

77622

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORTAKAL KABUĞU PEKTİNİNİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE
PEKTİN EKSTRAKTININ SABİT BASINÇ FİLTASYONU

Filiz KAR

77622

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Nurhan ARSLAN

1998
ELAZIĞ

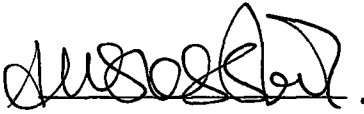
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORTAKAL KABUĞU PEKTİNİNİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE
PEKTİN EKSTRAKTININ SABİT BASINÇ FİLTRASYONU

Filiz KAR

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez, 23.10.1998 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği ile
Başarılı Olarak Değerlendirilmiştir.

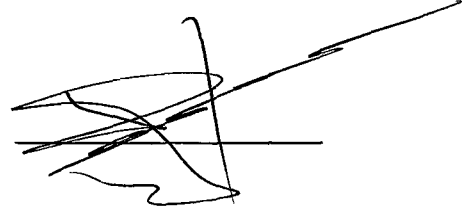


Danışman:

Doç. Dr. Nurhan ARSLAN



Prof. Dr. Ali BİLGESU



Doç. Dr. Dursun PEHLİVAN

ÖZET

Doktora Tezi

**PORTAKAL KABUĞU PEKTİNİNİN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE
PEKTİN EKSTRAKTININ SABİT BASINÇ FİLTRASYONU**

Filiz KAR

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
1998, Sayfa:165

Pektin, meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan hidrofilik kolloidal bir karbonhidrattır ve ticari olarak elma, portakal, greyfurt ve limon gibi meyvelerden üretilir. Portakal suyu ve konsantresi üretim artığı olan portakal kabuğu da, pektin üretimi için önemli hammaddelerden birisidir.

Pektin; gıda, ilaç, tekstil ve kağıt endüstrilerinde jel yapıcı, stabilizatör, emülsifiyan ve kıvam verici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde, pektin, hidrokolloid özelliği nedeniyle jel yapıcı olarak reçel ve şekerlemelerde, emülsiyon stabilitesini düzeltmek için meyve sularında ve süt proteinlerini stabilize etmek için süt ürünlerinde kullanılmaktadır.

Ülkemizde pektin ihtiyacının tamamı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Son yıllarda tüketime hazır gıdalar sektöründeki gelişmeler nedeniyle, Türkiye’de pektin kullanımı yaygınlaştığından ihtiyaç giderek artmaktadır. Ülkemizde pektin üretimi yoktur, fakat meyve kabukları gibi zengin hammadde kaynaklarına sahiptir.

Bu çalışmada, portakal kabuğundan pektin ekstraksiyonunda, pektin verimine ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve pH gibi çeşitli faktörlerin etkisi araştırılmıştır.

Portakal kabuğundan asit ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin esterleşme ve amidasyon dereceleri, metoksil, asetil ve anhidrogalakturonik asit içeriği, viskozitesi, optik çevirme açısı ve % çökme değeri belirlenmiştir.

Pektin çözeltilerinin viskozitesine L- askorbik asit, amonyum persülfat ve bazı şekerlerin etkisi incelenmiştir. Dektroz ve maltozun viskozite artırıcı özelliği, şekerlerin dehidratasyon etkisi ve hidrojen bağı oluşturma reaksiyonu yüzünden pektin molekülleri arasında agregatların oluşmasına bağlanmıştır. Pektin çözeltilerinin viskozitesi L-askorbik asidin depolimerizasyon etkisi ile azalmış, amonyum persülfat kullanılması durumunda artmıştır.

HCl, AO ve EDTA ekstraksiyonlarıyla elde edilen pektinlerin intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı değerleri Mark-Houwink-Sakurada eşitliğine uydurulmuştur. Bu, intrinsik viskozitenin bilinmesi durumunda portakal kabuğundan elde edilen pektin çözeltilerinin ortalama molekül ağırlıklarının bilinmesine yarar.

20 °C - 60 °C arasındaki beş farklı sıcaklık ve beş farklı konsantrasyon seviyelerinde pektin çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Viskoziteye sıcaklık ve konsantrasyonun birlikte etkisini tarif eden eşitlikler türetilmiştir.

Pektin ekstraktı, çeşitli sıcaklık ve basınç farklarında vakumda süzölmüş, ortalama spesifik kek dirençleri belirlenmiş ve ortalama spesifik kek direncinin filtrasyon basıncına bağı olduğu bulunmuştur. Basınç düşüşü ve ortalama spesifik kek direnci arasındaki korelasyon, portakal kabuğu pektininin sıkıştırılabilir kek oluşturduğunu göstermiştir. Filtrasyon etkinliğini artırmak için süzme yardımcı maddesi olarak kizelgur kullanarak, önkaplama miktarı ve beslemeye katkı konsantrasyonunun sabit basınç filtrasyonu sonucu elde edilen keklerin ortalama spesifik kek direncine etkileri incelenmiştir. En düşük ortalama spesifik kek direnci, önkaplama ve çözeltiye katkı tekniğinin birlikte kullanılması durumunda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Portakal Kabuğu, Pektin, Ekstraksiyon, Viskozite, Filtrasyon.

SUMMARY

PhD Thesis

**Physicochemical Properties of Orange Peel Pectin and Constant Pressure
Filtration of Pectin Extract**

Filiz Kar

**Firat University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering
1998, Page:164**

Pectin is a natural hydrophilic colloidal carbohydrate found in higher plants, including fruits and vegetables, and is commercially produced from a limited number of plant species, including apple, orange, grapefruit and lime. The orange peel left over from the manufacture of orange juices and concentrates is also one of the major raw materials for pectin manufacture.

Pectin is widely used by the food, pharmaceutical, textile and paper industries as a gelling, stabilizing, emulsifying and thickening agent. In food industry, it is the hydrocolloid character of pectin which makes it such an important additive in certain food systems, for example, in jams and confectionery jellies as a gelling agent, in fruit drinks and juices to improve emulsion stability and mouthfeel, and in sour milk drinks to stabilise milk proteins.

The pectin requirement in Turkey is met through imports, mostly from European Countries. Pectin requirement has increased because of wide pectin uses due to developments in food sector recently. It is not manufactured domestically, but the Country has rich raw material sources like citrus fruits and fruit juice industry wastes.

In this study, the effects of various factors such as extraction time, temperature and pH on pectin yield in extraction of pectin from the orange peel were investigated.

The esterification and amidation degrees, methoxyl and acetyl content, anhydrogalacturonic acid content, viscosity, molecular weight, optical rotation and % sag value of pectin obtained from orange peel with acid extraction were determined.

The effects of some sugars, L-ascorbic acid and ammonium persulphate on viscosity of pectin solutions were examined. The viscosity-enhancing property of dextrose and maltose was attributed to the formation of aggregates between the pectin molecules due to dehydration action, and the hydrogen bond formation reaction of the sugars. The viscosity of pectin solutions decreased due to the depolymerization effect of L-ascorbic acid, but it increased in case of ammonium persulphate.

Magnitudes of intrinsic viscosity, and molecular weight of pectins obtained by extraction with HCl, ammonium oxalate and EDTA were fitted to Mark-Houwink-Sakurada equation, which helps evaluate the average molecular weight of pectin solutions from orange peel with a knowledge of their intrinsic viscosity.

Effects of temperature and concentration on viscosity of pectin solutions were examined at five different temperatures between 20 °C and 60°C and five concentration levels. Equations describing the combined effects of temperature and concentration on viscosity are given.

The pectin extract was vacuum filtered at different temperatures and under various pressure differences, and the average specific cake resistances were determined. The specific cake resistance was dependent on the filtration pressure. The correlation between the pressure drop and the average specific cake resistance showed the orange peel pectin forms compressible filter cake. By using diatomaceous earth as a filter aid to increase the filtration efficiency, the effects of varying the precoating amount and filter aid concentration on average specific cake resistance of cake from constant pressure filtration were studied. The lowest average specific cake resistance was obtained with precoating-body fed technique.

Key Words: Orange Peel, Pectin, Extraction, Viscosity, Filtration.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında değerli bilgi ve önerileriyle katkılarda bulunan tez hocam sayın Doç. Dr. Nurhan ARSLAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu'na, Kimya Mühendisliği Bölümü uzmanları Faruk Gür ve Ramazan Orhan'a ve tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER.....	VIII
TABLolar.....	XII
FOTOĞRAFLAR.....	XIII
SİMGELER.....	XIV
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Pektin ve Yapısı.....	3
2.2. Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri	7
2.2.1. Pektinin fiziksel özellikleri.....	7
2.2.2. Pektinin jelleşmesi ve jel oluşumunu etkileyen faktörler.....	9
2.2.3. Pektinin kimyasal özellikleri	15
2.3. Pektin Üretimi	16
2.4. Pektinin Teknolojik Özellikleri	21
2.5. Pektinin Gıdalarda Kullanımı	22
2.6. Pektinin Kullanılma Yöntemleri.....	24
2.7. Filtrasyon.....	26
2.7.1. Filtrasyon ve tanımı	26
2.7.2. Süzmeyi etkileyen faktörler.....	27
2.7.3. Süzme ortamı.....	28
2.7.4.Süzmeyardımcı maddeleri.....	28
2.7.5.Filtrasyonda basınç kaybı.....	32
2.7.6.Süzme teorisi.....	35
2.7.7. Filtre kekleri.....	39
2.8. Konuyla İlgili Çalışmalar	40
3. MATERYAL VE METOT	49

Sayfa No:

3.1. Materyal	49
3.2. Metot	49
3.2.1. Portakal kabuğunun bileşimi	49
3.2.1.1. Nem tayini	49
3.2.1.2. Kül tayini	50
3.2.1.3. Protein tayini	50
3.2.1.4. Ham lif tayini	51
3.2.1.5. Yağ tayini	52
3.2.1.6. Toplam karbonhidrat tayini.....	53
3.2.2. Pektinin portakal kabuğundan ekstraksiyonu	53
3.2.2.1. HCl ekstraksiyonu	54
3.2.2.2. Amonyum oksalat ekstraksiyonu	55
3.2.2.3. Disodyum etilendiamin tetraasetat ekstraksiyonu.....	55
3.2.3. Anhidrogalakturonik asit miktarı tayini.....	56
3.2.4. Esterleşme derecesi, amidasyon derecesi, serbest -COOH miktarı ve metoksil miktarı tayini.....	57
3.2.5. Asetil miktarı tayini	58
3.2.6. Optik çevirme açısı tayini	60
3.2.7. % çökme değerinin tayini.....	60
3.2.8. Viskozite tayini	61
3.2.8.1. Molekül ağırlığı tayini	64
3.2.8.2. Pektin çözeltisinin viskozitesine şekerlerin etkisi.....	67
3.2.8.3. Pektin çözeltisinin viskozitesine L-askorbik asidin etkisi.....	67
3.2.8.4. Pektin çözeltisinin viskozitesine amonyum persülfatın etkisi.....	67
3.2.8.5. Pektin çözeltisinin viskozitesine tuzların etkisi.....	68
3.2.9. Pektinin infrared spektrumları	68
3.2.10. Pektin ekstraktının sabit basınç filtrasyonu.....	68

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	72
4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi	72
4.2. Portakal Kabuğunun Pektin İçeriği.....	72
4.3. Portakal Kabuğu Pektininin Özellikleri.....	75
4.4. Pektin Çözeltilerinin Viskoziteleri ve Molekül Ağırlıkları.....	78
4.5. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Şekerlerin Etkisi	83
4.6. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine L-Askorbik Asidin Etkisi	85
4.7. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Amonyum Persülfatın Etkisi.....	89
4.8. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Tuzların Etkisi.....	91
4.9. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesinin Sıcaklık ve Konsantrasyon ile Değişimi.....	92
4.10. Pektinin Infrared Spektrumları	98
4.11. Pektin Ekstraktının Filtrasyonu.....	99
4.11.1. Süzme basıncının spesifik kek direncine etkisi.....	99
4.11.2. Süzme yardımcı maddesinin spesifik kek direncine etkisi.....	105
4.11.2.1. Önkaplamanın spesifik kek direncine etkisi.....	106
4.11.2.2. Beslemeye katkı işleminin spesifik kek direncine etkisi.....	107
4.11.2.3. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi.....	108
4.11.2.4. Perlit ve kizelgurun birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncine etkisi.....	113
5. SONUÇLAR	117
6. KAYNAKLAR	120

7.EKLER	135
Ek-1. Çizilen Şekillere Ait Sayısal Değerler	135
Ek-2. Kalibrasyon Grafikleri.....	153
Ek-3. Infrared Spektrumları	154
Ek-4. En Küçük Kareler Metodu ile Filtrasyon Verilerinin Değerlendirilmesi için Hazırlanan Fortran Programı.....	160



ŞEKİLLER

Sayfa No:

Şekil 2.1. D-galakturonik asit, D-galaktoz, L-arabinoz, L-ramnoz molekülleri; 1,4- α -D-galakturonan ve 1,4- β -D galaktan birimleri.....	4
Şekil 2.2. Pektik maddelerin primer yapıları.....	5
Şekil 2.3. Pektinin hidrojen bağlarıyla oluşturduğu stabil jel mekanizması.....	11
Şekil 2.4. Muhtemel pektin-şeker oluşumu	12
Şekil 2.5. Düşük metoksilli pektin ile kalsiyum arasında meydana gelen reaksiyon	13
Şekil 2.6. Esterleşme derecesi ve jel yapma özelliğine göre pektik maddelerin tanımları	14
Şekil 2.7. Yüksek ve düşük metoksilli pektin için akım şeması	20
Şekil 2.8. Filtre tablası ve kekindeki basınç değişimi.....	33
Şekil 3.1. Hidroksamik asit reaksiyonu.....	58
Şekil 3.2. Ubbelohde viskozimetresi.....	62
Şekil 3.3. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi.	69
Şekil 4.1. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi (eks. sic.: 85 °C).....	73
Şekil 4.2. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi (eks. sic.: 90 °C).....	74
Şekil 4.3. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi (eks. sic.: 95 °C).....	74
Şekil 4.4. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için ($C, \eta_{sp}/C$) ve ($C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) eğrileri (pH : 7.0, 20 °C).....	79
Şekil 4.5. AO ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için ($C, \eta_{sp}/C$) ve ($C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) eğrileri (pH : 7.0, 20 °C).....	79
Şekil 4.6. EDTA ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için ($C, \eta_{sp}/C$) ve ($C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) eğrileri (pH : 7.0, 20 °C).....	80

Şekil 4.7. Pektin çözeltilerinin molekül ağırlıklarının tayini için $C-HC/\tau$ grafiği.....	81
Şekil 4.8. Molekül ağırlığı - intrinsik viskozite ilişkisi.....	83
Şekil 4.9. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin %0.5' lik çözeltisinin indirgenmiş viskozitesi üzerine şeker konsantrasyonunun etkisi (sıcaklık: 20 °C).....	84
Şekil 4.10. HCl ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskoziteleri üzerine % 20 konsantrasyonundaki dekstroz ve maltozun etkisi (sıcaklık: 20 °C).....	85
Şekil 4.11. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.25, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C).....	86
Şekil 4.12. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0,sıcaklık: 20 °C).....	86
Şekil 4.13. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 1.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0,sıcaklık:20 °C).....	87
Şekil 4.14. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 1.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0,sıcaklık: 20 °C).....	87
Şekil 4.15. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak	

zamanla değişimi (pektin kons: % 2.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0,sıcaklık: 20 °C).....	88
şekil 4.16. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite değerlerinin zamanla değişimi (amonyum persülfat kons: 10 mM, sıcaklık: 20 °C)	89
şekil 4.17. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin % 0.5' lik çözeltilisinin indirgenmiş viskozite / ilk indirgenmiş viskozite değerinin amonyum persülfat konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.5,sıcaklık: 20 °C).....	90
şekil 4.18. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektin çözeltilerinin viskozitesinin tuz konsantrasyonu ile değişimi (sıcaklık: 20 °C).....	91
şekil 4.19. Pektin çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi.....	92
şekil 4.20. Arrhenius grafiği.....	94
şekil 4.21. Pektin çözeltilerinin akış aktivasyon enerjilerinin konsantrasyon ile değişimi.....	95
şekil 4.22. $\ln C - \ln \eta_0$ grafiği	96
şekil 4.23. $C - \ln \eta_0$ grafiği	96
şekil 4.24. $\ln C - \ln \eta$ grafiği	97
şekil 4.25. $C - \ln \eta$ grafiği.....	97
şekil 4.26. 0.20×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri.....	100
şekil 4.27. 0.33×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri.....	100
şekil 4.28. 0.47×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri.....	101

Şekil 4.29. 0.20×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ ' nın V/A ile değişimi.....	102
Şekil 4.30. 0.33×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ ' nın V/A ile değişimi.....	102
Şekil 4.31. 0.47×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ ' nın V/A ile değişimi.....	103
Şekil 4.32. Spesifik kek direncinin filtrasyon basıncı ile değişimi.....	104
Şekil 4.33. Kizelgur önkaplama miktarının spesifik kek direncine etkisi.....	106
Şekil 4.34. Beslemeye kizelgur katkı konsantrasyonunun spesifik kek direncine etkisi.....	107
Şekil 4.35. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.20 \times 10^5$ Pa)	
Şekil 4.36. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.33 \times 10^5$ Pa).....	108
Şekil 4.37. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.47 \times 10^5$ Pa).....	109
Şekil 4.38. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (önkaplama miktarı: 0.5 kg/m^2).....	113
Şekil 4.39. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (beslemeye katkı konsantrasyonu: 0.003 kg/l).....	114
Şekil 4.40. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (önkaplama miktarı: 0.5 kg/m^2 , beslemeye katkı konsantrasyonu: 0.003 kg/l).....	115

TABLOLAR

Sayfa No:

Tablo 2.1. Bazı Sebze ve Meyvelerdeki Ham Pektinin Özellikleri.....	9
Tablo 2.2. Bazı Sebze ve Meyvelerin Yaklaşık Pektin İçerikleri.....	17
Tablo 2.3. Çeşitli Meyve Gruplarında Kullanılması Gereken Pektin Miktarları.....	24
Tablo 4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi.....	72
Tablo 4.2. Portakal Kabuğunun Pektin İçeriği.....	72
Tablo 4.3. Pektinin Esterleşme, Amidasyon ve Asetilasyon Derecesi, Serbest -COOH ve Metoksil Miktarı.....	77
Tablo 4.4. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektin ile Hazırlanan Farklı Konsantrasyonlardaki Pektin Çözeltilerinin Kinematik Viskozite, Relatif Viskozite, Spesifik Viskozite ve İndirgenmiş Viskozite Değerleri.....	78
Tablo 4.5. Ortalama Molekül Ağırlığını Hesaplamak İçin Gerekli Veriler.....	82
Tablo 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki Pektin Çözeltilerinin Arrhenius Model Parametreleri.....	94
Tablo 4.7. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi.....	98
Tablo 4.8. 0.20×10^5 Pa, 0.33×10^5 Pa ve 0.47×10^5 Pa Süzme Basınçlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Deneysel Filtrasyon Verilerinin Analizinden Elde Edilen Spesifik Kek Direnci ve Eşdeğer Süzüntü Hacmi.....	103
Tablo 4.9. $\alpha = \alpha_0 (\Delta P)^s$ Eşitliğindeki α_0 ve s Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	105
Tablo 4.10. Süzme Yardımcı Maddeleri Dışında Süzme Ortamında Biriken Katı Maddelerin Spesifik Kek Direncine (α_j) Önkaplama Miktarı ve Beslemeye Katkı Konsantrasyonunun Birlikte Etkisi	112

FOTOĞRAFLAR

Sayfa No:

Fotoğraf 1. Etanol ile pektinin ayrılması.....54



SİMGELER

a = Eşitlik (3.17)'in sabiti

A = Filtrasyon alanı (m^2)

A_1 = Eşitlik 4.3'ün sabiti (boyutsuz)

A_2 = Eşitlik 4.4'ün sabiti (kg/l)⁻¹

A_3 = Eşitlik 4.5'in sabiti (kg/l)⁻¹

A_4 = Eşitlik 4.6'nın sabiti (boyutsuz)

A_5 = Eşitlik 4.7'nin sabiti (kg/l)⁻¹

c = Birim süzüntü hacmi başına süzme ortamında biriken katı maddelerin kütlesi (kg /m^3)

c_i = Birim süzüntü hacmi başına süzme yardımcı maddeleri dışında süzme ortamında biriken katı maddelerin kütlesi (kg /m^3)

C = Pektin çözeltisinin konsantrasyonu (kg/l)

dV/ dt = Filtrasyon hızı (m^3/s)

E_a = Akış aktivasyon enerjisi (kJ/ mol)

k = Eşitlik (2.2)'nin sabiti ve viskozimetre sabiti(0.03005)

K = Eşitlik (3.18)' in sabiti ($lkg^{-1}(kg/kgmol)^{-a}$)

K_1 = Eşitlik 4.3'ün sabiti ($mPa s (kg/l)^{-A_1}$)

K_2 = Eşitlik 4.4'ün sabiti ($mPa s$)

K_3 = Eşitlik 4.5'in sabiti (kJ /mol)

K_4 = Eşitlik 4.6'nın sabiti ($mPa s (kg/l)^{-A_4}$)

K_5 = Eşitlik 4.7'nin sabiti ($mPa s$)

L = Filtre kekinin kalınlığı (m)

M_c = Kek kütlesi (kg)

$M_{w,ort.}$ = Ortalama molekül ağırlığı ($kg/kgmol$)

n = Pektin çözeltisinin kırılma indisi

n_o = Çözücünün (0.1 M sodyum fosfat) kırılma indisi

N_o = Avogadro sayısı (6.023×10^{23})

P_a = Giriş basıncı (Pa)

P_b = Çıkış basıncı (Pa)

P_i = Filtre keki ve süzme ortamı arayüzeyindeki basınç (Pa)

P_s = Stres basıncı (Pa)

R = Toplam direnç (m^{-1})

R_c = Kek direnci (m^{-1})

R_m = Süzme ortamı direnci (m^{-1})

s = Kek sıkıştırılabilirlik faktörü

s' = Eşitlik (2.16)'nın sabiti

S_v = Özgül yüzey (m^{-1})

S_p = Tek parçacığın yüzey alanı (m^2)

t = Pektin çözeltisinin akma süresi (s)

T = Sıcaklık (K)

t_o = Çözücünün (0.1 M sodyum Fosfat) akma süresi (s)

v = Süzüntünün laminar hızı (m/s)

V = Süzüntü hacmi (m^3)

V_e = Eşdeğer süzüntü hacmi (m^3)

V_p = Tek parçacığın hacmi (m^3)

α = Ortalama spesifik kek direnci (m/kg)

α_i = Süzme yardımcı maddeleri dışında süzme ortamında biriken katı maddelerin ortalama spesifik kek direnci (m/kg)

α_o = Birim süzme basıncındaki ortalama spesifik kek direnci ($m/kg Pa^{-s}$)

β = Eşitlik (2.16)'nın sabiti

XVI

$-\Delta P$ = Süzme basıncı (Pa)

$-\Delta P_c$ = Filtre kekindeki basınç düşüşü (Pa)

$-\Delta P_m$ = Süzme ortamındaki basınç düşüşü (Pa)

ε = Filtre kekinin gözenekliliği

θ = Hagenbach düzeltme katsayısı

μ = Süzütünün viskozitesi (Pa s)

η = Pektin çözeltisinin viskozitesi (Pa)

η_i = İntrinsik viskozite (l/kg)

η_{ind} = İndirgenmiş viskozite (l/kg)

η_o = Çözücünün (0.1 M sodyum Fosfat) viskozitesi (Pa s)

η_r = Relatif viskozite

η_{sp} = Spesifik viskozite

λ = Monokromatik sodyum ışığının dalga boyu (0.5893×10^{-6} m)

ν = Pektin çözeltisinin kinematik viskozitesi (m^2/s)

ν_o = Çözücünün (0.1 M sodyum Fosfat) kinematik viskozitesi (m^2/s)

ρ = Pektin çözeltisinin yoğunluğu (kg/m^3)

ρ_o = Çözücünün (0.1 M sodyum Fosfat) yoğunluğu (kg/m^3)

ρ_s = Keki oluşturan katı parçacıkların yoğunluğu (kg/m^3)

τ = Pektin çözeltisinin bulanıklığı (m^{-1})

x = Süzme yardımcı maddesinin ağırlık oranı

1. GİRİŞ

Pektin, farklı oranlarda metil ester grubu içeren ve uygun koşullar altında şeker ve asitle jelimsi bir yapı oluşturan poligalakturonik asittir. Pektin, bitkisel kaynaklı bir stabilizör olup her meyve ve sebzede farklı nitelik ve miktarlarda bulunur. Tarımsal endüstri artıkları bazı hallerde işlenebilir çok kıymetli ürünleri içermektedir. Elma posası, narenciye kabukları, ayçiçeği tablası ve şeker pancarı küspesi gibi tarımsal endüstri artıkları pektin eldesi için önemli hammadde kaynaklarıdır. Herhangi bir bitkiden elde edilebilecek pektin miktarı ve bileşimi; bitkinin türüne ve çeşidine, olgunluk derecesine, bitkinin ekstraksiyonda kullanılan kısmına, ekstraksiyon öncesi işlemlere ve ekstraksiyon yöntemine göre değişmektedir.

Katıların sıvılardan ayrılması ile ilgili problemler katıların özelliklerine ve karışımda bulunan katı-sıvı oranına bağlı olmak üzere farklı işlemlerle çözümlenebilir. Katının miktarı sıvıya oranla oldukça az ise filtrasyon işlemi uygulanır. Portakal kabuğundan pektin ekstraksiyonu işleminde elde edilen pektinin jelatinimsi çökeltisi süzüntüden filtrasyon işlemiyle ayrılabilir. Yüksek basınç filtrasyonu, vakum filtrasyonu ve ultrafiltrasyon gibi çeşitli filtrasyon yöntemleri olmasına rağmen, filtrasyon hızını kontrol eden işletme parametreleri genellikle aynıdır ve bu proseslere aynı filtrasyon teorileri uygulanır. Filtrasyon basıncı önemli işletme parametrelerinden birisidir. Filtrasyon hızını ve süzme ortamı üzerine oturacak çökeltinin geçirgenliğini artırmak ve filtre kekinin direncinin artmasını önlemek amacıyla süzülecek sıvının yapısını bozmayan ve ekonomik olan kizelgur ve perlit gibi süzme yardımcı maddeleri kullanılır.

Pektin çözeltisinin viskozitesi pektinin jelleşme özelliğiyle ilgili olduğundan, pektin çözeltilerinin akış özelliğinin ve viskozite üzerine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisinin bilinmesi gerekmektedir.

Pektin üretiminin başlıca hammaddesi olan portakal, ülkemizde yeterince mevcuttur. Meyve suyu sanayii hızla gelişen ülkemizde, pektin yan sanayiinin

kurulması için gerekli teknoloji ve hammaddenin var oluşu bu konuya daha fazla eğilmeyi zorunlu kılmıştır. Türkiye'de ithalat yoluyla karşılanan pektinin kullanımı giderek yaygınlaştığından, ihtiyacın karşılanması amacıyla portakal kabuklarının pektin üretiminde değerlendirilmesi düşünülmüştür.

Bu çalışmada; portakal kabuğundan pektinin ekstraksiyonunda pektin miktarı ve kalitesine ekstraksiyon koşullarının etkisi, pektinin karakterizasyonu, pektin çözeltilerinin akış özellikleri, pektin çözeltinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimi, farklı filtrasyon sıcaklığı ve basınç farklarında viskoz bir çözelti olan pektin ekstraktının sabit basınç filtrasyonu ve süzme yardımcı maddesi olarak kizelgur ve perlit kullanarak farklı önkaplama miktarının ve beslemeye katkı konsantrasyonunun ortalama spesifik kek direncine etkisi incelenmiştir.



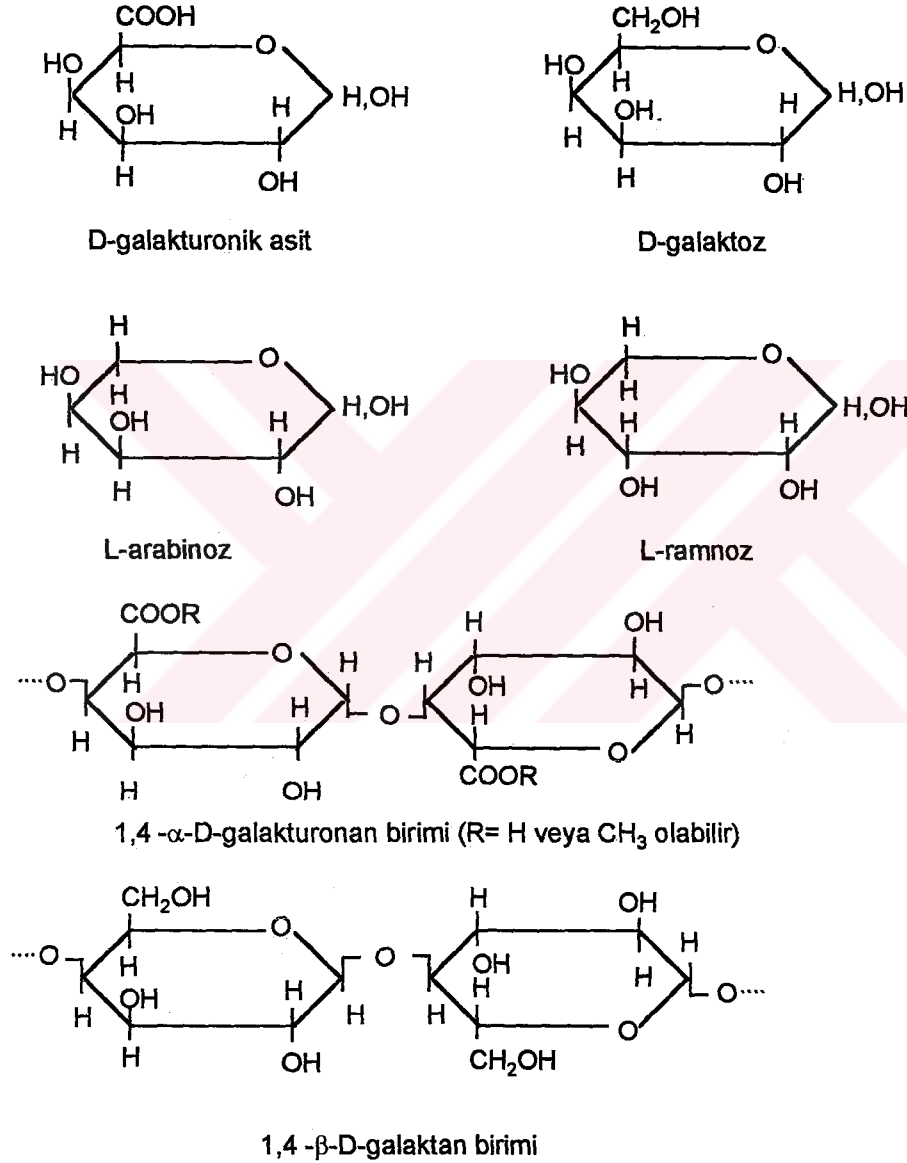
2. GENEL BİLGİ

2.1. Pektin ve Yapısı

Pektinler genel olarak tüm genç bitkilerin hücre duvarlarında ve hücre aralarında, meyve ve sebzelerde bulunan kompleks kolloidal polisakkarit karışımlarıdır. Genç bitkilerdeki pektin içeriği yaşlı bitkilerdekinden daha fazladır. Bazı bitkisel hücreler tek tabakalı bir duvarla çevrili olduğu halde bazıları üç tabakadan oluşurlar. İç ve dış tabakalar arasında kalan orta lamella, pektik maddelerden oluşur ve hücreleri birbirine bağlar. Pektik maddeler hücre çekirdeğinin bölünmesi sırasında oluşur. Pektin bulunduran zar hücreyi ikiye böler, bölünme devam ederken selülozik zarlar orta lamellada pektik maddeler halini alır. Bitkideki kalsiyum ile birleşen pektin, kalsiyum-pektat halinde hücreleri sertleştirirler. Hemen hemen bütün bitki dokularında pektik maddeler çözünmüş halde bulunur. Pektin bitkisel kaynaklı bir stabizör olup, her meyve ve sebzede farklı nitelik ve miktarlarda bulunur (Gee ve ark., 1958; Kirk-Othmer(a), 1967; Keskin, 1981; Lee, 1983; Gregory, 1986; Gürbüz ve Tekinşen, 1993; Batisse ve ark., 1994).

Pektik maddeler, ana hidroliz ürünleri galakturonik asit ve metanol olan, D-galakturonik asit veya D-galakturonik asidin metil esterinden oluşan polisakkaritlerdir. D-galakturonik asit, D-galaktozun son alkol grubunun yükseltgenmesiyle oluşan bir üronik asittir. Pektik maddeleri oluşturan birim, D-galakturonik asit veya bunun metil esteri olup, α -1,4 glikozid bağları vasıtasıyla birbirleriyle düz bir zincir yaparlar. Pektinler, D-galakturonik asit birimlerinden başka diğer şekerleri de içerirler. Bunlar arasında D-galaktoz, L-arabinoz ve L-ramnoz en önemlileridir. Bu şekerlerin çoğu muhtemelen pektin molekülüne kovalent olarak bağlanmışlardır. Pektin, uzun zincirler halindedir ve kısmen metil ester grubu bulunduran 1,4- α -D-galakturonan (galakturonik asit polimeri), dallanmış L-arabinan (arabinoz polimeri), 1,4- β -D-galaktan (galaktoz polimeri), ramnogalakturonan (ramnoz ve galakturonik asit polimerlerinin karışımı), L-ramnan ve arabinogalaktan'dan

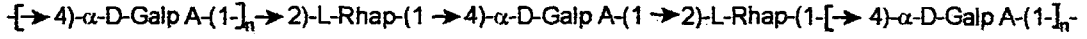
(arabinoz ve galaktoz polimerlerinin karışımı) oluşmuştur. Şekil 2.1' de D-galakturonik asit, D-galaktoz,L-arabinoz,L-ramnoz molekülleriyle 1,4- α -D-galakturonan ve 1,4- β -D-galakthan birimleri, Şekil 2.2' de pektik maddelerin primer yapısı görülmektedir (Goodban ve Owens, 1956; Zitko ve Bishop, 1965; Kirk-Othmer(a), 1967; Yiğit, 1975; Lee, 1983; Thibault, 1983; Whitaker, 1984; Evranuz,1985; Rombouts ve Thibault (a), 1986; Cemeroğlu ve Acar, 1986).



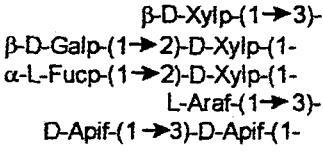
Şekil 2.1. D-galakturonik asit, D-galaktoz, L-arabinoz, L-ramnoz molekülleri, 1,4- α -D-galakturonan ve 1,4- β -D-galakthan birimleri

a) Ramnogalakturonanlar

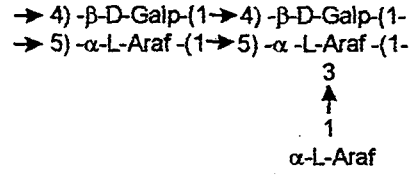
Pektindeki ana zincir



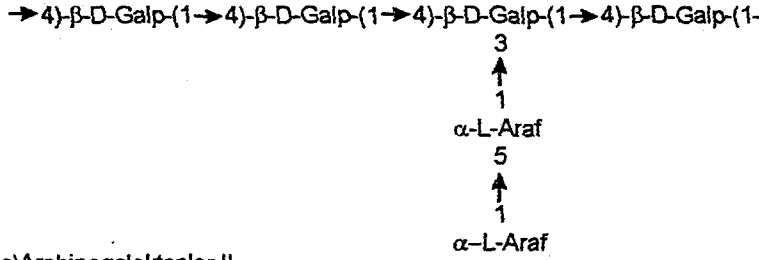
Pektindeki kısa yan zincirler



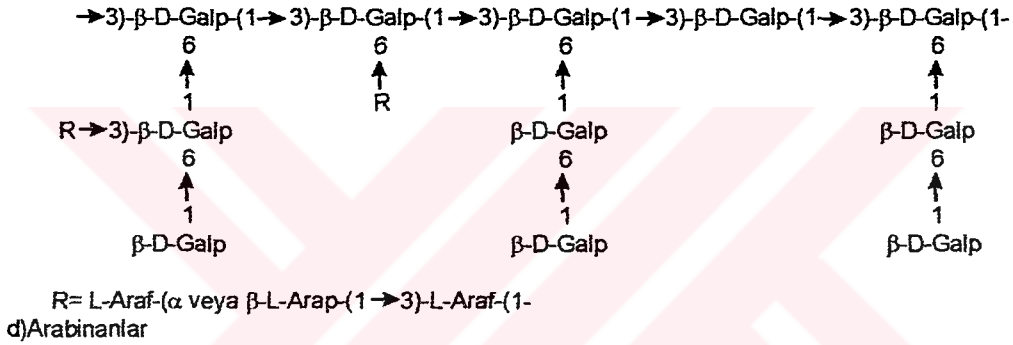
Pektindeki genişlemiş yan zincirler



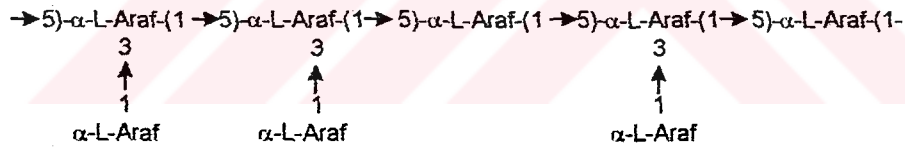
b) Arabinogalaktanlar I



c) Arabinogalaktanlar II



d) Arabinanlar



Şekil 2.2. Pektik maddelerin primer yapıları (Fry, 1983 ; Whitaker, 1984).

Arabinogalaktanlar I, ramnogalakturonanların $\alpha(1\rightarrow 4)$ bağlı galakturonik asit birimlerinin aksine $\beta(1\rightarrow 4)$ bağlı D-galaktoz birimlerinin ana zincirinden ibarettir. Yan zincirler galaktoz ana zincirine $\alpha(1\rightarrow 3)$ bağlı $(1\rightarrow 5)-\alpha\text{-L-arabinoz}$ polimerleridir. Arabinogalaktanlar II, $\beta(1\rightarrow 3)$ bağlı D-galaktoz birimlerinin ana zincirinden ibarettir. Yan zincirler birbirine ve ana zincire $\beta(1\rightarrow 6)$ bağlı D-galaktoz birimlerinden oluşmuştur. Yan zincirlerden bazıları birbirlerine $\alpha(1\rightarrow 3)$ yada $\beta(1\rightarrow 3)$ bağlı ana zincire $(1\rightarrow 6)$ bağlı L-arabinoz birimlerini de içerebilir.

Ayrıca L-arabinoz birimleri galaktoz yan zincirine de bağlanabilir. Arabinogalaktanlar II nötral polisakkaritlerdir.

Arabinanlarda ana zincir $\alpha(1 \rightarrow 5)$ bağlı L-arabinoz birimleridir. Yan zincirler, ana zincire $\alpha(1 \rightarrow 3)$ bağlı tek L-arabinoz birimlerini içerirler. Arabinanlar nötral polisakkaritlerdir.

Ramnogalakturonanlar pektik maddelerin ana bileşenidir. Ramnogalakturonanlar başlıca $\alpha(1 \rightarrow 4)$ bağlı D-galakturonik asit birimlerinden ve D-galakturonik asit birimlerine $\alpha(1 \rightarrow 2)$ ve $\alpha(1 \rightarrow 4)$ bağlı ramnoz birimlerinden oluşan bir ana zincirden ibarettir. Ramnogalakturonanlar farklı bileşimlerde ve çeşitli uzunluklarda yan zincirler içerirler. Genişlemiş yan zincirler ya D-galakturonik asit yada L-arabinoz birimlerine bağlıdır. Ramnogalakturonanlar pH>5'de negatif yüklü polimerlerdir. D-galakturonik asit birimlerinin 6-karboksil gruplarının % 75'i metanol ile esterleşmiştir (Whitaker, 1984).

Pektin molekülündeki galakturonik asitlerin karboksil grupları, metil gruplarıyla kısmen esterleşmiş, kısmen katyonlarla nötralleşmiş veya serbest halde bulunabilirler. Şeker pancarı küspesi pektini gibi bazı pektinlerde hidroksil grubu kısmen asetilleşmiştir. McComb ve McCready (1957), oda sıcaklığında pektindeki ester grupları ile alkali hidroksilaminin reaksiyonuna dayanan hidroksamik asit reaksiyonu yöntemiyle, pektindeki asetil gruplarının tayinini araştırmışlar ve bu reaksiyonun pektindeki asetilin kantitatif tayini için spesifik-hızlı bir kolorimetrik yöntem olduğunu ifade etmişlerdir. Pektin molekülleri; esterleşme derecesi, poligalakturonik asit zinciri boyunca metil ester gruplarının dağılım şekli, polimerizasyon derecesi (molekül ağırlığı) ve pektin molekülüne bağlı nötral şekerlerin cins ve miktarı gibi bileşim ve yapıdaki muhtemel değişikliklerden dolayı birbirlerinden farklı olabilirler (McCready, 1966; Klavons ve Benett, 1986; Rombouts ve Thibault(a),1986; Kujawski ve Tuszyński, 1987).

Pektik maddelerin molekülleri, polimer zincirinde yer alan galakturonik asit birimlerinin kimyasal niteliklerine göre, farklı özellik gösterir ve çeşitli

isimlerle anılırlar. Metil ester grubu içermeyen poligalakturonik asitlerden oluşan pektik maddelere pektik asit, tuzlarına pektat denir. Pektik asitler suda çözünmezler. Bazı karboksil grupları metil grupları ile esterleşmiş poligalakturonik asitlere pektinik asit, tuzlarına pektinat denir. Pektinik asit uygun koşullar altında, asit ve şekerle veya eğer metoksil içeriği yeterince düşükse, bazı metal iyonlarıyla jel yapma özelliğindedir. Değişik oranlarda metil ester grubu içeren, farklı nötralizasyon derecesinde bulunan şeker ve asitle uygun koşullarda jel yapabilen ve suda çözünebilen pektinik asitlere pektin denir. Pektik maddelerin yapıları birbirinden farklıdır. Örneğin pektinik asit ve pektinde -COOH (karboksil) gruplarının bazıları -CH₃ (metil) gruplarıyla esterleşmişken, pektik asitte karboksil grubu esterleşmemiştir. Bitkilerde bulunan ve soğuk suda çözünmeyen fakat sıcak su, asit veya tuz çözeltileri ile ekstrakte edilebilen pektik maddelere protopektin denir. Protopektinin kısmi hidrolizi ile pektin veya pektinik asitler oluşur. Birçok bitkisel hücrenin birinci duvarı protopektin bakımından zengindir. Meyve ve sebzeler olgunlaşırlarken, yapılarındaki pektik maddeler kimyasal değişikliklere uğrarlar. Örneğin aşırı olgun meyvelerde pektinik asit, pektik aside hidroliz olur. Bu nedenle aşırı olgun meyvelerden reçel ve marmelat üretilirse zayıf bir jel oluşur. Protopektin, pektinik asit, pektin, pektik asit ve bunların tuzlarını içeren maddeler grubuna pektik maddeler denir (Roboz ve Van Hook,1946; McCready,1966; Kirk-Othmer(a), 1967; Yiğit,1975; Whitaker, 1984; Cemeroğlu ve Acar, 1986).

2.2. Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri

2.2.1. Pektinin fiziksel özellikleri

Saf pektin açık renklidir ve en iyi çözücüsü sudur. Pektinin sulu çözeltisi pektin molekülünün lineer yapısından dolayı viskoz olduğundan en fazla % 4'lük pektin çözeltisi hazırlamak mümkündür. Pektin, en yüksek jel gücü veya viskoziteyi gösterebilmesi için tamamen çözünmelidir. Pektin; formamid, dimetil sülfoksit, dimetil formamid ve sıcak gliserol hariç organik çözücülerde çözünmez. Polisakkaritler ve diğer suda çözünebilir polimerler; organik veya

inorganik maddelerin, özellikle elektrolitlerin ilavesi ile koagüle olabilirler. Pektinin koagülasyona hassasiyeti; molekül ağırlığının artması ve esterleşme derecesinin düşmesi ile artar. Pektini sulu çözeltilerinden metanol, etanol, propanol veya aseton gibi suyla karışabilen çözücüler, Cu^{2+} ve Al^{3+} gibi çok değerlikli katyonlar, setiltrimetil amonyum bromür, polietilenimin gibi suda çözünebilen polimerler ve kazein gibi bazı proteinler ilave ederek çöktürmek mümkündür (Kirk-Othmer(a),1967; Yiğit, 1975; Evranuz, 1985).

Pektinin diğer polisakkaritler gibi erime noktası yoktur, ısıtma ile bozunur ve kömürleşir. Pancar pektini diğer pektin türlerine kıyasla ısıya daha az dayanıklıdır (Kirk-Othmer(a), 1967 ; Bozok, 1971).

Pektinin ortalama molekül ağırlığı; pektin türüne, pektin hazırlama yöntemine ve ölçme yöntemine bağlı olarak 10000-400000 dalton arasında değişir. Pektinde viskozite ölçümleri molekül ağırlığının hesaplanması, kimyasal ve enzimatik parçalanmanın incelenmesi için kullanılır. Viskozite; molekül ağırlığı, esterleşme derecesi, elektrolitlerin varlığı, pH, sıcaklık ve konsantrasyon gibi faktörlere bağlıdır. Pektik maddelerin çözeltileri yüksek viskozite gösterirler. Molekül ağırlığının ve nötralizasyon derecesinin artması ile intrinsik viskozite artar. Elektrolit ilavesi pektini çöktürmemesi şartıyla viskoziteyi azaltır (Chen ve Joslyn,1967; Herp ve ark.,1967; Kirk-Othmer(a), 1967; Rombouts ve Thibault (b),1986; Tanglerpaibul ve Rao, 1987).

Pektin çözeltileri polimerizasyon derecesine, dolayısıyla molekül ağırlığına bağlı olarak yüksek optik çevirme açısına sahiptir. D-galakturonik asidin spesifik rotasyonu $[\alpha]_D^{20}=+51.9^\circ$, pektinin spesifik rotasyonu ise yaklaşık olarak $[\alpha]_D^{20}=+230^\circ$ dir (McCready ve ark., 1951; Kirk-Othmer(a), 1967).

Tablo 2.1' de bazı sebze ve meyvelerin içerdikleri ham pektinin özellikleri gösterilmiştir (Zitko ve Bishop ,1965).

