. K. ve Handa, A. K., 1997, Chemistry and Uses of Pectin-a review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37:1, 47-73.
- [48]. Kohn, R., 1982, Binding of toxic cations to pectin, its oligomeric fragments and plant tissues, *Carbohydr. Polym.*, 2, 273.
- [49]. Joseph, G. H., 1956, *Pectin Bibliography og Pharmaceutical Literature*, Sunkist Growers, Ontario, CA.
- [50]. Brake, N. C. ve Fennema, O. R., 1993, Edible coating to inhibit lipid migration in a confectionery product, *J. Food Sci.*, 58, 1422.
- [51]. Gelgy, R. J., 1957, Swiss Patent, 305, 888, *Chem. Abstr.*, 51, 6097.
- [52]. 1970, Sigma-Tau Industrie Farmaceutiche Riunite, S. P. A., British Patent, 1, 206, 870, *Chem. Abstr.*, 73, 133985d.
- [53]. 1967, CIBA, Ltd., French Patent 1, 462,506, *Chem. Abstr.*, 67, 67587.
- [54]. Ashford, M., Fell, J., Attwood, D., sharma, H. ve Woodhead, P., 1994, Studies on pectin formulations for colonic drug delivery, *J. Controlled Release*, 3, 225.
- [55]. Panouille, M., Thibault, J. F. ve Bonnin, E., 2006, Cellulase and protease preparations can extract pectins from various plant by-products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(23), 8926-8935.
- [56]. Turakhozhaev, M. ve Khozdzaev, M., 1993, Plant pectin substances, Methods of isolating pectin substances, *Chemistry of Natural Compounds*, 29, 558-565.
- [57]. Rolin, C., 2002, *Commerical pectin preparation*, Pectin and Their Manipulation, In: Seymour, G. B. ve Knox, J. P. (ed.), Blackwell Publishing, Oxford, 222-241.
- [58]. Keegstra, K., Talmadge, K. W., Bauer, W. D. ve Albersheim, P., 1973, The structure of plant cell walls iii.a model of the walls suspension-cultured sycomre cells based on the interconnection of the macromolecular components, *Plant Physiology*, 51(1), 188-196.
- [59]. Sandhu, K. S. ve Minhas, K. S., 2006, *Oranges and citrus juices*, In: Hanbook of fruits and fruit processing, H. Y. H. (ed.), Blackwell Publishing, Ames, Iowa, 309-358.

- [60]. Wang, Q., Pagan, J. ve Shi, J., 2002, *Pectin from fruits*, Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects, In: Shi, J., Mazza, G. ve LeMaguer, M. (ed.), CRC Press Taylor, Florida, 263-309.
- [61]. Canteri-Schemin, M. H., Fertoni, H. C. R., Waszczynskyj, N. ve Wosiacki, G., 2005, Extraction of pectin from apple pomace, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(2), 259-266.
- [62]. Çopur, Ö. U., 1988, Bir Jelleşme Maddesi Olarak Pektin, *GIDA*, 13(4), 253-257.
- [63]. Andres, H., Kornfeil, F. ve Prey, V., 1978, *Aspects of pectic substances in sugar beet*, Zuckerindustrie, 84.
- [64]. Minkov, S., Minchev, A. ve Paev, K., 1996, Modeling of the hydrolysis and extraction of apple pectin, *Journal of Food Engineering*, 29(1), 107-113.
- [65]. Ptitchkina, N. M., Markina, O. A. ve Runlyantseva, G. N., 2008, Pectin extraction from pumkin with the aid of microbial enzymes, *Food Hydrocolloids*, 22(1), 192-195.
- [66]. Panchev, I., Kirchev, N. ve Kratchanov, C., 1988, Improving pectin technology, 2. Extraction using ultrasonic treatment, *International Journal of Food Science and Technology*, 23(4), 337-341.
- [67]. Evranuz, Ö., 1985, Ayçiçeği Tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu ile ilgili Teknolojik Öneriler, *Tübitak MBEAE Beslenme ve Gıda Tek. Bölümü*, 92.
- [68]. Dixon, D. W., 2008, *Characterization of Commerical Pectin Preparations by Spectroscopic and Chromatographic Techniques* Master Thesis, East Tennessee State University.
- [69]. Erdem, T., Öztekin, S., 2007, *Kesikli Mikrodalga Uygulamasının kuruma süresi ve enerji tüketimi üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70]. Kingston, H. M. ve Jassie, L. B., 1998, *Introduction to Microwave Sample Preparation*, American Chemical Society, Washington, DC.
- [71]. Chen, L., Song, D., Tian, Y., Ding, L., Yu A. ve Zhang, H., 2008, Application of on-line microwave samplepreparation techniques, *Trends Anal. Chem.*, 27: 151-159.
- [72]. Al-Harashseh, M. ve Kingman, S.W., 2004, *Microwave assisted leaching: A review*, Hydrometallurgy, 73: 189-193.
- [73]. Raner, K.D., Strauss, C. R., Vyskoc, F. ve Mokbel., 1993, A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating, *J. Org. Chem.*, 58: 950-995.