Tablo 2.1. Bazı Sebze ve Meyvelerdeki Ham Pektinin Özellikleri

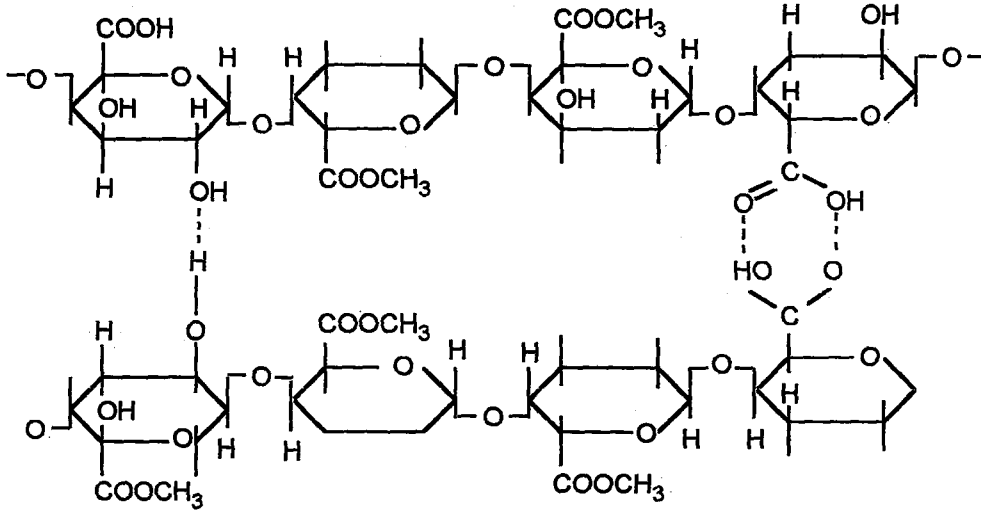
Ürün Adı	Galakturonik Asit (%)	Esterleşme Derecesi (%)	Spesifik Rotasyon	Intrinsik Viskozite (ml/g)
Ayçiçeği	71.7	38.7	+227 ⁰	340
Elma	87.1	62.5	+253 ⁰	600
Narenciye	72.9	67.0	+215 ⁰	500
Şeker pancarı	68.5	54.8	+215 ⁰	174

2.2.2. Pektinin jelleşmesi ve jel oluşumunu etkileyen faktörler

Değişik kaynaklardan elde edilen pektinler; galakturonik asit zincir boylarının, karboksil gruplarının metil gruplar ile esterleşme derecelerinin ve uygulanan ekstraksiyon yöntemlerinin farklı oluşuna göre şeker ve asitler ile farklı jel meydana getirme özelliği gösterirler. Asit, şeker ve pektinin sudaki çözeltisi ısıtılıp soğutulursa karışım, pektin jeli denen kıvamlı bir yapıya dönüşür. Bazı meyvelerde yeterli miktarda pektin ve asit doğal olarak bulunduğundan, bunlara sadece şeker ilave edildikten sonra ısıtılıp soğutulmasıyla, istenen düzeyde bir jel oluşabilmektedir. Ancak her meyvede yeterli miktar ve nitelikte pektin bulunmadığından, bunlara ayrıca pektin ilave edilmesi gereklidir. Ana zincirdeki karboksil gruplarının bir kısmına esterlenen metil grupları jel oluşturma zamanını, kıvamını ve pektinin jel gücünü belirler. İyi bir jel oluşumu için ortamda yaklaşık %1 oranında pektin bulunması yeterlidir. Jel, kolloid parçacıkların çekmiş oldukları suyu azaltmakla gerçekleşebilir. Pektinin jel oluşturma özelliği galakturonan'ın lineer yapısından dolayıdır. Jelin oluşumunu ve mekanik özelliklerini etkileyen esas faktörler; pektinin bileşimi ve cinsi, esterleşme derecesi, molekül ağırlığı, şekerin cinsi ve miktarı, pH, suda erime durumu ve elektrolit varlığıdır. İyi bir jel oluşumu için pektinin ortamda kolloidal dispersiyon yaparak çözünmüş olması gerekir. Pektinin esterleşme derecesi ve molekül büyüklüğü elverişli olsa bile, eğer suda usulüne göre çözünmemişse iyi bir jel oluşamaz. Bu yüzden, endüstride reçel ve benzeri

ürünlerin üretiminde kullanılacak pektinin çözünme işlemi son derece önemlidir. Pektin-asit-şeker jelinin oluşumunda önemli bir faktör ortamın pH derecesidir. Az asidik meyvelerden iyi bir jel yapılamaz. pH 3.5' in altına düşmeden jel oluşmaz, pH 2.8' in altına düşünce oluşan jel sulanır. Jelin bu şekilde sulanıp cıvıklaşması olayına "sineresis" denir. Jel pH=2.8-3.5 arasında oluşursa da, en iyi jel pH=2.8-3.2 arasında elde edilir. Bu nedenle, marmelat ve benzeri gıdaların üretiminde, uygun kıvamlı bir ürün elde edilmesi için ortamın pH değeri mutlaka kontrol altında tutulmalı ve gerekirse yeterli miktarda uygun bir asit ilave edilmelidir. pH' nın jel oluşumu üzerine etkisi, pektin liflerinin esneklik kazanmasıyla açıklanmaktadır. Pektin ağı pH=2.8-3.2 arasında mükemmel bir esneklik kazanmasına karşın, 2.8' in altında son derece gevşektir. Sineresis olayının nedeni de budur. Yüksek molekül ağırlıklı metil ester gruplarının oranı fazla olan (düşük oranda serbest karboksil grupları içeren) pektinler daha iyi jel oluştururlar. Düşük molekül ağırlıklı pektinin jel yapma yeteneği azdır ve yüksek oranda asetil grupları içerdiklerinden jel oluşumunda sterik bir engelleme yaratırlar. Bu nedenle ekstraksiyon, deasetilasyona neden olan kuvvetli asidik koşullarda yapılır. Asetil gruplarının kısmi asit hidrolizi de pektinin jelleşme gücünü düzeltmektedir.

Yüksek metoksilli pektinlerin serbest karboksil grupları ile komşu moleküllerin karboksil grupları arasında veya hidroksil grupları ile komşu moleküllerin hidroksil grupları arasında meydana gelen hidrojen bağları jel oluşumunu sağlarlar (Şekil 2.3). Yüksek metoksilli pektinlerin sahip olduğu karboksil grupları ortamdaki ayrılırsa elektrostatik itim çok güçlü olmaya başlar. Bu durumda Şekil 2.3' deki ikili ağ yapısı meydana gelmez. Bu nedenle yüksek metoksilli pektinlerin jel oluşturması için pH değerinin 2.3-2.6' ya düşürülerek karboksil gruplarının ayrılması azaltılmalıdır (Hamm, 1963).



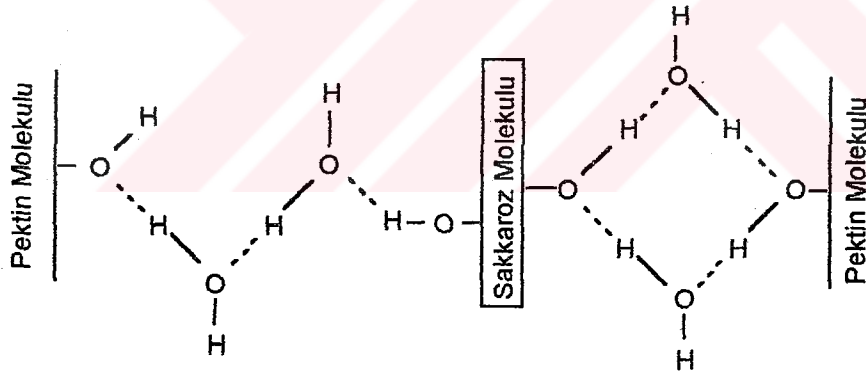
Şekil 2.3. Pektinin hidrojen bağlarıyla oluşturduğu stabil jel mekanizması

Oakenful ve Scott (1984), yüksek metoksilli pektinlerin jelleşmesinde metil ester gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimin rolünü araştırmışlar ve hem kırılma kuvveti hem de jel başlangıcının, CH_3 grupları arasındaki hidrofobik etkileşim serbest enerjisi ile kısmen orantılı olduğunu bulmuşlardır (Pippen ve ark., 1950; McCreedy, 1966; Kirk-Othmer(a), 1967; Saldamlı, 1985 ; Gürbüz ve Tekinşen, 1993).

Düşük metoksilli pektinler şekerli ortamlarda da jel oluşturabilmesine karşılık, yüksek metoksilli pektinler ortamda şeker varlığına bağlı olarak jelleşirler.

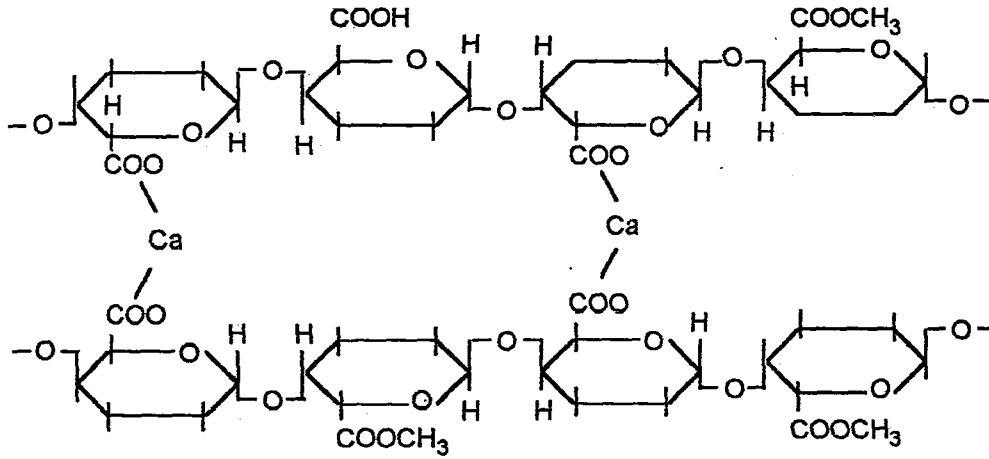
Yüksek metoksilli pektinin jel oluşturması için, ayrıca ortamdaki şeker konsantrasyonunun % 65 dolayında bulunması gerekir. Bu oranın üzerindeki konsantrasyonlarda jel sertleşirken altındaki konsantrasyonlarda gevşer. Buna göre, istenilen nitelikte bir pektin jeli ancak % 68-72 şeker konsantrasyonunda elde edilmektedir. Jel oluşumu, pektin moleküllerinin adeta lif şeklinde üç boyutlu bir ağ yapması ve şeker şurubunun bu ağ arasında tutulması şeklinde açıklanmaktadır. Buna göre iyi bir ağ, moleküllerin uzun zincirler şeklinde olmasıyla gerçekleşebilir. Eğer moleküller çok kısa zincirlerden oluşursa ağ, kesik ve parçalı olur ve böylece şeker şurubunu tutamaz. Bunun sonucu olarak

da gerçek bir jel oluşmaz. Şeker dehidratasyon etkisi yapar. Asit ise pozitif yüklü hidrojen iyonları ile pektin molekülünün negatif yükünü azaltır. Bu çift etki, kolloidal çözünmüş pektinin çökmesine neden olur ve üç boyutlu bir şeker-pektin jeli oluşur, hidrojen köprüleri yardımıyla kitle halinde durur. Yüksek metoksilli pektinler tamamen farklı bir türde ve farklı bir mekanizma ile jel oluştururlar. Bu tip jel oluşumu, dehidratasyona ve kolloidal bir şekilde disperse olmuş, aşırı hidrate olmuş pektin aglomeratlarının veya moleküler agregatların elektriksel nötralizasyonuna bağlıdır. Bu pektin moleküler agregatları sulu çözeltilerde negatif bir yük taşır. Bu nedenle jel oluşumu için gerekli elektriksel nötralizasyon pH=3.5' un altına düşünceye kadar pozitif hidrojen iyonlu asit ilave ederek sağlanır. Yüksek metoksilli pektinlerin jel oluşturması için ortama şeker ilave edildiğinde, şekerin hidroksil gruplarıyla, pektinin hidroksil grupları arasında çapraz hidrojen bağlarının oluşması ile jel meydana gelmektedir. Sakkaroz moleküllerinin su kutuplarına doğru yöneldiği, bu kutupların karşılıklı birbirini çektiği ve pektin molekülünün zincir uzunluğunun artmasıyla çok belirgin hale gelen jel oluşumuna neden olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.4) (Hamm, 1963; Chang ve Miyamoto, 1992).



Şekil 2.4. Muhtemel pektin - şeker jel oluşumu

Düşük metoksilli pektinlerin fonksiyonlarını gösterebilmeleri için kalsiyum iyonları gerekmektedir. İki değerlikli katyonlar pektin moleküllerini birbirine bağlamakta ve pektin karboksil grupları ile tuz oluşturarak üç boyutlu bir ağ meydana getirmektedirler (Şekil 2.5).



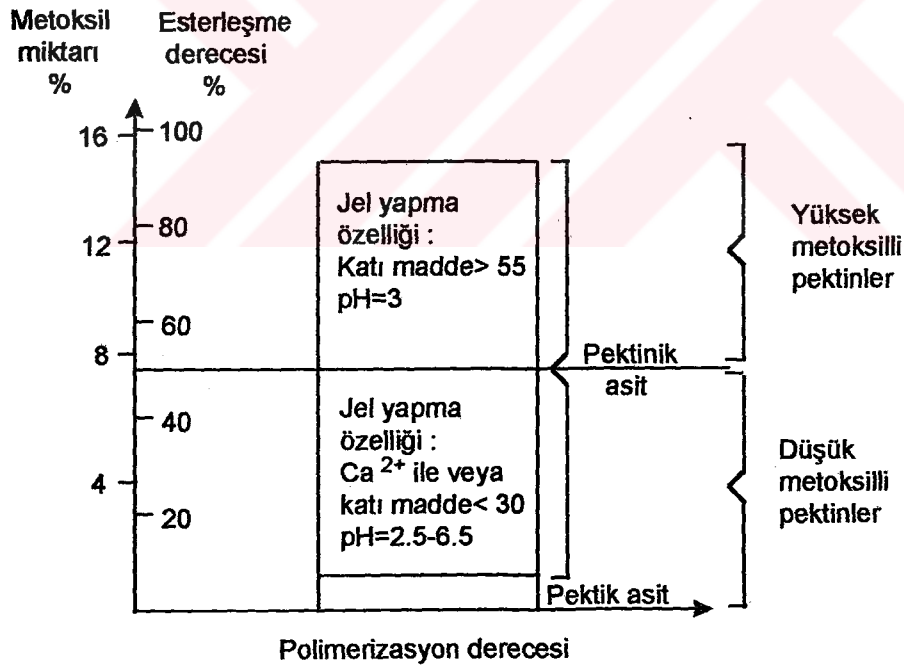
Şekil 2. 5. Düşük metoksilli pektin ile kalsiyum arasında meydana gelen reaksiyon

Şekil 2.5' de gösterilen jel oluşumu ortamın pH değerinden oldukça etkilenmektedir. Çünkü tuz benzeri çapraz bağlanmaya sadece ayrılan karboksil grupları iştirak etmektedir. Ortamda kalsiyum iyonları konsantrasyonunun artmasıyla, pH= 3-5 arasında çapraz bağlantı öyle güçlü bir hal almaktadır ki kalsiyum pektinat çökmekte ve jel tahrip olmaktadır. Tuz benzeri bağın normal olmadığı, fakat kalsiyumun muhtemelen kelat şeklinde bağlandığı ve bu bağlanmanın pektin molekülünün pozisyonuna bağlı olduğu bildirilmektedir (Hamm, 1963).

Çok değerlikli katyonlar bir pektinat zincirinden bir karboksil ile birleşebilir. Ayrıca komşu bir pektinat zincirinden bir karboksil ile de birleşebilir. Kovalent bağlar yoluyla iyonik çapraz bağlanma, çok değerlikli katyonların bir jel yapısı oluşturmasını sağlar. Düşük metoksilli pektinlerin jel oluşturması için şeker gerekli olmamasına rağmen % 10-20 oranında şeker jele arzu edilebilir fiziksel özellikler verir. Sıcaklık, düşük metoksilli pektin jellerinin oluşumunda jelatin jellerinde olduğu gibi önemli bir faktördür (McCready, 1966; Kirk-Othmer, 1967; Cemeroğlu ve Acar, 1986; Johnson ve Breene, 1988; Gürbüz ve Tekinşen, 1993).

Pektinler; pektin molekülünün karboksil gruplarının esterleşme derecesine göre, yüksek metoksilli veya düşük metoksilli olarak adlandırılırlar.

Toplam galakturonik asit birimlerindeki esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranı esterleşme (metilasyon) derecesi olarak ifade edilir. Tüm karboksil grupları esterleşmiş pektin molekülünün metoksil miktarı % 16.32 ,esterleşme derecesi % 100 'dür. Metoksil miktarı % 3-7 arasındaki pektin düşük metoksilli, % 7-16.32 arasındaki pektin yüksek metoksilli olarak adlandırılır. Yüksek metoksilli pektinin (elma posası, narenciye kabukları ve şeker pancarı küspesinden elde edilen pektin) esterleşme derecesi % 50 ' den daha fazla, düşük metoksilli pektinin (ayçiçeği tablalarından elde edilen pektin) esterleşme derecesi % 50'den daha azdır. Doğal yüksek esterli pektinler en fazla % 75 esterleşme derecesine sahiptir. Düşük metoksilli pektinler, yüksek metoksilli pektinlerin kısmi hidrolizi ile elde edilmektedirler. Pektin tipinin seçimi kullanım alanının ihtiyacına göre belirlenir. Pektik maddelerin esterleşme derecesi ve jel yapma özelliğine göre tanımları Şekil 2.6' da şematik olarak gösterilmiştir (Gee ve ark, 1958; Kirk-Othmer(a), 1967; Yiğit, 1975; Keskin, 1981; Evranuz, 1985; Gregory, 1986).



Şekil 2.6. Esterleşme derecesi ve jel yapma özelliğine göre maddelerin tanımları

Esterleşme derecesinin farklılığı pektine değişik nitelik kazandırır. Esterleşme derecesi, jel oluşumu için gerekli sıcaklık ve süre ilişkisini de etkiler. (Yiğit, 1975; Evranuz, 1985).

2.2.3. Pektinin kimyasal özellikleri

Pektinin sulu çözeltileri, yapılarındaki serbest karboksil gruplarından dolayı asidiktir. Karboksil grupları nötrleştirilmemiş pektinin % 0.5-1'lik çözeltisinin pH değeri 3.2 ile 3.4 arasındadır. Pektin sıcak asitle muamele edildiğinde, asit konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak metil ester grupları ve glikozid bağları hidroliz olur ve sonunda galakturonik asit oluşur. Düşük sıcaklıktaki asitler glikozid bağlarının hidrolizinden ziyade metil ester gruplarının hidrolizini iletir. Halbuki, sıcaklıktaki bir artış glikozid bağlarının hidrolizini hızlandırır ve pektin molekülünün küçülmesine ve molekül ağırlığının düşmesine neden olur. Bu nedenle uygun koşullarda pektin, molekül ağırlığında bir azalma olmaksızın asitler ile deesterifikasyona tabi tutulabilir. Pektinlerin bu özelliğinden düşük metoksilli pektinlerin hazırlanmasında yararlanılır. Asitler genellikle pektinde bulunan uronid olmayan polisakkaritlerin (özellikle arabanlar) oranını düşürürler. Galakturonik asit daha fazla hidroliz ile dekarboksilasyona uğrar ve karbondioksit, furfural, redüktik asit ve diğer bozunma ürünlerinin oluşumuna yol açan dehidratasyon reaksiyonları oluşur. Galakturonik asit ayrıca çok ılımlı koşullarda, pH=5' de, 70-100 °C' de ağır metaller varlığında piridin kullanarak dekarboksilasyona uğratılabilir (Kirk-Othmer(a), 1967; Bozok, 1971).

Oda sıcaklığında seyreltik alkaliyle muamele metil ester gruplarının sabunlaşmasına ve poligalakturonik asit zincirinin azda olsa parçalanmasına neden olur. Daha yüksek sıcaklıklarda parçalanma artar. Sadece esterleşmiş bir karboksil grubuna komşu glikozid bağları alkaliye karşı duyarlı olduğundan pektik asitler alkalilere karşı daha dayanıklıdır (McCready, 1966; Kirk-Othmer(a), 1967).

Çözünmeyen pektik maddeler katyon değıştirici olarak rol oynarlar. Pektik maddeler Ca^{2+} iyonu ve Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} gibi ağır metal iyonları için çok seçimlidir (Kirk-Othmer(a), 1967).

Pektinler KMnO_4 , Cl_2 , H_2O_2 , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, oksijen veya su varlığında askorbik asit gibi oksidasyon ajanları ile bozunabilir. Bitkideki veya çözeltideki pektin radyasyon ile de bozunabilir (Kirk-Othmer(a), 1967).

Pektin metilesteraz enzimi pektin molekülünün metil ester gruplarını hidroliz eder. Poligalakturonaz enzimi ise pektik maddelerdeki glikozidik bağı parçalar (Whitaker, 1984).

2.3. Pektin Üretimi

Pektin, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunmasına rağmen her bitkide ekonomik bir üretime elverecek düzeyde bulunmamaktadır. Bazı bitkilerde ise yeterli düzeyde bulunmasına karşın üretilen pektin nitelikleri bu alanda kullanılmaya elverişli olmaktan uzaktır. Meyve suyu işletme artıklarından elma posası ve narenciye kabukları ile ayçiçeğı tablası ve şeker pancarı küspesi en önemli pektin hammaddeleridir. Ancak, yukarıda açıklanan nedenlerle, dünya pektin üretiminde hammadde olarak çoğunlukla turunçgil kabukları kullanılmaktadır (Huong ve Luyen, 1989; Akhtar ve Uddin, 1971; Cohen ve ark., 1984; Khan ve ark., 1985; Gregory, 1986; El-Nawawi ve Shehata, 1987; King ve ark., 1988; Phatak ve ark., 1988; Kratchonova ve ark., 1991; Miyamoto ve Chang, 1992; Ma ve ark., 1993; Chang ve ark., 1994; Donagy ve McKay, 1994; Wang ve Chang, 1994; Arslan ve Toğrul, 1996; El-Nawawi ve Heikal, 1996).

Tablo 2.2' de bazı sebze ve meyvelerin içerdikleri kuru maddede yüzde (K.M'de %) olarak pektin miktarları gösterilmiştir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Tablo 2.2. Bazı Sebze ve Meyvelerin Yaklaşık Pektin İçerikleri

Ürün Adı	Toplam Pektik Maddeler (K. M.'de %)
Patates	2.5
Havuç	10
Siyah turp	15
Domates	3
Elma	4 - 7
Elma posası	15 - 20
Ayçiçeği tablaları	25
Narenciye kabukları	20 - 40
Şeker pancarı küspesi	15 - 20

Her meyvede, belli miktarda ve farklı nitelikte pektin bulunur. Örneğin, ekşi elma pektince çok zengin, erik, portakal, limon ve ayva pektince zengin oldukları halde tatlı elma, kayısı ve çilek orta derecede, armut, kiraz, vişne, ve şeftali az miktarda pektin içeren meyvelerdir. Meyvelerin şekerle karıştırılıp bir süre pişirildikten sonra, kıvamlı bir hal almalarının nedeni yapılarındaki pektindir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Pektin eldesinde amaç, jel yapma özelliği ve hazırlanan jölenin katılaşma süresi bakımından istenen özelliklere sahip pektinin en çok fakat en ekonomik şekilde elde edilmesidir. Pektin, kullanım alanına göre jel yapma özelliği ayarlanmış toz halinde üretilir ve satılır. Pektin ekstraktı konsantre edilerek taşıma maliyetinin az olduğu üretim merkezlerine yakın alanlarda kullanılmak üzere sıvı pektin olarak da pazarlanabilir (Kirk-Othmer(a), 1967 Evranuz,1985).

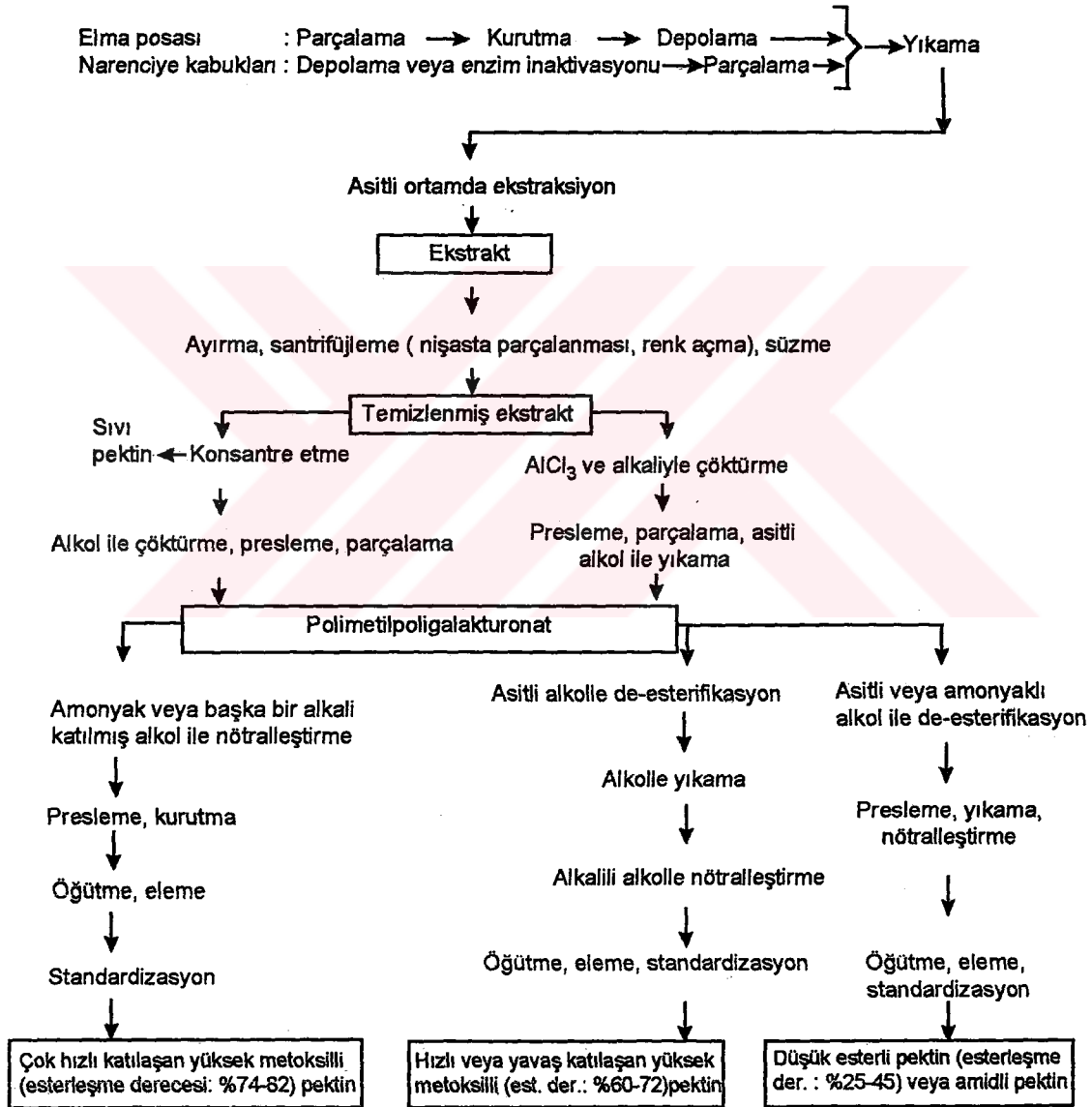
Pektin üretim yöntemi tüm hammaddeler için aynı temel adımlardan oluşur: Bunlar; hammaddedeki pektinin suda çözünür hale getirilmesi ve zayıf asit çözeltisinde ısıtarak pektinin ekstraksiyonu, ekstraktın süzülerek arıtılması, pektinin çöktürülmesi, süzülmesi, yıkanıp kurutulması, öğütülmesi ve ürünün standardizasyonudur. Ticari olarak pektin üretimi için, daha çok meyve suyu fabrikalarının artığı olan portakal, greyfurt veya limon kabukları kullanılır. Meyve suyunun ekstraksiyonu sonunda kabuklar, 90-95 °C' de su içinde

ısıtılarak, doğal olarak bulunan pektolitik enzimler inaktif hale getirilir. Böylece üretilecek pektinin kalitesi korunmuş olur. Isıtma sonunda, su ile soğutulan kabuklar bir parçalayıcıda kıyılır. Daha sonra kabuklar su ile yıkanarak suda çözünen maddeler uzaklaştırılır. Yıkama, hem daha sonra uygulanacak kurumayı, hem de elde edilecek pektinin saflaştırılma işlemini kolaylaştırmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış kabuklar, doğrudan doğruya pektin üretiminde kullanılabileceği gibi, kurutularak sezon dışında da pektin üretiminde kullanılmak amacıyla serin bir yerde depolanabilir. Kabukların kurutulmasının ilk aşamasında yüksek sıcaklık uygulanabilirse de kabuklarda nem oranı azaldıkça daha düşük sıcaklık dereceleri uygulanmalıdır. Aksi halde üretilecek pektinin kalitesi düşer. Ancak genel olarak kabukların kurutma sıcaklığının 60-65 °C' yi aşmaması gerekir. Pektin üretiminde bundan sonraki aşama, taze veya kurutulmuş kabukların seyreltik asit çözeltisiyle sıcakta muamele edilerek pektinin ekstraksiyonu işlemidir. Bu amaçla pH' sı 1.5-3.0 arasında değişen çeşitli asit çözeltilerinden yararlanılır. Ekstraksiyon 60-100°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ekstraksiyon, uygulanan koşullara bağlı olarak bir veya birkaç saat sürer. Ekstraksiyonda sülfürik asit veya hidroklorik asit gibi inorganik asitlerle, sitrik asit ve tartarik asit gibi organik asitler kullanılır. Pektinin, ekstraktan çöktürülerek bir saflaştırma işleminin uygulanmadığı sıvı pektin üretiminde mutlaka yenebilir nitelikte bir organik asit kullanılmalıdır. Ekstraksiyon; kurutulmuş kabukların, PH=1.5-3.0 arasında hazırlanmış seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılıp, bir ekstraksiyon tankında buharla ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Ekstraksiyon çözeltisi korozif olduğundan, gerek ekstraksiyon tankı gerekse bu amaçla kullanılan tüm cihaz ve bağlantıların korozyona dirençli malzemeden yapılmış olması gerekir. Bu nedenle, ağaç, alüminyum, paslanmaz çelik veya üzeri porselen emaye kaplanmış çelik malzemeler kullanılır. Ekstraksiyon işlemi sırasında kabukta bulunan protopektin, suda çözünebilen pektine dönüşerek ekstraksiyon çözeltisine geçer. Ekstraksiyon sonunda ekstrakt çözeltisi kabuktan kabaca süzülüp ayrılır ve kabuklar bir hidrolik preste preslenir. Presten alınan ekstraktla diğer ekstrakt birleştirilir. Bu şekilde toplanan ekstrakt kendi halinde soğumaya ve içerisinde bulunan bulanıklık öğelerinin çökmesine terkedilir.

Ekstrakt tam olarak soğuduktan sonra süzülerek berraklaştırılır. Berrak ekstrakt daha sonra, bir buharlaştırıcıda % 4 pektin içerene kadar deriştirilir. Bu haliyle sıvı pektin preparatı olarak pazarlanabileceği gibi, bazı işlemlerin uygulanması sonunda toz pektine işlenmektedir. Sıvı pektin olarak kullanılacaksa, konsantre edilmiş pektin ekstraktı sodyum benzoat veya kükürt dioksitle dayanıklı hale getirilir. Toz pektin üretiminde ise, konsantre edilmiş ekstrakttaki pektin etanol veya izopropil alkol ile çöktürülür. Bu organik çözücüler, pektin ekstraktına yavaş yavaş ilave edilirken kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Oluşan pektin lapası daha sonra preslenir. Tekrar alkol ilave edip yeniden preslenerek suyun önemli bir bölümü uzaklaştırılmış olur. Preste oluşan kitle parçalanıp 70-80 °C'de bir kabin kurutucuda kurutulur. Kurutulmuş pektin soğuduktan sonra öğütülür, elenir ve standardize edilerek ambalajlanır. Çöktürme vasıtası olarak kullanılan çözücülerin geri kazanılması gerekir. Bu nedenle daha az çözücü kullanılan başka bir yöntemle, ekstrakttaki pektin çöktürülmektedir. Bu amaçla konsantre edilmiş ekstrakta, alüminyum veya bakır tuzları ilave edilerek çözeltideki pektin lapa halinde çöktürülmektedir. Çökelti bir elekte süzüldükten sonra, soğuk suyla yıkanmakta ve sonra preslenmektedir. Daha sonra pektindeki metal iyonları, hafif sulandırılmış etanol ile yıkanmakta; asit ise, bunu izleyen az miktarda alkali ilave edilmiş etanol ile yıkamayla uzaklaştırılmaktadır. Son olarak da etanol ile yıkanan pektin lapası preslenip kurutulmaktadır. Gerek sıvı, gerekse toz pektin üretiminde, kabukların yıkanma aşamasında kullanılan sudan başlamak üzere her aşamada kullanılan suyun özelliğinin pektin üretime son derece etkisi vardır. Suda herhangi bir ağır metal iyonu bulunmaması gerektiği gibi kalsiyum ve magnezyum gibi çok değerlikli iyonlar da mümkün olduğunca az bulunmalıdır. Bu nedenle, pektin üretiminde kullanılacak suyun iyon değiştiricilerde iyonlarından arıtılması gerekir (Evranoz,1985; Cemeroğlu ve Acar, 1986; Gregory, 1986; Koseki ve ark., 1986).

Meyve kaynaklı pektin, ticari olarak elma , limon ve portakaldan suları alındıktan sonra geriye kalan posadan üretilmektedir. Bu posa 50-120 dk. süreyle 60-100 °C'de tartarik, limon ve süt asidi gibi seyreltik organik asitlerle veya fosfat, sülfat ve klorür asidi gibi inorganik asitlerle muamele edilir. Karışım

presten geçirilerek santrifüj edilir. Süzüntü 35-40 °C' ye kadar soğutulur. Soğutulan pektinli özüt, pH değeri yaklaşık olarak 4.5 yapıldıktan sonra süzülür. Süzülen pektin ya derişik hale getirilerek sıvı pektin olarak şişelere doldurulur ya da Cu ve Al tuzları ile muamele edilerek çöktürülür. Tuzlarla çöktürülmüş pektin asitlendirilmiş alkol ve sonra da nötral alkol ile yıkanarak metal katyonlar giderilir. Presten geçirilip öğütülen kütle kuru pektin olarak piyasaya verilir (Cemeroğlu ve Acar,1986; Gürbüz ve Tekinşen,1993). Şekil 2.7' de mevcut teknolojinin uygulandığı yüksek ve düşük metoksilli pektin üretim prosesinin ana aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.7.Yüksek ve düşük metoksilli pektin için akım şeması (Gierschner,1981)

2.4. Pektinin Teknolojik Özellikleri

Pektinin doğru olarak kullanılabilmesi, ancak elde mevcut preparatın özelliklerinin tam olarak bilinmesiyle mümkündür. Pektinin bu konudaki başlıca özellikleri “jel derecesi” ve “jelleşme süresidir”.

Jel derecesi, pektinin şeker alma kapasitesini gösterir ve yaklaşık % 65 şeker içeren standart sertlikte bir jel üretimi için, 1 gram pektinin kaç gram şeker ihtiyacı gösterdiğini belirten bir değerdir. Örneğin 1 gram pektinle, % 65 şeker içeren belli sertlikte bir jel yapmak için 100 gram şeker 154 ml'ye destile su ile tamamlanırsa, elde edilen pektinin jel derecesi 100' dür. Pektinin jel derecesi, üretimde ne kadar pektin kullanılması gerektiğinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle jel derecesi aynı zamanda pektinin ticari değerinin de ölçüsü niteliğindedir. Ticarete sunulan toz pektinler çeşitli jel derecesinde bulunur. Ancak genellikle en çok 150 jel derecesine kadar hazırlanmaktadır.

Bazı pektinler süratle (yüksek sıcaklıkta) jel yaparken bazıları daha yavaş olarak (düşük sıcaklıkta) jelleşirler. Pektinin esterleşme derecesine bağlı olan bu niteliğine göre pektinler, hızlı jelleşen ve yavaş jelleşen olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ancak çok hızlı ve orta hızda jelleşen pektinler olarak bazen ara nitelikli olanlar da vardır. Pektinin jelleşme süresine göre kullanılış alanı ve amaçları farklıdır. Yüksek metoksilli pektinler hızlı jelleşen (esterleşme derecesi %70 veya daha fazla) veya yavaş jelleşen (esterleşme derecesi % 50-70) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Hızlı jelleşen pektinler 88 °C'de jel yapmaya başlarlar. Bu tip pektinler, ürünün ambalaja 90 °C'nin üzerinde olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda doldurulduğu durumlarda kullanılır. Ayrıca, meyve parçalarının bulunduğu ürünlerde (reçellerde) hızlı jelleşen pektin kullanılmalıdır. Böylece meyve parçacıkları tepede toplanma olanağı bulmadan jel oluşmakta ve parçacıklar tüm ürüne dağılmış durumda kalabilmektedir. Yavaş jelleşen pektinler 55-65 °C'de jel yapmaya başlar. Bu tip pektinler, pişirilmiş ürünün belli bir dereceye kadar soğutulmasından sonra ambalajlanması gereken durumlarda kullanılmalıdır. Örneğin, büyük ambalajlara doldurulan ürünler, önce belli bir dereceye kadar soğutulmalı ve

sonra dolum yapılmalıdır. Aksi halde büyük ambalajda soğuma çok uzun süreceğinden ürünün rengi ve lezzeti bozulur. Yavaş jelleşen pektin kullanımı ile, önemli ölçüde soğuduğu halde henüz jel yapmamış ürünün dolumunda herhangi bir sorun olmaz. Vakumda pişirilen ürünlerde de yavaş jelleşen pektin kullanılmalıdır. Bu koşullarda hızlı jelleşen pektin kullanılırsa, daha pişirme sırasında jel oluşabilir. Diğer taraftan, jöle üretiminde daima yavaş jelleşen pektin kullanılarak, jelleşmenin gerçekleşmesinden önce üründeki hava kabarcıklarının çıkması için yeterli süre bırakılmış olur. Düşük metoksilli pektinler yavaş jelleşirler ve daha çok diyabetikler için hazırlanacak ürünlerde kullanılırlar (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

2.5. Pektinin Gıdalarda Kullanımı

Pektin; gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde, şekerlemelerde, jel ve reçel yapımında, stabilizör ve jelleşme vasıtası olarak tıbbi işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Koseki ve ark., 1986; Guichard ve ark., 1991). Pektin ayrıca süt endüstrisinde stabilizör olarak kullanılır. Pektin, düşük pH'lı süt ürünlerinde kazein ile kompleks oluşturarak koruyucu hidrokolloid olarak görev yapar (Gregory, 1986). Bu fonksiyonel görevler pektinin yapısına, bileşimine ve fiziksel özelliklerine bağlıdır (Lodge ve ark., 1987).

Gıda endüstrisinde kıvam arttırıcı ve jelleştirici özelliğinden yararlanılan pektinde bazı teknolojik özelliklerin bulunması gerekmektedir. Bunlar pektinin jel oluşturma derecesi veya kapasitesi, pektinin kıvamlaşma süresi ve pektinin en iyi derecede çözünme özelliğidir. Pektin bitkilerde bulunduğu haliyle; bitkinin yenebilen kısımlarının ve dokusunun korunmasını, üründe istenilen kıvamın kazanılmasını sağlar. Gıda alanında pektinin kullanılması şekerler ve asitler ile jel oluşturma özelliğine dayanır. Pektinlerin gıda endüstrisinde kullanılmasıyla stabil formda katı jel elde edilir. Pektin jel yapıcı, kıvam verici, emülgatör ve stabilizör özelliğinden dolayı meyve ve sebze sularında, reçel, pasta jölesi, marmelat, şekerleme, karbonatlı ve sade meşrubat, meyveli krema ve süt ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Düşük metoksilli pektinlerin jel oluşturma ve kıvam artırıcı özellikleri, moleküler yapısına ve besin sisteminde az miktarda kalsiyum iyonlarının varlığına bağlıdır. Düşük metoksilli pektinler pH değeri 2.5-6.5 olan ve % 30' dan daha az katı madde içeren besinlerde, yüksek metoksilli pektinler pH değeri 2.0-3.5 olan ve % 55' den daha fazla çözünebilen katı madde içeren besinlerde jel oluştururlar. Düşük metoksilli pektinlerin şekerli ortamlarda jel oluşturabilmeleri, pektinlerin özellikle et ve balık ürünlerinde kullanımı için önemlidir. Yavaş sertleşen pektinler şeker endüstrisinde, hızlı sertleşen pektinler ise genellikle reçellerde meyve parçalarının belli bir oranda dağılımını sağlamada kullanılır. Pektin ilaç sanayinde diyareye karşı kullanılan bazı ilaçların bileşiminde de kullanılmaktadır. Pektin yatıştırıcı özelliğe sahiptir ve toksik etkiyi giderici rol oynar. Ayrıca pektin su-yağ emülsiyonlarında emülsiyon tutucu ve ince bir tabaka haline getirilebilme özelliğinden dolayı da kağıt ve tekstil sanayilerinde kullanılmaktadır. Marmelat, jöle ve meyva suyu endüstrisinde, dondurma, balık konservesi, mayonez ve sosların üretiminde 1-5 mg/kg arasında, eritme peyniri üretiminde ise 8 g/kg dolaylarında yüksek esterli pektin kullanılmaktadır. Yoğurdun yapısını düzeltmek amacıyla da pektin koruyucu kolloid olarak kullanılmaktadır. % 0.2 miktarında düşük metoksilli pektin kullanımı ile fermentasyon sırasında oluşan doğal yapışkanlığı artırarak yoğurdun sabit bir yapı kazanması sağlanır. Daha fazla düzeyde pektin kullanılması durumunda, viskozitede artış meydana gelmekte ve yoğurt kumsu bir yapı kazanmaktadır. Pektin tercihen diğer katkı maddeleriyle birlikte kuru karışım halinde yoğurt sütünde dağıtılmalıdır. Bunu izleyen homojenleştirme ve ısıyla işleme sırasında pektin erir. Pektinin etkisi fermentasyon döneminde 5 °C'ye kadar yavaşça soğurken görülür. Bu nedenle düşük metoksilli pektinle karıştırılmış yoğurt 25 °C'de kaba doldurulmalı ve 5 °C'ye kadar soğutulmalıdır.

Sütün doğal pH'sında kazein miselleri üniform koloidal süspansiyon halindedir. Sütteki proteinlerin % 80'i kazeindir ve 1 ml süt 10^{14} kazein miseli içerir. Kazein dışındaki proteinler çözülmüş durumdadır. Kazein miselleri negatif yüke sahiptir ve bu miseller birbirlerini iterler. pH düşürüldüğünde,

kazeinin izoelektrik noktasında (pH=4.6) koagülasyon sonucu yoğurt jelleşir. PH 4.1'e kadar düşürüldüğünde kazein miselleri pozitif olarak yüklenir. Bu aşamada yoğurda pektin ilave edildiğinde, düşük pH değerlerinde pektin molekülleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü kazein miselleri ile negatif yüklü pektin molekülleri arasında karşılıklı etkileşim olur ve stabil bir kompleks oluşur. Böylece pektinin koruyucu kolloid etkisi ile kazein misellerinin aglomere olması ve çökmesi önlenerek yoğurdun uzun süre dayanması sağlanır (Kirk-Othmer(a), 1967 ; Saldamlı, 1985; Gregory, 1986; Christensen, 1991; Gürbüz ve Tekinşen, 1993).

2.6. Pektinin Kullanılma Yöntemleri

Hangi meyveden yapılırsa yapılsın, reçel, marmelat ve jöle üretiminde, çoğunlukla az veya çok ama mutlaka pektin kullanılmalıdır. Kullanılacak pektin miktarı; meyve çeşidi, olgunluk aşaması, üründe bulunacak meyve oranı, ürünün son kuru madde içeriği, uygulanan pH derecesi ve pişirme yöntemi gibi çok değişik faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, ön denemelerde kullanılması gerekli pektinin belirlenmesi ve buna göre uygun reçetelerin saptanması gerekir. Tablo 2.3' de çeşitli meyve gruplarında kullanılması uygun olan pektin miktarları verilmiştir. Ancak bu değerler sadece kaba rakamlar olup, işlenen meyvenin özelliklerine göre çok değişebilir.

Tablo 2.3. Çeşitli Meyve Gruplarında Kullanılması Gereken Pektin Miktarları

Meyve Grubu	Meyve oranı % 30	Meyve oranı % 45	Meyve oranı % 60
	50 kg ürün elde etmek için gerekli 150 jel dereceli toz pektin miktarı, gram		
A	180 - 225	105 - 135	55 - 80
B	135 - 165	75 - 105	35 - 55
C	90 - 120	30 - 75	15 - 35

Meyve Grupları : A : Vişne, Şeftali, Armut, Çilek

B : Kayısı, Karadut

C : Elma, Frenküzümü, Ayva, Erik

Tablo 2.3' den görüldüğü gibi, örneğin pişirilmiş son üründe % 45 oranında meyve bulunacak bir çilek marmelatından 50 kg üretmek için, 105-135 gram miktarında 150 jel dereceli pektine ihtiyaç varken, aynı koşullarda ayva için 30-75 gram pektin kullanılmalıdır.

Eldeki pektinin sıvı preparat olması halinde, üretimde kullanılmasında herhangi bir sorun çıkmaz, yani daha önceden herhangi bir ön işleme ihtiyaç yoktur. Bütün sorun, bu sıvı preparattan ne kadar kullanılacağıнын belirlenmesidir. Halbuki toz pektin, kullanılmadan önce suda çözölmelidir. Aksi halde, önceden çözelti hazırlanmaksızın doğrudan toz preparat kullanılırsa, pektin hemen topaklaşır ve hiçbir yarar sağlamadan boşa gider. Toz pektinin suda çözölererek genellikle % 3-4 oranında pektin içeren bir çözelti haline getirilmesi, kendine özgü yöntemlerle ve titizlikle sağlanır. Bu amaçla genellikle, basit bir kazanda çözme veya yüksek devirle çalışan bir karıştırıcıdan yararlanarak çözme olmak üzere iki yöntem uygulanır. Açık kazanda eritilerek % 4 pektin içeren 100 kg pektin çözeltisi şu şekilde hazırlanır: Bir kazana 80 kg su konup, 70-75 °C' ye kadar ısıtır. Diğer taraftan 4 kg pektin 8 kg şekerle kuru kuruya iyice karıştırılır ve karıştırmaya aralıksız devam edilir. Pektin-şeker karışımının tümü bu şekilde çözöldükten sonra, çözelti ısıtılıp 1 dakika süreyle kaynatılır. Hazırlanmış çözelti hemen kullanılmayacaksa, pektin moleküllerinin degradasyonunu sınırlamak için, 50-60 °C'ye kadar soğutulmalıdır. Su yerine, doğrudan doğruya üretilecek reçele ait meyvenin suyu kullanılarak da pektin çözölebilir. Ancak bu defa pektinin yine, kendi ağırlığının 3-5 misli şekerle önceden karıştırılması gerekir. Ayrıca pektin ve şeker karışımının meyve suyuna ilavesinden sonra ortamdaki kuru madde konsantrasyonu % 20'yi aşmamalıdır. Çünkü kuru madde oranı bu sınırın üzerine çıkınca, pektinin erimesi çok zorlaşmaktadır.

Yüksek hızla çalışan karıştırıcıların kullanıldığı aygıtlarda pektin çözeltisi hazırlanırken, dakikada 4000 devirli karıştırıcılar kullanılır. Bu şekilde pektin çözeltisi hazırlanırken, pektinin daha önceden toz şekerle karıştırılmasına gerek yoktur. Ancak karıştırıcı yeterli devirde değilse, mutlaka topaklaşma belirir. Topaklaşmış pektinin bir daha eritilme imkanı yoktur.

Toz pektin hangi yöntemle çözülürse çözülsün, bazı önemli noktalar gözden uzak tutulmamalıdır. Toz pektin-toz şeker karışımı daima suya ilave edilmelidir. Pektin çözeltisi, bir günde kullanılacak miktarda hazırlanıp, ikinci güne bırakılmamalıdır. Hazırlanacak çözeltinin pH'sı 4.5'den yüksek olmamalıdır. Eğer kullanılacak suyun niteliği hafif alkali ise, suya bir miktar sitrik asit ilave edilerek pH, 4'ün altına düşürülmelidir. Ayrıca pektinin çözündürülmesinde mutlaka yumuşak su kullanılmalıdır (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

2.7. Filtrasyon

2.7.1. Filtrasyon ve tanımı

Akışkan-katı veya akışkan-yarı katı karışımların ayırıcı bir ortamdan geçirilerek yapılarındaki katı ya da yarı katı parçacıkların ayrılması işlemine filtrasyon denir. Karışımın katı ve sıvı bileşenlerini birbirinden ayırmaya yarayan gözenekli ortama süzme ortamı, süzme ortamı üzerinde biriken katı maddelere filtre keki, süzülen sıvıya da filtrat (süzüntü) denir. Filtrasyon; sabit basınç filtrasyonu, sabit hız filtrasyonu ve değişken hız-değişken basınç filtrasyonu gibi çeşitli şekillerde uygulanabilir. Süzme hızını tane iriliği, tanelerin şekli, katı madde miktarı, sıcaklık, basınç ve süzme alanı gibi çeşitli faktörler etkileyebilir. Fazlardan birisi sıvı ya da gaz diğeri katı ya da yarı katı, katı maddeler iri ya da çok küçük, sert ya da yumuşak, karışım sıcak ya da soğuk, filtrasyon işlemi ise vakum ya da basınç altında yapılıyor olabilir. Süzülecek madde granül yapısında, kolaylıkla süzülebilen veya yapışma özelliği gösteren cinsten, süzme ortamını tıkayacak cinsten, sıkıştırılmaz veya sıkıştırılabilir kolloidler halinde bulunabilir. Pektin içeren beslemelerin filtrasyonu gıda endüstrisindeki ana uygulamalardan birisidir (Perry ve Green, 1984; Shomer ve Merin, 1984; Saldamlı ve Saldamlı, 1990; Szaniawski ve Spencer, 1991; Tien ve Chiang, 1992).

2.7.2. Süzme yi etkileyen faktörler

Süzme yi olumlu veya olumsuz yönden etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bu faktörler, süzüntünün berraklığı, süzme hızı, kek kalınlığı ve kekin sıkıştırılabilme özelliği üzerine etki eder.

Süzülerek ortamdan ayrılması istenen taneciklerin iriliği süzme üzerine çok etkilidir. Taneciklerin kaba olması ve sıkışmaya karşı dayanıklı olması süzmeyi kolaylaştırır. İnce tanecikler iri tanelere kıyasla daha zor ayrılır. İnce taneler süzme ortamı üzerinde çok sıkı ve tanecikleri arasında gözenek olmayan bir kek meydana getirdiklerinden süzme işlemi çok yavaş gerçekleşir.

Tanelerin kristal veya amorf yapıda olmaları çok önemlidir. Kristal taneler, eğer sert ve köşeli ise, süzme ortamı üzerinde kaba yapılı, gözenekli ve süzüntüyü kolayca geçirebilen bir filtre keki meydana getirirler. Kristallerin yassı veya yaprak şeklinde olması süzmeyi güçleştirir. Viskoz maddeler süzme ortamının gözeneklerini çok çabuk tıkar ve süzme ortamının üzerinde çok ince ve süzüntüyü geçirmeyen bir tabaka meydana getirirler. Bu gibi durumlarda ince taneleri daha kolay süzme yapabilecek kaba taneler haline getirmek için, ısıtma veya koagülasyonu kolaylaştırıcı hidrofil jel veya elektrolit maddeler ilave etme gibi işlemler yapılır. Hidrofil jel olarak nişasta, tutkal, agar-agar gibi yüksek moleküllü maddeler kullanılır. Eğer çok ince kolloid tanecikleri süzme ortamı ile tutmak veya koagüle etmek mümkün değilse, besleme içerisine süzmeyi kolaylaştırıcı süzme yardımcı maddelerinin ilave edilmesi gereklidir.

Beslemedeki katı maddelerin miktarı süzme kapasitesi yönünden önemlidir. Fazla miktarda katı madde bulunduran beslemelerin tamamını süzmek güçtür. Bu nedenle katı maddelerin bir kısmını sedimentasyonla ön ayırmaya tabi tutmak veya kaba bir ön süzme yapmak gerekir.

Beslemenin akışkanlığı sıcaklığın artması ile artar. Sulu süspansiyonlarda sıcaklığın 10 °C' den 40 °C' ye artırılması ile süzme hızı yaklaşık iki kat, 10 °C' den 70 °C' ye artırılması ile yaklaşık üç kat artar .

Basınç; süzme ortamı üzerindeki beslemenin kalınlığını artırarak, basınç altında çalışarak veya vakum uygulanarak sağlanır. Basıncın artırılması ile süzme hızı artar. Ancak basıncın çok yüksek tutulması bazı durumlarda ters etki yapabilir. Bu durum daha çok sıkışarak gözenekliliğini kaybeden kekler için önemlidir. Böyle durumlarda belirli bir basıncın üzerinde çalışmak sakıncalı olur. Basınç yerine vakum altında çalışmakla da aynı sonuca varılabilir (Taygun, 1973).

2.7.3. Süzme ortamı

Filtrasyonda kullanılan süzme maddesinde bulunan gözeneklerin büyüklüğü, sıvı içinde bulunan katı maddelerin büyüklüğünden daha küçük olmalıdır. Kullanılan süzme maddelerinin cinsi kullanım amacına göre değişmektedir. Süzme maddesi; süzülecek sıvının yapısını bozmamalı, katı parçacıkları tutabilmeli, oldukça berrak süzüntü verebilmeli, tıkanmamalı, kimyasal ve fiziksel etmenlere ve çalışma koşullarına dayanıklı olmalı, kolay yıkanabilir bir kek oluşturmaya uygun nitelikte olmalı ve pahalı olmamalıdır. Süzme maddesi olarak delikli sac, tel elek, seramik elek; doğal ve yapay elyafı dokuma; kağıt, keçe, lastik ve deri gibi keçeleştirilmiş tabakalar; kok, kum, talaş, kizelgur, amyant ve kömür gibi gevşek dolgu maddeleri; seramik, cam, suni maddeler, metal ve lastikten yapılmış gözenekli maddeler; deri veya membran kullanılır. Delikli metalden (paslanmaz çelik) yapılmış, içinden süzülen sıvı fazdaki katı ve yarı katı fazları tutabilen filtreler sökülüp temizlenebilirler (Evranuz,1985; Bennett ve Myers, 1988).

2.7.4. Süzme yardımcı maddeleri

Kek filtrasyonunda, oluşan kek tabakası süzme ortamını tıkayıp akışı engelleyebilir. Hatta böyle bir durum olmasa bile prosesin ekonomisi kek

partiküllerinin boyut dağılımını değiştirerek modifiye edilebilir. Boyut dağılımı, beslemeye farklı boyut dağılımına sahip süzme yardımcı maddeleri ilave edilerek değiştirilebilir (Joslyn, 1961; Şahin ve Bayındırlı, 1993).

Süzme ortamı gözeneklerinin tıkanarak süzme hızının yavaşlaması en önemli işletme sorunlarından biridir. Süzme işlemi sırasında karşılaşılan diğer bir sorun ise süzüntünün istenilen berraklıkta elde edilememesidir. Bu sorunların çözümünde, süzme yardımcı maddeleri denen sert yapılı ince toz halindeki sıkıştırılmaz bir karaktere sahip maddelerden yararlanılır. Süzme yardımcı maddelerinin esas görevi, süzme ortamı üzerinde gözenekli bir tabaka oluşturmaktır. Bu gözenekler çok küçük olduğundan beslemedeki bulanıklığa neden olan kolloid maddeler bu tabakanın sağlandığı kanallar ve/veya boşluklarda tutulur. Böylece kolloid maddelerin süzme ortamının gözeneklerini tıkaması önlenir ve süzme süresi uzar.

Süzme yardımcı maddesi süzülecek sıvıyla kolayca karışabilmeli ve süzme işlemi süresince süspansiyon halinde kalmalıdır ve süzülecek sıvıyla kimyasal reaksiyona girmemelidir. Süzme yardımcı maddesinde, süzülecek sıvının özelliklerini bozabilecek çözünmeyen tuzlar, organik maddeler, tad ve koku veren maddeler bulunmamalıdır. Süzme yardımcı maddesinin süzme ortamı üstünde meydana getirdiği tabaka, süzme işlemi sırasında uygulanan basınç altında sıkışmamalı ve geçirgenliğini uzun süre koruyabilmelidir. Süzme yardımcı maddesinin tanecikleri, mikroskopla gözlenebilen irilikte, değişik şekillerde ve gözenekli olmalıdır. Ancak bu sayede, süzme yardımcı maddesinin oluşturduğu filtre kekinin geçirgenliği fazla, süzüntü akışına gösterdiği direnç az ve katı maddeleri tutma özelliği en fazla olur.

Çeşitli süzme yardımcı maddelerini birbirinden ayıran özelliklerin en önemlisi tane irilik dağılımıdır. Tane irilik dağılımı farklı çeşitli süzme yardımcı maddelerinin sağladığı berraklık ve/veya süzme hızındaki artış ise süzülecek sıvının özelliklerine (viskozite, sıcaklık, pH vb.) ve ortamdan uzaklaştırılmak istenen partiküllerin cinsine, miktarına, büyüklüğüne ve şekline göre değişir. Süzme yardımcı maddelerinin tane irilik dağılımı çok geniş bir boyut aralığında

değişmemeli, taneciklerin büyüklüğü mümkün olduğu kadar birbirine yakın olmalıdır. Herhangi bir süzme yardımcı maddesinde, çok iri taneciklerin yanında çok küçük taneciklerin de önemli miktarlarda bulunması, filtre kekinin gözeneklerinin bu tanecikler tarafından tıkanarak süzme debisinin yavaşlamasına neden olur. Süzme yardımcı maddelerinin, süzme ortamı üzerinde istenilen geçirgenliğe sahip, filtreden kolayca temizlenebilen ve düzgün bir yapıda filtre keki oluşturabilmesi için 150 mesh (0.105 mm) elek üstünde kalan taneciklerin oranının en az % 3 olması gerekir.

En fazla kullanılan süzme yardımcı maddesi kizelgurdur. Kizelgur (diatomit) jeolojik zamanlarda 5 milyon yıl önceki miojen devrinde durgun sularda yaşayan tek hücreli bitkilerden yosun sınıfına ait diatomelerin silisli iskeletleridir. Bu iskeletler hemen hemen saf silisyum dioksitten ibaret olup çok küçük tanecikler halindedirler ve ancak mikroskopla rahat olarak görülebilirler. Kolloidlerin adsorplanmasına yarayacak çok geniş yüzeylere sahiptirler. Büyüklükleri ve şekilleri çok çeşitlidir. Büyüklükleri 3-100 mikron arasında değişir. Süzme kabiliyeti de büyüklüğüne bağlıdır. Küçük olanlar çok daha berrak süzme yaptıkları halde süzme hızı yavaştır. Büyük olanlar ise çabuk süzerler, fakat çok ince kolloidleri tutamazlar. Kizelgurun çok çeşitli şekilleri vardır. Bugüne kadar 40 bin cins kizelgur bulunmuştur. Göllerin ve iç denizlerin zamanla kuruması sonucu buralarda bulunan kizelgurlar büyük yığınlar şeklinde yataklar meydana getirirler. Kizelgurun yapısının esasını silis oluşturur. Ancak doğada bulunan ham kizelgur değişik oranlarda organik ve anorganik maddelerle karışık haldedir. Anorganik maddelerin esasını demir, alüminyum ve kalsiyum oluşturur. Ham kizelgurun rengi, içerdiği organik madde miktarına bağlı olarak beyazdan kahverengiye kadar değişir. Ham kizelgur doğada bulunduğu şekliyle sanayide kullanılmaz, kullanma amaçlarına göre saflaştırılması, aktifleştirilmesi ve sınıflandırılması gereklidir.

Diğer bir süzme yardımcı maddesi perlittir. Perlit, volkanik kaynaklı, amorf alüminyum silikattır. Küçük, yuvarlak, camsı taneciklerden oluşmuştur. Topraktan çıktığı gibi kullanılamaz. Perliti süzme yardımcı maddesi olarak kullanılır hale getirmek için önce taş görünüşündeki perlit 1000 °C'de kızdırılır,

bu sırada molekülde bulunan su çıkar ve karbonatların parçalanması sonucu oluşan CO₂'in çıkış etkisi ile taş şeklindeki maddeyi çok gözenekli hale sokar. Böylece perlitin hacmi ilk hacminin 10 katı büyür. Perlit, esas olarak alüminyum silikat olduğu için, genelde kimyasal tepkimelere girmesi güçtür ve kolayca çözündürülemez. Ancak perlitte alüminyum oksit, potasyum karbonat ve sodyum karbonat miktarının fazla oluşu, perlit süzme yardımcı maddelerinin pH' sı 4-9 arasında olan sıvılarda güvenli bir şekilde kullanılmasını gerektirir. Kizelgur, perlite kıyasla biraz daha fazla asitli veya bazik ortamlarda kullanılabilir. Perlit süzme yardımcı maddesinin tanecikleri de kizelgur kadar olmamakla birlikte, düzgün olmayan şekillerdedir. Fakat kizelgurun aksine, gözenekli değildir. Bu nedenle de, perlitin oluşturduğu kekin yüzey alanı düşük olup, sıvıların berraklaştırılması için yapılan süzme işlemlerinde etkinlikleri göreceli olarak azdır. Ancak ticari uygulamalarda, perlitin daha ucuz olması nedeniyle, istenilen berraklık derecesinden bir ölçüde feragat ederek perlit kullanımı, ekonomik avantaj sağlar. Perlitin oluşturduğu kek süzme işlemi sırasında normal olarak uygulanan basınçların üst limitlerinde bastırılabilen karakterdedir. Perlitin oluşturduğu kek yoğunluğu, kizelgurun oluşturduğu kek yoğunluğundan daha az olduğundan aynı kalınlıktaki kek oluşumu için, kizelgura göre daha az miktarda perlit gerekir. Bu durumlarda da, perlit kullanımı işletme için avantajlı olmaktadır.

Selüloz da süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kayın ağacı veya kızılçam ağacından elde edilen kağıt hamuru lifleri bu amaçla kullanılır. Kağıt hamuru liflerinin kizelgurla birlikte kullanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca lif, asbest, aktif kömür gibi maddeler de süzme yardımcı maddeleri olarak kullanılırlar. Filtrasyonda kullanılan asbest, gerçekte kısa ve ince lifli asbest içine % 10-20 oranında selüloz lifleri karıştırılarak hazırlanır.

Süzme yardımcı maddesinin süzülecek karışıma karıştırılması üç şekilde olur. Bunlardan birincisi, filtre yüzeyinin bu maddelerle ince bir tabaka halinde kaplanmasıdır. Bu işlem, süzülecek maddede bulunan kolloidal parçacıkların süzme ortamının gözeneklerini tıkamasını ve süzme ortamının direncinin artmasını önler. Ayrıca filtrasyon işlemi sonunda filtre kekinin uzaklaştırılması

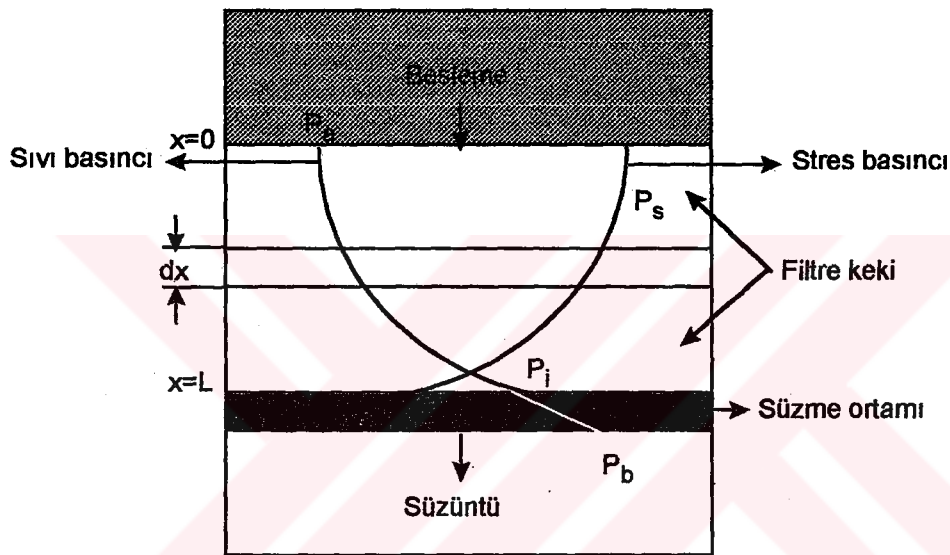
işlemini kolaylaştırır. Bu işlemde filtrasyon, süzme ortamından çok filtre yardımcı maddesi tarafından yapılır. Bu yöntem daha çok bir kek meydana getiremeyecek kadar az olan bulanıklıkları gidermek için kullanılır. Önkaplama durumunda, süzme ortamının fiziksel özelliklerinin genellikle filtrasyon hızına etkisi yoktur. Süzme yardımcı maddelerinin kullanılışındaki ikinci yöntem, süzme yardımcı maddelerini belirli bir yüzde oranında süzülecek madde ile iyi bir şekilde karıştırmaktır. Süzme yardımcı maddelerinin varlığı, süzme ortamı yüzeyine oturacak çökeltinin geçirgenliğini artırır, onun sıkıştırılabilirliğini azaltır, filtrasyon sırasında filtre kekinin direncinin artmasını önler ve beslemedeki katıların kanalları tıkamasını engeller. Süzme yardımcı maddelerinin kullanılışındaki üçüncü yöntem, önceden özel olarak bu yardımcı maddelerle örtülmüş filtrelerin kullanılmasıdır. Bu yöntem daha çok vakum altında çalışan, döner silindirik filtrelerde kullanılır ve filtre kekinin gereksiz olup filtre yüzeyinden uzaklaştırılması gerektiği durumlarda kullanılır. Süzme yardımcı maddesinden çökeltinin ayrılması kimyasal bir yöntemin uygulanması halinde mümkündür. Kullanılan filtre yardımcı maddeleri beslemenin kimyasal özelliklerini bozmamalıdır. Örneğin; beslemenin pH ve rengi üzerinde etkili olmamalıdır (Aitken, 1961; Joslyn, 1961; Kirk-Othmer(b), 1967; Taygun, 1973; Taygun ve Çetin, 1977; Çataltaş, 1979; Evranuz ve ark., 1984; Cengiz ve ark., 1986; Bennett ve Myers, 1988; Evranuz ve Berçin, 1988; Bayındırlı ve ark., 1989).

2.7.5. Filtrasyonda basınç kaybı

Filtrasyon işlemi sırasında; kullanılan süzme cihazının kanal ve gözeneklerinin neden olduğu direnç, kullanılan süzme ortamının süzüntü akışına gösterdiği direnç ve filtre kekinin direnci olmak üzere üç türlü dirençle karşılaşılır.

Sıvıdan uzaklaştırılan katı maddelerin oluşturdukları tabaka süzme işleminin devam ettiği süre içinde sıvı akımına karşı artan bir direnç yaratır. Süzme ortamının direncinden tamamen farklı olan bu dirence "filtre keki direnci" denir. Filtre keki direnci filtrasyon başlangıcında sıfır iken filtrasyon

süresince yükselir ve filtrasyon sonunda maksimuma ulaşır. Süzme işleminin başlangıcında, karışım içindeki katı maddeler, süzme ortamının gözeneklerine dolarak, süzme ortamının süzüntü akışına gösterdiği direnci artırır. Gerçek süzme ortamı, filtrenin yüzeyinde toplanan ilk çökelti taneciklerinin oluşturduğu tabakadır. Genel olarak, süzme işlemi ile ilgili teorik hesaplamalarda, süzme cihazının kendisinin neden olduğu direnç ihmal edilir. Buna göre, filtrasyonun herhangi bir anındaki toplam direnç ya da toplam basınç kaybı, filtre keki ve süzme ortamı dirençlerinin toplamına eşittir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Filtre tablası ve kekindeki basınç değişimi

$$-\Delta P = (P_a - P_i) + (P_i - P_b)$$

$$(-\Delta P_c) = P_a - P_i = \text{Filtre kekindeki basınç düşüşü}$$

$$(-\Delta P_m) = P_i - P_b = \text{Süzme ortamındaki basınç düşüşü}$$

$$-\Delta P = P_a - P_b = \text{Toplam basınç düşüşü}$$

$$P_a = \text{Giriş basıncı}$$

$$P_b = \text{Çıkış basıncı}$$

$$P_i = \text{Filtre keki ve süzme ortamı arayüzeyindeki basınç}$$

Eşitlikteki Δ çıkış ve giriş koşulları arasındaki farkı simgeler. Bu nedenle $\Delta P = P_b - P_a$ 'dır ve değeri negatiftir (Evranoz ve ark., 1984 ; Bennett ve Myers, 1988).

Bir karışımın filtrasyonunda kontrol altında tutulan başlıca değişken "toplam basınç kaybı" dır. Basınç kaybı sabit olursa, filtrasyon başlangıcında maksimum düzeyde olan akış hızı yavaş yavaş azalır. Bu tür filtrasyona "sabit basınç filtrasyonu" denir. Genellikle filtrasyon başlangıcında az olan, filtrasyon ilerledikçe artan ve filtrasyon sonunda maksimuma ulaşan basınç kaybının değişken olması halinde giriş basıncı sürekli artırılırsa bu tür filtrasyona da "sabit hız filtrasyonu" denir.

Sabit basınç filtrasyonunun bazı sakıncaları vardır. Basıncın yüksek olması halinde süzme ortamı tarafından tutulan çökelti parçacıkları gözenekleri tıkar ve filtrasyonun geri kalan kısmında düşük bir süzüntü debisine neden olur. Ayrıca, çökelti parçacıklarının homojen bir yapı ve büyüklük göstermemeleri (kristal ve kolloidal yapıdaki parçacıkların bir arada bulunmaları) halinde, yüksek basınç çökeltinin kolloidal kısmını kristal kısım tarafından meydana getirilen ilk çökelti tabakası arasındaki boşlukları doldurmaya zorlar ve süzüntü debisinin önemli derecede azalmasına neden olur. Eğer başlangıçtaki basınç düşük tutulursa çökelmiş tanecikler tarafından süzme ortamı üzerinde oluşturulan ilk tabaka gevşek yapılı ve gözenekli olur. Bu da yüksek bir süzüntü debisine neden olur. Bu durumda çökelti tabakası süzme ortamının deliklerini dolduramaz ve oluşan kekin süzme ortamından temiz bir şekilde kolaylıkla alınması mümkün olur. Başlangıç basıncının düşük olması durumunda süzme ortamından geçen ilk süzüntü biraz bulanık olur. Bu bulanıklık kısa sürer, buna karşılık yüksek bir süzme debisi ve dolayısıyla büyük bir süzme kapasitesi elde edilir (Bennett ve Myers, 1988).

2.7.6. Süzme teorisi

Filtrasyonda filtre kekinin kütlesi, kekin kalınlığı ve süzütünün hacmi arasındaki ilişkileri bilmek önemlidir. Kütlesi dM_c olan bir katı içeren ve kalınlığı dL olan diferansiyel bir kek elemanı düşünelim (Şekil 2.8).

Kek kütlesini kek içinden uzaklık (x) ile aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$dM_c = (1-\epsilon) \rho_s A dx \quad (2.1)$$

ϵ = Boşluk kesri, kekin gözenekliliği, boşluk hacmi/yaş kek hacmi

$1-\epsilon$ = Katı hacmi/yaş kek hacmi

ρ_s = Keki oluşturan katı parçacıkların yoğunluğu (kg/m^3)

A = Akış yönüne dik kek kesit alanı (m^2)

Taneciklerin meydana getirdiği topluluğun direnci; topluluğun kalınlığına, taneciklerin büyüklük ve şekillerine, tanecikler arasındaki boşluğun hacmine bağlıdır. Bu nedenle taneciklerin gösterdiği direnci etkileyen faktörlerin yer aldığı bir eşitliğin kullanılması gerekir. Bu bağıntı Kozeny-Carman tarafından geliştirilmiştir. Diferansiyel bir kalınlık için Kozeny-Carman eşitliği aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\frac{dP}{dx} = \frac{k S_v^2 \mu v (1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (2.2)$$

S_v (özellik yüzey) = S_p/V_p = birim tanecik hacminin alanı (m^{-1})

S_p = Tek parçacığın yüzey alanı (m^2)

V_p = Tek parçacığın hacmi (m^3)

μ = Süzütünün viskozitesi (kg/ms)

v = Süzütünün laminar hızı (m/s)

ϵ = Filtre kekinin gözenekliliği

k = Sabit

Kek yatağı katmanlarının dirençlerinin değişik oluşu, kekin mekaniksel yapı ve etkisinin sonucudur. Süzüntü basıncı, kekin üst yüzeyinde en yüksek, süzme ortamı üzerinde ise en düşüktür. Burada kekin gözenekliliğinin kekin üst yüzeyinde en az, süzme ortamı sınırında ise en yüksek olduğu düşünülebilir. Ancak, gerçek tamamen bunun tersidir. Süzüntü, parçacığın bulunduğu bir noktadan geçerken parçacığı süzme ortamı yönüne doğru sürüklemeye (çekme) eğilimindedir. Ancak bu çekme kuvveti parçacık tarafından eşdeğerde fakat ters yönde bir karşı kuvvetle karşılaşır. Kekin her katmanı, bir önceki katmanda oluşan karşı koyma ve çekme kuvvetlerini kendisinde oluşan kuvvetleri de ekleyerek kümülatif olarak bir sonraki katmana iletir. Süzme ortamı üzerine gelen bu kümülatif kuvvetin süzme ortamı yüzey alanına bölünmesi kuvvetin basınç olarak değerini verir. Bu basınca karşı koyma ya da stres (baskı) basıncı denir (Şekil 2.8). Stres basıncı, süzüntü basıncının maksimum olduğu (P_a) kek üst yüzeyinde sıfır değerde iken süzüntü basıncının minimuma düştüğü (P_i) süzme ortamı sınırında maksimum düzeye çıkar. Bir başka deyişle, süzüntü basıncı düştükçe stres basıncı artar. Süzüntü basıncı tüm yönlerde doğru etkili iken stres basıncı yalnızca akış yönü paralelinde etkilidir. Bu nedenle parçacığı yassılma eğilimindedir. L kalınlığındaki kekin kümülatif çekme kuvveti ($P_a - P_i$) olarak ifade edilebilir.

k, taneciklerin şekillerine ve konumlarına, geçitlere ait kesit alanlarının şekline ve akışkanın izlemiş olduğu yol uzunluğunun tanecik topluluğuna ait kalınlığa oranına bağlıdır. $0.3 < \epsilon < 0.6$ olan kekler için $k=5'$ dir. $\epsilon > 0.6$ olan kekler için k bulunmalıdır.

Eşitlik (2.1)' deki dx 'in değeri eşitlik (2.2)'de yerine koyulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$dP = \frac{k S_v^2 (1 - \epsilon) \mu v}{\rho_s A \epsilon^3} dM_c \quad (2.3)$$

Sert ve tekdüze parçacıkların oluşturduğu bir katı-sıvı karışımının, basınç düşüşünün çok düşük olduğu bir filtre yatağından filtrasyonu gibi özel

durumlarda (2.3) nolu eşitliğin sağ tarafındaki tüm faktörler kek yüksekliğinden bağımsızdır. Sabit basınç filtrasyonu için eşitlik (2.3) integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$P_a - P_i = - \Delta P_c = \frac{k S_v^2 (1 - \varepsilon) \mu v M_c}{\rho_s A \varepsilon^3} \quad (2.4)$$

Birim yükseklikteki filtre kekinin süzüntü akışına gösterdiği direnç (spesifik kek direnci) α (m/kg) aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\alpha = \frac{k S_v^2 (1 - \varepsilon)}{\rho_s \varepsilon^3} \quad (2.5)$$

Bu eşitliğe göre kek gözenekliliği, süzme basıncındaki artış ile azaldığından daha yüksek süzme basınçlarında daha yüksek spesifik kek dirençleri elde edilir. Eşitlik (2.5)'deki α 'nın değeri eşitlik (2.4)'de yerine koyulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{-\Delta P_c}{M_c} = \frac{\alpha \mu v}{A} \quad (2.6)$$

R_m ile gösterilen süzme ortamı direnci eşitlik (2.6)'nın bir benzeri olan aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$\frac{-\Delta P_m}{R_m} = \mu v \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.6) ve (2.7) yardımıyla aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$(-\Delta P) = (-\Delta P_c) + (-\Delta P_m) = \mu v \left(\frac{\alpha M_c}{A} + R_m \right) \quad (2.8)$$

$$v = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.9)$$

Burada; V filtrasyonun başlangıcından t süresine kadar toplanan süzüntü hacmi, c birim süzüntü hacmi başına süzme ortamında biriken katı maddelerin kütlesi, v süzüntünün laminer hızı olmak üzere, $M_c = cV$ olduğundan eşitlik (2.8) ve (2.9) yardımıyla aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$(-\Delta P) = \mu \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \left(\frac{\alpha c V}{A} + R_m \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A(-\Delta P)}{\mu \left(\frac{\alpha c V}{A} + R_m \right)} = \frac{A(-\Delta P)}{\mu (R_c + R_m)} \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11)'den görüldüğü gibi süzme hızı (dV/dt), süzme ortamının iki yüzü arasındaki basınç farkına, süzme ortamının alanına, süzülen sıvının viskozitesine, filtre kekinin direncine ve süzme ortamının direncine bağlı olarak değişmektedir. Toplam direnç (R), filtre keki direnciyle (R_c) süzme ortamı direncinin (R_m) toplamına eşittir. Eşitlik (2.11)'in düzenlenmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu \left(\frac{\alpha c V}{A} + R_m \right)}{A(-\Delta P)} = \frac{\mu \alpha c V}{A^2 (-\Delta P)} + \frac{R_m \mu}{A(-\Delta P)} \quad (2.12)$$

Burada; V süzüntü hacmi (m^3), t süre (s), dV/dt süzme hızı (m^3/s), $-\Delta P$ süzme basıncı (Pa), A süzme ortamı alanı (m^2), μ süzüntünün viskozitesi (Pa s), R_m süzme ortamı ve önkaplama maddesi direnci (m^{-1}), α spesifik kek direnci (m/kg), c birim süzüntü hacmi başına toplanan katıların kütlesidir (kg/m^3). R_c

kek direncidir, süzüntü hacmiyle doğrusal olarak artar ve αc ile doğru orantılıdır. α ve c beslemedeki katı özellikleriyle ilgili sabitlerdir.

Süzme ortamının direnci, süzme ortamının direncine eşit dirence sahip hayali kekin oluşumu için gerekli süzüntü hacmi (V_e) cinsinden de yazılabilir.

$$R_m = \alpha c V_e / A \quad (2.13)$$

Sabit basınç filtrasyonu için, eşitlik (2.11) integre edilirse,

$$\frac{t}{V/A} = \frac{\mu \alpha c V}{2A(-\Delta P)} + \frac{\mu R_m}{(-\Delta P)} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik çeşitli süzme basınçlarında spesifik kek dirençlerini belirlemek için kullanılabilir. Filtrasyon işlemiyle elde edilen süzüntü hacim-süre verileri kullanılarak hesaplanan V/A ' ya karşı $t/(V/A)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden spesifik kek direnci α , kaymasından süzme ortamı direnci R_m hesaplanabilir. Filtrasyon başlangıcının tam süresini ve ilk anlardaki filtrasyon hızı yüksek olduğundan zaman-hacim uyumunu gözlemedeki deneysel hatalardan dolayı kaymanın doğru olarak tayini zordur (Ruth,1935; Kirk-Othmer (b), 1967; Earle, 1983; De La Garza ve Boulton,1984; Lionnet, 1984; Perry ve Green, 1984; Çataltaş,1985; Mc Cabe ve ark.,1985; Takai ve ark., 1987; Bennett ve Myers,1988; Bayındırlı ve ark.,1989; Saldamlı ve Saldamlı,1990; Wu,1994; Genç ve Tosun,1994).

2.7.7. Filtre kekleri

Süzme basıncının artması ile taneler birbirine yaklaşır, şekilleri bozulur ve varsa flok kümeleri kırılır. Bu yüzden farklı süzme basınçları değişik spesifik kek dirençlerinin oluşmasına yol açar. Spesifik kek direncinin süzme basıncının bir fonksiyonu olduğu durumda kek sıkıştırılabilir kekdir. Sıkıştırılabilir filtre keklerinin spesifik kek direnci (α) için ampirik iki eşitlik yaygın olarak kullanılır.

$$\alpha = \alpha_0 (-\Delta P)^s \quad (2.15)$$

$$\alpha = \alpha_0 [1 + \beta (-\Delta P)^{s'}] \quad (2.16)$$

Eşitliklerdeki α_0 , β , s ve s' amprik sabitlerdir. Çeşitli basınç kayıplarında sabit basınç filtrasyonu deneyleri $(-\Delta P)$ ile α 'nın değiştiğini gösterebilir. α , $(-\Delta P)$ ' den bağımsız ise karışım sıkıştırılmayan karakterdedir. Eşitlik (2.15), eşitlik (2.16)'ya kıyasla daha sınırlı kullanımına karşılık daha basit olan bir eşitliktir. α_0 ve s değerlerinin bulunması için iki sabit basınç değerinin elde edilmesi yeterlidir. Ancak düşük basınçlarda yanlış sonuç verir. Eşitlik (2.16) için üç deney yapılmasına gerek vardır. Bu eşitlik, sıfır değerinin üzerindeki çeşitli basınç kayıplarına uygulanabilecek kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Eşitlik (2.15)' deki s sabiti, sıkıştırılabilirlik niteliğinin sayısal değerini (sıkıştırılabilirlik katsayısı) gösterir. Bu sabit, sıkıştırılmayan karışımlarda sıfır, sıkıştırılabilen karışımlarda ise 0 ile 1 arasında bir değere sahiptir. Genelde 0.1-1.0 arasında değişir. s değeri 1' e ne kadar yakın ise kekin sıkıştırılabilirlik özelliği de o kadar fazladır. α_0 sabiti birim süzme basıncındaki spesifik kek direncidir. Eşitlik (2.15) ve (2.16)' daki sabitler, deneylerde elde edilen basınç sınırları dışındaki basınçlar için kullanılmamalıdır. Süzme basıncının artmasıyla spesifik kek direncinin artması, filtre kekinin sıkıştırılabilir özellikte olduğunu gösterir (Earle, 1983; Bennett ve Myers, 1988; Saldamlı ve Saldamlı, 1990; Lee ve Hsu, 1993).

2.8. Konuyla İlgili Çalışmalar

Pippen ve ark. (1950), her sekiz galakturonik asit birimi için bir asetil grubunun varlığının narenciye pektininin jelleşmesini engellediğini göstermişler ve asetil gruplarının kısmi asit hidrolizinin, pektinin jelleşme gücünü düzelttiğini ifade etmişlerdir.

Christensen (1953), intrinsik viskoziteyi tayin ederek pektinin ortalama molekül ağırlığını bulmuştur.

Barrett ve Northcote (1965), elmadaki pektik maddeleri ekstrakte etmişler, saf pektinik asit ve etanol ile asidik bileşenin çöktürülmesiyle nötral arabinan - galaktan kompleksi haline ayırmışlar ve fraksiyonların bileşimlerini belirlemişlerdir.

Zitko ve Bishop (1965); ayçiçeği tablaları, şeker pancarı, elma ve narenciye pektinini asitte çözünmeyen pektik asitlere ve asitte çözünabilir polisakkaritlere ayırmışlardır. Asitte çözünabilir polisakkaritlerin 4 veya 5 polisakkaritin kompleks bir karışımı olduğunu hareketli sınır elektroforezi ile göstermişlerdir. Pektik maddeleri sulu çözeltiden sodyum asetat ile ayırmış ve fraksiyonlarda galakturonik asit içeriğini, özgül çevirme açısını, viskoziteyi ve nötral şekerleri tayin etmişlerdir. Sonuçlar, pektik asitlerin herbirinin nötral şekerlerin serbest olduğu ve muhtemelen yan zincirler ile bağlandığı galakturonan şeklinde iki asidik bileşenden ibaret olduğunu göstermiştir.

Chen ve Joslyn (1967), narenciye pektininden hazırlanan pektin çözeltilerinin dekstroz, maltoz ve üç tip dekstrin varlığında indirgenmiş viskozitesini ölçmüşler, dekstroz ve maltozun pektin çözeltilerinin viskozitesini artırdığını, dekstrinin ise azalttığını bulmuşlardır.

Herp ve ark. (1967), L-askorbik asidin bazı polisakkaritlerin depolimerizasyonunu sağladığını göstermişlerdir. 0.2 M fosfat tamponunda pH=7.3' de, 30 °C' de 3.3 mM askorbik asit kullanıldığında, % 73 metilasyon derecesine sahip pektinin intrinsik viskozitesinde % 56 azalma olduğunu ifade etmişlerdir.

Akhtar ve Uddin (1971), portakal kabuklarından su, amonyum oksalat ve EDTA ekstraksiyonu yöntemleriyle ekstrakte ettikleri pektinlerin özgül çevirme açısını, metoksil, üronik asit ve polisakkarit içeriklerini belirlemişler; polisakkaritleri kolon kromatografisi ve elektrolit çöktürme yoluyla

fraksiyonlamışlar ve fraksiyonların kimyasal bileşim bakımından kayda değer bir fark göstermediklerini ifade etmişlerdir.

Bartolone ve Hoff (1972), bitki dokularındaki serbest metanol, metoksil grupları ve pektin metilesterazı gaz kromatografisi yöntemiyle tayin etmişlerdir. Yöntem, metil nitrite dönüşümden sonra gaz - sıvı kromatografisi ile metanolün ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Rouse ve Crandall (1976), nitrik asit (pH=1.6) ile portakal, greyfurt ve limon kabuklarından farklı ekstraksiyon sıcaklığı ve sürelerinde pektin ekstrakte etmişler ve portakal, greyfurt ve limon kabuklarından elde edilen 150 jel dereceli pektinlerin maksimum verimlerinin sırasıyla % 8.15, % 6.35, % 11.0 olduğunu bulmuşlardır.

Herrera ve ark. (1979), portakal kabuğu pektininin pektinaz enzimiyle hidrolize edilmesiyle elde edilen ürünün içeceklerde bulanıklık vasıtası olarak kullanılabilirliğini araştırmış ve depolama sırasında bulanıklık vasıtasının esmerleşmesini önlemek amacıyla dondurma veya SO₂ ile muamele yöntemlerinin kullanılmasını önermişlerdir.

Speirs ve ark. (1980), pektinesteraz enzimi ile deesterifiye edilen portakal kabuğu pektininin konserve gıdalarda kıvam verici olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Baig ve ark. (1982), pektik polisakkaritleri fraksiyonladıktan sonra çeşitli polisakkarit miktarlarını ve metoksil miktarlarını tayin etmişlerdir.

Kintner ve Van Buren (1982), üronid olmayan karbonhidratların varlığında bitkilerdeki galakturonik asit miktarını, m- hidroksibifenol kullanarak kolorimetrik yöntemle analiz etmişler ve karbonhidrat girişimini incelemişlerdir.

Creese ve Willersdorf (1983), kek filtrasyonunda kek gözenekliliğine yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin etkisini araştırmış ve polimer dozunun artmasıyla gözenekliliğin azaldığını ifade etmişlerdir.

Cohen ve ark. (1984), portakal ve greyfurt kabukları ile portakal ve greyfurt sularının bileşimlerini belirlemişler; sitrik asit, kül, mineral, pektin, flavonoid fosfat bakımından kabuk ve meyve suyu arasında önemli farklar olduğunu bulmuşlar ve portakal kabuğu ekstraktındaki pektin içeriğinin portakal suyundakinden çok daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

Colin ve ark. (1984), enzimatik veya alkali yolla deesterifiye edilen portakal pektinindeki serbest karboksil gruplarının dağılımını ölçmüşler ve yaklaşık % 25 esterleşme derecesinde enzimatik olarak deesterifiye edilmiş pektinin serbest karboksil gruplarında önemli bir değişme gözlemişlerdir.

Inoue ve ark. (1985), çeşitli narenciyelerin kabuk ve pulplarından pektin elde etmişler, pektinin esas itibariyle galakturonik asitten ibaret olduğunu ve az miktarlarda arabinoz, galaktoz, ramnoz, ksiloz, glukoz gibi nötral şekerleri de içerdiğini ve pektinin fizikokimyasal özelliklerinin ekstraksiyon ve saflaştırma şartlarına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Khan ve ark. (1985), portakal kabuklarından pektin üretimini ve pektinin karakterizasyonunu çalışmışlar, pektini pH=2, 3 ve 3.5 değerlerinde ve 30, 45 ve 60 dakikalık ekstraksiyon sürelerinde sitrik asit ile ekstrakte etmişler ve maksimum pektin veriminin pH=2' de 60 dakikalık ekstraksiyon süresinde ve en yüksek metoksil içeriğinin pH=3.5' de 60 dakikalık ekstraksiyon süresinde elde edildiğini bulmuşlardır.

Parveen ve ark. (1985), portakal kabuklarını pektinazı inaktive etmek için kaynatmış, % 6 neme kadar kurutmuş, öğütmüş ve pektini pH=1.5, 2.5 ve 3.5' de, 90-95 °C' de, 20, 30, 45 dk sürelerde sitrik asit ile ekstrakte etmişler ve pektinin nem, kül, metoksil içeriği ve jel gücünü belirlemişlerdir.

Klavons ve Bennett (1986), alkol oksidaz kullanarak metanol miktarının tayini için bir yöntem geliştirmişler ve pektindeki metil ester içeriğinin tayini için bu yöntemi uygulamışlardır.

Koseki ve ark. (1986), pektinaz kullanarak polisakkarit karışımındaki pektini tayin etmek için seçici - spesifik bir yöntem geliştirmişlerdir. Arap zıkkı ve etanolde çözünebilir diğerk sakkarit ve polisakkaritleri gidermek için % 99.5' lik etanol ile karışımı ekstraksiyona tabi tutmuşlar ve daha sonra pektini pektinaz ile hidrolize ederek % 80' lik etanol ile pektini kazanmış ve m-hidroksibifenol yöntemi ile üronik asit tayin etmişlerdir.

El-Nawawi ve Shehata (1987), portakal kabuğunun K.M.' de % 30 miktarında pektin içerdüğini ve optimum ekstraksiyon şartlarının 90 °C sıcaklık, 120 dk ekstraksiyon süresi, 70 su/kabuk oranı, 2200 d/dk karıştırma hızı ve 0.075 mm kabuk parçacık çapı olduğunu ifade etmişlerdir.

Kujawski ve Tuszyński (1987), pektindeki metoksil gruplarının tayini için bazı yöntemleri karşılaştırmışlar ve indirekt metanol yöntemi kullanılarak en yüksek değerlerin elde edildiğini bulmuşlardır.

Tehchien ve Kokini (1987), narenciye pektininin reolojik özelliklerini incelemişler, konsantrasyon-spesifik viskozite ilişkisini Huggins eşitliği ile ifade ederek intrinsik viskoziteyi bulmuşlar ve pektin örneklerinin moleköl ağırlığını kromatografik yöntemlerle belirlemişlerdir.

El-Nawawi ve Shehata (1988), portakal kabuğundan elde edilen pektinin anhidrogalakturnik asit içeriği, metoksil içeriği, kül, viskozite ve jel derecesine 50-110 °C aralığındaki ekstraksiyon sıcaklığının etkisini incelemişler ve jel derecesinin 60 °C' nin üstünde azaldığını, kül içeriğinin sıcaklık ile arttığını, metoksil içeriği ve jel derecesi arasında hiçbir korelasyonun bulunmadığını, maksimum viskozite ve pektinin veriminin 90 °C'de gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Huong ve Luyen (1989), kurutulmuş narenciye kabuklarından ekstrakte edilen pektinin verimine asit konsantrasyonu, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresinin etkilerini araştırmış ve deney şartlarının pektin verimi ve pektin

çözeltilerinin relatif viskozitesine etkisini matematiksel bir model ile tarif etmişlerdir.

Kirtchev ve ark. (1989), alkollerin varlığında pektin ekstraksiyonunu incelemişler ve % 1-3 konsantrasyonlarında alkol ilavesinin pektin veriminde % 55-90 oranında artışa yol açtığı, etilen glikol, gliserol ve dietilen glikolün monohidroksi alkollerden daha iyi etkiye sahip olduğu ve ilave edilen bu alkollerin pektinin jel gücünü arttırdığı sonucuna varmışlardır.

Panchev ve ark. (1989), % 0.5'lik nitrik asit ile 60 , 70 ve 80 °C 'de elmadan pektin ekstrakte etmişlerdir, optimum süre, pH ve sıcaklığı belirlemişler ve pektin ekstraksiyonunun kinetiğini tarif eden bir model sunmuşlardır.

Tüzün ve ark. (1989), elma kabuğu pektininin molekül ağırlığı, akış aktivasyon enerjisi ve bağlayabildiği su miktarı gibi bazı fizikokimyasal özelliklerini, pektin çözeltilerinin viskozitesinin tuz varlığındaki değişimini, viskozite-konsantrasyon ilişkisi için Huggins ve Martin eşitliklerinin uygunluğunu ve pektin çözeltilerinin seyreltme ile iletkenliklerinde meydana gelen değişimleri araştırmışlardır.

Lavrenko (1990), polimerlerin intrinsik viskozite - molekül ağırlığı ilişkisi için analitik ifadeler önermiştir.

Williamson ve ark. (1990), portakal kabuğundan ekstrakte edilen enzimler kullanarak narenciye ve şeker pancarı pektinlerinin kalsiyum varlığında jelleşme özelliklerini incelemişlerdir.

Fishman ve ark. (1991), meyve pektininin intrinsik viskozitesi ve molekül ağırlığı üzerine bir araştırma yapmışlar ve pektin çözeltilerinin intrinsik viskozitelerinin yaklaşık 0.75 ile 5.9 dl/g, molekül ağırlıklarının ise 61000 - 182000 dalton arasında değiştiğini ifade etmişlerdir.

Kerezova ve ark. (1991), farklı konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin dinamik viskozitelerine manyetik alanın etkisini incelemişler ve pektin

çözeltilerinin viskozitesinin manyetik alan etkisiyle artmasını, pektin moleküllerinin sterik yapı değişimleri ile açıklamışlardır.

Kratchanova ve ark. (1991), mongo meyvesinin iki türünün kabuk ve pulplarının pektin içeriğini araştırmışlar, poliüronid asit içeriğinin hammaddenin türüne bağlı olarak % 14.6-21.3 arasında değiştiğini ve elde edilen pektinlerin molekül ağırlığının 72000-83000 dalton arasında, jel gücünün ise 162-232 arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Szaniawski ve Spencer (1991), % 0.1 konsantrasyonundaki narenciye pektin çözeltilerinin mikrofiltasyonunda titanyum dioksit bir membranın kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Westerlund ve ark. (1991), ham papaya meyvesinin pulpundan suda çözünabilir pektini ekstrakte etmişler, kromatografik yöntemlerle fraksiyonlamışlar ve fraksiyonların şeker analizlerinden ana bileşenin ramnogalakturonan olduğunu bulmuşlardır.

Lopes ve ark. (1992), yüksek metoksilli pektinlerin reolojik özelliklerini incelemişler ve viskozite - ortalama molekül ağırlığı ilişkisini Mark-Houwink eşitliği ile vermişlerdir.

Plöger (1992), narenciye pektininin esterleşme derecesini HPLC yöntemiyle belirlemiş ve yöntemin doğru, kesin ve hızlı sonuçlar verdiğini ifade etmiştir.

Cervera ve Sanchez (1993), portakal kabuklarından en iyi kalitede pektin üretimi için gerekli uygun şartları belirlemişlerdir.

Renard ve Thibault (1993), kelat yapıcı maddeler ile elma ve şeker pancarından ekstrakte edilen pektinlerin özellikleri ve yapısı hakkında bir inceleme yapmışlar, farklı pH ve sıcaklıkta asetat ve fosfat tamponuyla ve aynı tamponları içeren sikloheksandiamin tetraasetik asit ve etilendiamin tetraasetik asit ile pektini ekstrakte etmişler ve daha yüksek pH ve sıcaklıklardaki degradasyonu intrinsik viskozitedeki azalış ile açıklamışlardır.

Şahin ve Bayındırlı (1993), vişne suyunun filtrasyonunda filtrasyon direnci ve hızı üzerine depektinizasyonun etkisini araştırmışlar, filtrasyon hızına süzme ortamının cinsi ve önkaplama miktarının etkilerini incelemişler ve önkaplama miktarını artırmanın filtrasyon hızını artırdığını, kumaş süzme ortamının ticari asbest süzme ortamına kıyasla daha düşük dirence sahip olduğunu bulmuşlardır.

Batisse ve ark. (1994), kirazdaki pektik maddeleri suda, oksalatta ve asitte çözünen kısımlar olarak ayırmışlar, su ve asitte çözünebilen fraksiyonların çok daha fazla nötral şeker içerdiğini ifade etmişlerdir.

Donaghy ve McKay (1994), *Kluveromyces fragilis* mayası ile, kurutulmuş taze peyniraltı suyunda üretilen poligakturonaz enzimi ile portakal kabuklarından pektini ekstrakte etmişler ve ekstraksiyon koşullarını enzim konsantrasyonu, su/kabuk oranı, sıcaklık ve süreye göre optimize etmişlerdir.

Todisco ve ark. (1994), *Rhizopus*' dan elde edilen poliglakturonaz enziminin katalize ettiği pektin hidrolizi reaksiyonunun enzim kinetiğini pH=4.5 ve 34 °C' de substrat olarak poligalakturonik asidin sodyum tuzunu kullanarak karıştırmalı kesikli bir reaktörde deneysel olarak analiz etmişlerdir.