- [74]. Yao, H., Du, X., ve diğ., 2012, Microwave-assisted method for simultaneous extraction and hydrolysis for determination of flavonol glycosides in Ginkgo foliage using Brönsted acidic ionic-liquid [HO(3)S(CH(2))(4)mim]HSO(4) aqueous solutions, *Int. J. Mol. Sci.*, 13(7), 8775-8788.
- [75]. Luque-Garcia, J. L. ve Luque de Castro, M. D., 2003, Ultrasound: a powerful tool for leaching, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (1), 41-47.
- [76]. Paniwnyk, L., Cai, H., Albu, S., Mason, T. J. ve Cole, R., 2009, The enhancement and scale up of the extraction of anti-oxidants from *Rosmarinus officinalis* using ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(2), 287-292.
- [77]. Riera, E., Golas, Y., Blanco, A., Gallego, J. A., Blasco, M. ve Mulet, A., 2004, Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(3), 241-244.
- [78]. Shirsath, S. R., Sonawane, S. H., Gogate, P. R., 2012, Intensification of Extraction of Natural Products Using Ultrasonic Irradiations – A Review of Current Status, *Chemical Engineering and Processing*, 53, 10-23.
- [79]. Gasmalla, M. A. A., Yang, R. ve Hua, X., 2015, Extraction of rebaudioside-A by sonication from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaf and decolorization of the extract by polymers, *J. Food Sci. Technol.*, 52(9).
- [80]. Crini, G., 2005, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science*, 30: 38-70.
- [81]. Kurita, O., Miyake, Y. ve Yamazaki, E., 2012, Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water, *Carbohydrate Polymers*, 87: 1720-1727.
- [82]. Bhatia, M. S., Deshmukh, R., Choudhari, P. ve Bhatia, N. M., 2010, Chemical modification of pectins, characterization and evaluation for drug delivery, *Scientia Pharmaceutica*, 76:775.
- [83]. Willats, W. G. T., Knox, P. ve Mikkelsen, J. D., 2006, Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel, *Trends in Food Science & Technology*, 17: 97-104.
- [84]. Voragen, A. G. J., Coenen, G. J., Verhoef, R. P. ve Schols, H. A., 2009, Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls, *Structural Chemistry*, 20: 263-275.
- [85]. Rolin, C., 1994, *Calcium sensitivity of higher ester citrus pectins*, Gums and stabilisers for the food industry, In: Phillips, G. O., Williams, P. A., Wedlock, D. J. (ed.), Elsevier, London, 413-421.
- [86]. Mesbahi, G., Jamalian, J. ve Farahnaky, A., 2005, A Comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems, *Food Hydrocolloids*, 19, 731-738.

- [87]. Kafa, G., 2015, Türkiye’de yetiştirilen başlıca limon çeşitleri, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Alata Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü, Erdemli, Mersin.
- [88]. Demirtaş, B., 2005, *Türkiye’de Limon Üretim Ekonomisi ve Pazar Yapısı*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı.
- [89]. Zouambia, Y., Ettoumi, K. Y., Krea, M. ve Mostefa, N. M., 2014, A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating, *Arabian Journal of Chemistry*.
- [90]. Shaha, R. K., Punichelvana, Y. N. ve Afandi, A., 2013, Optimized Extraction Condition and Characterization of Pectin from Kaffir Lime, *Res. J. Agriculture & Forestry Sci.*,1(2), 1-11.
- [91]. Bagherian, H., Ashtiani, F. Z., Fouladitajar, A. ve Mohtashamy, M., 2011, Comparisons between conventional, microwave and ultrasound assisted methods for extraction of pectin from grapefruit, *Chemical Engineering and Processing*, 1237-1243.
- [92]. Box, G. E. P. ve Behnken, D. W., 1960, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *A Journal of Statistics for the Physical, Chemical and Engineering Sciences*, 2, 455-475.
- [93]. Pinheiro, E. R., Silva, I. M. D. A., Gonzaga, L. V. ve diğerleri, 2008, Optimization of extraction of high ester pectin from passion fruit peel with citric acid by using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, 99, 5561-5566.
- [94]. Açıkgöz, Ç., Poyraz, Z., 2006, *Ayva Meyvesinden (Cydonia Vulgaris Pers.) Pektin Ekstraksiyonu ve Kimyasal Karakterizasyonu*, D.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 12, 27-34.
- [95]. Hwang, J., Roshdy, T. H., Kontominas, M., Kokini, J. L., 1992, Comparison of dialysis and metal precipitation effects on apple pectin, *Journal Food Sci*, 57 1180-1184.
- [96]. Masuelli, M. A., 2014, Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures, *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2, 37-43.
- [97]. Bechekh, K. ve Ghaouar, N., 2014, Rheological Properties of Polyethylene Glycol, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 53, 391.
- [98]. Monsoor, M. A., Kalapathy, U., Proctor, A., 2001, Improved Method for Determination of Pectin Degree of Esterification by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2756-2760.

- [99]. Kalapathy, U. ve Proctor, A., 2001, Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin, *Food Chemistry*, 73, 393-396.
- [100]. Zhang, L., Ye, X., Wue, S. J. ve diğ., 2012, Effect of high-intensity ultrasound on the physicochemical properties and nanostructure of citrus peçtin, *J. Sci. Food Agri.*, 93, 2028-2036.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ainur SYEITKHAY
Doğum Yeri	Moğolistan
Doğum Tarihi	22.08.1990
Uyruğu	☐ T.C. ☒ Diğer: Kazak
Telefon	05070793003
E-Posta Adresi	ainur.isu@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı
Mezuniyet Tarihi	2017