Arslan (1995), şeker pancarı küspesinden elde edilen pektin çözeltilerinin intrinsik viskozite - molekül ağırlığı ilişkisini incelemiş ve deneysel verileri Mark-Houwink -Sakurada eşitliğine uyarlamıştır.

Arslan ve Toğrul (a) (1996), greyfurt kabuklarından HCl ile pektini ekstrakte etmişler (pH=2.5, 85 °C, 90 dk), farklı sıcaklık ve süzme basınçlarında pektin ekstraktının sabit basınç filtrasyonunu incelemiş, spesifik kek dirençlerinin süzme basıncına büyük ölçüde bağlı olduğunu ve oluşan kekin sıkıştırılabilen bir kek olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca pektin çözeltilerinin viskozitelerinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelemiş ve deney sonuçlarını ampirik bir formülle vermişlerdir.

Bu çalışmada, ilgili literatür ışığında, portakal kabuklarından farklı ekstraksiyon koşullarında pektin eldesi, pektin verimini etkileyen bir faktör olarak pektin çözeltisinin etanol ile çöktürülmesiyle oluşan zor süzülen viskoz bir çözelti olan pektin ekstraktının filtrasyonunda, filtrasyon basıncı ve sıcaklığı ile süzme yardımcı maddesi kullanımının spesifik kek direncine etkisinin incelenmesi ve filtrasyon hızının artırılması, elde edilen pektinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, jel oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla pektin çözeltilerinin viskozitesinin artırılması ve pektin çözeltilerinin viskozitesinin sıcaklık ve konsantrasyon ile değişiminin incelenmesi hedeflenmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Ekstraksiyon işlemlerinde Washington türü portakal (*Citrus cinensis*, L.) kabuğu kullanıldı. Portakal kabukları güneşte kurutuldu, nemsiz ve delik açıklığı 0.3 mm olan elekten geçecek şekilde öğütüldü ve aynı gün analize alınmayan örnekler polietilen torbalara konarak kodlanıp desikatörde saklandı.

3.2. Metot

3.2.1. Portakal kabuğunun bileşimi

Portakal kabuğunun bileşimini belirlemek amacıyla nem , kül , protein , ham lif ve yağ tayini yapılmıştır.

3.2.1.1. Nem tayini

Kabuktaki nem miktarı, 105 °C' de sabit tartıma getirme yöntemi ile tayin edildi (Zitko and Bishop,1965). 2 g civarındaki örnek, darası alınmış porselen kapsüle konarak 105 °C' de sabit tartıma getirildi ve kabuktaki nem oranı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$N = (m_o - m_1) (100 / m_o)$$

m_o = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Kurutulmuş örneğin ağırlığı (g)

N = % nem

3.2.1.2. Kül tayini

Portakal kabuğu 600 °C' deki fırında bir gece bekletilerek kül içeriği tayin edildi (Phatak ve ark.,1988). 2 g civarındaki örnek, darası alınmış porselen kapsüle konarak 600 °C' de sabit tartıma getirildi ve kabuktaki kül oranı aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı. Pektindeki kül miktarı da aynı şekilde tayin edildi.

$$K = m_1 (100 / m_0) [100 / (100 - N)]$$

K= Kül miktarının kuru esas üzerinden ağırlık yüzdesi

m_0 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

m_1 = Külün ağırlığı (g)

N= % nem

3.2.1.3. Protein tayini

Portakal kabuğundaki protein miktarı mikrokjeldahl yöntemiyle belirlendi. 2 g örnek; derişik sülfürik asit, 10 g susuz sodyum sülfat, 0.3 g bakır sülfat ve 0.15 g saf selenyum karışımından ibaret olan kimyasal katalizör ve ısı yardımıyla parçalandıktan sonra destile edildi ve toplam destilat 0.1 N ayarlı HCl ile titre edildi (Pearson,1970; İlyas, 1989).

Çözeltiler :

1) Borik asit (% 4'lük): 4 g borik asit 65 ml. kaynatılmış ve çok sıcak destile suda çözüldü ve oda sıcaklığına gelmiş çözeltiye 1 ml. % 0.1' lik bromokresol yeşili ve 0.7 ml. % 0.1' lik metil kırmızısı ilave edilerek karıştırıldı ve destile su ile 100 ml' ye tamamlandı.

2) Bromokrezol yeşili (% 0.1' lik): 0.1 g bromokrezol yeşili % 96' lık alkolde çözüldü ve alkolle 100 ml' ye tamamlandı.

3) Metil kırmızısı (% 0.1' lik): 0.1 g metil kırmızısı % 96' lık alkolde çözüldü ve alkolle 100 ml' ye tamamlandı.

4) HCl (0.1 N): Analitik saflıktaki 8.9 ml. HCl destile su ile litreye tamamlandı ve ayarlandı.

Örneğin yakılması : 2 g örnek kjeldahl balonuna tartıldı, üzerine yaklaşık 2 g katalizör ve 13 ml. derişik H₂SO₄ konuldu. Kjeldahl yakma ünitesinde örnek tamamen renksiz olana kadar yakıldı ve soğutulduktan sonra üzerine 75 ml. destile su ilave edildi.

Destilasyon : 25 ml. borik asit 250 ml' lik erlene alındı, destilasyon soğutucusunun ucu erlene daldırıldı, kjeldahl balonundakiler destilasyon balonuna aktarıldı ve üzerine 50 ml. % 35-40' lık NaOH ilave edildi. Erleneye yaklaşık 75 ml. destilat toplanana kadar destilasyona devam edildi . Ayrıca yalnızca kimyasal maddeler bulunan (örneksiz) kör için de yakma işlemi uygulandıktan sonra aynı şekilde destile edildi.

Titrasyon : Toplam destilat 0.1 N ayarlı HCl ile nötral gri renge kadar titre edildi. K.M.' de % N aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% N = 0.0014 (V_1 - V_0) \times (100 / m)$$

V_0 : Kör deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

V_1 : Örnek deneyinde kullanılan 0.1 N HCl miktarı (ml.)

m : Analiz edilen örneğin ağırlığı (g)

$$\% \text{ Protein} = N \times 6.25$$

3.2.1.4. Ham lif tayini

Ham lif miktarı tayini Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1975) yöntemine göre yapılmıştır.

Çözeltiler :

1) Sülfürik asit (% 1.25, 0.25 N)

2) Sodyum hidroksit (% 1.25, 0.313 N)

3) Etanol (% 98)

4) Mineral yağ

1 g kuru örnek 500 ml' lik balona alındı ve üzerine 100 ml. sıcak sülfürik asit çözeltisi ve birkaç damla mineral yağ ilave edildi. Balon geri soğutucu altında 200 °C' de 30 dakika süreyle kaynatıldı. 3000 d / dk' da 10 dakika süreyle santrifüj edildi (Erba 303) ve üstteki sıvı atıldı. Kalıntı, sıcak su ile asit reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkandı ve balonun içerisine alınarak üzerine 100 ml. sodyum hidroksit çözeltisi ve birkaç damla mineral yağ ilave edildi. Balon içeriği tekrar geri soğutucu altında 200 °C' de 30 dakika süreyle kaynatıldı. 3000 d / dk' da 10 dakika süreyle santrifüj edildi ve üstteki sıvı atıldı. Kalıntı 10 ml. sıcak sülfürik asit çözeltisi ile yıkandı ve santrifüj edildi. Daha sonra sıcak su ile asit reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkandı. Son yıkama etanol ile yapıldı. Kalıntı sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içine alındı ve 130 °C' de etüvde 4 saat süreyle kül edildi. Desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Ham lif K.M.' de % olarak aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Ham lif} = \left[(m_2 - m_1) / m \right] \times 100$$

m_2 : Külden önce kurutmadan sonra örneğin ağırlığı (g)

m_1 : Kül edilmiş örneğin ağırlığı (g)

m : Kuru örneğin ağırlığı (g)

3.2.1.5. Yağ tayini

Soxhlet cihazından petrol eteri ile ekstrakte edilebilen toplam yağlar K.M.' de % olarak ifade edildi.

Soxhlet cihazının ekstraktörüne göre kartuş şeklinde hazırlanmış süzgeç kağıdının içine 5 g kadar örnek tartıldı ve kartuş ekstraktöre yerleştirildi. Ağırlığı bilinen balona petrol eteri konuldu ve 80 °C' lik su banyosu üzerinde 6-8 saat süreyle kaynatıldı. İşlem sonunda balon alındı ve çözücü destilasyon

ünitesinde geri kazanıldı. Daha sonra 80 °C' lik etüvde 2-4 saat süreyle kurutuldu, desikatörde soğutulularak tartıldı. Yağ K.M.' de % olarak aşağıdaki bağıntıdan hesaplandı.

$$\% \text{ Yağ} = \left[(m_2 - m_1) / m \right] \times 100$$

m_1 : Balonun ağırlığı (g)

m_2 : Kurutmadan sonra balon + yağ ağırlığı (g)

m : Kuru örneğin ağırlığı (g)

3.2.1.6. Toplam karbonhidrat tayini

Azotsuz ekstrakt, toplam karbonhidrat olarak ifade edildi. Nem, toplam protein, ham lif, toplam yağ ve kül miktarları tayin edildikten sonra K.M.' de % toplam karbonhidrat aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ Toplam karbonhidrat} = 100 - (\text{Nem} + \text{Ham lif} + \text{Toplam protein} + \text{Toplam yağ} + \text{Kül})$$

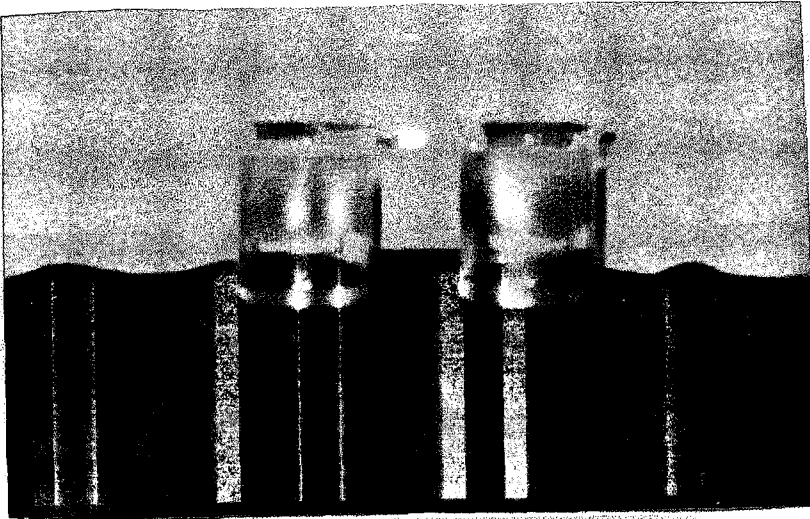
3.2.2. Pektinin portakal kabuğundan ekstraksiyonu

Yerel satıcılardan temin edilen portakallar yıkandı, kabuğu soyuldu, güneşte kurutuldu ve ekstraksiyon işlemlerini kolaylaştırmak için 50 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü. Kurutulmuş portakal kabukları pektik enzimleri inaktive etmek için yaklaşık 10 dk. süreyle su banyosunda 97 °C' de tutuldu, şeker ve flavenoidleri uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü, 50 °C' de kurutuldu ve tekrar 50 mesh elekten geçecek şekilde öğütüldü. Pektin, kuru portakal kabuğundan HCl ekstraksiyonu, amonyum oksalat ekstraksiyonu ve disodyum etilendiamin tetraasetik asit reaksiyonu olmak üzere üç farklı yöntemle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemleri Phatak ve arkadaşlarının (1988) kullandığı işlemin bir modifikasyonudur.

3.2.2.1. HCl ekstraksiyonu

Kurutulmuş portakal kabuğundaki yağlar petrol eteri ile giderildi ve örnekler tekrar kurutuldu . Kabuklar, pektik enzimleri inaktive etmek için yaklaşık 10 dk. süreyle 97 °C' deki bir su banyosunda ısıtıldı ve daha sonra düşük molekül ağırlıklı karbohidratları, organik asitleri, flavenoidleri ve minerallerin bir kısmını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, 50 °C'de kurutuldu ve delik açıklığı 0.3 mm olan elekten geçecek şekilde öğütüldü.

10 gram kurutulmuş portakal kabuğu su banyosunda 90 °C' ye önısıtılmış 250 ml 0.003 N HCl (pH=2.5) ile karıştırıldı ve daha sonra karışım, termostatik su banyosu bulunan erlen çalkalayıcıda (Clifton), sıcaklık 90 °C' de sabit tutularak 90 dk. süreyle çalkalandı. Erlenlerin üstü, ekstraksiyon süresince buharlaşma ve sıcaklık kaybının minimumda tutulması için alüminyum folyo ile sıkıca kapatıldı. Sıvı faz süzülerek ayrıldı, 37 °C' ye soğutuldu, 0.1 M sodyum fosfat ile pH=7.5 'e ayarlandı, 50 mg proteaz enzimi (Sigma Chemical Co., P 5147) ilave edilerek 37 °C' de etüvde 1 gece bekletildi. Asit ekstraktı süzülerek ayrıldı ve pektin, ekstraksiyon çözücüsünün miktarının iki katı kadar etanol ilave ederek çöktürüldü (Fotoğraf 1). Filtrasyon işlemlerinde bu jelatinimsi çökelti besleme olarak kullanıldı. Kek 50 °C' de etüvde kurutularak pektin verimi gravimetrik olarak belirlendi.



Fotoğraf 1. Etanol ile pektinin ayrılması

HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri, fizikokimyasal özelliklerin tayini ve pektin karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Ayrıca farklı ekstraksiyon koşullarının pektin verimine etkisini incelemek amacıyla; farklı pH, süre ve sıcaklıklarda HCl ekstraksiyonu yöntemiyle portakal kabuğundan pektin ekstrakte edilerek pektin verimi belirlendi. Bunun için pH 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0, süre 30, 60, 90, 120 dakika, sıcaklık ise 85, 90, ve 95 °C'de tutularak pektin verimi tayin edildi. pH, farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3.2.2.2. Amonyum oksalat ekstraksiyonu

3.2.2.1.'deki şekilde hazırlanan 10 gram kurutulmuş portakal kabuğu su banyosunda 90 °C' ye ısıtılmış 250 ml % 0.25' lik (w/v) amonyum oksalat (pH=3.5) ile karıştırıldı ve daha sonra karışım, sıcaklık 90 °C' de sabit tutularak erlen çalkalayıcıda 90 dk. süreyle tutuldu. Sıvı faz süzülerek ayrıldı, 37 °C' ye soğutuldu, 0.1 M sodyum fosfat ile pH=7.5 'e ayarlandı, proteaz enzimi (Sigma Chemical Co., P 5147) ilave edilerek 37 °C' de etüvde 1 gece bekletildi. Asit ekstraktı süzülerek ayrıldı ve pektin, ekstraksiyon çözücüsünün miktarının iki katı kadar etanol ilave ederek çöktürüldü.

3.2.2.3. Disodyum etilendiamin tetraasetat ekstraksiyonu

3.2.2.1.'deki şekilde hazırlanan 10 gram kurutulmuş portakal kabuğu su banyosunda 90 °C 'ye ısıtılmış 125 ml. 0.01 N HCl ve 125 ml. % 0.5'lik (w/v) EDTA (pH=3.6) ile karıştırıldı ve daha sonra karışım, sıcaklık 90 °C' de sabit tutularak erlen çalkalayıcıda 90 dk. süreyle tutuldu. Sıvı faz süzülerek ayrıldı, 37 °C' ye soğutuldu, 0.1 M sodyum fosfat ile pH=7.5 'e ayarlandı, proteaz enzimi (Sigma Chemical Co., P 5147) ilave edilerek 37 °C' de etüvde 1 gece bekletildi. Asit ekstraktı süzülerek ayrıldı ve pektin, ekstraksiyon çözücüsünün miktarının iki katı kadar etanol ilave ederek çöktürüldü.

Pektini alınmış portakal kabuğunun yakıt olarak kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla, kurutulmuş portakal kabuğu ve pektin ekstraksiyonu sonucu elde edilen kurutulmuş posanın üst ısı değerleri JULIUS PETERS. 1 BERLIN 21 adyabatik kalorimetre cihazı ile belirlendi.

3.2.3. Anhidrogalakturonik asit miktarı tayini

Reaktifler :

1) Sülfürik asit - sodyum tetraborat çözeltisi: Derişik H_2SO_4 ' de 0.0125 M sodyum tetraborat çözeltisi hazırlandı.

2) p-hidroksibifenil çözeltisi: P-hidroksibifenil % 10' luk NaOH' de çözüldü ve çözelti % 0.5' lik NaOH' deki p-hidroksibifenil konsantrasyonu % 1.5 olacak şekilde destile su ile seyreltildi. Çözelti daha sonra % 0.5' lik NaOH ile 1:10 oranında seyreltildi ve reaktif olarak kullanıldı.

3) Galakturonik asit standart çözeltileri: Destile su ile 1 mg/ml galakturonik asit içeren stok çözelti hazırlandı ve $+3^{\circ}C$ de saklandı. Her ay yeni bir çözelti hazırlandı. Gerektiğinde stok çözeltilerden 10-60 $\mu g/ml$ galakturonik asit içeren standart çözeltiler hazırlanarak kullanıldı.

Metot :

10-60 $\mu g/ml$ arasında uronik asit (galakturonik asit) içeren standart veya örneğin 1 ml' lik kısmı test tüplerine alındı ve soğuması için bir buz-su banyosuna yerleştirildi. Birkaç dakika sonra buz-su banyosundaki tüplerin her birine 6 ml. sülfürik asit-sodyum tetraborat çözeltisi ilave edildi ve orta hızdaki bir vorteks karıştırıcıda (Nüve) karıştırıldı. Her karıştırma sırasında vorteks karıştırıcı birkaç defa durduruldu ve tekrar karıştırıldı. Daha sonra tüpler 5 dakika süreyle $100^{\circ}C$ de su banyosunda ısıtıldı ve soğuması için hemen buz-su banyosuna yerleştirildi. Renk oluşumu için örneklere 0.1 ml. % 0.15' lik p-hidroksibifenil çözeltisi ilave edildi. Tüpler tekrar karıştırıldı ve 100 ml' lik beherlere aktarıldı. Her bir beher, kabarcıkların dağılması için oda sıcaklığında 20 dk. süreyle bekletildi. Uronik asitlerin varlığında kırmızımsı bir renk oluştu. Renk reaktifi hariç diğer tüm işlemler uygulanarak blank çözeltisi hazırlandı (0.1 ml. % 0.15 ' lik p-hidroksibifenil çözeltisi yerine 0.1 ml. %

0.5' lik sodyum hidroksit). p-hidroksibifenil yüzünden oluşan absorbansı bulmak için blank absorbansı toplam absorbanstan çıkarıldı. Absorbans ölçümleri 5 dk. içinde yapıldı. Absorpsiyon ölçümleri 520 nm'de Bausch Lomb Spektronik 20 spektrofotometresinde yapıldı. Aleti sıfırlamak için 1 ml. destile su, 6 ml. H_2SO_4 -sodyumtetraborat ve 0.1 ml. % 0.5' lik NaOH içeren reaktif blank kullanıldı. Anhidrogalakturonik asit konsantrasyonu tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği Ek-2' de verilmiştir (Blumenkrantz ve Asboe-Hansen, 1973; Scott, 1979; Kintner ve Van Buren, 1982; Koseki ve ark. 1986; King ve ark., 1988; Kim ve ark., 1989).

3.2.4. Esterleşme derecesi, amidasyon derecesi, serbest -COOH miktarı ve metoksil miktarı tayini

500 mg pektin örneği bir erlen içine tartıldı, 2 ml. etanol ile ıslatıldı ve 100 ml. su ilave edildi. Erlenin ağzı kapatılarak pektin çözününceye kadar karıştırıldı. Sonra 5 damla fenolftalein indikatörü kullanılarak 0.1 N NaOH ile titre edildi. Harcanan 0.1 NaOH miktarı kaydedildi (V_1). Erlene 20 ml. 0.5 N NaOH ilave edildi, ağzı kapatıldı ve hızlıca karıştırıldı. Deesterifikasyon için 15 dk. beklendi. Sonra erlene sodyum hidroksiti nötralize etmek için 20 ml. 0.5 N HCl ilave edildi. Pembe renk kayboluncaya kadar karıştırıldı ve 3 damla fenolftalein indikatörü kullanılarak 0.1 N NaOH ile titre edildi. Harcanan 0.1 NaOH miktarı kaydedildi (V_2). Erlenin içindekiler dikkatlice 500 ml' lik kjeldahl destilasyon balonuna boşaltıldı. Üzerine 20 ml. 1:10 oranında sulandırılmış sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve alttan ısıtmak suretiyle destile edildi. Balonun ağzına takılı soğutucunun ucu, içinde 150 ml. destile su ve 20 ml. 0.1 N HCl bulunan erlenin içine daldırıldı. 80-120 ml. destilat toplandıktan sonra, toplama erleni içine birkaç damla metil kırmızısı indikatörü damlatıldı ve 0.1 N NaOH ile titre edildi. Harcanan 0.1 N NaOH miktarı kaydedildi (S). 20 ml. 0.1 N HCl, benzer şekilde 0.1 N NaOH ile titre edilerek kör titrasyon değeri bulundu (B). (B-S) ml. 0.1 N NaOH (V_3) değeri olarak kaydedildi. Burada V_1 ilk titrasyon değeri, V_2 sabunlaşma titrasyon değeri, V_3 amid titrasyon değeridir.

$V_1+V_2+V_3=V_t$ toplam titrasyon değerini verir. Esterleşme derecesi, serbest COOH, amidasyon derecesi ve metoksil miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\text{Esterleşme derecesi} = (V_1 / V_t) \times 100$$

$$\text{Serbest COOH} = (V_2 / V_t) \times 100$$

$$\text{Amidasyon derecesi} = (V_3 / V_t) \times 100$$

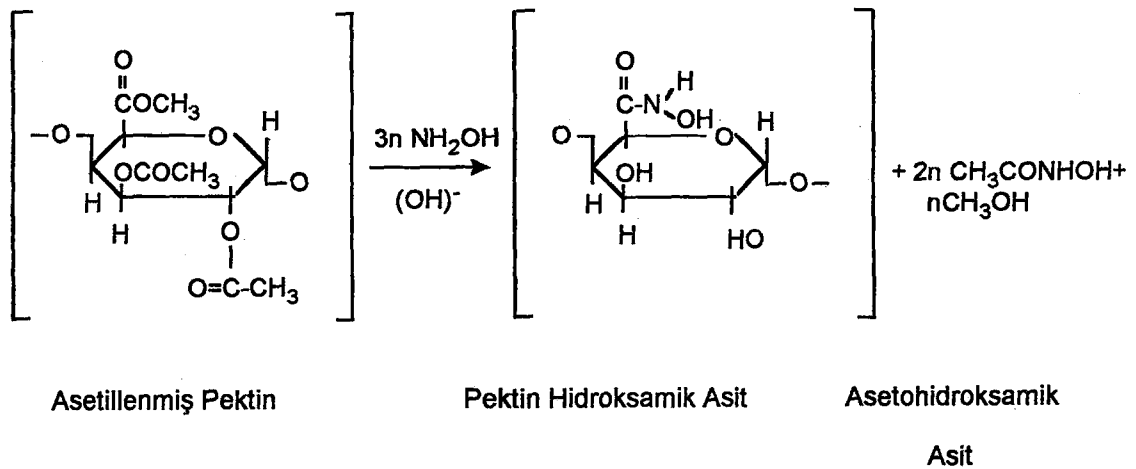
$$\text{Metoksil miktarı (\% MeO)} = (16.32/100) \times (\text{esterleşme derecesi})$$

(%100 esterleşmiş pektin molekülünün metoksil miktarı % 16.32 dir)

(McCready, 1970; Evranuz, 1985).

3.2.5. Asetil miktarı tayini

Bu metot alkali hidroksilamin ile ester gruplarının oda sıcaklığında pektin hidrokсамik asit ve asetohidrokсамik asit oluşturmak üzere reaksiyonu esasına dayanır. Pektin hidrokсамik asit, demir iyonları ile çözünmeyen bir kompleks oluşturur. Pektinin sekonder asetil gruplarından oluşan asetohidrokсамik asit çözünebilen kırmızı bir kompleks oluşturur. Bu reaksiyonlar asetillenmiş karbonhidrat polimerlerindeki asetilin kantitatif tayini için uygulanır. Hidrokсамik asit reaksiyonu aşağıdaki gibi oluşur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Hidrokсамik asit reaksiyonu

Çözeltiler :

1) NaOH: 9.4 g NaOH 100 ml. destile suda çözüldü.

2) Hidroksilamin HCl: 3.75 g hidroksilamin HCl 100 ml. destile suda çözüldü.

3) Ferrik perklorat çözeltisi: 1.93 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 5 ml. D. HCl' de çözüldü, % 70' lik perklorik asitten 5 ml. ilave edildi, hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve stok çözelti olarak kullanılmak üzere 100 ml' ye destile su ile seyreltildi (bu çözelti buzdolabında 1 ay saklanarak dayanabilir). Bu stok çözeltinin 60 ml' sine 8.3 ml. % 70' lik perklorik asit ilave edildi. Soğutulmuş mutlak metanol ile 500 ml' ye tamamlandı ve buz içinde soğutuldu (bu çözelti oda sıcaklığında 1 hafta dayanır).

4) Asit metanol çözeltisi: 35.2 ml. % 70' lik perklorik asit soğutuldu ve soğutulmuş mutlak metanol ile 500 ml' ye tamamlandı.

Metot :

108.9 mg β -D-glukoz pentaasetat 5 ml. etanolde ısıtılarak çözüldü ve su ile 100 ml' ye tamamlandı. Bu çözeltiden 2,4,5 ve 7 ml. alındı ve su ile 50 ml' ye seyreltildi (seyreltilmiş çözeltinin 5 ml' sinde 120,240,300,420 μg . asetil vardır). Standart çözelti yerine 5 ml. su kullanarak blank hazırlandı ve bu blank ile geçirgenlik % 100' e ayarlandı.

25 ml'lik erlene 2 ml. 1:1 oranında hazırlanmış NaOH çözeltisi ve hidroksilamin çözeltisi karışımı kondu. Bu karışıma karıştırarak 5 ml. örnek çözeltisi ilave edildi. En az 5 dk. sonra 5 ml. asit metanol çözeltisi ilave edildi ve karıştırıldı, hacim 25 ml' ye ferrik perklorat çözeltisi ile yavaş yavaş ilave ederek ve her ilaveden sonra karıştırarak tamamlandı. 5 dk. sonra çökmüş pektin hidroksamik asit- ferrik kompleksi, çözelti doğrudan kolorimetre tüpüne süzülerek giderildi. Baush Lomb marka Spektronik 20 model görünür bölge spektrometrede 520 nm. dalga boyunda renk şiddeti tayin edildi. 25 ml' lik erlene 1 ml. NaOH çözeltisi ve 5 ml. örnek ilave edilerek örnek blank çözeltisi hazırlandı, karıştırıldı ve 2-3 dk. bekletildi. Daha sonra 1 ml. hidroksilamin HCl

çözeltisi ilave edildi ve yukarıdaki işlemlere tabi tutuldu. Standart eğriden örnekteki asetil miktarı tayin edildi.

Asetil konsantrasyonu tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği Ek-2' de verilmiştir (McComb ve McCready, 1957; Gee ve ark., 1958).

3.2.6. Optik çevirme açısı tayini

% 0.5 (w/v) konsantrasyonunda destile su ile pektin çözeltisi hazırlandı ve 25 °C' de optik çevirme açısı ölçülmeden önce santrifüj edildi (McCready ve ark., 1951).

Reaktif :

Bakır sülfat tampon çözeltisi: 27.2 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 12 ml. glasiyal asetik asit ve 9.4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ destile suda çözöldü ve litreye seyreltildi.

Metot :

Optik çevirme açısı polarimetre (Atago) ile ölçöldü. 1 dm' lik tüpteki pektin çözeltisinin rotasyonu okundu (α_1). 25 ml. bakır sülfat tampon çözeltisine eşit hacimde pektin çözeltisi ilave edildi, karıştırıldı ve çökelek süzöldü. Süzöntünün rotasyonu okundu (α_2) ve aşğıdaki formöle göre spesifik çevirme açısı hesaplandı.

$$\text{Spesifik çevirme açısı} = [\alpha]_D^{25} = (\text{rotasyon} \times 0.346 \times 100) / (c \times L)$$

$$\text{çevirme açısı} = \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$$

α_2 =Bakır çöktürmesi ve filtrasyondan sonra 1 dm' lik tüpteki süzöntünün çevirme açısı

α_1 = 1 dm' lik tüpteki pektin çözeltisinin rotasyonu

c = Pektin konsantrasyonu (g pektin/100 ml. çözelti)

L = Polarimetre tüpünün uzunluğu (dm)

3.2.7. % çökme değerinin tayini

% 65 sakkaroz ve % 0.024 tartarik asit içeren çözelti ile (pH=3.0) %1 ve % 2 konsantrasyonlarında pektin örnekleri hazırlandı ve test bardaklarına dolduruldu. Test bardaklarının ağız kısmı daha önce 2 cm. eninde plastik bant takmak suretiyle yükseltildi. Hazırlanan jöle bandın üst kenarına gelene kadar dolduruldu. Sonra jöleler 24 saat süreyle 25 °C'de bekletildi. Bu süre sonunda bardağın ağız kısmına sarılan bant çıkartıldı. İnce bir tel kullanarak jöle bardağın ağız kısmının hizasından kesildi ve kesilen kısım atıldı. Bardak dikkatlice ters çevrildi ve jöle düz bir cam üzerine boşaltıldı. Jöle cam üzerine alındıktan 2 dk. sonra yüksekliği ölçüldü. Jölenin bardaktan boşaldıktan sonra yayılması yani yüksekliğinin azalması % çökme değeri olarak ifade edildi (Evranuz, 1985; Phatak ve ark.,1988; Johnson ve Breene, 1988).

Buna göre % çökme değeri;

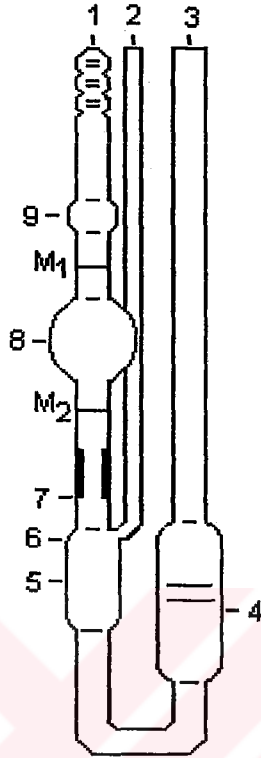
$$\% \text{ Çökme} = \frac{\text{Bardağın yüksekliği} - \text{jölenin ölçülen yüksekliği}}{\text{Bardağın yüksekliği}}$$

formülünden bulundu.

3.2.8. Viskozite tayini

Pektinin jelleşme yeteneği, çözünürlüğün ve pektinin molekül ağırlığının bir ölçüsü olan viskozitesine bağlı olduğundan (Rao, 1993) pektin çözeltilerinin viskozite ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla; 0.1 M sodyum fosfat tamponu (pH=7.0) ile 0.25×10^{-2} , 0.5×10^{-2} , 1.0×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 2×10^{-2} kg/L konsantrasyonlarında pektin çözeltileri hazırlandı ve kapiler numarası 1c, iç çapı 0.84 mm olan, -20 ile +100 °C arasındaki sıcaklıklara ayarlanabilen sirkülasyonlu su banyosuna (Grant LTDGG) bağlı sıcaklık kontrollü ısı stabilizasyon ceketi içine daldırılmış, Ubbelohde viskozimetresiyle (Şekil 3.2)

20 °C' de çözeltilerin ve çözücünün akma süreleri ölçüldü. Yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapıldı.



Şekil 3.2. Ubbelohde viskozimetresi

Viskozimetre kullanılmadan önce % 15' lik H_2O_2 ve % 15' lik HCl ile temizlendi. Yaklaşık 15 ml. örnek 4 nolu alt rezervuara dolduruldu. 2 nolu tüp parmak ile kapatılarak 1 nolu tüpe vakum uygulandı. Böylece örnek kapilerden geçirilerek 9 nolu üst rezervuara alındı. 2 nolu tüpten parmak kaldırıldı ve çözelti aşağıya doğru inerken M_1 - M_2 çizgileri arasını aldığı süre kronometre ile saptandı ve aşağıdaki eşitliklerden kinematik viskozite ve dinamik viskozite hesaplandı.

$$\text{Kinematik viskozite} = \nu \text{ (cst, mm}^2 / \text{s)} = k (t - \theta) \quad (3.1)$$

k = Viskozimetre sabiti (0.03005)

t = Akma süresi (s)

θ = Hagenbach düzeltme katsayısı

$$\text{Dinamik viskozite} = \eta \text{ (cps)} = \nu \rho \quad (3.2)$$

Relatif viskozite, spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite, inherent viskozite ve intrinsik viskozite aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı.

$$\text{Relatif viskozite} = \eta_r = \eta/\eta_o = \nu\rho/\nu_o\rho_o = (t-\theta)\rho/(t_o-\theta)\rho_o \quad (3.3)$$

$$\text{Spesifik viskozite} = \eta_{sp} = (\eta - \eta_o)/\eta_o = \eta_r - 1 \quad (3.4)$$

$$\text{İndirgenmiş viskozite (viskozite sayısı)} = \eta_{ind} = \eta_{sp}/c \text{ (l/kg)} \quad (3.5)$$

$$\text{İnherent viskozite (logaritmik viskozite sayısı)} = (\ln \eta_r)/c \text{ (l/kg)} \quad (3.6)$$

ρ = Çözeltinin yoğunluğu (kg/m³)

ρ_o = Çözücünün yoğunluğu (kg/m³)

t_o = Çözücünün akma süresi (s)

ν = Çözeltinin kinematik viskozitesi (m²/s)

ν_o = Çözücünün kinematik viskozitesi (m²/s)

η = Çözeltinin viskozitesi (mPas)

η_o = Çözücünün viskozitesi (mPas)

c = Çözeltinin konsantrasyonu (kg/l)

Intrinsik viskozite Staudinger eşitliğinden hesaplandı

$$\text{Intrinsik viskozite (sınırlayıcı viskozite sayısı)} = \eta_i = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

$$= \lim_{c \rightarrow 0} (6(\eta_r^{1/6} - 1)/c) \text{ (l/kg)} \quad (3.7)$$

($c, \eta_{sp}/c$) veya ($c, 6(\eta_r^{1/6} - 1)/c$) grafiklerinde eğrilerin y eksenini kestiği nokta intrinsik viskoziteyi verir (iki eğri çizilmesinin nedeni intrinsik viskozitenin

bulunmasında doğruluk derecesinin artırılması içindir). İntrinsik viskozite aşağıdaki eşitliklerden de hesaplanabilir.

$$\eta_{sp}/c = \eta_i + k \eta_i^2 c \quad \text{Huggins eşitliği} \quad (3.8)$$

$$\ln \eta_r / c = \eta_i - k \eta_i^2 c \quad \text{Kraemer eşitliği} \quad (3.9)$$

$$\log (\eta_{sp}/c) = \log \eta_i + k \eta_i c \quad \text{Martin eşitliği} \quad (3.10)$$

(Christensen, 1953; Postlmayr ve ark., 1956; McMillan, 1974; Evranuz, 1985; Tanglertpaibul ve Rao, 1987; Chou ve Kokini, 1987; Techien ve Kokini, 1987).

3.2.8.1. Molekül ağırlığı tayini

Viskozite sadece konsantrasyona bağlı değil ayrıca molekül ağırlığı, pH ve iyonik güce de bağlıdır (Thibault ve Rombouts, 1986). Molekül ağırlığı arttıkça viskozite de artar ve jelleşme daha kolay olur. Bu nedenle pektin çözeltilerinin molekül ağırlığının ölçülmesine ihtiyaç vardır. Pektin örneklerinin molekül ağırlığını belirlemek için daha ziyade kromatografik yöntemler kullanılmıştır (Deckers ve ark., 1986; Chou ve Kokini, 1987; Phatak ve ark., 1988; Bartolini ve Jen, 1990; Fishman ve ark., 1991; Pang ve Rudin, 1992). Bu çalışmada, ortalama molekül ağırlığı kolaylığı ve basitliği nedeniyle ışık saçılması (light scattering) tekniğiyle belirlendi.

Molekül ağırlığının tayini için; çözücü olarak 0.1 M sodyum fosfat tamponu kullanılarak hazırlanan 0.25×10^{-2} , 0.5×10^{-2} , 1.0×10^{-2} , 1.5×10^{-2} ve 2.0×10^{-2} kg/l konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin ve çözücünün (pH=7.0) kırılma indisi, monokromatik sodyum lambasının ($\lambda=5893 \text{ Å}$) kullanıldığı bir refraktometre ile (Atago) ölçüldü. 0.1 M sodyum fosfat tamponu ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki pektin çözeltileri için % geçirgenlik

değerleri Spectronik 20 (Bausch and Lomb) görünür bölge spektrofotometresiyle (Rao,1993) ölçüldü.

Ortalama molekül ağırlığı ($M_{w,ort}$) aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı (Allock ve Lampe,1981 ; Rao,1993).

$$\frac{1}{M_{w,ort}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} \quad (3.11)$$

$$H = \left(\frac{32 \pi^3 n_o^2}{3 \lambda^4 N_o} \right) \left(\frac{n - n_o}{c} \right)^2 \quad (3.12)$$

n_o = Çözücünün (0.1 M sodyum fosfat tamponu) kırılma indisi = 1.3368

n = Çözeltinin kırılma indisi

λ = Monokromatik sodyum ışığının dalga boyu = 0.5893×10^{-6} m

N_o = Avogadro sayısı = 6.023×10^{23} (kg mol⁻¹)

c = çözeltinin konsantrasyonu (kg/l)

Işık saçılması nedeniyle ışığın şiddetindeki azalma çözeltilerin bulanıklılığını (τ) tarif etmek için kullanıldı. Azalma, sistemden geçen ışık yolunun uzunluğuna bağlıdır ve Lambert kanununa benzetilerek şöyle yazılır.

$$I / I_o = e^{-\tau l} \quad (3.13)$$

Burada; τ çözeltinin bulanıklılığı, I_o gelen ışığın şiddeti, I çözeltilerden çıkan ışığın şiddeti, l ışığın çözeltilerden geçtiği yolun uzunluğudur.

Bu eşitlik şu şekilde de düzenlenebilir.

$$e^{-\tau l} = \frac{I}{I_o} = \frac{I_o - I_s}{I_o} = \frac{I_o - I' s l}{I_o} = 1 - \frac{I' s l}{I_o} \quad (3.14)$$

Burada; I_s çözelti tarafından saçılan ışığın toplam şiddeti, I'_s birim ışık yolu uzunluğu başına saçılan ışığın toplam şiddetidir.

Saçılan ışık % 'si genellikle çok küçüktür ve eşitlik (3.14)'deki üstel fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade etmek iyi bir yaklaşımdır.

$$e^{-\tau l} = 1 - \tau l + \frac{1}{2} (\tau l)^2 - \frac{1}{6} (\tau l)^3 + \dots \cong 1 - \tau l \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.13 ve 3.15 yardımıyla aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\tau = 1 - (I / I_0) = 1 - (\% \text{ geçirgenlik} / 100) \quad (3.16)$$

$I / I_0 = 1$ cm uzunluğundaki çözeltiden geçen ışığın kesri (geçirgenlik)

C'ye karşı HC / τ 'nun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun kayması $1 / M_{w,ort.}$ 'yı, kaymanın tersi $M_{w,ort.}$ 'yı verir.

Ortalama molekül ağırlığı ve intrinsik viskozite arasındaki ilişki Mark-Houwink- Sakurada eşitliği ile verilir (Lavrenko, 1990; Isihara, 1992).

$$\eta_i = K (M_{w,ort.})^a \quad (3.17)$$

Bu eşitlik bir doğru denklemini halinde düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln \eta_i = \ln K + a \ln M_{w,ort.} \quad (3.18)$$

$\ln M_{w,ort.}$ 'ya karşılık $\ln \eta_i$ grafiğe geçirildiğinde intrinsik viskoziteyi ortalama molekül ağırlığına bağlayan eşitlikteki a ve K sabitleri bulunabilir. Molekül ağırlığının 5×10^5 'den daha yüksek olduğu durumlarda intrinsik viskozite sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır (Brandrup ve Immergut, 1975; Allock ve Lampe, 1981) .

3.2.8.2. Pektin çözeltisinin viskozitesine şekerlerin etkisi

Dekstroz, maltoz ve dekstrinin pektin çözeltisinin viskozitesine etkisini incelemek amacıyla 0-50 g / 100 g arasında değişen şeker konsantrasyonlarında şeker çözeltileri hazırlandı. Tüm şekerler 70 °C' de 24 saat süreyle kurutuldu (yüksek konsantrasyonlardaki şeker için karıştırma ve 2 gün bekleme gereklidir). Farklı konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin indirgenmiş viskozitesine farklı konsantrasyonlardaki şekerlerin etkisini incelemek amacıyla pektin 0.1 M sodyum fosfat tamponunda (pH=7.0) çözüldü ve pektin çözeltileri son çözeltideki şeker konsantrasyonu % 0-50, pektin konsantrasyonu % 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 (w/v) olacak şekilde 0.1 M sodyum fosfat tamponu (pH=7.0) kullanarak şekerler ile karıştırıldı ve karışımın 20 °C'de viskozitesi ölçüldü (Chen ve Joslyn, 1967).

3.2.8.3. Pektin çözeltisinin viskozitesine L-askorbik asidin etkisi

Pektin çözeltisinin viskozitesine bir antioksidan olan L-askorbik asidin etkisini incelemek amacıyla pektin 0.1 M sodyum fosfat tamponunda (pH=7.0) çözüldü ve pektin çözeltileri son çözeltideki L-askorbik asit konsantrasyonu 0.33 mM ve 3.30 mM, pektin konsantrasyonu % 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 (w/v) olacak şekilde 0.1 M sodyum fosfat tamponu kullanarak L-askorbik asit ile karıştırıldı ve 20 °C'de karışımın viskozitesi, zamanla karışımın spesifik akıcılığındaki değişimi incelemek amacıyla 2 saat süreyle farklı zamanlarda ölçüldü (Herp ve ark.,1967).

3.2.8.4. Pektin çözeltisinin viskozitesine amonyum persülfatın etkisi

Pektin jelleşmesi üzerine oksidasyon ajanlarının etkisini incelemek amacıyla amonyum persülfat kullanıldı. Bu amaçla 20 °C' de 10,15,20 ve 40 mM (NH₄)₂S₂O₈ 'deki % 0.5' lik (w/v) pektin çözeltisindeki zamanla (indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite) değişimi incelendi.

10 mM $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'de % 0.5, 1.0, 1.5' lik (w/v) pektin çözeltileri hazırlandı ve 20 °C' de viskoziteleri okundu ve zamanla (indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite) değişimi incelendi (Thibault ve Rombouts, 1986).

3.2.8.5. Pektin çözeltilisinin viskozitesine tuzların etkisi

Pektinin viskozitesi üzerine anyonların etkisini incelemek amacıyla NaCl, Na_2SO_4 ve Na_3PO_4 tuzları % 0.5, 1.0, 1.5 ve 2 oranlarında % 0.25' lik (w/v) pektin çözeltilisine katılarak 20 °C'de viskoziteleri ölçüldü. Tuz konsantrasyonu ile pektin çözeltilisinin viskozitesindeki değişim incelendi.

3.2.9. Pektinin infrared spektrumları

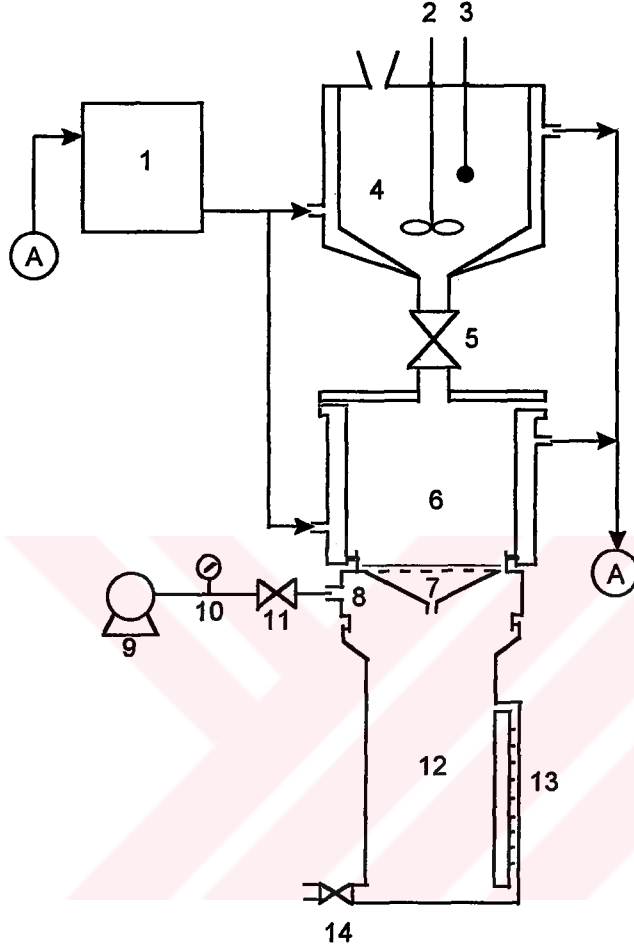
Infrared spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumu alınan maddede hangi karakteristik grupların bulunduğunu ve dolayısıyla maddenin yapısını anlamak kolaylaşır.

Bu nedenle HCl, AO ve EDTA ekstraksiyonuyla elde edilen pektinin, FTIR spektrumları (ATI UNICAM 1000 MATTSON FTIR Spektrometre) alındı (Ek-3).

3.2.10. Pektin ekstraktının sabit basınç filtrasyonu

Portakal kabuklarından HCl ekstraksiyonuyla (pH:2.5, süre: 90 dk., sıcaklık: 90 °C) elde edilen pektin çözeltilisinin etanol ile çöktürülmesiyle elde edilen pektin ekstraktı viskoz olduğundan süzme işlemi güçtür ve bu nedenle değişik sıcaklık ve basınç farklarında pektin ekstraktının filtrasyonu denemeleri de yapılarak filtrasyon işleminin etkinliğinin filtrasyon sıcaklığı ve basıncıyla değişimi incelenmiştir. Ayrıca filtrasyon işleminin etkinliğine süzme yardımcı maddelerinin etkisi de incelenmiştir.

Pektin ekstraktı çeşitli süzme basınçlarında vakum altında süzüldü. Pektin ekstraktının süzülmesi işleminde kullanılan kesikli laboratuvar düzeneğinin şematik görünümü Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Filtrasyon düzeneğinin şematik gösterimi.

1-Su banyosu 2-Karıştırıcı 3-Termometre 4-Besleme kabı 5-Vana 6-Ceketli paslanmaz çelik filtre 7-Huni 8-Vakum bölgesi 9-Vakum Pompası 10-Vakum manometresi 11-Basınç kontrol vanası 12-Süzüntü kabı 13-Derecelendirilmiş cam seviye göstergesi 14-Süzüntü çıkış vanası

Filtrasyon düzeneği; besleme kabı, 1.8 litre kapasiteli su ceketli paslanmaz çelik filtre, vakum bölgesi ve süzüntü kabından ibarettir. Filtrasyon alanı 73.9 cm² dir. Deneylerde kullanılan süzme ortamı, şeker endüstrisinde kullanılan ve yerel olarak üretilen sık dokulu (10 atk/cm, 30 çözgü/cm) pamuklu kumaştır. Süzme işlemine başlamadan önce alanının % 32.1'i 4 mm çaplı

deliklerden ibaret olan delikli bir plaka, kumaş süzme ortamı ile kaplandı ve vakum bölmesinin üzerine yerleştirildi.

Pektin ekstraktı 0.20×10^5 Pa (150 mmHg), 0.33×10^5 Pa (250 mmHg) ve 0.47×10^5 Pa (350 mmHg) basınç farklarında ve 10, 15, 20, 25 °C sıcaklıklarda vakum altında süzüldü.

Süzme işlemi sırasında istenilen süzme sıcaklığı, sirkülasyon banyosu (Grant LTD 6G) vasıtasıyla filtre ceketinden geçirilen süzme sıcaklığındaki su ile, süzme basıncı ise basınç kontrol vanası ve -760 mmHg basınca kadar ölçüm yapan 5 mmHg hassasiyetli vakum manometresi ile ayarlandı. 750 ml pektin ekstraktı, besleme kabına konuldu ve homojen bir kek oluşması için bir karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak süzme sıcaklığına getirildi ve filtreye beslendi. Süzülecek karışım besleme tankından filtrasyon ünitesine aktarıldıktan sonra süzme basıncı, basınç kontrol vanası ile ayarlandı ve besleme boşaltılıp filtrasyon ünitesi yeniden dolduruldu. Daha sonra aynı süzme basıncında yapılan deneylerde basınç istenen seviyeye ayarlandığı için basınç ayarlama işlemi sırasında oluşabilecek okuma hataları önlenmiş oldu. Filtrasyon deneyleri sırasında ilk 100 ml süzüntü atıldıktan sonra her 30 ml süzüntü almak için geçen süre kaydedilerek zaman-hacim verileri elde edildi ve besleme sıcaklığı ile süzme basıncının süzme işlemine etkileri incelendi. Süzüntülerin vizkozitesi kapiler numarası 1c, iç çapı 0.84 mm olan, su banyosuna bağlı sıcaklık kontrollü ısı stabilizasyon ceketine daldırılmış Ubbelohde vizkozimetresiyle ölçüldü. Süzüntülerin yoğunlukları 25 ml kapasiteli Gay-Lussac tipi kapiler başlıklı bir piknometre kullanılarak ölçüldü.

Süzme işleminin etkinliğini artırmak ve süzme katkı maddelerinin spesifik kek direnci ve süzme hızı üzerine etkilerini incelemek için beslemeye süzme yardımcı maddesi ilave ederek süzme denemeleri de yapıldı. Bu amaçla süzme yardımcı maddesi olarak ortalama tane büyüklüğü 35.8 μm olan kizelgur ve % 90'ı 9.1 μm 'nin üzerinde tane büyüklüğüne sahip olan perlit kullanıldı. Süzme yardımcı maddesi katkısının pektin ekstraktının süzülme özelliklerine etkisini araştırmak için üç çeşit deney grubu planlandı. Bunlar ön kaplamalı, beslemeye

katkılı, ön kaplamalı ve beslemeye katkılı süzme tekniklerini içermektedir. Önkaplamalı deneylerde, hazırlanan bir kısım süzme yardımcı maddesi ve iki kısım su içeren karışım 50 ml' lik bir enjektör yardımıyla süzme ortamının üzerine, vakum uygulanarak, homojen bir şekilde enjekte edildi ve önkaplamalı süzme yüzeyi olarak kullanıldı. Beslemeye katkılı deneylerde belirli miktardaki süzme yardımcı maddesi ve besleme, besleme tankında karıştırılıp süzme sıcaklığına ayarlandıktan sonra filtreye beslendi. Önkaplamalı ve beslemeye katkılı deneylerde önce süzme ortamının süzme yardımcı maddesi ile önkaplaması yapıldı, daha sonra beslemeye katkılı kısım bunun üzerine aktarıldı. Önkaplama için 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 kg/m² süzme alanı, beslemeye katkı için 0.5×10^{-3} , 1×10^{-3} , 3×10^{-3} ve 5×10^{-3} kg/l besleme kullanıldı. Süzüntü hacmi-süre verileri spesifik kek direncini hesaplamak için kullanıldı (Ek -4).

Spesifik kek direncine perlit ve kizelgurun birlikte kullanılmasının etkisini araştırmak üzere, 0.003 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonunda kizelgur ve perlit (% 50 kizelgur; % 50 perlit) karıştırılmış ve beslemeye katılmıştır. Aynı şekilde 0.5 kg/m² önkaplama miktarında kizelgur ve perlit (%50 kizelgur; % 50 perlit) karıştırılmış ve önkaplama yapılarak kizelgur ve perlitin spesifik kek direncine birlikte etkisi araştırılmıştır. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulandığı deneylerde 0.003 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonunda ve 0.5 kg/m² önkaplama miktarında kizelgur ve perlit (% 50 kizelgur; % 50 perlit) karıştırılmış ve önkaplama yapılarak kizelgur ve perlitin spesifik kek direncine birlikte etkisi araştırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi

Portakal kabuğunda % 75.60 oranında nem bulunmuştur. Portakal kabuğunun bileşimi Tablo 4.1'de K.M.'de % olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Portakal Kabuğunun Bileşimi

Bileşen	K.M.'de %
Kül	2.68
Protein	6.08
Yağ	2.24
Ham Lif	17.60
Azotsuz Ekstrakt	71.40

4.2. Portakal Kabuğunun Pektin İçeriği

Ekstraksiyon işlemi portakal türü ve portakalın olgunluk aşaması, portakal kabuğundan ekstrakte edilen pektinin nitel ve nicel özelliklerini etkiler (Plöger, 1992).

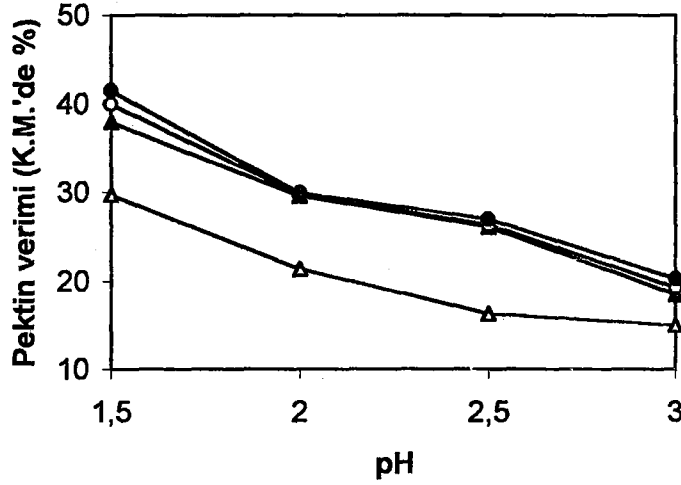
Portakal kabuğunun pektin içeriği uygulanan ekstraksiyon yöntemine göre değişmektedir. Üç ekstraksiyon yöntemi arasında en yüksek ürün amonyum oksalat ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Tablo 4.2' de farklı ekstraksiyon yöntemlerinin pektin verimine etkisi gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Portakal Kabuğunun Pektin İçeriği

Ekstraksiyon Yöntemi	% Pektin (K.M.'de)
HCl	29.58*
AO	30.12
EDTA	27.63

*pH: 2.5, süre: 90 dakika ve sıcaklık: 90 °C' de yapılan ekstraksiyon

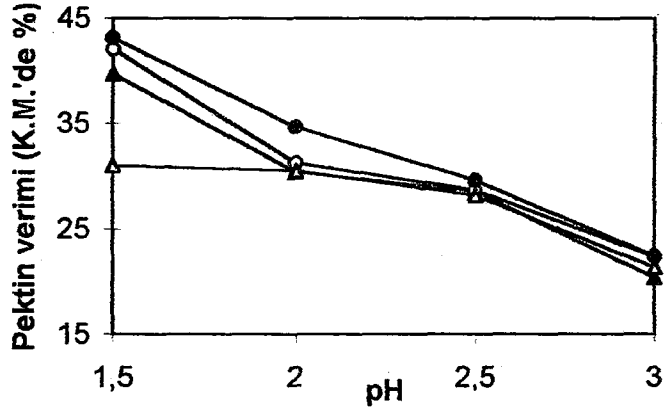
HCl ekstraksiyonu yöntemiyle, portakal kabuklarından pektin eldesinde 85, 90, ve 95 °C ekstraksiyon sıcaklıklarında, pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkileri sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi (eks. sıc.: 85°C)

(ekstraksiyon süresi (dk): ▲ 30, ○ 60, ● 90, △ 120)

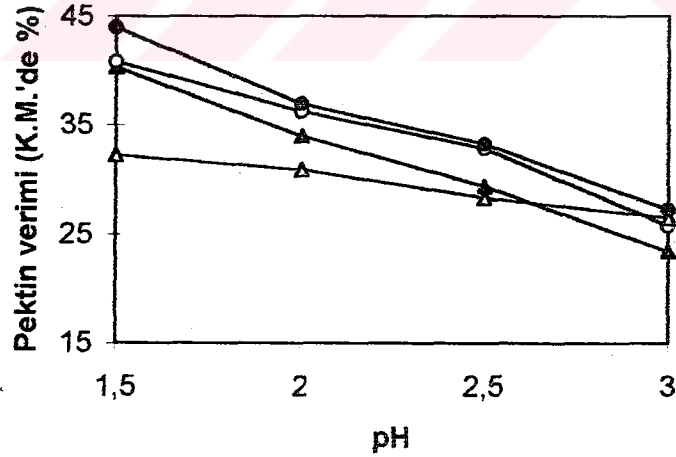
Şekil 4.1 'den görüldüğü gibi 85 °C' de yapılan ekstraksiyonlarda, pH'nın artmasıyla pektin veriminde bir düşme gözlenmiştir. 30, 60 ve 90 dk.'lık ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerin verimleri birbirlerine yakın değerler olduğu halde, 120 dk. 'lık ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerin veriminin daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 2. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi(eks. sıc.: 90 °C)

(ekstraksiyon süresi (dk): ▲ 30, ○ 60, ● 90, △ 120)

Şekil 4.2 'den görüldüğü gibi 90 °C'de yapılan ekstraksiyonlarda, pH'nın artmasıyla pektin veriminde bir düşme gözlenmiştir. Ekstraksiyon süresinin artmasıyla pektin verimi artmış, ancak 90 dk'dan sonra verimde düşme gözlenmiştir. pH 1.5, 2.0 ve 2.5'da 120 dk'lık ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerin verimlerinin birbirlerine yakın değerler olduğu görülmüştür.



Şekil 4.3. pH ve ekstraksiyon süresinin pektin verimine etkisi (eks. sıc.: 95 °C)

(ekstraksiyon süresi (dk): ▲ 30, ○ 60, ● 90, △ 120)

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi 95 °C'de yapılan ekstraksiyonlarda, pH'nın artmasıyla pektin veriminde bir düşme gözlenmiştir. 85 °C'de yapılan ekstraksiyonlarda olduğu gibi ekstraksiyon süresinin artmasıyla pektin verimi artmış, ancak 90 dk'dan sonra verimde düşme gözlenmiştir. pH 1.5, 2.0 ve 2.5'da 120 dk'lık ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinlerin verimlerinin birbirlerine yakın değerler olduğu görülmüştür. Genellikle tüm ekstraksiyon sıcaklıkları için 120 dk'lık ekstraksiyonlarda elde edilen pektinin veriminin diğer ekstraksiyon sürelerinde elde edilen pektinlerin verimlerine kıyasla düşük olması, ekstraksiyon süresinin uzamasıyla ekstrakte edilen safsızlıkların miktarının artması ve bu safsızlıkların alkol ile pektinin çöktürülmesi işlemini engellemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Tüm pH ve ekstraksiyon sürelerinde, ekstraksiyon sıcaklığının artmasıyla pektin verimleri artmıştır.

Pektin ekstraksiyonunda kullanılan sıcak, seyreltik asit çözeltisi suda çözünemeyen protopektinin, suda çözünebilen pektin haline dönüşmesini sağlar. Bu işlem sırasında pektin parçalanarak veya demetilasyona uğrayarak kalitesinde azalma olabilir. Pratikte, maksimum ekstraksiyonla minimum degradasyon arasında bir tercih yapılır (Potter, 1966).

Kurutulmuş portakal kabuğu ve pektin ekstraksiyonu sonucu elde edilen kurutulmuş posanın kalori değerleri sırasıyla 3210 ve 3500 cal/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, pektinin ekstrakte edilmesiyle portakal kabuğunun üst ısı değerinin arttığını göstermektedir. Bu nedenle pektin ekstraksiyonu artığı posa yakıt olarak değerlendirilebilir.

4.3. Portakal Kabuğu Pektininin Özellikleri

Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerleri olan pektik maddeler, bitkilerdeki çözünemeyen selülozik maddeler ile birlikte bulunmaktadır. Üç boyutlu selülozik yapı içinde bulunması nedeniyle, pektini kimyasal ve moleküler bileşimini değiştirmeden tamamen ekstrakte etmek mümkün değildir (Gee ve ark., 1958). Bu nedenle meyvedeki pektik maddelerin özellikleriyle ilgili

sonuçların çoğu , meyvede mevcut olan toplam pektik maddelerin hepsinin değil ekstrakte edilenlerin özelliklerini gösterir (Mc Cready ve Mc Comb, 1954).

Gıda ürünlerinin işlenmesi ve geliştirilmesinde, portakal kabuğu pektininin daha iyi kullanımının sağlanması için portakal kabuğundan ekstrakte edilen pektinin fizikokimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Pektinin jelleşme yeteneği; galakturonik asit içeriği, molekül ağırlığı, metilasyon ve asetilasyon derecesi, karboksil gruplarının dağılımı, asetilasyon derecesi, nötral şeker içeriği ve bileşimi, amidasyon derecesi, pH, kalsiyum içeriği, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Chang ve Miyamoto, 1992).

Bu çalışmada; pektinin kalitesinin belirlenmesi için, HCl ekstraksiyonuyla (pH : 2.5, süre : 90 dk., sıcaklık : 90 °C) elde edilen pektinin anhidrogalakturonik asit ve kül içerikleri, esterleşme, amidasyon ve asetilasyon dereceleri, serbest COOH ve metoksil miktarlarının tayinleri yapılmıştır.

Anhidrogalakturonik asit pektini oluşturan ana birim olduğundan anhidrogalakturonik asit miktarının tayini, bir örnekteki pektin içeriğini tayin etmede kullanılan önemli bir yöntemdir. Pektinin anhidrogalakturonik asit ve kül içerikleri sırasıyla K.M'de %74.30 ve % 6.07 olarak bulunmuştur. Portakal kabuğundan elde edilen pektinin verimi % 29.58 olduğundan, kurutulmuş portakal kabuğundaki anhidrogalakturonik asit miktarı % 21.98'dir. Yüksek galakturonik asit içeriği ve düşük kül içeriği, pektinin saflığı için iki önemli kriterdir. Kül içeriği pektinin jel oluşturma yeteneğini önemli ölçüde etkiler (Miyamoto ve Chang, 1992).

Portakal kabuğundan elde edilen pektinin anhidrogalakturonik asit içeriği literatürde (Yiğit, 1975; McCready ve Gee, 1960) verilen değerlere göre biraz düşük bulunmuştur. Bu, anhidrogalakturonik asit miktarının tayin yönteminin ve kullanılan hammaddenin farklılığından ileri gelebilir.

Esterleşme derecesi, pektinin reolojik özelliklerini belirleyen önemli bir etkidir. Pektinin fizikokimyasal özellikleri önemli ölçüde karboksil gruplarının metilasyon derecesiyle belirlenir (Barford ve ark., 1986; Hwang ve ark., 1992).

Pektinin esterleşme, amidasyon ve asetilasyon dereceleri, serbest -COOH ve metoksil miktarları Tablo 4.3' de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Pektinin Esterleşme, Amidasyon ve Asetilasyon Dereceleri, Serbest -COOH ve Metoksil Miktarı

Özellik	%
Esterleşme derecesi	74.46
Amidasyon derecesi	9.04
Serbest -COOH miktarı	16.50
Metoksil miktarı	12.15
Asetil miktarı	0.37

Saf galakturonik asitteki karboksil gruplarının tamamının esterleşmesi durumunda, metoksil miktarı % 16.32 ve esterleşme derecesi % 100'dür. Doğal kaynaklardan elde edilen pektinin metoksil miktarı nadiren % 13.5'den yüksek olabilir (Yiğit, 1975). Denemelerimizde elde edilen pektin, metoksil miktarı yönünden üst sınıra yakındır ve pektik maddeler arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 2.6'dan da görüleceği gibi yüksek metoksilli pektinler grubuna girmektedir. Portakal kabuğundan elde edilen pektinin esterleşme derecesi % 74.46 olduğundan hızlı sertleşen pektin grubuna girmektedir. Bu nedenle jel ve reçel üretimi için çok uygundur.

Pektik maddelerin kimyasal özelliklerinin tayini, metoksil içeriği yanında asetil içeriğinin de tayinini gerektirir. Çünkü pektinin zayıf jelleşme özelliği asetil içeriği ile ilgilidir. Yüksek asetil içeriği hem yüksek metoksilli pektinde hem de düşük metoksilli pektinde sterik engellemeye jel oluşumunu engeller (Rombouts ve Thibault, 1986). Portakal kabuğundan elde edilen pektinin asetil içeriği % 0.37 olarak bulunmuştur. Bu değer şeker pancarı küspesinden elde edilen pektinin asetil içeriğine (% 4.70) göre oldukça düşüktür (Arslan, 1992).

Pektinin optik çevirme açısı $+252^{\circ}$ olarak bulunmuştur. Optik çevirme açısı şeker bileşenlerinin özelliklerini yansıtır.

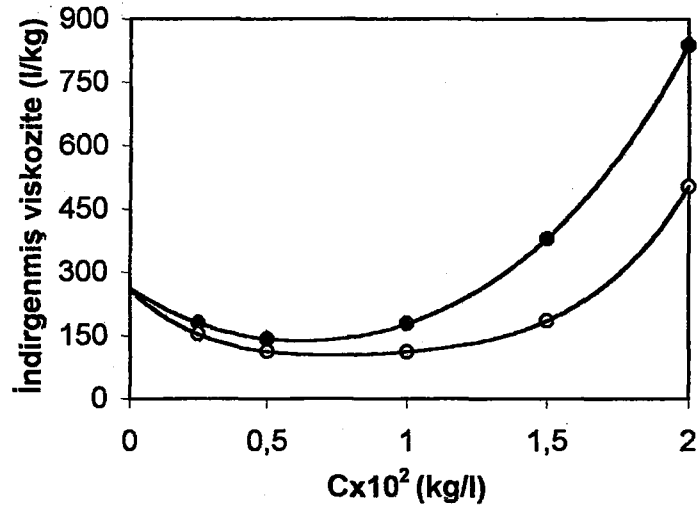
% 1 ve % 2 konsantrasyonlardaki pektin için % çökme değerleri sırasıyla % 28.5 ve % 22.2 olarak bulunmuştur. Bu durum, pektin konsantrasyonunun artmasıyla jel gücünün arttığını göstermektedir.

4.4. Pektin Çözeltilerinin Viskoziteleri ve Molekül Ağırlıkları

Yüksek metoksilli pektin çözeltilerinde, viskoziteye bakarak pektinin kalitesi hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. HCl ekstraksiyonu (pH:2.5, süre:90 dk., sıcaklık:90 °C) elde edilen pektinden çözücü olarak 0.1 M Na₃PO₄ (pH: 7) kullanılarak hazırlanan 0.25x10⁻², 0.5x10⁻², 1.0x10⁻², 1.5x10⁻² ve 2.0x10⁻² kg/l konsantrasyonlardaki pektin çözeltileriyle 20 °C'de yapılan viskozite ölçümleri sonucu elde edilen kinematik viskozite değerlerinden hesaplanan relatif viskozite, spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite değerleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir ($\eta_0=1.1518$ mPas). Farklı ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen pektinden hazırlanan pektin çözeltileri için, η_{sp}/c ve $6(\eta_r^{1/6}-1)/c$ değerlerinin çözeltideki pektin konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimleri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da gösterilmiştir. Bu eğrilerin y eksenini kestiği noktalar intrinsik viskoziteyi vermektedir. HCl, AO ve EDTA ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen pektinden hazırlanan pektin çözeltilerinin intrinsik viskozite değerleri sırasıyla 262, 281,309 l/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektin ile Hazırlanan Farklı Konsantrasyonlardaki Pektin Çözeltilerinin Relatif Viskozite, Spesifik viskozite ve İndirgenmiş Viskozite Değerleri

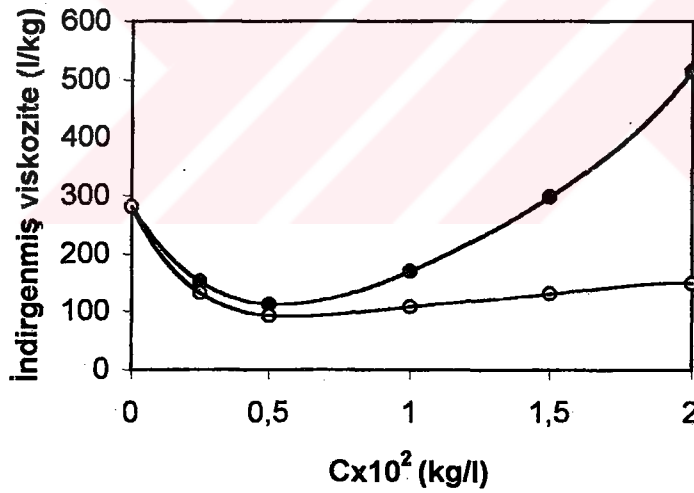
Cx10 ² (kg/l)	Relatif viskozite	Spesifik viskozite	İndirgenmiş viskozite(l/kg)	$6(\eta_r^{1/6} - 1)/C$ (l/kg)
0.25	1.45	0.45	180	153
0.50	1.71	0.71	142	112
1.00	2.78	1.78	178	112
1.50	6.70	5.70	380	185
2.00	17.78	16.78	839	503



Şekil 4.4. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için

$(C, \eta_{sp}/C)$ ve $(C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C)$ eğrileri (pH : 7.0, 20 °C)

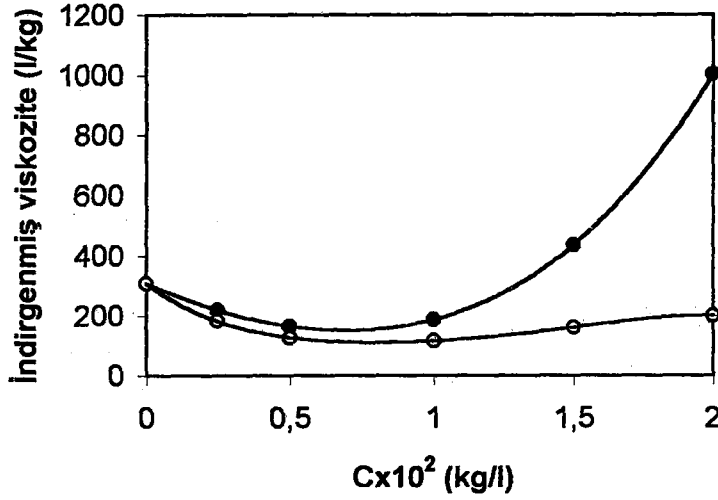
(● η_{sp}/C , ○ $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$)



Şekil 4.5. AO ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için

$(C, \eta_{sp}/C)$ ve $(C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C)$ eğrileri (pH : 7.0, 20 °C)

(● η_{sp}/C , ○ $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$)



Şekil 4.6. EDTA ekstraksiyonu ile elde edilen pektin örnekleri için

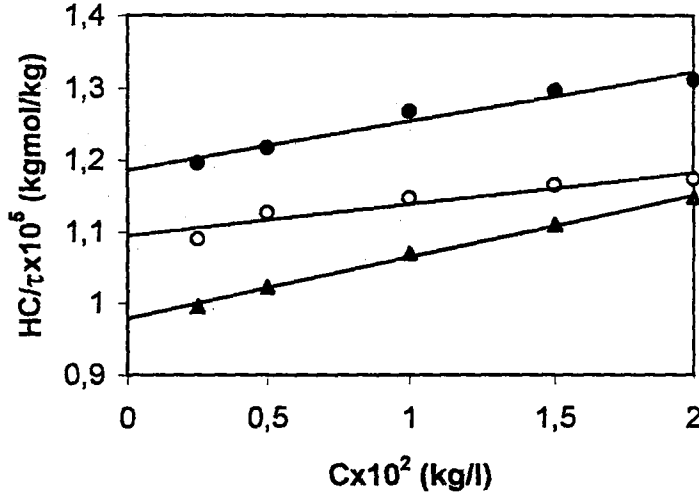
$(C, \eta_{sp}/C)$ ve $(C, 6(\eta_r^{1/6}-1)/C)$ eğrileri (pH : 7.0, 20 °C)

(● η_{sp}/C , ○ $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$)

İntrinsik viskozite (3.8), (3.9) ve (3.10) nolu eşitlikler yardımıyla da bulunabilir. Çok seyreltik çözeltiler için Kraemer eşitliği (eşitlik 3.9) sadece ilk terim alınarak kısaltılabilir ve η_i , C'ye karşı $\ln \eta_r$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanabilir. Huggins, Martin ve Kraemer eşitliklerine viskozite-konsantrasyon ilişkisinin uygunluğu da araştırıldı. C'ye karşı η_{sp}/C , C'ye karşı $\ln \eta_r/C$ ve C'ye karşı $\log (\eta_{sp}/C)$ grafikleri düz bir doğru vermediğinden intrinsik viskozite hesaplamalarında Staudinger eşitliği (eşitlik 3.7) kullanıldı. Farklı molekül ağırlıklarına sahip moleküller için, intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı arasındaki ilişkinin bilinmesi gerekmektedir. Çözelti viskozitesindeki değişimin pektin molekülündeki parçalanmayla ilgili olup olmadığının ve intrinsik viskozite-molekül ağırlığı ilişkisinin belirlenmesi amacıyla, her koşulda elde edilen pektin örneklerinin molekül ağırlıkları saptanmıştır.

Farklı ekstraksiyon yöntemleriyle ekstrakte edilen pektinlerin molekül ağırlıkları eşitlik (3.11) gereğince C 'ye karşı HC/τ 'nın grafiğe geçirilmesiyle

elde edilen doğrunun kaymasının tersinin alınmasıyla bulunmuştur (Şekil 4.7). τ ve H değerleri eşitlik 3.12 ve 3.16 yardımıyla bulunmuştur.



Şekil 4.7. Pektin çözeltilerinin molekül ağırlıklarının tayini için C-HC/ τ grafiği

($\bullet$ HCl, $\circ$ AO, $\blacktriangle$ EDTA)

HCl, AO ve EDTA ekstraksiyonlarıyla elde edilen pektinlerden farklı konsantrasyonlarda hazırlanan pektin çözeltilerine ait ortalama molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılan deneysel veriler Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin molekül ağırlığı AO ve EDTA ile ekstraksiyondan elde edilen pektinlerin molekül ağırlıklarına göre daha düşük bulunmuştur. Bu, HCl ekstraksiyonu ile pektin molekülünün degradasyona uğramasından ileri gelebilir. Pektinin ticari önemi, kullanıldığı yerlere göre kıvam verici, viskoziteyi artırıcı veya kolloid stabilizasyonu sağlayıcı özelliklerinden ileri gelir. Bu özelliklere sahip pektin molekülünün ise, molekül uzunluğunun, dolayısıyla molekül ağırlığının fazla olması gerekir (Speiser ve Eddy, 1946; Christensen, 1953). Pektin üretiminde asıl amaç, maksimum pektin ekstraksiyonunu sağlamak yanında, pektin molekülünün parçalanmasını da minimumda tutmak olduğundan, EDTA ekstraksiyonu ile elde edilen pektinlerin bu amaçlar için kullanılması daha uygundur.

Tablo 4.5. Ortalama Molekül Ağırlığını Hesaplamak İçin Gerekli Veriler

Eks. yöntemi	$C \times 10^2$ (kg/l)	Kırılma indisi	Geçirgenlik %	Bulanıklık $\tau \times 10^2 (m^{-1})$	$HC/\tau \times 10^5$ (kgmol/kg)	η_i (l/kg)	$M_{w,ort}$ (kg/kgmol)
HCl	0.25	1.3505	49	0.51	1.196	262	84500
	0.50	1.3590	34	0.66	1.217		
	1.00	1.3698	30	0.70	1.267		
	1.50	1.3813	17	0.83	1.296		
	2.00	1.3912	8	0.92	1.311		
AO	0.25	1.3496	51	0.49	1.090	281	91400
	0.50	1.3570	41	0.59	1.127		
	1.00	1.3682	30	0.70	1.147		
	1.50	1.3795	15	0.85	1.165		
	2.00	1.3886	7	0.93	1.174		
EDTA	0.25	1.3510	44	0.66	0.996	309	102800
	0.50	1.3585	25	0.75	1.023		
	1.00	1.3698	17	0.83	1.069		
	1.50	1.3792	12	0.88	1.110		
	2.00	1.3888	4	0.96	1.148		

Intrinsik viskozite; makromoleküllerin akışı bozma yeteneğiyle doğrudan, şekil ve boyutlarıyla dolaylı olarak ilgili bir özelliğidir ve bir molekül tarafından işgal edilen hacmin bir ölçüsüdür. Bir polimer çözeltisinin intrinsik viskozitesi, polimer molekülünün viskoziteyi artırma kapasitesinin bir ölçüsüdür. Farklı molekül ağırlığına sahip moleküller için intrinsik viskozite ve molekül ağırlığı arasındaki ilişki en önemli özelliklerden birisidir (Tanglerpaibul ve Rao, 1987). Intrinsik viskozite-molekül ağırlığı ilişkisini bulmak için eşitlik (3.18) gereğince $\ln M_{w,ort}$ 'ya karşılık $\ln \eta_i$ değerleri grafiğe alınmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Molekül ağırlığı - intrinsik viskozite ilişkisi

Eşitlik (3.18)'deki K ve a sabitleri Şekil 4.8'deki doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla 0.0234 ve 0.8224 olarak bulunmuştur. Buna göre intrinsik viskozite ile molekül ağırlığı arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılabilir.

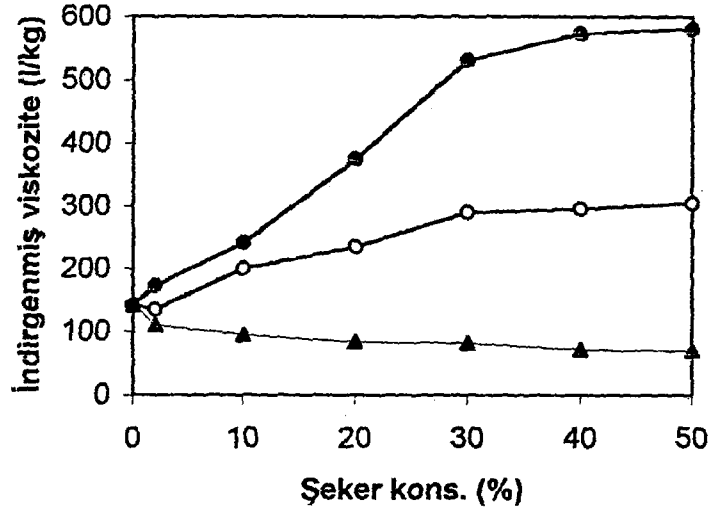
$$\eta_i = 0.0234 (M_{w,ort.})^{0.8224}$$

K ve a sabitleri çözücünün cinsine, monomere, sıcaklığa ve polimerin konfigürasyonuna bağlı sabitlerdir (Tanglerpaibul ve Rao, 1987). Mark-Hauwink eşitliğindeki bu parametreler sadece 0.1 M sodyum fosfat tamponunda çözülen pektin çözeltileri ve 20 °C sıcaklık için geçerlidir. Bu eşitlikteki K ve a sabitleri yardımıyla intrinsik viskoziteyi ölçerek pektin örneklerinin ortalama molekül ağırlığını bulmak mümkündür.

4.5. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Şekerlerin Etkisi

HCl ekstraksiyonuyla (pH : 2.5, süre : 90 dk., sıcaklık : 90 °C) elde edilen pektinin % 0.5' lik (w/v) çözeltisinin indirgenmiş viskozitesi üzerine dekstroz,

maltoz ve dekstrin (glikoz ve glikoz polimerleri) konsantrasyonlarındaki değişimin etkisi Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

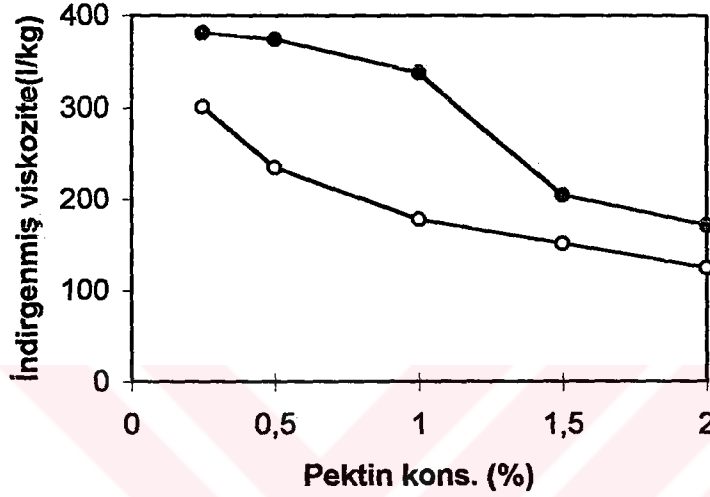


Şekil 4.9. HCl ekstraksiyonuyla elde edilen pektinin % 0.5'lik çözeltisinin indirgenmiş viskozitesi üzerine şeker konsantrasyonunun etkisi (sıcaklık: 20°C)
(● Dekstroz, ○ Maltoz, ▲ Dekstrin)

Dekstroz ve maltoz pektinin indirgenmiş viskozitesine % 30 şeker konsantrasyonuna kadar artırmakta, daha yüksek şeker konsantrasyonlarında ise önemli bir değişim gözlenmemektedir. Dekstrin ise pektinin indirgenmiş viskozitesini azaltmaktadır. Dekstrinin maksimum viskozite azaltıcı etkisi % 20 dekstrin konsantrasyonunda meydana gelmekte, dekstrin konsantrasyonunun daha fazla artırılması önemli bir etki yapmamaktadır. Dekstroz ve maltozun viskozite artırıcı özelliği, ya şekerlerin ve pektinin hidroksil grupları arasında çapraz bağlı hidrojen bağlarının oluşumunun neden olduğu poli hidroksi birleşmeler yada pektin moleküllerinin çapraz bağlar oluşturması için suyun pektin ile hidrojen bağı oluşturmasını önleyecek şekilde şekerlerin dehidratasyon etkisi nedeniyle pektin molekülleri arasında agregatların oluşmasına atfedilebilir. Pektinin viskozitesi üzerine dekstrozun etkisi maltoza göre daha fazladır. Bu durum, dekstrozun maltoza kıyasla birim ağırlık başına daha fazla primer alkol grupları içermesine atfedilebilir. Çünkü primer alkollerin reaktifliği sekonder alkollerinkine göre daha büyüktür (Chen ve Joslyn, 1967).

Pektinin indirgenmiş viskozitesi üzerine dekstrinin azaltıcı etkisi , dekstrindeki iyonik safsızlıkların varlığı ile ilgili olabilir.

HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinden hazırlanan çözeltiler için, % 20 konsantrasyonundaki dekstroz ve maltozun farklı konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin indirgenmiş viskoziteleri üzerine etkisi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



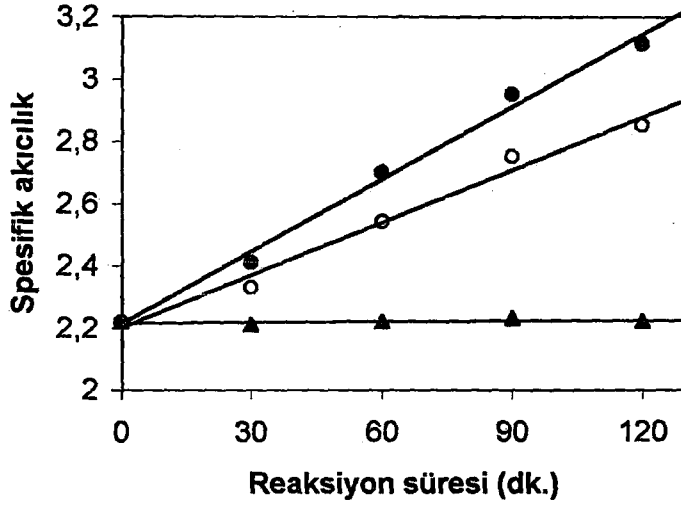
Şekil 4.10. HCl ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskoziteleri üzerine % 20 konsantrasyonundaki dekstroz ve maltozun etkisi (sıcaklık:20 °C)
(● Dekstroz, ○ Maltoz)

% 20 dekstroz ve % 20 maltoz varlığında pektin konsantrasyonundaki artma ile pektin çözeltilerinin indirgenmiş viskozitelerinde azalma gözlenmiştir.

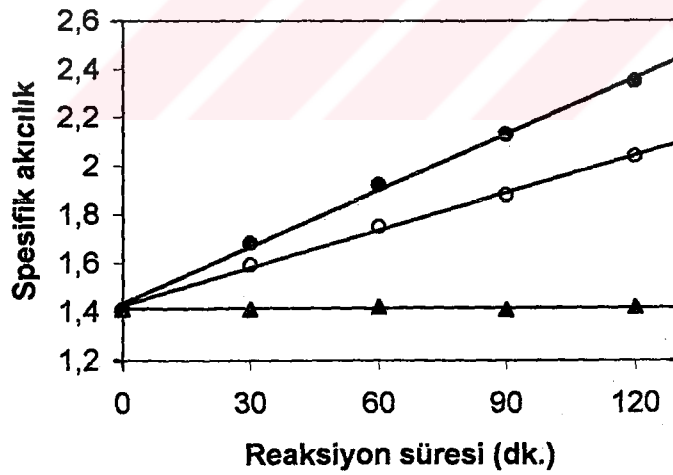
4.6. Pektin Çözeltisinin Viskozitesine L-Askorbik Asidin Etkisi

0.33 mM ve 3.30 mM konsantrasyonlardaki L-askorbik asit varlığında, HCl ekstraksiyonu ile (pH:2.5, süre:90 dk., sıcaklık:90 °C) elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin spesifik akıcılığındaki ($1/\eta_{sp}$) artış hızı

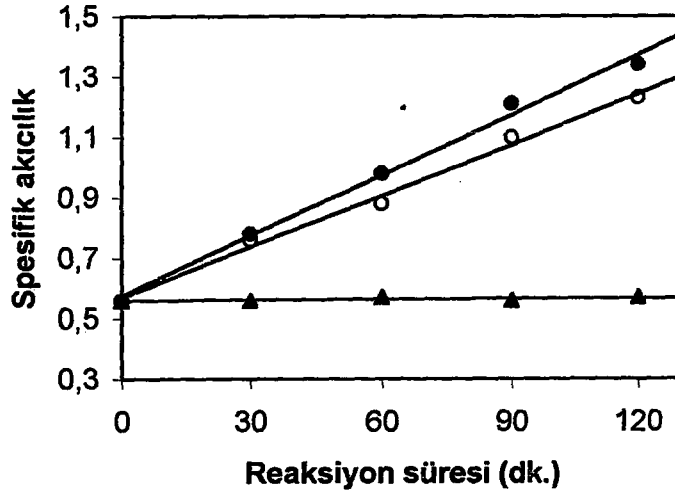
Sekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15' de gösterilmiştir (kontrol olarak askorbik asitsiz pektin çözeltileri kullanılmıştır)



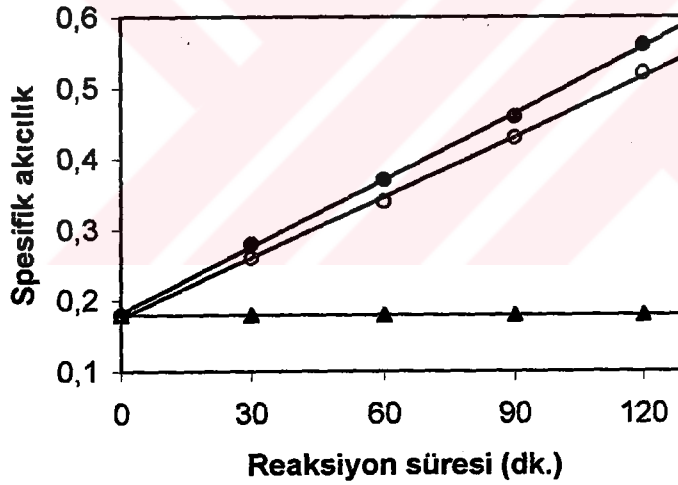
Şekil 4.11. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.25, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C)
(Askorbik asit kons. (mM): ○ 0.33, ● 3.30, ▲ Kontrol)



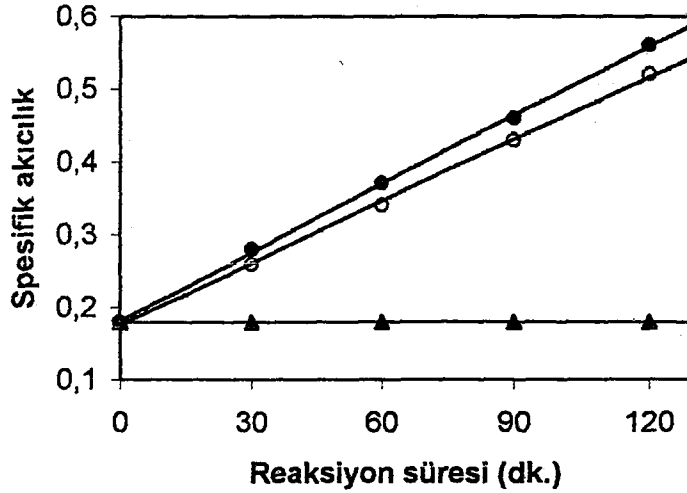
Şekil 4.12. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C)
(Askorbik asit kons. (mM): ○ 0.33, ● 3.30, ▲ Kontrol)



Şekil 4.13. HCl ekstraksiyonuyla elde edilen pektinin spesifik akıcılığın askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 1.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C)
(Askorbik asit kons. (mM): ○ 0.33, ● 3.30, ▲ Kontrol)



Şekil 4.14. HCl ekstraksiyonuyla elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 1.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C)
(Askorbik asit kons. (mM): ○ 0.33, ● 3.30, ▲ Kontrol)

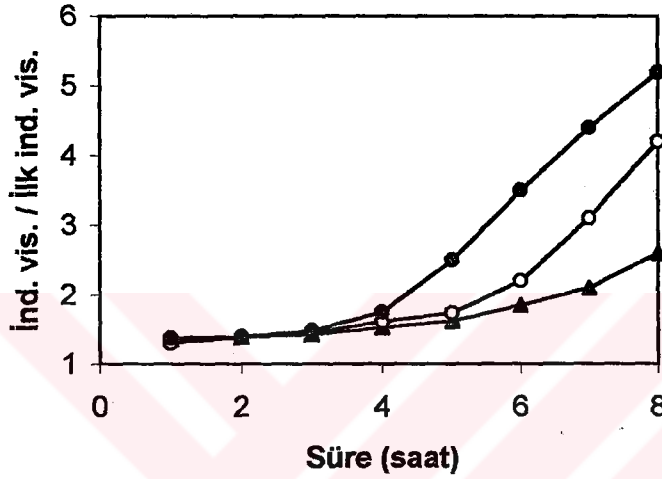


Şekil 4.15. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin spesifik akıcılığının askorbik asit konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 2.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH:7.0, sıcaklık: 20 °C)
(Askorbik asit kons. (mM): ○ 0.33, ● 3.30, ▲ Kontrol)

Polisakkaritlerin askorbik asit gibi bazı antioksidanların varlığında depolimerizasyona uğraması nedeniyle, (Herp ve ark., 1967) belli konsantrasyonlarda askorbik asit içeren pektin çözeltilerinin spesifik akıcılığında zamanla doğrusal bir artma gözlenmiştir. L-askorbik asit konsantrasyonu arttıkça spesifik akıcılık daha da artmıştır. L-askorbik asidin etkisiyle pektinin depolimerizasyonu kontrol çözeltisinininkine kıyasla 2 saat sonra spesifik viskozitedeki % azalış olarak hesaplandı. Örneğin % 0.5'lik (w/v) pektin çözeltisinin spesifik viskozitesi 0.33 mM L-askorbik asit varlığında % 44.7, 3.30 mM L-askorbik asit varlığında ise % 66.7 azalmıştır. Askorbik asit konsantrasyonunun artmasıyla spesifik viskozite daha fazla azalmıştır. L-askorbik asit pektinin viskozitesini önemli ölçüde azaltan ve pektin molekülünü degrade eden kuvvetli bir ajandır. Sulu ortamda L-askorbik asit gibi indirgenlerin otoksidasyonunun serbest radikal reaksiyonu olduğu ve oluşan serbest radikallerin depolimerizasyon etkisinden sorumlu olduğu düşünülmektedir (Herp ve ark., 1967).

4.7. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Amonyum Persülfatın Etkisi

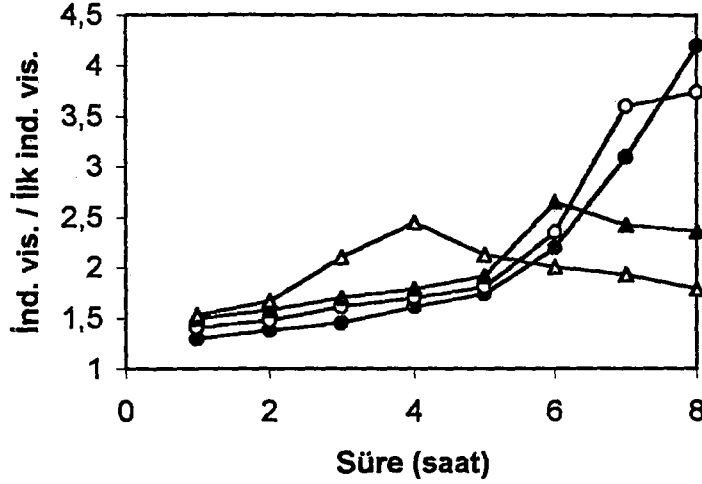
% 0.25, 0.50 ve 1.0'lık (w/v) pektin çözeltilerinin indirgenmiş viskoziteleri sırasıyla 180, 142 ve 178 l/kg olarak bulunmuştur (Tablo 4.4). HCl ekstraksiyonuyla (pH : 2.5, süre : 90 dk., sıcaklık : 90 °C) elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskozitelerine 10 mM konsantrasyonundaki amonyum persülfatın etkisi Şekil 4.16' da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite değerlerinin zamanla değişimi (amonyum persülfat kons: 10 mM, (sıcaklık: 20 °C)
(Pektin kons. (%): ▲ 0.25, ○ 0.50, ● 1.0)

10 mM $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'deki % 0.25, 0.50 ve 1.0'lık (w/v) konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite değerlerinde 8 saat sonraki artış sırasıyla % 160, % 320 ve % 420 olmuştur. Pektin konsantrasyonu % 0.25 (w/v) iken 3 saat sonra hafif bir artış olmuştur. % 1.0'lık (w/v) pektin çözeltisinin indirgenmiş viskozitesinin maksimum değeri 926 l/kg' dır. Pektin çözeltilerinin konsantrasyonlarının artması ile indirgenmiş viskozite/ilk indirgenmiş viskozite değerlerinde daha fazla bir artış gözlenmiştir.

Şekil 4.17' de HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin % 0.5' lik (w/v) çözeltisinin indirgenmiş viskozite/ ilk indirgenmiş viskozite değerinin amonyum persülfat konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.17. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin % 0.5' lik çözeltisinin indirgenmiş viskozite / ilk indirgenmiş viskozite değerinin amonyum persülfat konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişimi (pektin kons: % 0.5, sıcaklık: 20 °C)

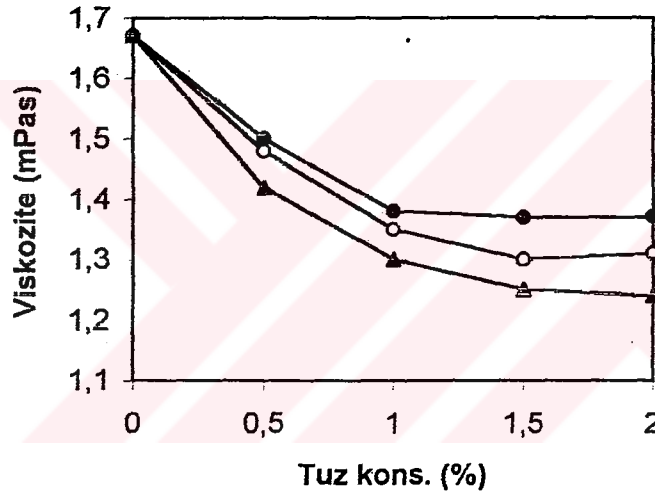
(Amonyum persülfat kons.(mM): ● 10, ○ 15, ▲ 20, △ 40)

10 mM ve 15 mM amonyum persülfat konsantrasyonunda HCl ekstraksiyonu ile elde edilen pektinin % 0.5' lik (w/v) çözeltisinin indirgenmiş viskozite/ilik indirgenmiş viskozite değerlerinde düzgün bir artış gözlenirken, 20 mM ve 40 mM amonyum persülfat konsantrasyonlarında indirgenmiş viskozitelerin maksimum değerleri sırasıyla 6. ve 4. saatlerde elde edilmiştir. Bu maksimum değerler amonyum persülfat konsantrasyonunun artmasıyla düşmüş ve indirgenmiş viskoziteler bu maksimumlardan sonra hızla düşmüştür. Amonyum persülfatın sulu çözeltide serbest radikaller verecek şekilde bozunduğu bilinmektedir (Thomson, 1983). Amonyum persülfat pektindeki ramnogalakturonanın yan zincirlerine bağlı feruloil grupları ile kenetlenme reaksiyonu oluşturur. Persülfat iyonu sulu çözeltide sülfat radikalleri verecek şekilde bozunur. Bu durum muhtemelen iyonik kuvvet, pH ve sonuç olarak

viskozitede değişime yol açar. Daha yüksek amonyum persülfat konsantrasyonlarında belli bir süreden sonra viskozitenin azalması, yüksek konsantrasyonlarda bazı depolimerizasyon reaksiyonlarının meydana gelmesine bağlanabilir (Thibault ve Rombouts, 1986).

4.8. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Tuzların Etkisi

Farklı değerlerdeki anyonları içeren üç tuz farklı konsantrasyonlarda HCl ekstraksiyonu (pH: 2.5, süre: 90 dk., sıcaklık: 90 °C) elde edilen pektinden hazırlanan % 0.25' lik (w/v) pektin çözeltilerine ilave edilmiştir. Pektin çözeltilerinin viskozitesine NaCl, Na₂SO₄ ve Na₃PO₄' un etkileri Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. HCl ekstraksiyonu ile elde edilen % 0.25'lik pektin çözeltisinin viskozitesinin tuz konsantrasyonu ile değişimi (sıcaklık: 20°C)

(● NaCl, ○ Na₂SO₄, ▲ Na₃PO₄)

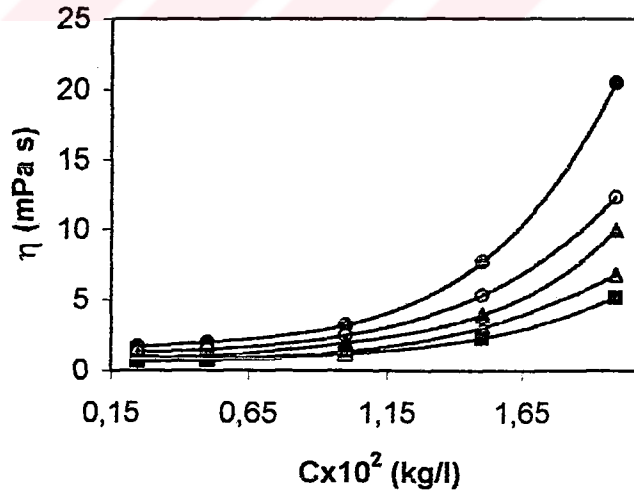
Tuzlar pektin çözeltisinin viskozitesini aynı şekilde etkilemiştir. Tuz konsantrasyonunun artması ile pektin çözeltilerinin viskozitelerinde bir azalış gözlemlendi. Bu azalmanın seyreltik konsantrasyonlarda daha büyük olması, elektroviskoz etkide önemli bir azalışa neden olan tuzun önemli dissosiasyonuna bağlanabilir (Tüzün ve ark., 1989).

Tuz konsantrasyonları daha da artarken eğrilerin eğimindeki azalma, yüksek konsantrasyonlarda tuzların disosyasyonundaki azalmadan ve zeta potansiyelinin sıfıra yaklaşmasından dolayı, parçacıkların zıt yüklü iyonları adsorplama eğilimindeki azalmadan ileri gelebilir.

4.9. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesinin Sıcaklık ve Konsantrasyon ile Değişimi

Seyreltik organik çözeltiler (gerçek çözeltiler) Newtonian akış davranışı gösterirler (Kirk-Othmer,1970; Arslan ve Toğrul(b),1996). % 3 ve daha düşük konsantrasyonlardaki pektin çözeltilerinin Newtonian karakterde olduğu ifade edilmiştir (Chou ve Kokini, 1987). Bu nedenle incelenen pektin çözeltilerinin Newtonian akış davranışı gösterdikleri varsayılmıştır.

Pektin çözeltilerinin viskozitesi; molekül ağırlığı, metilasyon derecesi, pH ve zıt yüklü iyonların varlığından etkilenir (Phatak ve ark., 1988). Viskozite ayrıca sıcaklık ve konsantrasyon ile de değişir. HCl ekstraksiyonuyla (pH: 2.5, süre: 90 dk., sıcaklık: 90 °C) elde edilen pektinden hazırlanan pektin çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Pektin çözeltilerinin viskozitesine sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi

(Sıcaklık (°C): ● 20, ○ 30, ▲ 40, △ 50, ■ 60)

Viskozite konsantrasyonla doğru, sıcaklıkla ters orantılıdır. Şekilden görüldüğü gibi viskozite, yüksek konsantrasyonlarda sıcaklıktan daha fazla etkilenmiştir. Bir çözeltinin viskozitesi moleküllerarası kuvvetlerin bir fonksiyonudur. Bu kuvvetler moleküller arasında oluşan hidrojen bağlarının kuvvetine, moleküller arasındaki boşluğa bağlıdır ve konsantrasyon ile sıcaklıktaki değişimden etkilenirler. Katı konsantrasyonundaki artış hidroksil gruplar ile hidrojen bağlarının, dolayısıyla viskozitenin artmasına neden olur. Çözeltinin sıcaklığı artırıldığında, moleküllerin termal enerjisi ve ısı genleşme nedeniyle moleküllerarası uzaklık arttığından dolayı, viskozite azalır (Constenla ve ark., 1989; Bayındırlı ve Özsan, 1992).

Sıvıların viskozitesine sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği ile ifade edilir (Rao ve ark., 1984).

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad (4.1)$$

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_a/RT \quad (4.2)$$

Burada, η =Viskozite(mPas), η_0 =Sabit(mPas), E_a =Akış aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R =Gaz sabiti (kJ/molK), T =Mutlak sıcaklık (K) dır.

Sabit sıcaklıkta sıvıların viskozitesine konsantrasyonun etkisi iki tip eşitlik ile temsil edilir (Rao ve ark., 1984; Ibarz ve ark., 1987). Power tip eşitlikte konsantrasyon ile viskozite aşağıdaki şekilde değişmektedir.

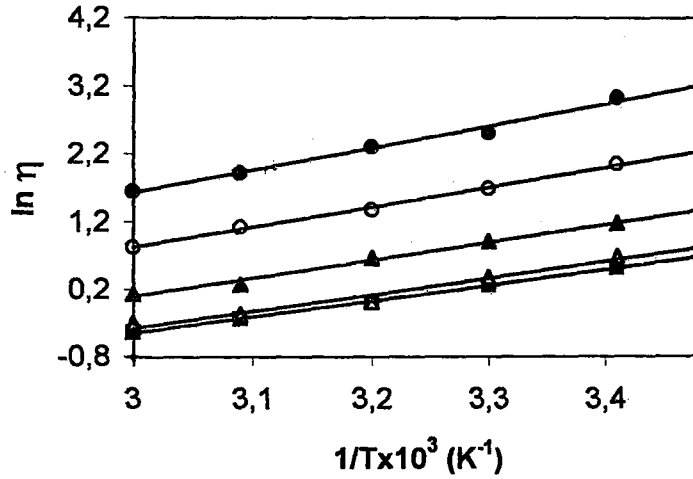
$$\eta = K_1(C)^{A_1}; \quad \ln \eta = \ln K_1 + A_1 \ln C \quad (4.3)$$

Eksponansiyel tip eşitlikte ise konsantrasyon ile viskozite aşağıdaki şekilde değişmektedir.

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C); \quad \ln \eta = \ln K_2 + A_2 C \quad (4.4)$$

Burada, K_1 =Sabit (mPas(kg/l))^{-A₁}, K_2 =Sabit(mPas), A_1 =Sabit (boyutsuz), A_2 =Sabit(kg/l)⁻¹, C =Konsantrasyon (kg/l) dur.

Aktivasyon enerjilerini bulmak için $1/T$ 'ye karşı belli bir konsantrasyondaki deneysel viskozite değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.20)



Şekil 4.20. Arrhenius grafiği

(Pektin kons. (%): ■ 0.25, △ 0.50, ▲ 1.0, ○ 1.5, ● 2.0)

Eşitlik (4.2)' deki E_a ve η_0 Şekil 4.20 'nin eğim ve kaymasından hesaplandı. Bu sabitlerin değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı Konsantrasyonlardaki Pektin Çözeltilerinin Arrhenius Model Parametreleri

$C \times 10^2 (kg/l)$	$E_a (kJ/mol)$	$\eta_0 \times 10^3 (mPa \cdot s)$	r^2
0.25	19.53	0.550	0.9987
0.50	20.61	0.400	0.9700
1.00	22.04	0.385	0.9919
1.50	24.32	0.351	0.9964
2.00	27.16	0.282	0.9892

Akış aktivasyon enerjisi konsantrasyon artışı ile artmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda moleküllerarası mesafe azalacağından dolayı, moleküller içinden akacakları daha fazla boşluğa ihtiyaç duyarlar, dolayısıyla aktivasyon

enerjisi artar (Rao ve ark., 1984). Tablo 4.5'deki değerler belli bir sıcaklıktaki her konsantrasyon değeri için viskoziteyi hesaplamada kullanılabilir.

Eşitlik (4.2)'deki E_a ve η_0 sabitlerinin konsantrasyon ile ilişkileri aşağıdaki eşitlikler ile verilir.

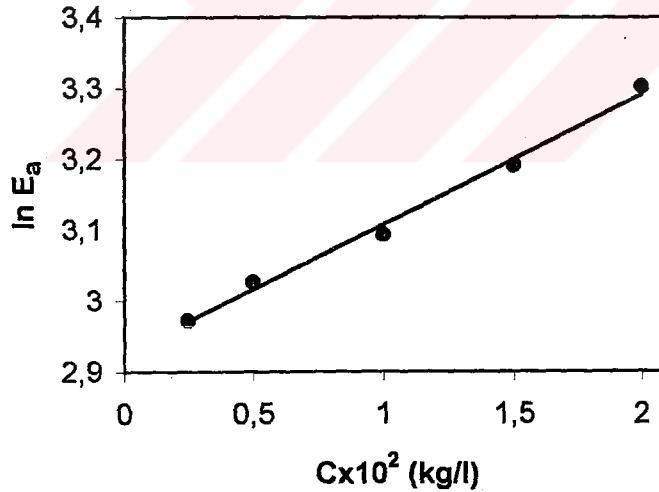
$$E_a = K_3 \exp(A_3 C) \quad ; \quad \ln E_a = \ln K_3 + A_3 C \quad (4.5)$$

$$\eta_0 = K_4 (C)^{A_4} \quad ; \quad \ln \eta_0 = \ln K_4 + A_4 \ln C \quad (4.6)$$

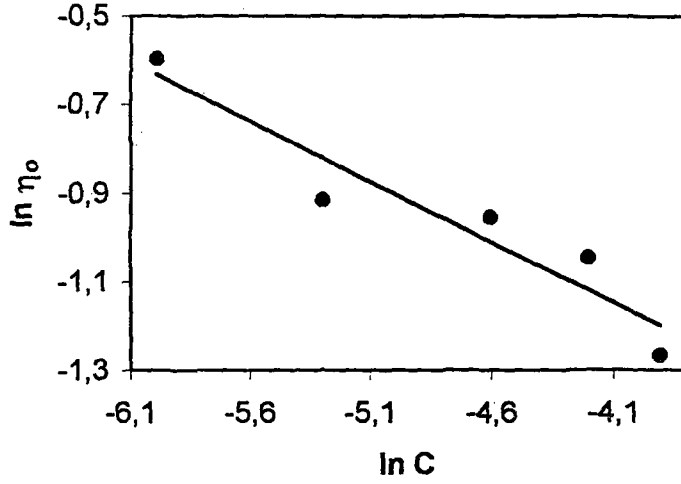
$$\eta_0 = K_5 \exp(A_5 C) \quad ; \quad \ln \eta_0 = \ln K_5 + A_5 C \quad (4.7)$$

Burada, $K_3 = \text{kJ/mol}$, $K_4 = \text{mPas}(\text{kg/l})^{-A_4}$, $K_5 = \text{mPa s}$, $A_3 = (\text{kg/l})^{-1}$, $A_4 = (\text{boyutsuz})$, $A_5 = (\text{kg/l})^{-1}$

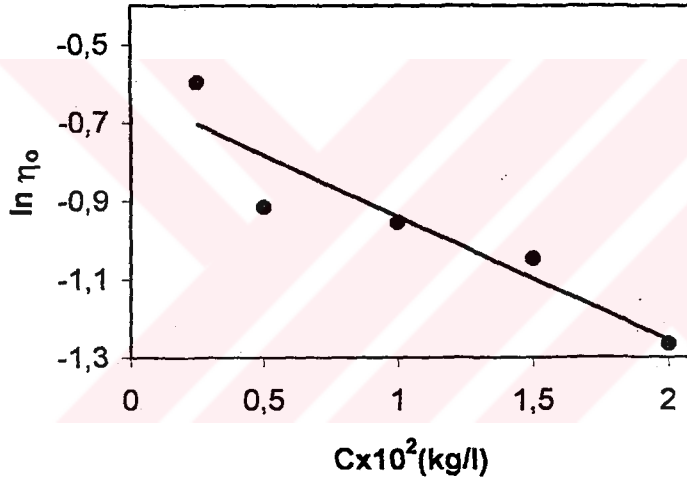
Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23 konsantrasyon ile aktivasyon enerjisi ve η_0 değerlerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 4.21. Pektin çözeltilerinin akış aktivasyon enerjilerinin konsantrasyon ile değişimi

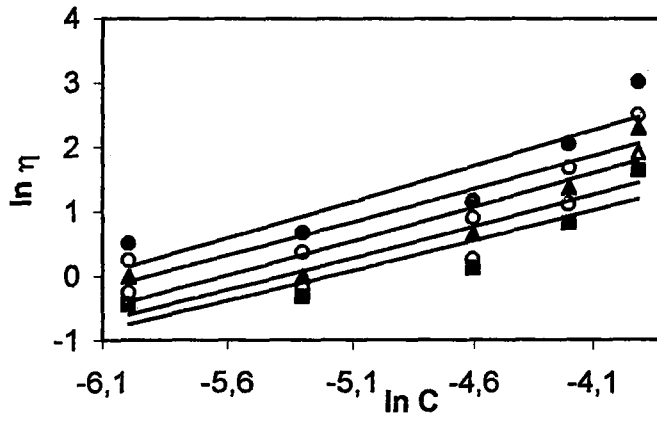


Şekil 4.22. ln C-ln η₀ grafiği



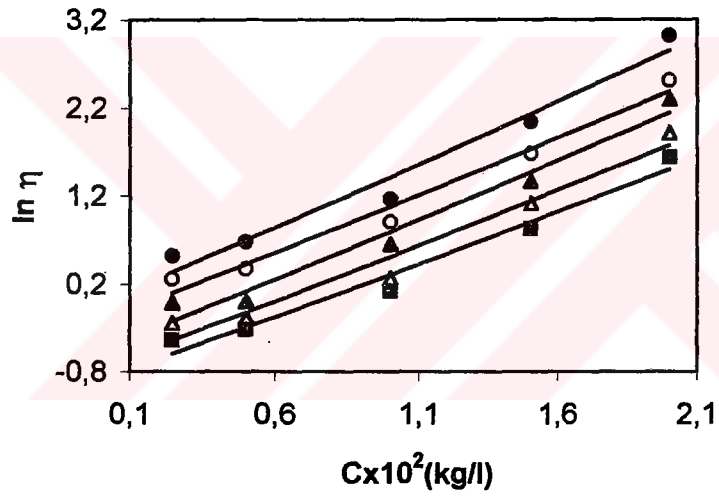
Şekil 4.23. C-ln η₀ grafiği

Eşitlik 4.5, 4.6 ve 4.7'deki katsayılar K_3 ve A_3 , K_4 ve A_4 , K_5 ve A_5 sırasıyla C'ye karşı $\ln E_a$ ($r^2=0.9927$), $\ln C$ 'ye karşı $\ln \eta_0$ ($r^2=0.9015$) ve C'ye karşı $\ln \eta_0$ 'ın ($r^2=0.8628$) grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir (Şekil 4.21, 4.22, 4.23) (Tablo 4.7). Eşitlik 4.3 ve 4.4' deki sabitleri bulmak için deneysel viskozite-konsantrasyon verileri eşitlik 4.3 ve 4.4' ün lineer şekline uyduruldu. Şekil 4.24 ve 4.25' de $\ln C$ - $\ln \eta$ ve C - $\ln \eta$ grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.24. $\ln C$ - $\ln \eta$ grafiği

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 20, ○ 30, ▲ 40, △ 50, ■ 60)



Şekil 4.25. C - $\ln \eta$ grafiği

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 20, ○ 30, ▲ 40, △ 50, ■ 60)

Tablo 4.7'de farklı sıcaklıklarda eşitlik 4.3 ve 4.4' deki parametrelerin değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7. Pektin Çözeltilerinin Viskozitesine Konsantrasyon ve Sıcaklığın Birlikte Etkisi

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
İzotermal-power modeli: $\eta = K_1 (C)^{A_1}$					
K_1	949.9	434.1	372.9	198.5	126.7
A_1	1.119	1.027	1.054	0.983	0.933
r^2	0.819	0.835	0.818	0.805	0.824
İzotermal-eksponansiyel modeli: $\eta = K_2 \exp (A_2 C)$					
K_2	0.975	0.791	0.570	0.467	0.409
A_2	143.73	131.15	135.49	126.96	119.62
r^2	0.970	0.978	0.971	0.965	0.973
Birleştirilmiş Arrhenius and Power modeli: $\eta = K_4 \exp(K_3 \exp (A_3 C)/RT) (C)^{A_4}$					
$A_3 = 18.36, K_3 = 18.62, A_4 = -0.2727, K_4 = 0.104$					
Birleştirilmiş Arrhenius and Eksponansiyel modeli: $\eta = K_5 \exp(K_3 \exp(A_3 C)/RT) \exp(A_5 C)$					
$A_3 = 18.36, K_3 = 18.62, A_5 = -31.49, K_5 = 0.535$					

Tablo 4.7'de konsantrasyon ve sıcaklığın pektin çözeltilerinin viskozitesine etkisi tek bir eşitlikle verilmiştir. Böyle bir eşitlik konsantrasyon ve sıcaklığın proses sırasında değiştiği pektin üretiminin çeşitli aşamalarında viskoziteyi modellemek için kullanılabilir.

Viskoziteye konsantrasyonun etkisi eksponansiyel model ile daha iyi tarif edilmiştir. Tablo 4.7' deki sabitler sadece incelenen sıcaklık ve konsantrasyon aralığına uygulanabilir.

4.10. Pektinin Infrared Spektrumları

HCl ekstraksiyonu ile farklı pH, sıcaklık ve sürelerde ekstrakte edilen 16 pektin örneğinin ve AO ile EDTA ekstraksiyonu yöntemleriyle elde edilen pektinlerin infrared spektrumları Ek 3'de verilmiştir. Bu spektrumların incelenmesi ile aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

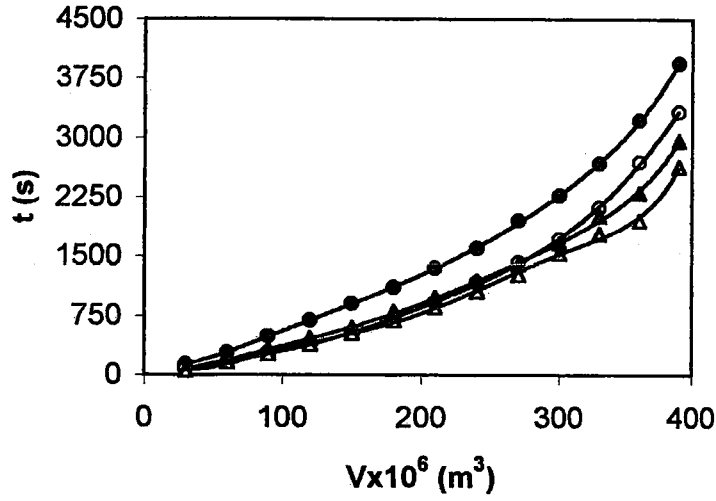
3200-3600 cm^{-1} 'deki geniş band, pektin molekülünde çok miktardaki -OH gruplarının varlığını göstermektedir. 1625 cm^{-1} 'de görülen karakteristik bandın hidroksil grubuna komşu -O- gerilme titreşimi bandı olduğu söylenebilir. 1410 cm^{-1} civarındaki band düzlem içi C-O-H eğilme titreşimi bandıdır. 1280 cm^{-1} 'de çok zayıf C-O gerilme titreşimi bandı bulunmaktadır. 1245 cm^{-1} civarındaki belirgin band asimetric C-O-C gerilme titreşimi bandıdır ve -O-CH₃ (metoksil) gruplarının bolluğuna işaret eder. 1040 cm^{-1} civarındaki kuvvetli bandın simetric C-O-C gerilme titreşimi bandı olması bu görüşü desteklemektedir. 1735 cm^{-1} 'deki band C=O gerilme titreşimi bandı olup, pektindeki karbonil gruplarına işaret etmektedir.

90 °C'de yapılan deneylerde , ekstrakte edilen pektinler arasında bir kıyaslama yapılacak olursa; pH: 1.5'de 120 dk'lık ekstraksiyon süresi sonucunda elde edilen pektindeki OH miktarının ve pH: 2.5'de 120 dk'da elde edilen pektindeki C=O miktarının en yüksek değerler olduğu görülmektedir.

4.11. Pektin Ekstraktının Filtrasyonu

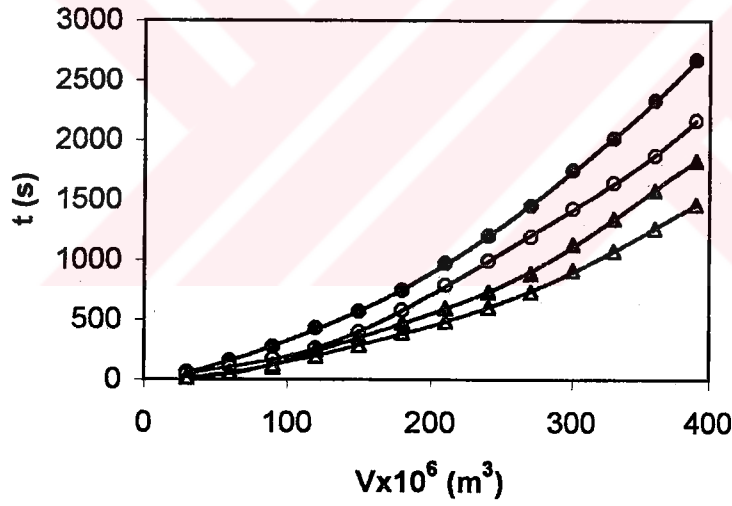
4.11.1. Süzme basıncının spesifik kek direncine etkisi

HCl ekstraksiyonu (pH:2.5, süre:90 dk., sıcaklık:90 °C) portakal kabuğundan elde edilen pektin ekstraktının 0.20×10^5 , 0.33×10^5 ve 0.47×10^5 Pa basınç farkları ve 10,15, 20 ve 25 °C süzme sıcaklıklarında elde edilen filtrasyon eğrileri Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de gösterilmiştir.



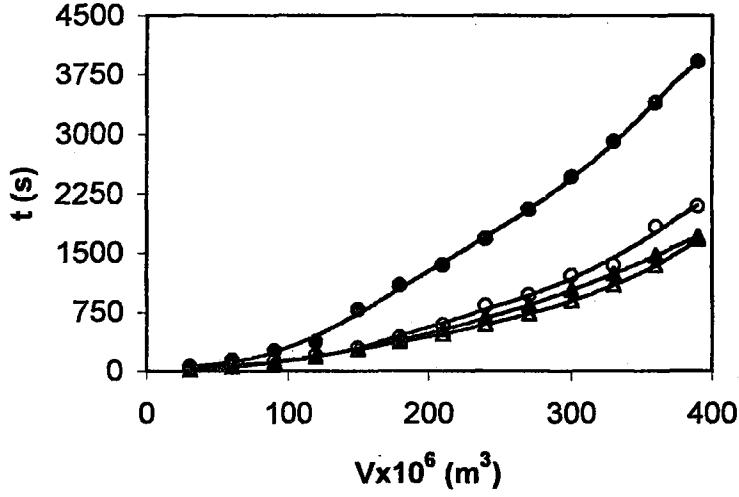
Şekil 4.26. 0.20×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ○ 15, ▲ 20, △ 25)



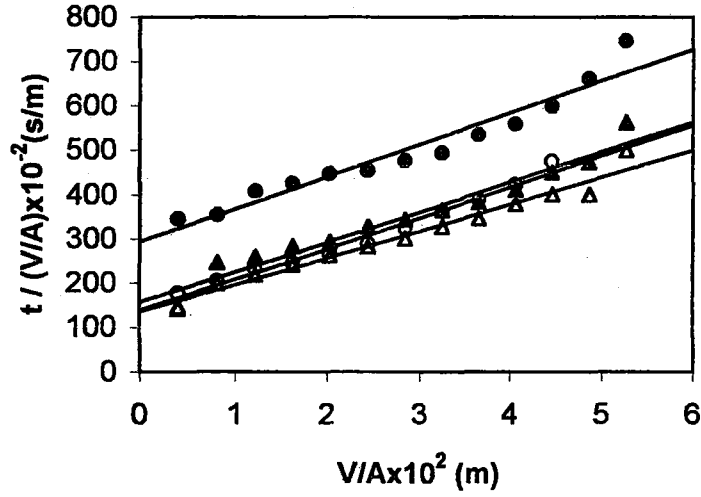
Şekil 4.27. 0.33×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ○ 15, ▲ 20, △ 25)



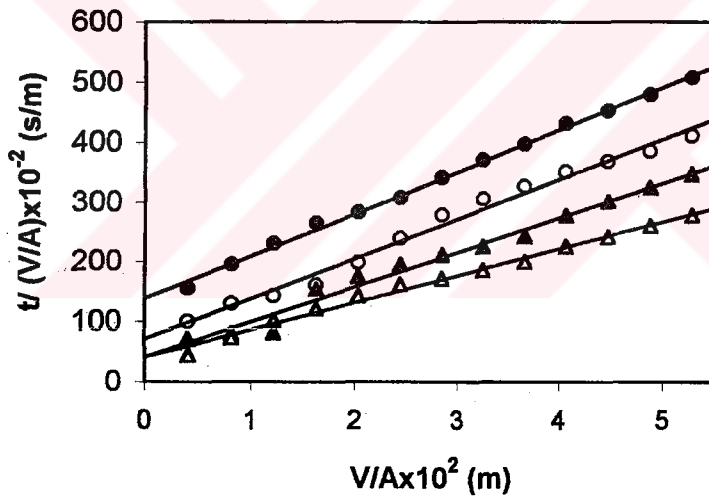
Şekil 4.28. 0.47×10^5 Pa basınç farkında, farklı filtrasyon sıcaklıklarında süzülen pektin ekstraktının filtrasyon eğrileri
(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ▲ 15, ○ 20, ▲ 25)

Süzüntü hacmi-süre verileri kullanılarak hesaplanan V/A' ya karşı $t/(V/A)$ değerlerinin eşitlik 2.14 gereğince grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından spesifik kek direnci ve eşdeğer süzüntü hacmi hesaplanmıştır. Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de farklı süzme basınçlarında süzülen 10, 15, 20 ve 25 $^{\circ}\text{C}$ 'deki pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nın V/A ile değişimi gösterilmiştir.



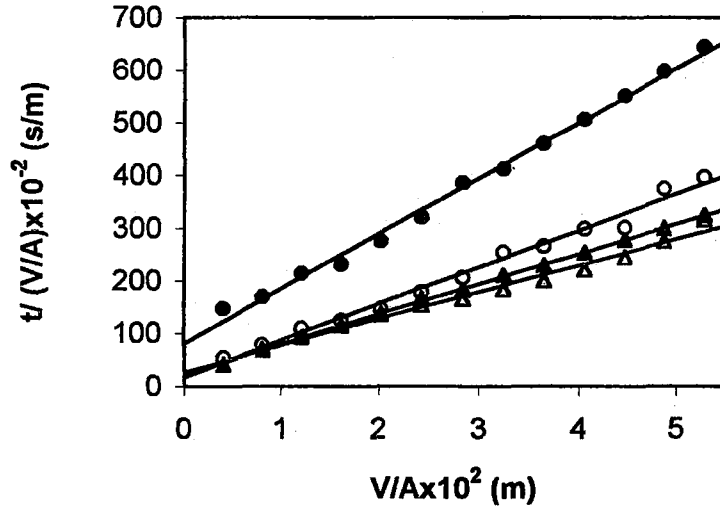
Şekil 4.29. 0.20×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nin V/A ile değişimi

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ○ 15, ▲ 20, △ 25)



Şekil 4.30. 0.33×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nin V/A ile değişimi

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ○ 15, ▲ 20, △ 25)



Şekil 4.31. 0.47×10^5 Pa filtrasyon basıncında, farklı sıcaklıklarda süzülen pektin ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nın V/A ile değişimi

(Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): ● 10, ▲ 15, ○ 20, ▲ 25)

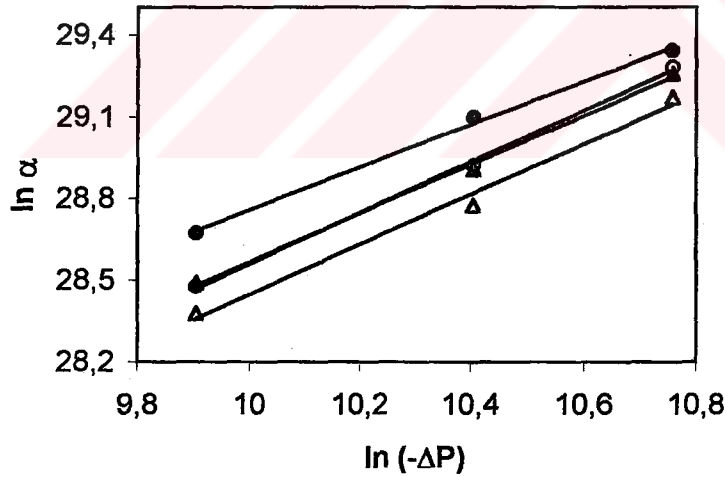
0.20×10^5 Pa, 0.33×10^5 Pa ve 0.47×10^5 Pa süzme basınçlarında farklı sıcaklıklarda deneysel filtrasyon verilerinin analizinden elde edilen spesifik kek direnci ve eşdeğer süzüntü hacmi Tablo 4.8 'de verilmiştir.

Tablo 4.8. 0.20×10^5 Pa, 0.33×10^5 Pa ve 0.47×10^5 Pa Süzme Basınçlarında ve Farklı Sıcaklıklarda Deneysel Filtrasyon Verilerinin Analizinden Elde Edilen Spesifik Kek Direnci ve Eşdeğer Süzüntü Hacmi

Basınç (Pa)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)	$V_e \times 10^4$ (m^3)
0.20×10^5 Pa	10	2.33	1.510
	15	2.84	0.737
	20	2.36	0.854
	25	2.11	0.826
0.33×10^5 Pa	10	3.63	0.727
	15	4.33	0.392
	20	3.58	0.266
	25	3.14	0.346
0.47×10^5 Pa	10	5.20	0.284
	15	5.49	0.118
	20	5.62	0.088
	25	4.66	0.145

Spesifik kek direnci uygulanan basınç farkının bir fonksiyonudur. Tablo 4.8'den görüldüğü gibi tüm filtrasyon sıcaklıklarında filtrasyon basıncının artmasıyla spesifik kek direnci artmıştır. Süzme basıncındaki artış kekin gözenekliliğini azalttığından eşitlik (2.5) gereğince daha yüksek spesifik kek dirençleri elde edilmektedir. Süzme basıncının artmasıyla spesifik kek direncinin artması filtre kekinin sıkıştırılabilir özellikte olduğunu göstermektedir. Sıkıştırılabilir keklerde spesifik kek direnci uygulanan filtrasyon basıncıyla değişir. Çünkü daha yüksek basınçlarda kek daha yoğun olur ve böylece akış için daha az ve daha küçük geçitler sağlar. Deney koşullarında, eşdeğer süzüntü hacminde görülen kararsızlık, filtre kekinin özelliğinden ve hızlı akım debisinin neden olduğu türbülans kaynaklanmaktadır (Foust ve ark., 1960).

Sabit sıcaklıkta ve değişik basınç farklarında yapılan süzme işlemlerinde $\ln(-\Delta P)$ değerlerine karşılık $\ln \alpha$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından kek sıkıştırılabilirlik faktörleri (s) ve birim basınç farkındaki spesifik kek dirençleri (α_0) bulunmuştur (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Spesifik kek direncinin filtrasyon basıncı ile değişimi

(Sıcaklık (°C): ○ 10, ● 15, ▲ 20, △ 25)

Pektin ekstraktının süzülmesinde oluşan kekin spesifik kek direncinin süzme basıncı ile değişimini gösteren eşitlik 2.15'deki s ve α_0 değerleri Tablo 4.9 'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9. $\alpha = \alpha_0 (\Delta P)^s$ Eşitliğindeki α_0 ve s Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Sıcaklık (°C)	$\alpha_0 \times 10^{-9}$ ($\text{mkg}^{-1} \text{Pa}^{-s}$)	s	r^2
10	0.22	0.937	0.9985
15	1.22	0.783	0.9970
20	0.34	0.894	0.9976
25	0.23	0.919	0.9906

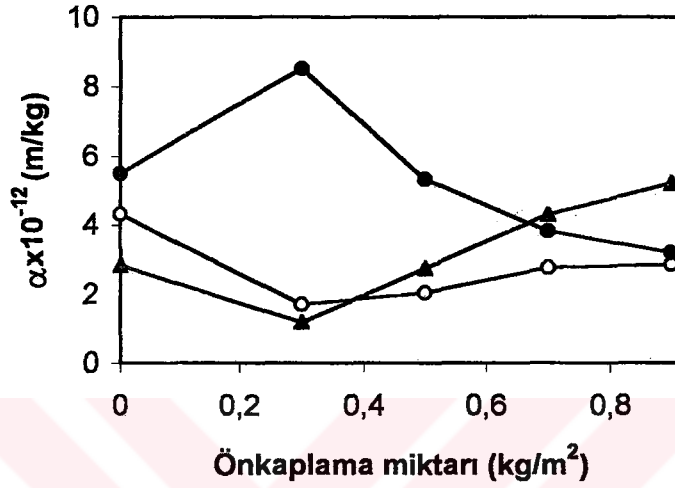
Tablo (4.9)'daki α_0 ve s değerleri sadece incelenen basınç aralığına uygulanabilir.

4.11.2. Süzme yardımcı maddesinin spesifik kek direncine etkisi

Filtrasyon işlemlerinde, yavaş süzüntü akışı problemini çözmek, süzme ortamı tıkanmasını önlemek ve berrak süzüntü elde etmek amacıyla süzme yardımcı maddeleri kullanılmaktadır (Perry ve Green, 1984). Bu çalışmada, süzme işleminin etkinliğini artırmak ve süzme yardımcı maddesinin spesifik kek direncine ve süzülme özelliklerine etkisini araştırmak için; ön kaplamalı, beslemeye katkılı ve ön kaplamalı-beslemeye katkılı süzme teknikleri olmak üzere üç çeşit deney grubu planlandı. Süzme yardımcı maddeleri sert yapılı, çok ince öğütülmüş, sağlam katı parçacıklardan ibaret olup, sıkıştırılamaz bir karaktere sahiptir. Endüstride kullanılan en önemli süzme yardımcı maddeleri kizelgur ve perlittir. Bu çalışmada da pektin ekstraktının kizelgur ve perlit ile süzülmesi denemeleri yapılmıştır.

4.11.2.1. Önkaplamanın spesifik kek direncine etkisi

Kizelgur süzme yardımcı maddesi 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 kg/m² süzme alanı miktarlarında süzme ortamı üzerine önkaplanmıştır. Şekil 4.33'de 15°C'de ve farklı filtrasyon basınçlarında yapılan deneylerde önkaplama miktarına karşı, hesaplanan spesifik kek dirençleri grafiği verilmiştir.



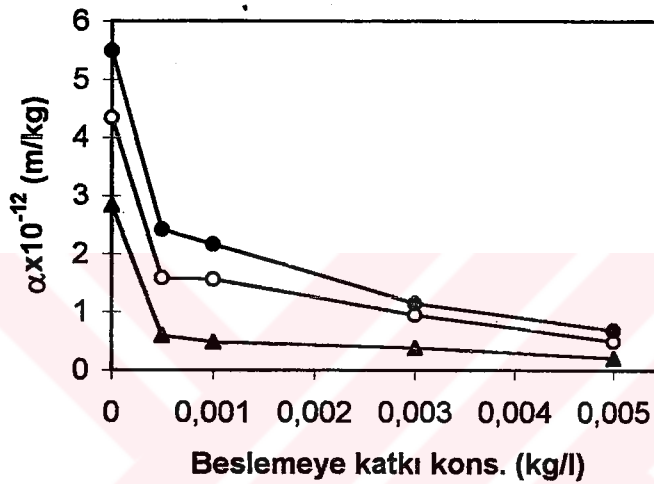
Şekil 4.33. Kizelgur önkaplama miktarının spesifik kek direncine etkisi

(Filtrasyon basıncı x 10⁻⁵ (Pa): ▲ 0.20, ○ 0.33, ● 0.47)

Süzme yardımcı maddesi kullanılmayan deneylere kıyasla, önkaplama kullanımı ile 0.47x10⁵ Pa basınç düşüşünde yapılan deneyler hariç spesifik kek direnci azalmıştır. 0.47x10⁵ Pa basınç düşüşünde yapılan deneylerde spesifik kek direncindeki artış, dolgulu yatak direnci ve böylece önkaplama miktarının artmasıyla filtrasyon süresindeki artıştan ileri gelmiştir. En yüksek ortalama spesifik kek direnci 0.47x10⁵ Pa basınç düşüşü için 0.3 kg/m² önkaplama miktarında gözlenmiştir. Önkaplama miktarını daha fazla artırma, 0.20x10⁵ Pa ve 0.33x10⁵ Pa basınç düşüşlerinde yapılan deneyler hariç, ortalama spesifik kek direncini azaltmıştır. 0.20x10⁵ Pa ve 0.33x10⁵ Pa basınç farklarında önkaplama miktarının artmasıyla spesifik kek direncinin düşmesi, yüksek basınçlarda dolgulu yatak direncinin önkaplama miktarından etkilenmediğini göstermektedir. Süzme ortamını kizelgur ile önkaplama 0.20x10⁵ Pa basınç düşüşünde yapılan deneyler hariç, spesifik kek direncini azaltmıştır.

4.11.2.2. Beslemeye katkı işleminin spesifik kek direncine etkisi

Kizelgur 0.0005, 0.001, 0.003 ve 0.005 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonlarında beslemeye homojen olarak karıştırılmış ve pektin ekstraktının 15 °C de farklı filtrasyon basınçlarında süzülmesi sırasında, beslemeye ilave edilen süzme yardımcı maddesinin kek direncine etkisi hakkında veriler elde edilmiştir. Beslemeye katkı konsantrasyonu ile kek dirençlerindeki değişimler Şekil 4.34 'de gösterilmiştir.

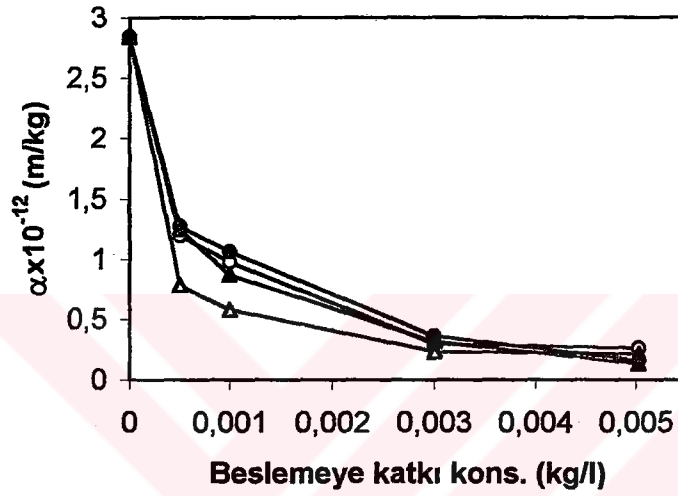


Şekil 4. 34. Beslemeye kizelgur katkı konsantrasyonunun spesifik kek direncine etkisi
(Filtrasyon basıncı x 10⁻⁵ (Pa): ▲ 0.20, ○ 0.33, ● 0.47)

Süzme yardımcı maddesi kullanılmayan deneylere kıyasla, beslemeye katkı tekniği kullanılmasıyla ortalama spesifik kek direnci azalmıştır. Beslemeye katkı konsantrasyonunun artmasıyla spesifik kek dirençleri daha da azalmıştır. 0.20 x 10⁻⁵ Pa basınç düşüşünde bu azalmanın hızı daha yavaş olmuştur. Bu durum yüksek süzme yardımcı maddesi konsantrasyonlarında süzme yardımcı maddesi kanallarının parçacıklar ile daha az tıklandığını gösterir.

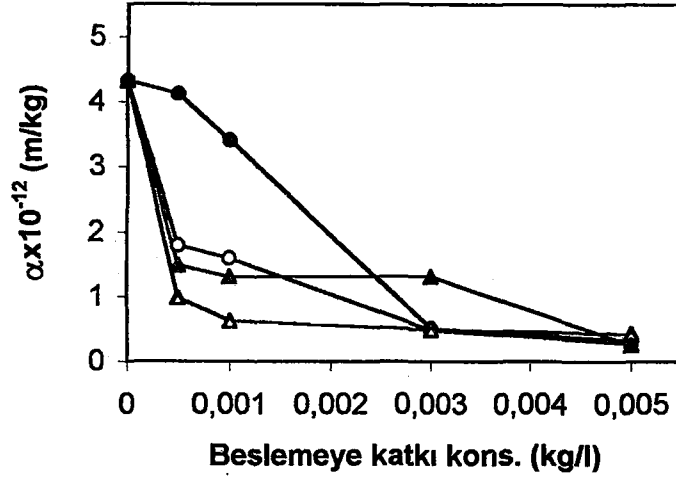
4.11.2.3. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi

Süzme yardımcı maddesi olarak kizelgur kullanarak farklı basınç farklarında yapılan deneylerde önkaplama miktarı ve beslemeye katkı konsantrasyonunun spesifik kek direncine birlikte etkisi Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37' de gösterilmiştir.



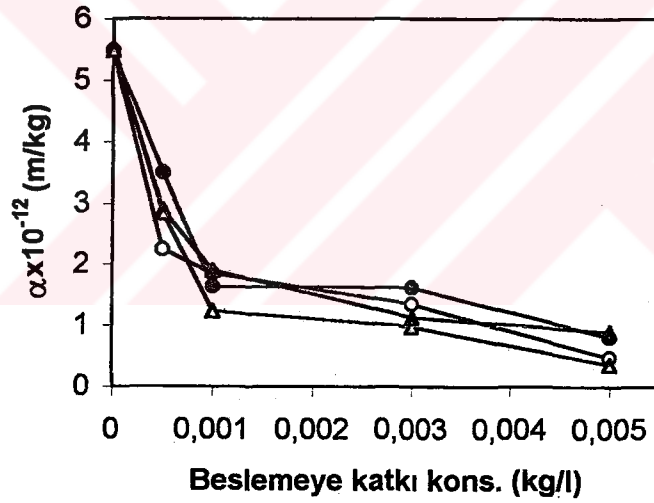
Şekil 4.35. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.20 \times 10^5$ Pa)

(Önkaplama miktarı (kg/m²): ○ 0.3, △ 0.5, ▲ 0.7, ● 0.9)



Şekil 4.36. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.33 \times 10^5$ Pa)

(Önkaplama miktarı (kg/m^2): ● 0.3, ○ 0.5, ▲ 0.7, △ 0.9)



Şekil 4.37. Önkaplama ve beslemeye katkı işleminin birlikte uygulanmasının spesifik kek direncine etkisi ($-\Delta P: 0.47 \times 10^5$ Pa)

(Önkaplama miktarı (kg/m^2): ○ 0.3, ▲ 0.5, ● 0.7, △ 0.9)

Önkaplama ve beslemeye katkı işlemleri birlikte uygulandığında, 0.20×10^5 Pa basınç farkında ortalama spesifik kek direncinde daha fazla bir düşme gözlenmiştir ve beslemeye katkı konsantrasyonunun artması ile tüm

önkaplama miktarlarında spesifik kek direnci azalmıştır. Önkaplama ve beslemeye katkı işlemleri birlikte uygulandığında; 0.20×10^5 Pa filtrasyon basıncında spesifik kek dirençleri tüm ön kaplama miktarları için 0.003 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonuna kadar, 0.47×10^5 Pa filtrasyon basıncında ise 0.001 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonuna kadar artmış, daha sonra her iki basınçta spesifik kek dirençlerinde pek fazla değişim gözlenmemiştir. 0.20×10^5 Pa filtrasyon basıncında 0.003 kg/l ve 0.005 kg/l kizelgur katkı konsantrasyonlarında, 0.33×10^5 Pa filtrasyon basıncında ise 0.005 kg/l kizelgur katkı konsantrasyonunda spesifik kek direnci önkaplama miktarından pek fazla etkilenmemektedir. 0.33×10^5 Pa filtrasyon basıncında spesifik kek dirençleri 0.9 kg/m^2 önkaplama miktarı ve 0.003 kg/l kizelgur katkı konsantrasyonuna kadar azalmış, daha sonra pek fazla değişmemiştir.

Sabit bir süzme basıncı için, eşitlik (2.11) gereğince spesifik kek direncinin düşmesi süzme hızının artması anlamına geldiğinden, portakal kabuğundan elde edilen pektin ekstraktının süzülmesinde yüksek filtrasyon hızlarına erişmek için önkaplama ve beslemeye katkı tekniğinin birlikte uygulanması gerekmektedir. Tüm filtrasyon deneylerinde en düşük spesifik kek direnci (0.160 m/kg) 0.9 kg/m^2 önkaplama miktarı ve 0.005 kg/l kizelgur katkı konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Farklı miktardaki süzme yardımcı maddesinin karşılaştırılması, süzme yardımcı maddesinin ekstra katı etkisini ortadan kaldırılarak yapılmalıdır. Kek direnci eşitlik 2.11'den görüldüğü gibi αc ile orantılıdır. Bu direnç hem çözünmeyenlerin hem de süzme yardımcı maddesinin dirençlerini içermektedir Tiller ve ark. (1977) bu amaçla

$$\alpha_i c_i = \alpha c \quad (4.8)$$

şeklinde tanımlanan bir α_i hayali kek direncini hesaplamışlardır. Burada c_i birim süzüntü hacmi başına süzme yardımcı maddeleri dışındaki süzme ortamında

biriken katıların kütlesidir. Süzme yardımcı maddeleri dışındaki katı maddeler için kütle dengesi yapıldığında

$$c_i = c(1-x) \quad (4.9)$$

eşitliği elde edilir. Burada x süzme yardımcı maddesinin ağırlık oranıdır. Eşitlik (4.8) ve (4.9)'un birleştirilmesiyle

$$\alpha_i = \alpha/(1-x) \quad (4.10)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (4.10) kullanılarak sadece süzme yardımcı maddesi dışındaki katılar, yani beslemedeki katılar için spesifik kek dirençleri hesaplanabilir.

15 °C ve, 0.20×10^5 Pa, 0.33×10^5 Pa ve 0.47×10^5 Pa filtrasyon basınçlarında yapılan deneylerde sadece süzme yardımcı maddesi dışındaki katılar için eşitlik (4.10)' den hesaplanan spesifik kek direncinin (α_i) önkaplama miktarı ve beslemeye katkı konsantrasyonu ile değişimi Tablo 4.10' da verilmiştir.

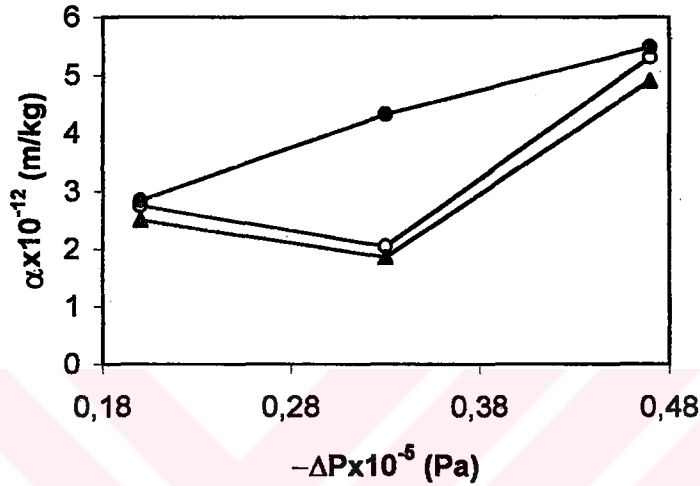
Tablo 4.10. Süzme Yardımcı Maddeleri Dışında Süzme Ortamında Biriken Katı Maddelerin Spesifik Kek Direncine (α_j) Önkaplama Miktarı ve Beslemeye Katkı Konsantrasyonunun Birlikte Etkisi

Önkaplama miktarı (kg/m ²)	Beslemeye katkı kons. (kg/l)	$\alpha_j \times 10^{-12}$ (m/kg)		
		0.20x10 ⁵ Pa	0.33x10 ⁵ Pa	0.47x10 ⁵ Pa
0.00	0.0005	0.68	1.78	2.73
0.00	0.0010	0.61	1.95	2.71
0.00	0.0030	0.69	2.34	2.01
0.00	0.0050	0.48	1.14	1.55
0.30	0.0005	1.35	4.65	2.53
0.30	0.0010	1.22	4.26	2.31
0.30	0.0030	0.53	0.90	2.36
0.30	0.0050	0.59	0.74	1.09
0.50	0.0005	0.89	2.02	3.26
0.50	0.0010	0.72	2.00	2.38
0.50	0.0030	0.41	0.83	1.98
0.50	0.0050	0.48	0.62	2.05
0.70	0.0005	1.41	1.10	3.95
0.70	0.0010	1.09	0.78	2.06
0.70	0.0030	0.55	0.85	2.85
0.70	0.0050	0.30	0.98	1.86
0.90	0.0005	1.44	1.68	3.20
0.90	0.0010	1.33	1.64	1.54
0.90	0.0030	0.63	2.30	1.73
0.90	0.0050	0.36	0.59	0.83

Tüm önkaplama miktarları ve filtrasyon basınçlarında, beslemeye katkı konsantrasyonunun artması ile süzme yardımcı maddeleri dışında süzme ortamında biriken katı maddelerin spesifik kek dirençleri genellikle azalmıştır.

4.11.2.4. Perlit ve kizelgurun birlikte kullanılmasının spesifik kek direncine etkisi

Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda (% 50 kizelgur, % 50 perlit), 0.5 kg/m^2 önkaplama miktarı için spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi Şekil 4.38'de gösterilmiştir.

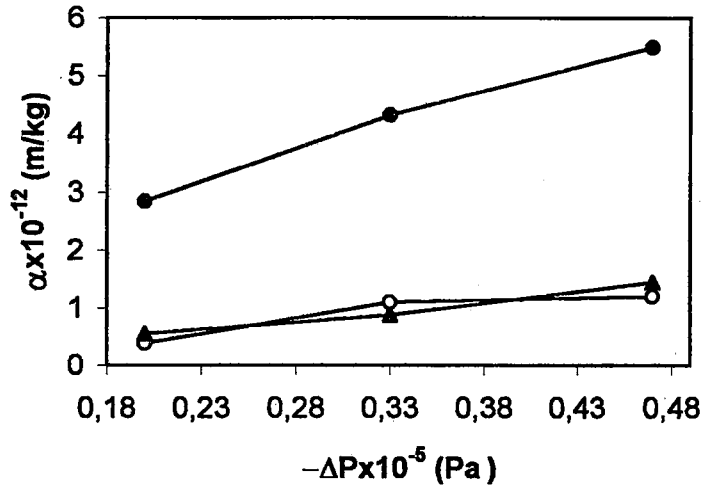


Şekil 4.38. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (önkaplama miktarı: 0.5 kg/m^2)

(● SYM yok, ○ Kizelgur, ▲ Kizelgur+Perlit)

Önkaplama deneylerinde kizelgur ve perlitin birlikte kullanılması ve sadece kizelgur kullanılması durumunda spesifik kek dirençleri basınç arttıkça önce azalmış, sonra artmıştır. Kizelgur ve perlitin önkaplamalı beslemeye katkılı ve önkaplamalı-beslemeye katkılı deneylerde birlikte kullanılması durumunda, sadece kizelgur kullanımına göre farklı filtrasyon basınçlarındaki spesifik kek dirençleri değerlerinde fazla bir değişme gözlenmemiştir.

Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda, (% 50 kizelgur, % 50 perlit), 0.003 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonu için spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi Şekil 4.39'da gösterilmiştir.

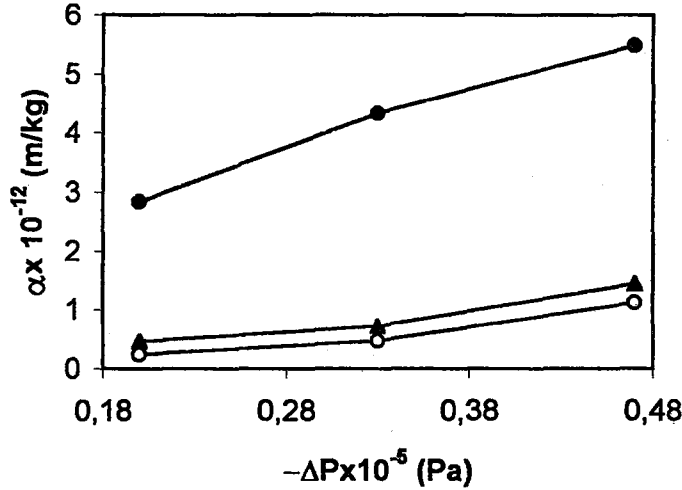


Şekil 4.39. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (beslemeye katkı konsantrasyonu: 0.003 kg/l)

(● SYM yok, ○ Kizelgur, ▲ Kizelgur+Perlit)

Şekilden de görüldüğü gibi düşük basınçta kizelgurun tek başına kullanılmasıyla perlitte birlikte kullanılması spesifik kek direncini fazla etkilememiş, ancak hiç süzme yardımcısı kullanılmayan deneylere nazaran spesifik kek direncini düşürmüştür. Basınç arttıkça kizelgur ve perlitin birlikte kullanılması ve sadece kizelgur kullanılması durumunda spesifik kek direnci artmıştır.

Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda (% 50 kizelgur, % 50 perlit), 0.5 kg/m^2 önkaplama miktarı ve 0.003 kg/l beslemeye katkı konsantrasyonu için spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.40. Kizelgur ile perlitin süzme yardımcı maddesi olarak birlikte kullanılması durumunda spesifik kek direncinin filtrasyon basıncıyla değişimi (önkaplama miktarı: 0.5 kg/m^2 , beslemeye katkı konsantrasyonu: 0.003 kg/l) (● SYM yok, ○ Kizelgur, ▲ Kizelgur+Perlit)

Kizelgur ve perlitin birlikte kullanılması durumunda önkaplama ve beslemeye katkının aynı anda yapıldığı deneylerde spesifik kek direnci basınç ile artmıştır.

Portakal kabuklarından elde edilen pektin ekstraktının $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$, $0.33 \times 10^5 \text{ Pa}$ ve $0.47 \times 10^5 \text{ Pa}$ filtrasyon basınçlarında süzüldüğü ve süzme yardımcı maddesi olarak perlitin kullanıldığı bir çalışmada önkaplama yapıldığında spesifik kek direncinin arttığı, beslemeye katkı tekniği kullanıldığında beslemeye katkı konsantrasyonunun artmasıyla spesifik kek direncinin düştüğü ve önkaplama ve beslemeye katkı tekniğinin birlikte uygulanması durumunda spesifik kek dirençlerinde daha fazla düşme gözlemlendiği bulunmuştur (Arslan ve Kar, 1996).

Filtrasyon işleminden sonra, beslemedeki katı maddenin süzme yardımcı maddesinden ayrılması kimyasal bir yöntemin uygulanması ile mümkündür (Çataltaş, 1979). Portakal kabuğu pektin ekstraktının sabit basınç filtrasyonunda, filtrasyon hızını artırmak için süzme yardımcı maddeleri olarak

kizelgur ve perlitin önkaplama tekniği ile uygulandığı deneylerde pektin ve süzme yardımcı maddesi birbirinden kolayca ayrıldığı halde, beslemeye katkı tekniğinin ve önkaplama-beslemeye katkı tekniğinin birlikte uygulandığı deneylerde pektin ile süzme yardımcı maddesi birbiriyle karıştığından, süzme yardımcı maddesinden pektinin ayrılması için kimyasal bir yöntemin uygulanması önerilebilir. Ancak pektin ile kizelgur ve perlitin kimyasal bir yöntemle ayrılması oldukça güç olduğundan, pektinin gıda katkı maddesi olarak kullanılması gözönüne alındığında, önkaplama durumunda pektin ve süzme yardımcı maddeleri filtrasyon sonunda birbirinden kolayca ayrılabilđiđinden, önkaplama tekniğinin kullanılması önerilebilir.



5. SONUÇLAR

Sonuçları ana hatlarıyla aşağıdaki gibi irdeleyebiliriz:

- Portakal kabuğunun bileşiminin literatürde verilen değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.
- Üç ekstraksiyon yöntemi arasında en yüksek pektin verimi amonyum oksalat ekstraksiyonu kullanılarak elde edilmiştir.
- HCl ekstraksiyonuyla portakal kabuklarından pektin eldesinde, sıcaklık ve ekstraksiyon süresinin artmasıyla (120 dk hariç) pektin verimi artmakta, pH'nın artmasıyla ise azalmaktadır. Farklı ekstraksiyon koşullarının pektin verimine etkisinin incelendiği deneylerde, pH:1.5, ekstraksiyon süresinin 90 dk. ve ekstraksiyon sıcaklığının 95 °C olduğu koşul pektin veriminin en yüksek olduğu koşul olarak belirlenmiştir.
- Esterleşme derecesinin % 50' den, metoksil miktarının % 7'den daha yüksek çıkması portakal kabuğu pektininin yüksek metoksilli pektin olduğunu göstermektedir.
- Asetil içeriğinin düşük çıkması portakal kabuğu pektininin jel gücünün iyi olduğunu ve reçel yapımında kullanılabileceğini gösterir.
- HCl ekstraksiyonuyla edilen pektinin molekül ağırlığı diğer yöntemlerle elde edilen pektinin molekül ağırlığına göre daha düşük çıkmıştır. Bu HCl ekstraksiyonu ile, pektin molekülünün degradasyona uğramasından ileri gelebilir.
- Dekstroz ve maltoz gibi şekerler pektinin indirgenmiş viskozitesini artırmakta, dekstrin ise azaltmaktadır. Pektinin viskozitesi üzerine dekstrozun etkisi maltoza göre daha fazladır. Dekstroz ve maltoz gibi şekerlerin hidrojen bağı oluşturma reaksiyonu ve şekerlerin dehidratasyon etkisi nedeniyle pektin molekülleri arasında agregatların oluşması pektin çözeltilerinin viskozitesinde artışa neden olmaktadır.

- L-askorbik asidin depolimerizasyon etkisi ile portakal kabuğu pektini bozunmakta ve böylece pektin çözeltilerinin viskozitesi azalmaktadır.

- L-askorbik asidin depolimerizasyon etkisi ile pektin çözeltisinin spesifik akıcılığında zamanla doğrusal bir artma gözlenmiştir. L-askorbik asit konsantrasyonu arttıkça spesifik akıcılık daha da artmıştır.

- Amonyum persülfat, pektinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin indirgenmiş viskozitelerini artırmaktadır. Pektin çözeltisinin indirgenmiş viskozite / ilk indirgenmiş viskozite değerlerinde amonyum persülfat konsantrasyonu arttıkça düşme gözlenmiştir. Amonyum persülfatın viskozite artırıcı etkisi, pektin ile oluşturduğu kenetlenme reaksiyonu sonucu oluşan serbest radikallerin viskoziteyi artırmasından kaynaklanmaktadır.

- Pektin çözeltilerinin viskozitesi farklı değerlerdeki tuzların ilavesi ile azalmıştır. Tuz konsantrasyonu arttıkça azalma daha da fazladır ve en yüksek azalma sodyum fosfatta görülmüştür.

- Pektin çözeltilerinin viskozitesi konsantrasyonun artması ile artmış, sıcaklığın artması ile azalmıştır. Viskoziteye konsantrasyon ve sıcaklığın birlikte etkisi için bir model geliştirilmiş ve en uygun modelin eksponansiyel model olduğu bulunmuştur.

- Farklı ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen pektinden hazırlanan pektin çözeltilerinin intrinsik viskoziteleri pektinin molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir.

- Pektinin jelleşme yeteneği pektin çözeltilerinin viskozitesine bağlı olduğundan, viskoziteleri arttırılmış pektin çözeltileri pektin jellerini hazırlamak için daha uygundur.

- Kek gözenekliği süzme basıncındaki artış ile azaldığından daha yüksek filtrasyon basınçlarında daha yüksek spesifik kek dirençleri elde edilmiştir. Filtrasyon basıncının artmasıyla spesifik kek direncinin artması, filtre kekinin sıkıştırılabilir özellikte olduğunu göstermektedir.

- Spesifik kek direnci önkaplama miktarı ve beslemeye katkı konsantrasyonu ile değişmektedir.
- Önkaplama ve beslemeye katkı tekniğinin birlikte uygulandığı deneylerde daha düşük spesifik kek dirençleri elde edilmiştir.
- Kizelgur ve perlitin önkaplamalı, beslemeye katkılı ve önkaplamalı-beslemeye katkılı deneylerde birlikte kullanılması durumunda, sadece kizelgur kullanımına göre farklı filtrasyon basınçlarındaki spesifik kek dirençleri değerlerinde fazla bir değişme gözlenmemiştir.



6. KAYNAKLAR

- AITKEN, H.C. (1961). Apple juice. In: Tressler DK, Joslyn MA (eds) **Fruit and Vegetable Juice Processing Technology**. AVI Pub Co, Westport, CT, 619
- AKHTAR, N. ve UDDIN, M. (1971). Fractionation of Pectins, **Pakistan J. Sci. Ind. Res.**, 14, 346-349.
- ALLOCK, H.R. ve LAMPE, F. W. (1981). **Contemporary Polymer Chemistry**, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- AOAC. (1975). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 12th Edition.
- ARSLAN, N. (1992). **Şeker Pancarı Küspesinden Pektin İzolasyonu**, Doktora Tezi, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- ARSLAN, N.(1995). Extraction of Pectin from Sugar-Beet Pulp and Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Pectin Solutions, **Journal of Food Science and Technology**, 32(5), 381-385
- ARSLAN, N. ve KAR, F. (1996). Effect of Perlite on Specific Cake Resistance in Constant Pressure Filtration of Pectin Extract from Orange Peel, **Journal of Food Science and Technology**, Baskıda .
- ARSLAN, N. ve TOĞRUL, H.(a) (1996). Filtration of Pectin Extract from Grapefruit Peel and Viscosity of Pectin Solutions, **Journal of Food Engineering**, 27(2), 191-201.
- ARSLAN, N. ve TOĞRUL, H.(b) (1996). Thermophysical Properties of Commercial Concentrated Sour Cherry and Raspberry Juices as a Function of Temperature and Concentration, **Chimica Acta Turcica**, 24, 89-94.

- BAIG, M.M., BURGIN, C.W. ve CERDAH, J.J. (1982). Fractionation and Study of Chemistry of Pectic Polysaccharides, **Journal Agricultural Food Chemistry**, 30, 768-770.
- BARFORD, R.A., MAGIDMAN, P., PHILIPS, J.G. ve FISHMAN, M.L. (1986). Estimation of Degree of Methylation of Pectin by Pyrolysis-Gas Chromatography. **Anal. Chem.**, 58, 2576-2578.
- BARRETT, A. J. ve NORTHCOTE, D.H. (1965). Apple Fruit Pectic Substances, **Biochem J.**, 94, 617-627.
- BARTOLINI, M.E. ve JEN, J.J. (1990). Molecular Characteristics of Pectins from Enzyme-Treated Apple Juices. **J. Food Sci.**, 55(2), 564-65.
- BARTOLONE, L.G. ve HOFF, J.E. (1972). Gas Chromatographic Methods for the Assay of Pectin Methylsterase, Free Methanol, and Methoxy Groups in Plant Tissues, **Journal Agricultural Food Chemistry**, 20, 262-266.
- BATISSE, C., LYCAON, B.F. ve BURET, M. (1994). Pectin Changes in Ripening Cherry Fruit, **Journal of Food Science**, 59(2), 389-393.
- BAYINDIRLI, L. ve ÖZSAN, O. (1992). Modeling of Thermophysical Properties of Sour Cherry Juice, **Gıda**, 17(6), 405-407.
- BAYINDIRLI, L., ÖZİLGİN, M, UNGAN, S. (1989). Modeling of Apple Juice Filtrations. **J Food Sci**, 54(4), 1003-1006
- BENNETT, C.O. ve MYERS, J.E. (1988). **Momentum, Heat and Mass Transfer**, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- BLUMENKRANTZ, N. ve ASBOE-HANSEN, G. (1973). New Method for Quantitative Determination of Uronic Acids, **Analytical Biochemistry**, 54, 484-489 .

- BRANDRUP, J.ve IMMERGUT, E.M. (1975). **Polymer Handbook**, 2 nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- BOZOK, O. (1971). (Schneider,F. dan çeviri) Şekerin Teknolojisi Cilt I, **Türkiye Şeker Fab. A.Ş. Yayınları**, Sayı : 168.
- CEMEROĞLU, B. ve ACAR, J. (1986). Meyve ve Sebze İşletme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:6, Ankara.
- CENGİZ,H. I., KAYIMOĞLU, E. ve AKYAR,O. Ç. (1986). Pekmez Toprağının Şerbet Arıtımına Etkisi, **Şeker**, 32(118), 27-31.
- CERVERA, Q. ve SANCHEZ, G.M.M. (1993). Integrated Utilization of Bioresource Tecnology, 44(1), 61-63.
- CHANG, K.C., DHURANDHAR, N., YOU, X. Ve MIYAMOTO, A.(1994). Sunflower Heat Residue Pectin Extraction as Affected by Physical Conditions, **Journal of Food Science**, 59(6), 1207-1210.
- CHANG, K.C. ve MIYAMOTO, A. (1992). Gelling Characteristics of Pectin **of Food Science**, 57(6),
- CHOU,T.D. ve KOKINI, J.L. (1987). Rheological Properties and Conformation Apple Pectins, **Journal of Food Science**, 52 (6), 1658-1664.
- CHEN, T.S. ve JOSLYN, M.A. (1967). The Effect of Sugars on Viscosity of Pectin Solutions II. Comporison of Dextrose, Maltose and Dextrin, **Journal Colloid Interface Science**, 25, 346-352.
- CHRISTENSEN, P.E. (1953). Methods of Grading Pectin in Relation to the Molecular Weight (Intrinsic Viscosity) of Pectin, 163-172.
- CHRISTENSEN, S.H. (1991). Carragenan In: "Food Additives", **The Third International Congress on Food Industry**, Kuşadası, 171-183.

- COHEN, E., SHARON, R., VOLMAN, L., HOENIG, R. ve SAGUY, I. (1984). Characteristics of Israeli Citrus Peel and Citrus Juice, **Journal of Food Science**, 49(4), 987- 990.
- COLIN, E.T., TAYLOR, A.J. ve MITCHELL, J.R. (1984). Carboxy Distribution of Low-Methoxy Pectin Deesterified in Situ, **J. Sci. Food Agric.**, 35, 797-804.
- CONSTELLA, D. T., LOZANO, J.E. ve CRAPISTE, G. H. (1989). Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a Function of Concentration and Temperature, **Journal of Food Science**, 54(3), 663-668.
- CRESS, D.L. ve WILLERSDORF, A.L.(1983). An Evaluation of a Horizontal Vacuum Filter, **Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists**, 215-218.
- ÇATALTAŞ, İ. (1979). **Kimya Mühendisliğine Giriş 2**, İnkılap ve Aka Kitabevleri, İstanbul.
- ÇATALTAŞ, İ. (1985). **Kimyasal Proses Endüstrileri 2**, Dördüncü Baskı, İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- DE LA GARZA, F. ve BOULTON, R. (1984). The Modeling of Wine Filtrations, **Am. J. Enol. Vitic.** , 35(4), 189-195.
- DECKERS, H.A., OLIEMAN, C., ROMBOUTS, F.M. ve PILINK, W. (1986). Calibration and Application of High-Performance Size Exclusion Column for Molecular Weight Distribution of Pectin, **Carbohydr. Polym.**, 6, 361-366.
- DONAGHY, J.A. ve McKAY, A.M., (1994). Pectin Extraction From Citrus Peel by Polygalacturonase Produced on Whey, **Bioresource Tech.**, 47(1), 25-28.

- EARLE, R. L. (1983). **Unit Operations in Food Processing**, ikinci Baskı , Pergamon Press, New York, 151-155
- EL-NAWAWI, S.A. ve SHEHATA, F.R. (1987). Extraction of Pectin from Egyptian Orange Peel. Factors Affecting the Extraction, **Biological Wastes**, 20(4), 281-290.
- EL-NAWAWI, S.A. ve SHEHATA, F.R.(1988). Effect of the Extraction Temperature on the Quality Characteristics of Pectin Extracted from Egyptian Orange Peel, **Biological Wastes**, 24(4), 307-311.
- EL-NAWAWI, S.A. ve HEIKAL, Y.A. (1996). Production of Pectin Pomace and Recovery of Leach Liquids from Orange Peel. **J. Food Engng.**, 28, 341-347.
- EVRAUZ,Ö. (1985). **Ayçiçeği Tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu ile ilgili Teknolojik Öneriler**, Tübitak MBEAE Beslenme ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın no: 92.
- EVRAUZ, Ö., TEKE, İ., ERDAĞ, E. ve DİTYAPAK, İ. (1984). Etibank Perlit Tesis Müdürlüğü Tarafından Üretilen Perlit Süzme Maddesinin Süzme İşlemlerine Yararışlılığı, **TÜBİTAK Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü**, Yayın No:88.
- EVRAUZ, Ö., BERÇİN; Ö.(1984). Perlit Süzme Yardımcı Maddesi Tipleri ve Kullanım Alanları, **TÜBİTAK Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü**, Yayın No:119.
- FISHMAN, M.L., GILLESPIE, D.T. ve SONDEY, S.M. (1991). Intrinsic Viscosity, and Molecular Weight of Pectin Components, **Carbohydrate Research**, 215, 91-104.
- FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C. W., MAUS, L. ve ANDERSEN, L.B.(1960). **Principles of Unit Operations**, John Wiley and Sons Inc, New York, 492-498.

- FRY, S.C. (1983). Feruloylated Pectins from the Primary Cell Wall: Their Structure and Possible Functions, **Planta**, 157, 111-123 .
- GEE, M., McCOMB, E.A. and McCREADY, R.M.(1958). A Method for the Characterization of Pectic Substances in Some Fruit and Sugar-Beet Marcs, **Food Research**, 23, 341-349.
- GENÇ, A. ve TOSUN, İ. (1994). Sabit Basıncılı Filtrasyonda Çamur Derişimi Değişimi, **UKMK-1 Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Tebliğ Kitabı**, 1. Cilt, 17-26, Ankara.
- GIERSCHNER, K. (1981). Pectin and Pectin Enzymes in Fruit and Vegetable Technology, **Gordian**, 81(718), 171-176 ve 81(9), 205-210.
- GOODBAN, A. E. ve OWENS, H.S. (1956). Isolation and Properties of Sugar Beet Araban, **Journal of the American Society Sugar Beet Technology**, (2), 129-132 .
- GREGORY, D.J.H. (1986). **The Functional Properties of Pectin in Various Food Systems**, In “ Interaction of Food Components”, Elsevier Applied Science Publishers, London, 211-240.
- GUICHARD, E., ISSANCHOU, S., DESCOURVIERES, A. and ETIEVANT, P. (1991). Pectin Concentration, Molecular Weight and Degree of Esterification: Influence on Volatile composition and Sensory Characteristics of Strawberry Jam., **J. Food Sci.**, 56(6), 1621-1627.
- GÜRBÜZ, Ü. Ve TEKİNŞEN, O.C. (1993). Besin Endüstrisinde Kullanılan Stabilizörler ve Emülgatörler, **Türk Vet. Hek. Dergisi**, 5(2), 39-43.
- HAMM, R. (1963). **The Water Imbibing Power of Foods**. In “Recent Advances in Food Science-3 “ Eds . Leitch. J.M ve Dhodes. D.N., London, 218-229.

- HERP, A. RICKARDS, T., MATSUMURA, G., JAKOSALEM, L.B. and PIGMAN, W.(1967). Depolymerization of Some Polysaccharides and Synthetic Polymers by L-Ascorbic Acid, **Carbohydrate Research**, 63-71.
- HERRERA, M.V., MATTHEWS, R.F. ve CRANDALL, P.G. (1979). Evaluation of a Beverage Clouding Agent from Orange Pectin Pomace Leach Water, **Proc. Fla. State Hort. Soc.**, 92, 151-153.
- HUONG, D.M. ve LUYEN, D.V. (1989). Optimization of Pectin Extraction from Dried Peel of Citrus Grandis, **Polymer Bulletin**, 22, 599-602.
- HWANG, J., ROSHDY, T.H., KONTOMINAS, M. ve KOKINI, J.L. (1992). Comparison of Dialysis and Metal Precipitation Effects on Apple Pectins. **J. Food Sci.**, 57, 1180-84.
- IBARZ, A., VICENTE, M. ve GRAELL, J. (1987). Rheological Behaviour of Apple Juice and Pear Juice and Their Concentrates, **Journal of Food Engineering**, 6, 257-267.
- IONUE, A., SAKAMOTO, K. ve IYAMA, M. (1985). Properties of Pectin in the Peel and Pulp of Satsuma Mandarin, Natsumikan, Hassaku and Navel Orange, **Bulletin of Hiroshima Prefectural Food**, 17, 7-11.
- ISIHARA, A. (1992). On the Vscosity of Chain Polymers, **Polymer**, 33(1), 111-112.
- İLYAS, M. (1989). **Agar ve Protein Konsantresi Üretiminde Hammadde Olarak Gracilaria Verrucosa'nın Kullanım Olanakları**, Doktora Tezi, Ege Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Müh. Anabilim Dalı, İzmir.
- JOSLYN M.A. (1961). Physiological and Enzymological Aspects of Juice Production. In: Tressler DK, Joslyn MA (eds), **Fruit and Vegetable Juice Processing Technology**, AVI Pub Co, Westport, CT, 64-116.

- JOHNSON, R. M. ve BREENE, W.M. (1988). Pectin Gel Strength Measurement, **Food Technology**, 87-93.
- KEREZOVA, M., TSANKOV, D. ve MALCHEV, E. (1991). Influence of Magnetic Field of the Viscosity of Pectin Solutions, **Kolloidnyi Zhurnal**, 53(5), 855-857.
- KESKİN, H. (1981). **Besin Kimyası Cilt I**, İstanbul Üni., Yayın no: 2888.
- KHAN, A.A., SIDDIQUE, M.I., SIDDIQUE, M. ve PARVEEN, N.(1985). Production and Characterization of Pectin from Orange Peel, **J. Agric. Res.**, 23(2), 151-154.
- KIM, K. H., MEYSSAMI, B. ve WILEY, R.C.(1989). Pectinase Recovery from Ultrafiltered Apple Juice, **Journal of Food Science**, 54 (2), 412-415.
- KING, K., NORTON, G., MITCHELL, J.R. ve CAYGILL, J.(1988). A Study of Factors Affecting In-Situ Deesterification of Mango (*Mangifera Indica*) Pectin, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 45 (3), 231-241.
- KINTNER, P.K. ve VAN BUREN, J.P. (1982). Carbohydrate Interference and its Correction in Pectin Analysis Using the m-Hydroxydiphenyl Method, **Journal of Food Science**, 47, 756-759.
- KIRK, D.E. ve OTHMER, D.F.(a) (1967). Pectic Substances, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 14, 636-651.
- KIRK, D.E. ve OTHMER, D.F.(b) (1967). Filtration, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 9, 264-285.
- KIRK, D.E. ve OTHMER, D.F.(1970). **Encyclopedia of Chemical Technology**, Vol. 21, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
- KIRTCHEV, N. A., PANCHEV, I. N. ve KRATCHANOV, C. (1989). Pectin Extraction in the Presence of Alcohols, **Carbohydrate Polymers**, 11(4), 257-263.

- KLAVONS, J.A. ve BENETT, R.D. (1986). Determination of Methanol Using Alcohol Oxidase and its Application to Methyl Ester Content of Pectins, **J. Agric. Food Chem.**, 34, 597-599.
- KOSEKI, M., KITABATAKE, N., DOI, E., YASUNO, T., OGINO, S., ITO, A. ve ENDO, F. (1986). Determination of Pectin in the Presence of Food Polysaccharides, **Journal of Food Science**, 51 (5), 1329-1332.
- KRATCHANOVA, M., BENEMOU, C. ve KRATCHANOV, C. (1991). On the Pectic Substances of Mango Fruits, **Carbohydrate Polymers**, 15, 271-282.
- KUJAWSKI, M. ve TUSZYNSKI, T. (1987). A Comparison of Some Methods for the Determination of Methoxyl Groups in Commercial Pectin Preparations, **Die Nahrung**, 31 (3), 233-238.
- LAVRENKO, P.N. (1990). Representation of Hydrodynamic Data as a Function of Molecular Weight for Semi-Rigid and Rigid-Chain Polymers, **Polymer**, 31, 1481-1485.
- LEE, F.A. (1983). **Basic Food Chemistry** 2th Edition, New York, The Avi Publishing Company.
- LEE, D.J. ve HSU, Y.H. (1993). Cake Formation in Capillary Suction Apparatus, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32, 1180-1185.
- LIONNET G.R.E. (1984). The Specific Cake Resistance of South African Filter Muds, **International Sugar Journal**, 86(1023), 80-83.
- LODGE, N., NGUYEN, T.T. ve McINTYRE, D. (1987). Characterization of a Crude Kiwifruit Pectin Extract, **J. Food Sci.**, 52(4), 1095-1096.
- LOPES, J. A., GONCALVES, M. P. ve RAO, M.A. (1992). Rheological Properties of High- Methoxyl Pectin and Locust Bean Gum Solutions in Steady Shear, **Journal of Food Science**, 57(2), 443-448.

- MA, E., CERVERA, Q., SANCHEZ, M. ve GASPAR, M. (1993). Integrated Utilization of Orange Peel, **Bioresource Technology**, 44(1), 61-63.
- McCABE, W.L., SMITH, J.C. ve HARRIOTT, P. (1985). **Unit Operations of Chemical Engineering**, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- McCOMB E.A. ve McCREADY, R.M. (1957). Determination of Acetyl in Pectin and in Acetylated Carbohydrate Polymers. **Anal. Chem.**, 29, 819-821.
- McCREADY, R.M. ve McCOMB, E. A. (1954). Pectic Constituents in Ripe, and Unripe Fruit, **Food Research**, 19, 530-533.
- McCREADY, R.M. ve GEE, M. (1960). Determination of Pectic Substances by Paper Chromatography, **Journal Agricultural Food Chemistry**, 8(6), 510-513.
- McCREADY, R.M. (1966). Polysaccharides of Sugar Beet Pulp, A Review of Their Chemistry, **Journal American Sugar Beet Technology**, 14, 261-270.
- McCREADY, R.M., SHEPHERD, A.D., SWENSON, H.A., ERLANDSEN, R.F. ve MACLAY, W.D. (1951). Determination of Citrus Pectic Substances by Optical Rotation, **Analytical Chemistry**, 23, 975-977.
- McCREADY, R.M. (1970). In **Methods in Food Analysis**, ed. M.A. Joslyn, 2nd.ed., Academic Press, New York, 565.
- McMILLAN, D.E. (1974). A Comparison of Five Methods for Obtaining the Intrinsic Viscosity of Bovine Serum Albumin, **Biopolymers**, 13, 1367.
- MIYAMOTO, A. ve CHANG, K.C. (1992). Extraction and Physicochemical Characterization of Pectin from Sunflower Head Residues. **J. Food Sci.**, 57(6), 1439-1443.

- OAKENFUL, D. ve SCOTT, A. (1984). Hydrophobic Interaction in the Gelation of High Methoxyl Pectins, **Journal of Food Science**, 49(4), 1093-1098.
- PANCHEV, I. N., KIRTCEV, N.A. ve KRATCHANOV, C. (1989). Kinetic Model of Pectin Extraction, **Carbohydrate Polymers**, 11(3), 193-204.
- PANG, S. ve RUDIN, A. (1992). Use of Continuous Viscometer and Light Scattering detectors in Characterization of Polyolefins: Comparisons of Data from Individual and Combined Detectors. **Journal of Applied Polymer Science**, 46, 763-773.
- PARVEEN, N., SALIM, R., ALI, L. ve SIDDIQUE, M.I. (1985). Utilization of Citrus Peel. Physico- Chemical Properties of Pectin as Affected by Citric Acid During Processing, **Journal of Agricultural Research**, 231(2), 147-150.
- PEARSON, D. (1970). **The Chemical Analysis of Foods**, 6th Edition, London, T.A. Constable Ltd.
- PERRY, R.H. ve GREEN, D., (1984). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- PHATAK, L., CHANG, K.C. ve BROWN, G. (1988). Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-Beet Pulp, **Journal of Food Science**, 53 (3), 830-833.
- PIPPEN, E. L., McCREADY, R.M. ve OWENS, H.S. (1950). Gelation Properties of Partially Acetylated Pectins, **American Chemical Society**, 72, 813-816.
- PLÖGER, A. (1992). Conductivity Detection of Pectin : A Rapid HPLC Method to Analyze Degree of Esterification, **Journal of Food Science**, 57(5), 1185- 1197.

- POSTLMAYR, H. L., LUH, B. S. ve LEONARD, S.J. (1956). Characterization of Pectin Changes in Freestone and Clingstone Peaches During Ripening and Processing, **Food Technology**, 10, 618-625.
- POTTER, R.S. (1966). Extraction of Pectin, **Process Biochemistry**, 1, 378- 384.
- RAO, M.A., COOLEY, M.J. ve VITALI, A.A. (1984). Flow Properties of Concentrated Juices at Low Temperatures, **Food Technol.**, 38(3), 113-119.
- RAO, D.G. (1993). Studies on Viscosity-Molecular Weight Relationship of Chitosan Solutions, **J. Food Sci. Technol.**, 30, 66-67.
- RENARD, C. ve THIBAUT, J. F. (1993). Structure and Properties of Apple and Sugar- Beet Pectins Extracted by Chelating Agents, **Carbohydrate Research**, 244(1), 99- 104.
- ROBOZ, E. ve VAN HOOK, A. (1946). Chemical Study of Beet Pectin, **Journal of the American Society Sugar Beet Technology**, 4, 574-583.
- ROMBOUTS, F. M. ve THIBAUT, J. F. (a) (1986). Enzymic and Chemical Degradation and the Fine Structure of Pectins from Sugar-Beet Pulp, **Carbohydrate Research**, 154, 189-203.
- ROMBOUTS, F. M. ve THIBAUT, J. F. (b) (1986). Feruloylated Pectic Substances from Sugar-Beet Pulp, **Carbohydrate Research**, 154, 177-187.
- ROUSE, A.H. ve CRANDALL, P.G. (1976). Nitric Acid Extraction of Pectin from Citrus Peel, **Proc. Fla. State Hort. Soc.**, 89, 166-168.
- RUTH, B.F. (1935). Studies in Filtration III. Derivation of General Filtration Equations, **Ind.Eng.Chem.**, 27, 708-723.
- SALDAMLI, İ. (1985). **Gıda Katkı Maddeleri ve İngrediyenler**, Ankara.

SALDAMLI,İ. ve SALDAMLI,E. (1990). **Gıda Endüstrisi Makinaları**, 1. Baskı, Önder Matbaa, Ankara.

SCOTT, R. W. (1979).Colorimetric Determination of Hexuronic Acids in Plant Materials, **Analytical Chemistry**, 51, 936-941.

SHOMER, I., MERIN, U. (1984). Recovery of Citrus Cloud from Aqueous Peel Extract by Microfiltration, **Journal of Food Science** ,49,991-994.

SPEISER, R. ve EDDY, C.R. (1946). Effect of Molecular Weight and Method of Deesterification on the Gelling Behaviour of Pectin, **Amer. Chem. Soc. J.**, 68(2), 287- 293.

SPEIRS, C. I., BLACKWOOD, G. C. ve MITCHELL, J.R. (1980). Potential Use of Fruit Waste Containing in Vivo De-esterified Pectin as a Thickener in Canned Products, **J. Sci. Food Agric.**, 31, 1287-1294.

SZANIWASKI, A. R. ve SPENCER, H. G. (1991). Microfiltration of Pectin Solutions by a Titanium Dioxide Membrane, **Key Engineering Materials**, 61, 243-248.

ŞAHİN, S. ve BAYINDIRLI, L. (1993). The Effect of Depectinization and Clarification on the Filtration of Sour Cherry Juice, **Journal of Food Eng.**, 19, 237-245.

TANGLERTPAIBUL, T. ve RAO, M. A.(1987). Intrinsic Viscosity of Tomato Serum as Affected by Methods of Determination and Methods of Processing Concentrates, **Journal of Food Science**, 52 (6), 1642-1645

TAKAI,R., ABE, H., WATANABE, H., HASEGAWA, H. ve SAKAI, Y. (1987). Average Specific Cake Resistance Determined in The Presence of Sedimentation in Filtration of Starch Slurry under Constant Pressure, **Journal of Food Engineering** ,9,265-275.

TAYGUN,N. (1973). **Şeker Fabrikasyonunda Süzme, İşletme Mühendisleri Seminer Notları**, Cilt 2, Bölüm 14, Türkiye Şeker Fab. A.Ş. Şeker Enstitüsü, Ankara.

TAYGUN,N., ve ÇETİN,C. (1977). Türkiye'de Kizelgur Üretimi Nasıl Gerçekleşti, **Şeker**, 15(104), 1-15.

TEHCHIEN, D.C. ve KOKINI, J.L. (1987). Rheological Properties and Conformation of Tomato Paste Pectins, Citrus and Apple Pectins, **Journal of Food Science**, 52(6), 1658-1664.

THIBAUT, J.F. (1983). Enzymatic degradation and β -elimination of the Pectic Substances in Cherry Fruits. **Phytochemistry**, 22(7), 1567-1571.

THIBAUT, J.F. ve ROMBOUTS, F.M. (1986). Effects of some Oxidising Agents, Especially Ammonium Peroxysulfate, on Sugar-Beet Pectins. **Carbohydr. Res.**, 154, 205-215.

THOMSON, R.A.M. (1983). **Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers**, Plenum Press, New York.

TIEN, C.J., CHIANG, B.H. (1992). Filtration of Soy Sauce by Ceramic Membrane, **Journal of Food Science**, 57(3), 740-742.

TILLER, F. M., ALCIATORE, A. ve SHIRATO, M. (1977). Filtration in the Chemical Process Industry. In: C. Orr (Editor) , **Filtration Principles And Practices**, Part I.Marcel Dekker Inc., New York.

TODISCO, S., CALABRO, V. ve IORIO, G.(1994). Kinetic Model for the Pectin Hydrolysis Using an Endo-acting Pectinase from Rhizopus, **Journal of Molecular Catalysis**, 92(3), 333-346.

TÜZÜN, Ş., TAŞÇIOĞLU, S. ve ŞENEL, R. (1989). Studies on Some Physicochemical Properties of Apple Peel Pectin, **Chimica Acta Turcica**,17, 211-225.

- WANG, C.C.H. ve CHANG, K.C. (1994). Beet Pulp and Isolated Pectin Physicochemical Properties as Related to Freezing , **Journol of Food Science**, 59(6), 1153-1167.
- WESTERLUND, E., AMAN, P., ANDERSSON, R. ve ANDERSSON, R.E. (1991). Chemical Charecterization of Water- Soluble Pectin in Papaya Fruit, **Carbohydrate Polymers**, 15, 67-78.
- WHITAKER, J. R. (1984). Pectic Substances, Pectic Enzymes and Haze Formation in Fruit Juices, **Enzyme and Microb. Technol.**, 6 (8), 341-349.
- WILLIAMSON, G., FAULDS, C.B., MATTHEW, J.A., ARCHER, D.B., MORRIS, V.J., BROWNSEY, G.J. ve RIDOUT, M.J. (1990). Gelation of Sugarbeet and Citrus Pectins Using Enzymes Extracted from Orange Peel, **Carbohydrate Polymers**, 13, 387-397.
- WU,Y. (1994). An Analysis of Constant-Pressure Filtration, **Chemical Engineering Science** , 49(6), 831-836.
- YİĞİT, V. (1975). **Türkiye' de Çeşitli Hammaddelerde Bulunan Pektin Miktarları ve Pektin Üretimi Olanakları**, Tübitak MBEAE Beslenme ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın no: 7.
- ZITKO, V. ve BISHOP, C. T. (1965). Fractionation of Pectins from Sunflowers, Sugar Beets, Apples and Citrus Fruits, **Canadian Journal Chemistry**, 43, 3206-3214.

7. EKLER

EK-1

Tablo 1. pH ve Ekstraksiyon Süresinin Pektin Verimine Etkisi (eks. sic. :85 °C)

pH	30 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
1.5	37.99	40.01	41.79	29.73
2.0	29.54	29.76	29.95	21.35
2.5	26.12	26.30	26.98	16.34
3.0	18.48	19.30	20.28	15.03

Tablo 2. pH ve Ekstraksiyon Süresinin Pektin Verimine Etkisi (eks. sic. :90 °C)

pH	30 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
1.5	39.71	42.08	43.10	30.99
2.0	30.37	31.23	34.66	30.46
2.5	28.56	28.66	29.58	28.16
3.0	20.37	22.38	22.45	21.32

Tablo 3. pH ve Ekstraksiyon Süresinin Pektin Verimine Etkisi (eks. sic. :95 °C)

pH	30 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
1.5	40.28	40.85	43.93	32.19
2.0	33.94	36.26	36.96	30.85
2.5	29.41	32.82	33.25	28.31
3.0	23.48	25.80	27.29	26.51

Tablo 4. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektin Örnekleri İçin (C , η_{sp}/C) ve (C , $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) Eğrilerinin Verileri (pH = 7.0, 25 °C)

$C \times 10^2$ (kg/l)	η_{sp}/C (l/kg) 6	$(\eta_r^{1/6}-1) / C$ (l/kg)
0,25	180	153
0,5	142	112
1,0	178	112
1,5	380	185
2,0	839	503

Tablo 5. AO Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektin Örnekleri İçin (C , η_{sp}/C) ve (C , $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) Eğrilerinin Verileri (pH = 7.0, 25 °C)

$C \times 10^2$ (kg/l)	η_{sp}/C (l/kg)	$6 (\eta_r^{1/6}-1) / C$ (l/kg)
0,25	152	132
0,5	113	93
1,0	170	108
1,5	298	131
2,0	514	149

Tablo 6. EDTA Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektin Örnekleri İçin (C , η_{sp}/C) ve (C , $6(\eta_r^{1/6}-1)/C$) Eğrilerinin Verileri (pH = 7.0, 25 °C)

$C \times 10^2$ (kg/l)	η_{sp}/C (l/kg)	$6 (\eta_r^{1/6}-1) / C$ (l/kg)
0,25	219	181
0,5	165	126
1,0	187	115
1,5	437	160
2,0	1003	199

Tablo 7. Pektin Çözeltilerinin Molekül Ağırlıklarının Tayini İçin Veriler

$C \times 10^2$ (kg/l)	$HC/\tau \times 10^5$ (kgmol/kg)		
	HCl	AO	EDTA
0.25	1.196	1.090	0.996
0.50	1.217	1.127	1.023
1.00	1.267	1.147	1.069
1.50	1.296	1.165	1.110
2.00	1.311	1.174	1.148

Tablo 8. Molekül Ağırlığının İntrinsik Viskozite ile Değişimi

$M_w, \text{ort.}$	$\ln \eta_i$
11.34	5.568
11.42	5.638
11.54	5.733

Tablo 9. HCl Ekstraksiyonuyla Elde Edilen Pektinin % 0.5' lik Çözeltisinin İndirgenmiş Viskozitesi Üzerine Şeker Konsantrasyonunun Etkisi

Şeker kons. (%)	Şeker varlığında % 0.5' lik pektin çözeltisinin indirgenmiş viskoziteleri(l/kg)		
	Dekstroz	Maltoz	Dekstrin
0	142	142	142
2	173	135	110
10	241	200	95
20	374	235	84
30	530	289	82
40	573	295	72
50	581	305	70

Tablo 10.HCl Ekstraksiyonuyl Elde Edilen Pektinin Farklı Konsantras-
yonlardaki Çözeltilerinin indirgenmiş Viskoziteleri Üzerine Aynı
Konsantrasyondaki Şekerlerin Etkisi

Pektin kons. (%)	% 20 dekstroz	% 20 maltoz
0.25	381	301
0.50	374	235
1.00	338	177
1.50	204	151
2.00	171	125

Tablo 11. HCl Ekstraksiyonuyl Elde Edilen Pektinin Spesifik Akıcılığının
Askorbik Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zamanla Değişimi
(pektin kons: % 0.25, 0.1 M fosfat tamponu, pH= 7.0, 25°C)

Süre (dk.)	Spesifik akıcılık (0.33 mM ask. asit)	Spesifik akıcılık (3.30 mM ask. asit)
0	2.22	2.22
30	2.33	2.41
60	2.54	2.70
90	2.75	2.95
120	2.85	3.11

Tablo 12. HCl Ekstraksiyonuyl Elde Edilen Pektinin Spesifik Akıcılığının
Askorbik Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zamanla Değişimi
(pektin kons: % 0.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH= 7.0, 25°C)

Süre (dk.)	Spesifik akıcılık (0.33 mM ask. asit)	Spesifik akıcılık (3.30 mM ask. asit)
0	1.41	1.41
30	1.59	1.68
60	1.75	1.92
90	1.88	2.13
120	2.04	2.35

Tablo 13. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin Spesifik Akıcılığının Askorbik Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zamanla Değişimi
(pektin kons: % 1.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH= 7.0, 25 °C)

Süre (dk.)	Spesifik akıcılık (0.33 mM ask. asit)	Spesifik akıcılık (3.30 mM ask. asit)
0	0.56	0.56
30	0.76	0.78
60	0.88	0.98
90	1.10	1.21
120	1.23	1.34

Tablo 14. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin Spesifik Akıcılığının Askorbik Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zamanla Değişimi
(pektin kons: % 1.5, 0.1 M fosfat tamponu, pH= 7.0, 25 °C)

Süre (dk.)	Spesifik akıcılık (0.33 mM ask. asit)	Spesifik akıcılık (3.30 mM ask. asit)
0	0.18	0.18
30	0.26	0.28
60	0.34	0.37
90	0.43	0.46
120	0.52	0.56

Tablo 15. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin Spesifik Akıcılığının Askorbik Asit Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Zamanla Değişimi
(pektin kons: % 2.0, 0.1 M fosfat tamponu, pH= 7.0, 25 °C)

Süre (dk.)	Spesifik akıcılık (0.33 mM ask. asit)	Spesifik akıcılık (3.30 mM ask. asit)
0	0.060	0.060
30	0.091	0.099
60	0.120	0.140
90	0.150	0.170
120	0.180	0.210

Tablo 16. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin Farklı Konsantrasyonlardaki Çözeltilerinin İnd. Vis. / İlk İnd. Vis. Değerlerinin Zamanla Değişimi (Amonyum Persülfat Kons: 10 mM, Sıc: 25 °C)

Süre (saat)	İnd. vis. / İlk ind. vis. % 0.25'lik pektin	İnd. vis. / İlk ind. vis. % 0.5'lik pektin	İnd. vis. / İlk ind. vis. % 1.0'lık pektin
1	1.36	1.30	1.38
2	1.39	1.38	1.40
3	1.42	1.45	1.48
4	1.53	1.61	1.75
5	1.62	1.74	2.50
6	1.85	2.20	3.50
7	2.10	3.10	4.40
8	2.60	4.20	5.20

Tablo 17. HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin % 0.5' lik Çözeltisinin İnd. Vis. / İlk İnd. Vis. Değerlerinin Amonyum persülfat Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi (pektin kons: % 0.5, sıcaklık: 25 °C)

Süre (saat)	Amonyum persülfat konsantrasyonu			
	10 mM	15 mM	20 mM	40 mM
1	1.30	1.41	1.50	1.53
2	1.38	1.48	1.58	1.67
3	1.45	1.61	1.70	2.10
4	1.61	1.70	1.79	2.45
5	1.74	1.81	1.92	2.13
6	2.20	2.35	2.65	2.01
7	3.10	3.60	2.42	1.93
8	4.20	3.74	2.36	1.79

Tablo 18. % 0.25'lik Pektin Çözeltisinin Viskozitesinin Tuz Konsantrasyonu ile Değişimi

Tuz kons. (%)	Viskozite (mPas)		
	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄
0	1.67	1.67	1.67
0.5	1.50	1.48	1.42
1.0	1.38	1.35	1.30
1.5	1.37	1.31	1.25
2.0	1.37	1.30	1.24

Tablo 19. Pektin Çözeltilerinin Viskozine Sıcaklık ve Konsantrasyonun Etkisi

C x 10 ² (kg/l)	η (mPa s)				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0.25	1.67	1.29	0.99	0.78	0.64
0.50	1.97	1.45	1.00	0.83	0.73
1.00	3.20	2.46	1.92	1.30	1.13
1.50	7.72	5.35	3.92	3.04	2.27
2.00	20.48	12.33	9.97	6.77	5.16

Tablo 20. Arrhenius Grafiği

1/T x 10 ³ (K ⁻¹)	ln η				
	% 0,25	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
3.41	0.513	0.678	1.163	2.044	3.019
3.30	0.255	0.370	0.900	1.677	2.512
3.20	-0.011	-0.002	0.650	1.367	2.300
3.10	-0.246	-0.186	0.265	1.112	1.912
3.00	-0.446	-0.317	0.118	0.820	1.640

Tablo 21. Pektin Çözeltilerinin Akış Aktivasyon Enerjilerinin Konsantrasyon ile Değişimi

$C \times 10^2 (\text{kg/l})$	$\ln E_a$
0.25	2.972
0.50	3.026
1.00	3.093
1.50	3.191
2.00	3.302

Tablo 22. $\ln C$ - $\ln \eta_o$ Grafiği

$\ln C$	$\ln \eta_o$
-5.992	-0.596
-5.298	-0.916
-4.605	-0.955
-4.200	-1.047
-3.912	-1.266

Tablo 23. C - $\ln \eta_o$ Grafiği

$C \times 10^2 (\text{kg/l})$	$\ln \eta_o$
0.25	-0.596
0.50	-0.916
1.00	-0.955
1.50	-1.047
2.00	-1.266

Tablo 24. $\ln C - \ln \eta$ Grafiği

$\ln C$	$\ln \eta$				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
-5.992	0.513	0.255	-0.011	-0.246	-0.446
-5.298	0.678	0.370	-0.002	-0.186	-0.317
-4.605	1.163	0.900	0.650	0.265	0.118
-4.200	2.044	1.677	1.367	1.112	0.820
-3.912	3.019	2.512	2.300	1.912	1.640

Tablo 25. $C - \ln \eta$ Grafiği

$C \times 10^2$ (kg/l)	$\ln \eta$				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0.25	0.513	0.255	-0.011	-0.246	-0.446
0.50	0.678	0.370	-0.002	-0.186	-0.317
1.00	1.163	0.900	0.650	0.265	0.118
1.50	2.044	1.677	1.367	1.112	0.820
2.00	3.019	2.512	2.300	1.912	1.640

Tablo 26. 0.20×10^5 Pa Basınç Farkında, Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda Süzülen Pektin Ekstraktının Filtrasyon Eğrilerinin Verileri

$V \times 10^6$ (m ³)	t (s)			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
30	140	72	57	59
60	288	166	201	161
90	495	285	316	266
120	688	399	460	391
150	904	534	596	530
180	1105	703	795	685
210	1350	920	973	855
240	1601	1172	1185	1060
270	1946	1418	1395	1265
300	2265	1712	1662	1533
330	2674	2115	2003	1782
360	3220	2691	2297	1948
390	3940	3321	2960	2628

Tablo 27. 0.33×10^5 Pa Basınç Farkında, Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda Süzülen Pektin Ekstraktının Filtrasyon Eğrilerinin Verileri

$V \times 10^6 \text{ (m}^3\text{)}$	$t \text{ (s)}$			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
30	63	41	29	18
60	158	106	65	60
90	280	174	100	125
120	430	265	249	197
150	570	402	355	290
180	747	580	475	395
210	970	789	600	487
240	1202	991	732	604
270	1450	1191	885	729
300	1750	1424	1127	911
330	2017	1643	1342	1075
360	2332	1874	1578	1260
390	2675	2167	1830	1460

Tablo 28. 0.47×10^5 Pa Basınç Farkında, Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda Süzülen Pektin Ekstraktının Filtrasyon Eğrilerinin Verileri

$V \times 10^6 \text{ (m}^3\text{)}$	$t \text{ (s)}$			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
30	60	17	22	17
60	138	55	63	57
90	262	120	133	113
120	376	192	203	187
150	780	275	296	282
180	1094	375	435	403
210	1340	470	585	520
240	1680	597	826	685
270	2054	730	972	836
300	2460	897	1211	1031
330	2910	1095	1346	1240
360	3395	1340	1827	1461
390	3917	1665	2091	1711

Tablo 29. 0.20×10^5 Pa Basınç Farkında, Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda Süzülen Pektin Ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nın V/A ile Değişimi

$V/A \times 10^2$ (m)	$t/(V/A) \times 10^{-2}$ (s/m)			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0.406	344.83	177.34	140.39	145.32
0.812	354.68	204.43	247.54	198.28
1.218	406.40	233.99	259.44	218.39
1.624	423.65	245.70	283.25	240.76
2.029	445.54	266.14	293.74	261.21
2.436	453.61	288.70	326.36	281.20
2.842	475.02	323.83	342.37	300.84
3.248	492.92	360.95	364.84	326.36
3.654	532.57	388.17	381.77	346.20
4.060	557.88	421.77	409.36	377.59
4.466	598.75	473.68	448.50	399.01
4.872	660.92		471.47	399.84
5.277	746.64		560.93	498.01
5.683	891.26		594.41	512.41

Tablo 30. 0.33×10^5 Pa Basınç Farkında. Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda
Süzülen Pektin Ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nin V/A ile Değişimi

$V/A \times 10^2$ (m)	$t/(V/A) \times 10^{-2}$ (s/m)			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0.406	155.17	102.2	70.20	44.34
0.812	195.58	130.36	80.05	73.89
1.218	229.89	142.43	123.15	102.63
1.624	264.78	160.93	153.56	121.31
2.029	281.93	198.13	174.96	142.93
2.436	306.65	238.19	195.07	162.15
2.842	341.31	277.66	211.19	171.36
3.248	370.07	305.20	225.43	185.96
3.654	396.83	326.03	242.26	199.51
4.060	431.03	350.82	277.65	224.38
4.466	451.64	376.93	300.56	240.71
4.871	478.36	384.84	323.95	258.62
5.277	506.92	410.66	346.78	276.67

Tablo 31. 0.47×10^5 Pa Basınç Farkında Farklı Filtrasyon Sıcaklıklarda Süzülen Pektin Ekstraktı için $t/(V/A)$ 'nın V/A ile Değişimi

$V/A \times 10^2$ (m)	$t/(V/A) \times 10^{-2}$ (s/m)			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0.406	147.78	41.87	54.19	41.87
0.812	169.95	67.73	77.59	70.20
1.218	215.11	98.52	109.20	92.78
1.624	231.53	117.93	125.00	115.15
2.029	275.51	135.53	145.89	138.99
2.436	320.20	154.00	178.57	165.44
2.842	384.94	165.39	205.84	182.97
3.248	412.56	183.86	254.31	210.90
3.654	459.77	199.83	266.01	228.79
4.060	505.91	220.99	298.28	253.94
4.466	550.83	245.24	301.39	277.65
4.872	597.29	275.09	375.00	299.88
5.277	643.36	315.52	396.25	324.24

Tablo 32. Spesifik Kek Direncinin Süzme Basıncı ile Değişimi

$\ln \Delta P$	$\ln \alpha$			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
9.904	28.477	28.674	28.490	28.378
10.404	28.920	29.096	28.906	28.775
10.758	29.280	29.340	29.257	29.170

Tablo 33. Kizelgur Önkaplama Miktarının Spesifik Kek Direncine Etkisi

Önkaplama Miktarı (kg/m ²)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)		
	0.20x10 ⁵ Pa	0.33x10 ⁵ Pa	0.47x10 ⁵ Pa
0.0	2.840	4.330	5.490
0.3	1.182	1.716	8.510
0.5	3.260	2.036	5.316
0.7	4.300	2.767	3.827
0.9	5.210	2.850	3.185

Tablo 34. Beslemeye Kizelgur Katkı Konsantrasyonunun Spesifik Kek Direncine Etkisi

Beslemeye katkı kons. (kg/m ²)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)		
	0.20x10 ⁵ Pa	0.33x10 ⁵ Pa	0.47x10 ⁵ Pa
0.0000	2.840	4.330	5.490
0.0005	0.600	1.581	2.416
0.0010	0.484	1.552	2.165
0.0030	0.390	1.330	1.142
0.0050	0.209	0.500	0.683

Tablo 35. Önkaplama ve Beslemeye Katkı İşleminin BirlikteUygulanmasının Spesifik Kek Direncine Etkisi ($-\Delta P=0.20 \times 10^5$ Pa)

Beslemeye katkı kons. (kg/l)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)			
	Önkaplama miktarı (kg/m ²)			
	0.3	0.5	0.7	0.9
0	2.840	2.840	2.840	2.840
0.0005	1.193	0.786	1.249	1.274
0.0010	0.977	0.577	0.873	1.063
0.0030	0.298	0.235	0.312	0.360
0.0050	0.258	0.212	0.132	0.160

Tablo 36. Önkaplama ve Beslemeye Katkı İşleminin BirlikteUygulanmasının Spesifik Kek Direncine Etkisi ($-\Delta P=0.33 \times 10^5$ Pa)

Beslemeye katkı kons. (kg/l)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)			
	Önkaplama miktarı (kg/m ²)			
	0.3	0.5	0.7	0.9
0	4.330	4.330	4.330	4.330
0.0005	4.120	1.790	0.978	1.486
0.0010	3.400	1.599	0.622	1.307
0.0030	0.510	0.472	0.483	1.305
0.0050	0.325	0.274	0.431	0.260

Tablo 37. Önkaplama ve Beslemeye Katkı İşleminin Birlikte Uygulanmasının Spesifik Kek Direncine Etkisi ($-\Delta P=0.47 \times 10^5$ Pa)

Beslemeye katkı kons. (kg/l)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)			
	Önkaplama miktarı (kg/m ²)			
	0.3	0.5	0.7	0.9
0	5.490	5.490	5.490	5.490
0.0005	2.245	2.886	3.500	2.834
0.0010	1.847	1.901	1.640	1.231
0.0030	1.342	1.123	1.617	0.981
0.0050	0.478	0.900	0.819	0.363

Tablo 38. Süzme Yardımcı Maddeleri Dışında Süzme Ortamında Biriken Katı Maddelerin Spesifik Kek Direncinin (α_1) Hesaplanmasında Kullanılan x Değerleri

Önkaplama miktarı (kg/m ²)	Beslemeye katkı kons. (kg/l)	x		
		0.20x10 ⁵ Pa	0.33x10 ⁵ Pa	0.47x10 ⁵ Pa
0.00	0.0005	0.118	0.112	0.115
0.00	0.0010	0.207	0.204	0.201
0.00	0.0030	0.435	0.432	0.432
0.00	0.0050	0.565	0.561	0.560
0.30	0.0005	0.116	0.114	0.113
0.30	0.0010	0.200	0.202	0.200
0.30	0.0030	0.438	0.433	0.431
0.30	0.0050	0.563	0.561	0.562
0.50	0.0005	0.117	0.114	0.115
0.50	0.0010	0.199	0.200	0.201
0.50	0.0030	0.427	0.431	0.433
0.50	0.0050	0.558	0.558	0.561
0.70	0.0005	0.114	0.111	0.114
0.70	0.0010	0.199	0.203	0.204
0.70	0.0030	0.433	0.432	0.433
0.70	0.0050	0.560	0.560	0.560
0.90	0.0005	0.115	0.116	0.114
0.90	0.0010	0.201	0.203	0.200
0.90	0.0030	0.430	0.433	0.433
0.90	0.0050	0.556	0.560	0.563

Tablo 39. Kizelgur ile Perlitin Süzme Yardımcı Maddesi Olarak Birlikte Kullanılması Durumunda Spesifik Kek Direncinin Filtrasyon Basıncıyla Değişimi (önkaplama miktarı:0.5 kg/m²)

$-\Delta P \times 10^5$ (Pa)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)		
	SYM Yok	Kizelgur	Kizelgur+Perlit
0.20	2.840	2.750	2.500
0.33	4.330	2.036	1.850
0.47	5.490	5.316	4.900

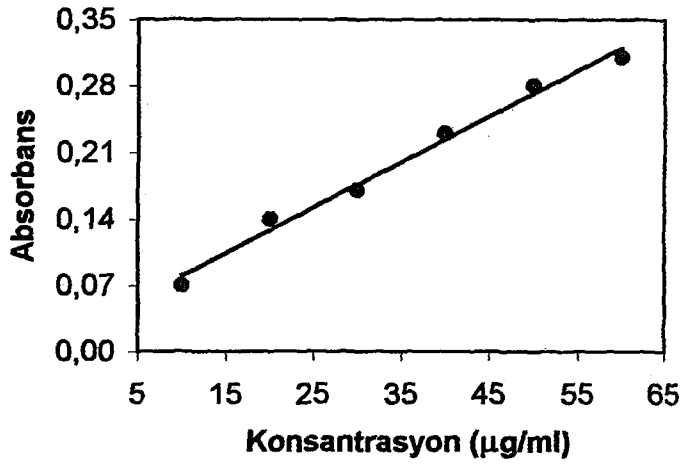
Tablo 40. Kizelgur ile Perlitin Süzme Yardımcı Maddesi Olarak Birlikte Kullanılması Durumunda Spesifik Kek Direncinin Filtrasyon Basıncıyla Değişimi (beslemeye katkı konsantrasyonu:0.003 kg/l)

$-\Delta P \times 10^5$ (Pa)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)		
	SYM Yok	Kizelgur	Kizelgur+Perlit
0.20	2.840	0.390	0.552
0.33	4.330	1.100	0.878
0.47	5.490	1.200	1.442

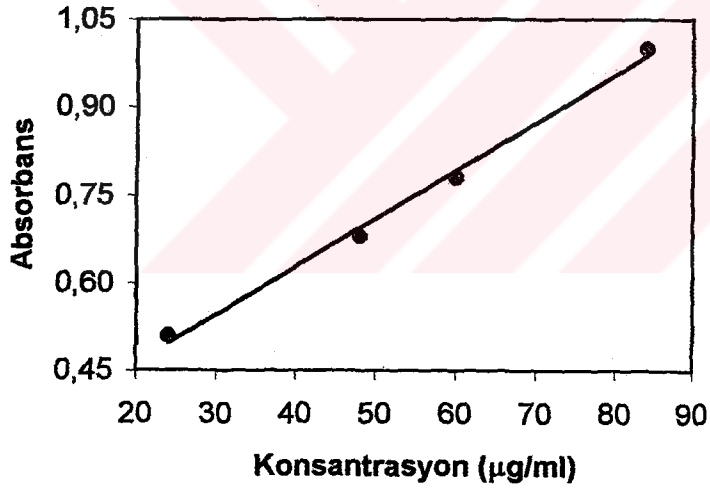
Tablo 41. Kizelgur ile Perlitin Süzme Yardımcı Maddesi Olarak Birlikte Kullanılması Durumunda Spesifik Kek Direncinin Filtrasyon Basıncıyla Değişimi (önkaplama miktarı:0.5 kg/m², beslemeye katkı konsantrasyonu:0.003 kg/l)

$-\Delta P \times 10^5$ (Pa)	$\alpha \times 10^{-12}$ (m/kg)		
	SYM Yok	Kizelgur	Kizelgur+Perlit
0.20	2.840	0.235	0.454
0.33	4.330	0.472	0.716
0.47	5.490	1.123	1.435

EK -2

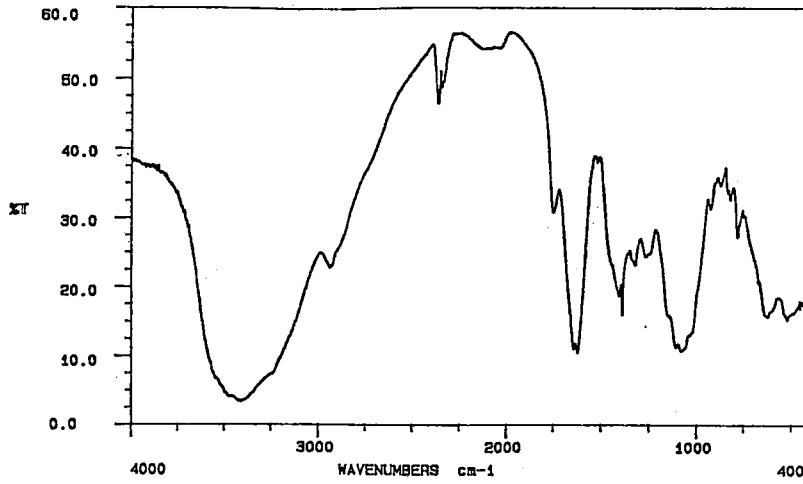


Şekil 1. Anhidrogalakturonik Asit Konsantrasyonu Tayini için Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

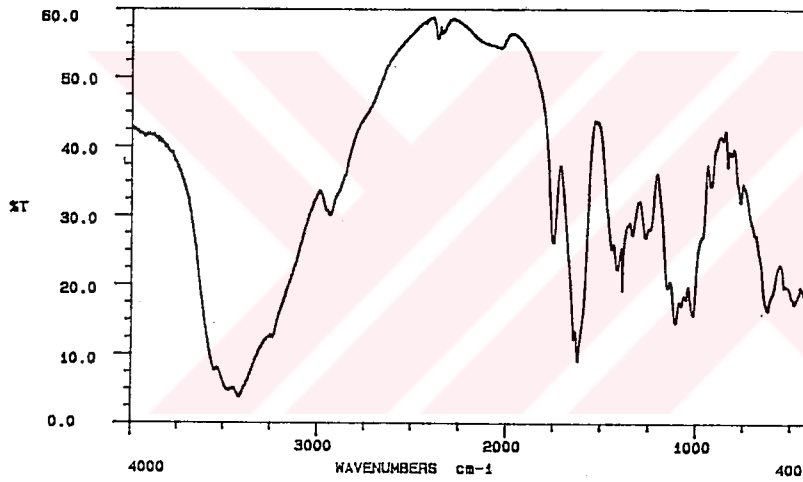


Şekil 2. Asetil Konsantrasyonu Tayini için Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

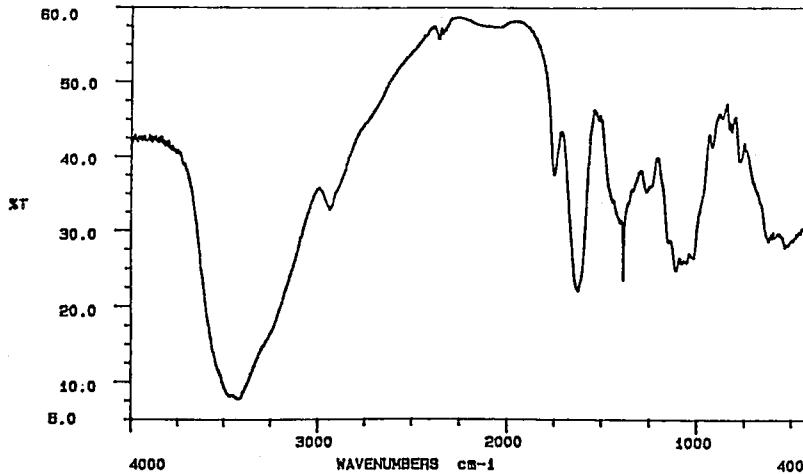
EK 3.



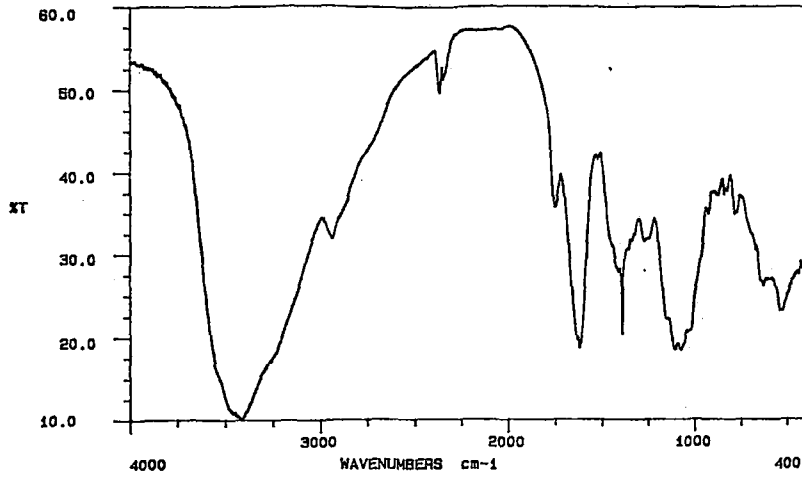
Amonyum Oksalat Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.5, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



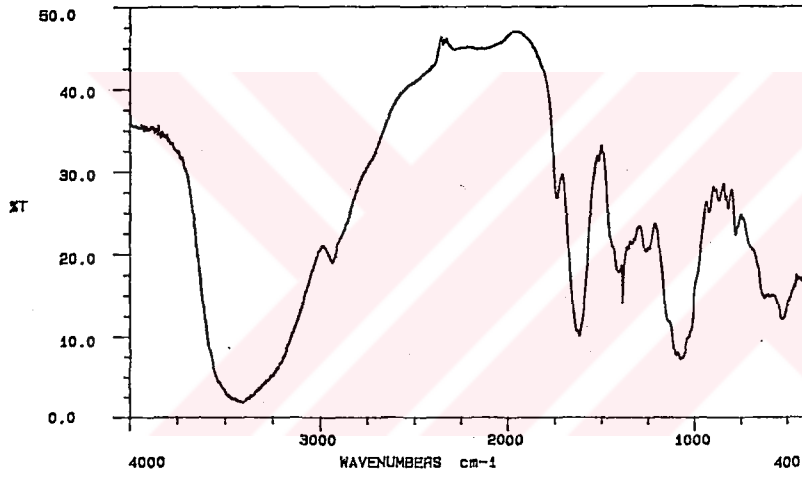
EDTA Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.6, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



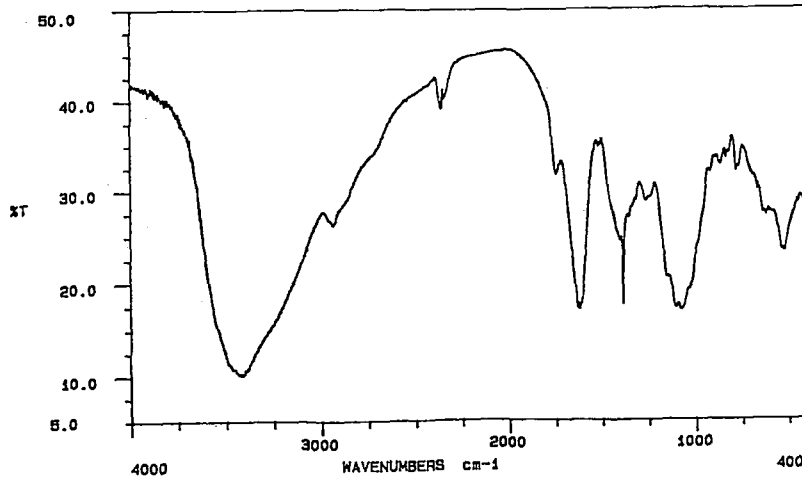
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.5, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



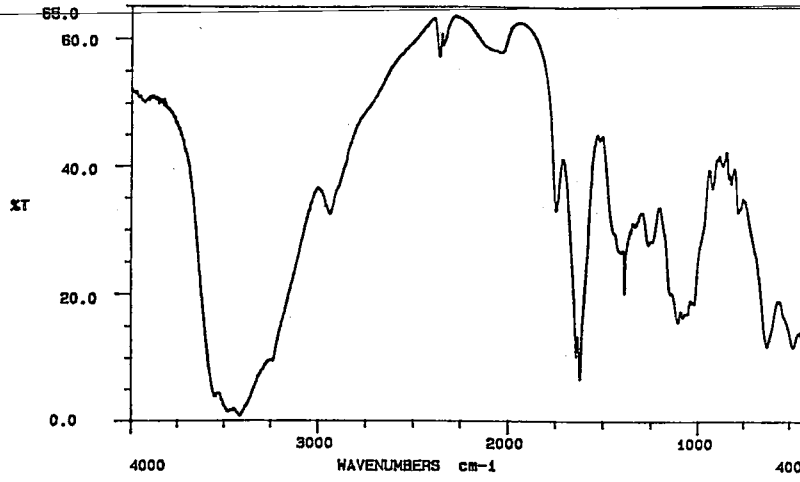
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=1.5, Süre=30 dk. Sıcaklık=90 °C)



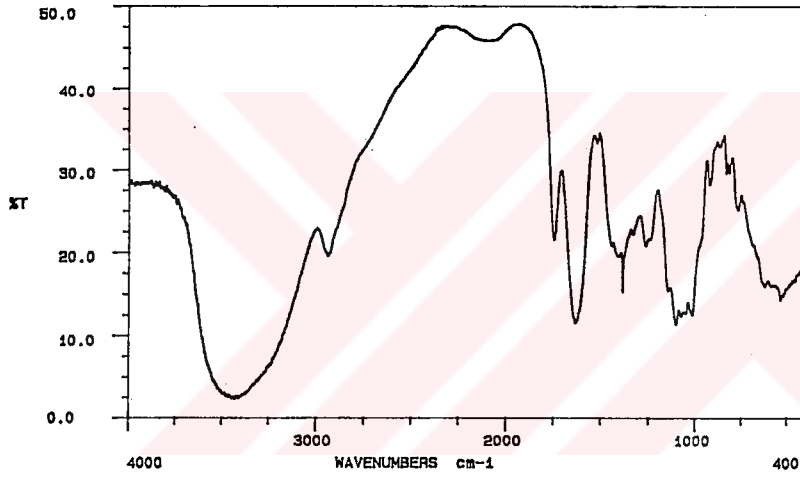
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=1.5, Süre=60 dk. Sıcaklık=90 °C)



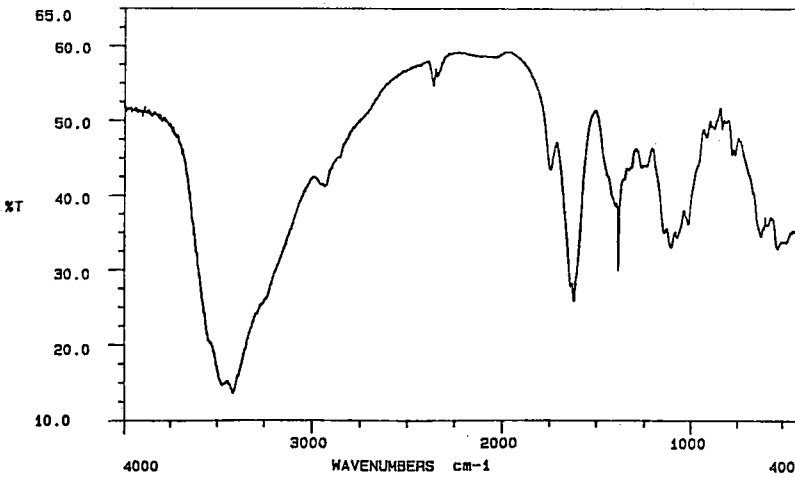
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=1.5, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



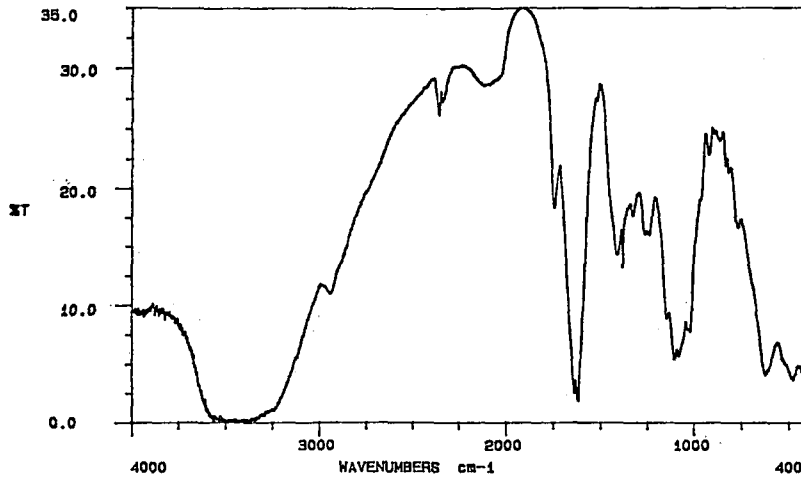
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=1.5, Süre=120dk. Sıcaklık=90 °C)



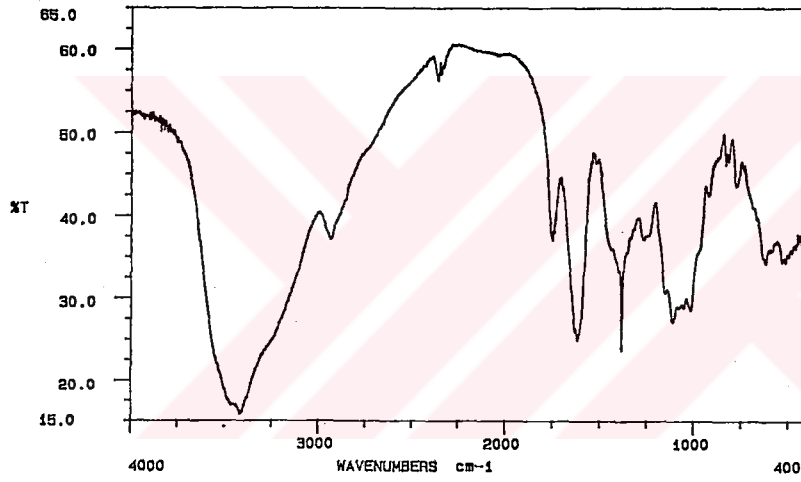
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.0, Süre=30 dk. Sıcaklık=90 °C)



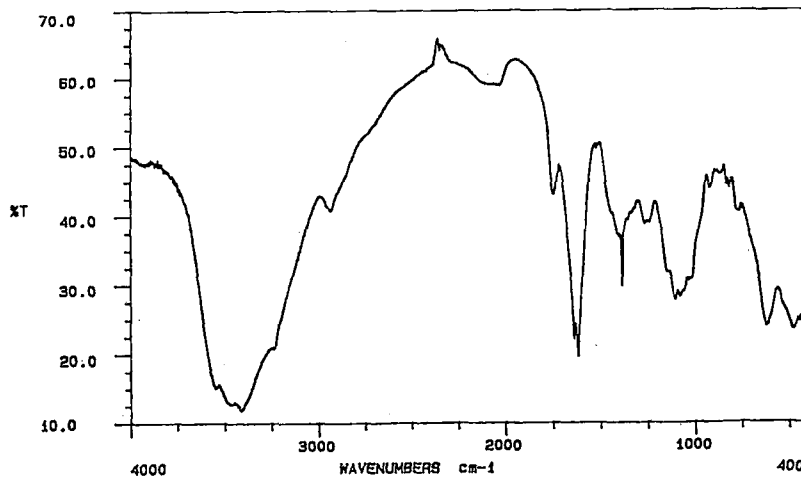
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.0, Süre=60 dk. Sıcaklık=90 °C)



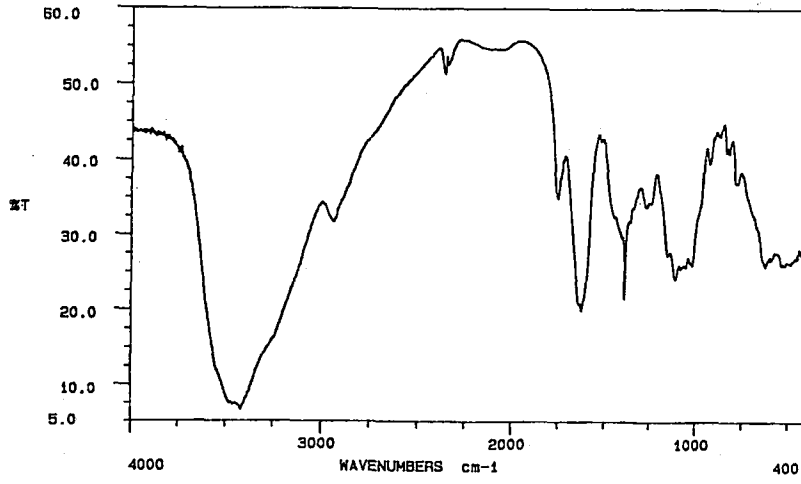
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.0, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



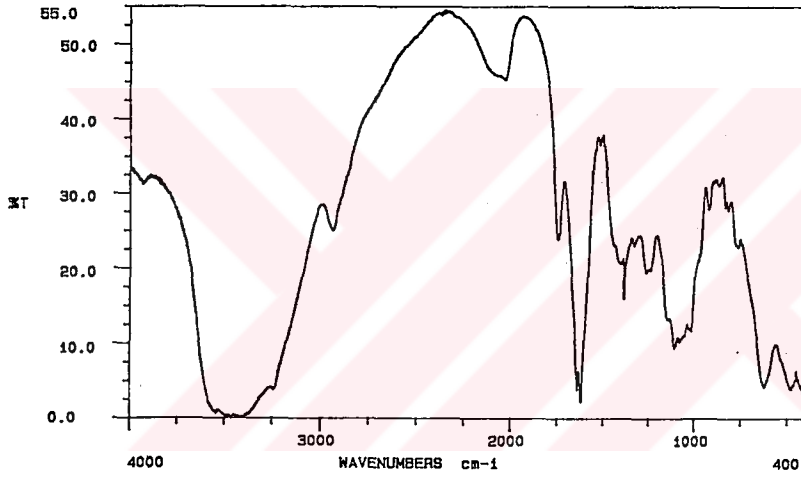
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.0, Süre=120 dk. Sıcaklık=90 °C)



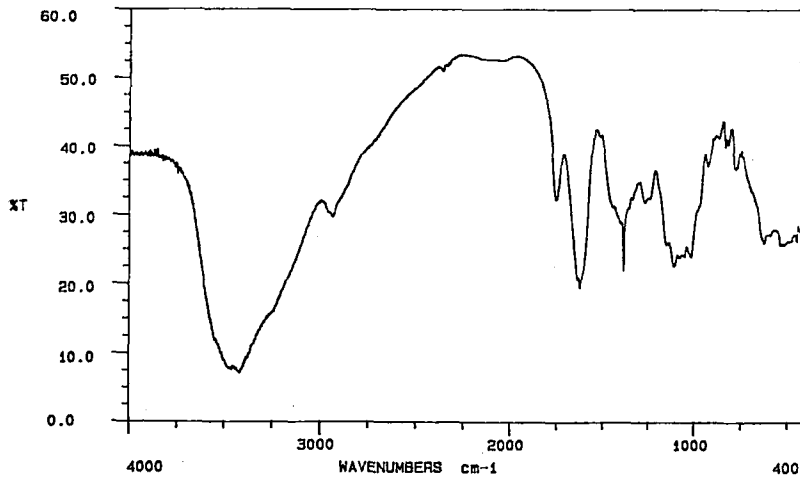
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.5, Süre=30 dk. Sıcaklık=90 °C)



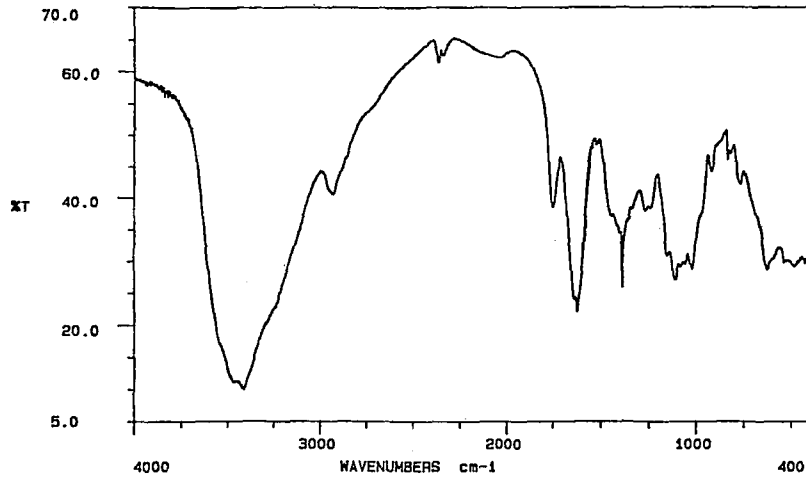
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.5, Süre=60 dk. Sıcaklık=90 °C)



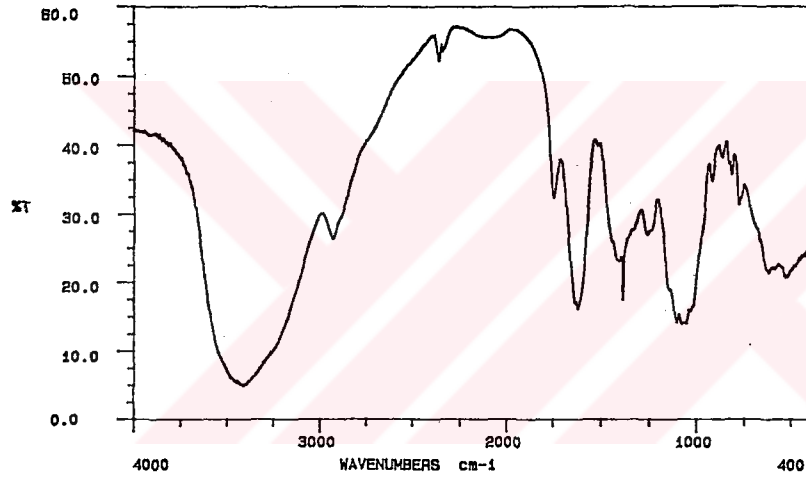
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=2.5, Süre=120 dk. Sıcaklık=90 °C)



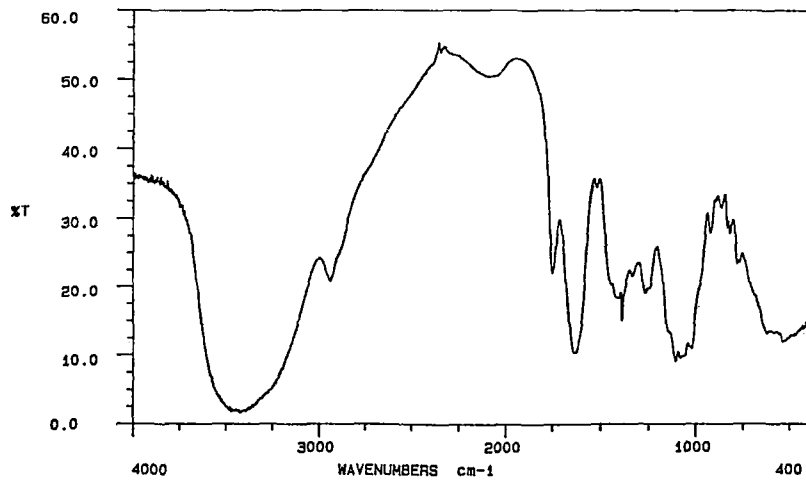
HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.0, Süre=30 dk. Sıcaklık=90 °C)



HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.0, Süre=60 dk. Sıcaklık=90 °C)



HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.0, Süre=90 dk. Sıcaklık=90 °C)



HCl Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Pektinin IR Spektrumu
(pH=3.0, Süre=120 dk. Sıcaklık=90 °C)

C
C
C
C

 EN KÜÇÜK KARELER METODU İLE FILTRASYON VERİLERİNİN
 DEĞERLENDİRİLMESİ İÇİN HAZIRLANAN FORTRAN PROGRAMI

```

OPEN(4,FILE='DOK.CIK')
WRITE(*,*)'PA=.....'
READ(*,*)PA
WRITE(*,*)'X=.....'
READ(*,*)X
WRITE(*,*)'ALAN=.....'
READ(*,*)ALAN
WRITE(*,*)'VIS=.....'
READ(*,*)VIS
WRITE(*,*)'Z=.....'
READ(*,*)Z
D=0
FAKT=10000
F=0
Q=0
E=0
H=0
J=1
T1=0
V1=0
WRITE(*,*)'SYM KULLANILIYORSA 1 KULLANILMIYORSA
*2 TUSUNA BASIN'
READ(*,*)SY
IF(SY.EQ.1)GOTO 35
WRITE(*,1)
WRITE(4,1)
1  FORMAT(1X,'SYM KULLANILMADI')
GOTO 2
35 WRITE(*,*)'SYM BESLEMeye KATKI OLARAK KULLANILDIYSA
*1 ÖNKAPLAMA OLARAK KULLANILDIYSA 2 İKİSİ BİRLİKTE
*KULLANILDIYSA 3 TUSUNA BASIN'
READ(*,*)BK
IF(BK.EQ.1) GOTO 15
IF(BK.EQ.2) GOTO 16
IF(BK.EQ.3) GOTO 17
15 WRITE(*,11)
WRITE(4,11)
11 FORMAT(1X,'SYM BESLEMeye KATKI OLARAK KULLANILDI')
WRITE(*,*)'SYM MİKTARINI GİRİNİZ='
READ(*,*)SYM
WRITE(*,18)SYM
WRITE(4,18)SYM
18 FORMAT(1X,'BK MİKTARI=',F7.4,1X,'g/ml')
GOTO 2
16 WRITE(*,21)
WRITE(4,21)
21 FORMAT(1X,'SYM ÖNKAPLAMA OLARAK KULLANILDI')
WRITE(*,*)'SYM MİKTARINI GİRİNİZ='
READ(*,*)SYM
WRITE(*,19)SYM
WRITE(4,19)SYM
19 FORMAT(25X,'2',/1X,'OK MİKTARI=',F7.4,1X,'g/cm')
GOTO 2
17 WRITE(*,29)
WRITE(4,29)
29 FORMAT(1X,'İKİ TEKNİK BİRLİKTE KULLANILDI')
WRITE(*,*)'BK MİKTARINI GİRİNİZ='

```

TÜRKİYE NÜFUS VE İSTATİSTİK KURULU
 İSTATİSTİK BÖLÜMÜ
 FİLTRELEME VE KONTROL MERKEZİ

```

READ(*,*)BK
WRITE(*,*)'OK MIKTARINI GİRİNİZ='
READ(*,*)OK
WRITE(*,39)BK,OK
WRITE(4,39)BK,OK
39  FORMAT(/1X,'BK MIKTARI=',F7.4,1X,'g/ml',/25X,'2',/1X,
* 'ÖK MIKTARI=',F7.4,1X,'g/cm')
2   OPEN(UNIT=1,FILE='DAT.DAT')
10  READ(1,*,END=40)V,T
    IF(J.GT.1) GOTO 90
    WRITE(*,49)
    WRITE(4,49)
49  FORMAT(1X,'_____')
    WRITE(*,59)
    WRITE(4,59)
59  FORMAT(1X,'_____')
    WRITE(*,69)
    WRITE(4,69)
69  FORMAT(1X,'          V          T          ')
    WRITE(*,79)
    WRITE(4,79)
79  FORMAT(1X,'_____')
    WRITE(*,89)
    WRITE(4,89)
89  FORMAT(1X,'_____')
90  A=T/(V/ALAN)
    V1=V
    T1=T
    WRITE(*,99)V,T
    WRITE(4,99)V,T
99  FORMAT(6X,F5.1,8X,F6.1)
    C=V*A
    D=D+C
    F=F+V
    E=E+A
    H=H+V**2
    Q=Q+A**2
    W=F**2
    J=J+1
    IF(J.EQ.Z) GOTO 9
    GOTO 10
9   REG=((Z-1)*D-F*E)/((((Z-1)*H-F**2)*((Z-1)*Q-E**2))**0.5)
    B1=((Z-1)*D-E*F)/((Z-1)*H-W)
    B2=(D*F-E*H)/(W-(Z-1)*H)
    ALFA=FAKT*B1*PA/(X*VIS)
    VM=B2*PA*100*ALAN/(X*ALFA*VIS)
    S=15
    WRITE(*,98)PA,S,REG,B1,B2,ALFA,VM
    WRITE(4,98)PA,S,REG,B1,B2,ALFA,VM
98  FORMAT(/2X,'PA=',F8.2,2X,'Pa',/,/2X,'T=',F8.2,2X,'C',/,/
* 2X,'R= ',F9.7,/,22X,'2',/2X,'EGLM=',F9.7,2X,'s/m',/,/2X,
* 'KAYMA= ',F10.7,2X,'s/m',/,/2X,'ALFA= ',F17.3,2X,'m/kg',/,22X,'3',
* /,2X,'VM=',F14.10,2X,'m')
    STOP
40  END

```

SYM KULLANILMADI

V	T
30.0	72.0
60.0	166.0
90.0	285.0
120.0	399.0
150.0	534.0
180.0	703.0
210.0	920.0
240.0	1172.0
270.0	1418.0
300.0	1712.0
330.0	2115.0
360.0	2691.0
390.0	3321.0

PA=20000.00 Pa

T= 15.00 C

R= 0.9786228

EG1M=0.0274074 s/m²

KAYMA= 1.5955560 s/m

ALFA= 2839658900000.000 m/kg³

VM= 0.0000737002 m

SYM BESLEMEYE KATKI OLARAK KULLANILDI

BK MİKTARI= 0.0005 kg/l

V	T
30.0	37.0
60.0	82.0
90.0	140.0
120.0	206.0
150.0	280.0
180.0	365.0
210.0	480.0
240.0	603.0
270.0	763.0
300.0	937.0
330.0	1125.0
360.0	1349.0
390.0	1593.0

PA=20000.00 Pa

T= 15.00 C

R= 0.9901921

EGİM=0.0000506 ² s/m

KAYMA= 0.0068147 s/m

ALFA= 601104821400.000 ³ m/kg

VM= 0.00005572130 m

SYM ONKAPLAMA OLARAK KULLANILDI

OK MIKTARI= 0.300 kg/m^2

V	T
30.0	250.0
60.0	505.0
90.0	812.0
120.0	1151.0
150.0	1485.0
180.0	1859.0
210.0	2268.0
240.0	2645.0
270.0	3152.0
300.0	3743.0
330.0	4527.0
360.0	5437.0
390.0	7030.0

PA=20000.00 Pa

T= 15.00 C

R= 0.9927741

EG1M=0.0001107 s/m^2

KAYMA= 0.0567926 s/m

ALFA= 1181965470000.000 m/kg

VM= 0.00007791800 m^3

İKİ TEKNİK BİRLİKTE KULLANILDI

BK MİKTARI= 0.0005 kg/l²

ÖK MİKTARI= 0.300 kg/m

V	T
30.0	150.0
60.0	325.0
90.0	485.0
120.0	780.0
150.0	1045.0
180.0	1335.0
210.0	1640.0
240.0	2090.0
270.0	2405.0
300.0	2995.0
330.0	3375.0
360.0	4025.0
390.0	4802.0

PA=20000.00 Pa

T= 15.00 C

R= 0.9897960

EGİM=0.0001348 s/m²

KAYMA= 0.0310457 s/m

ALFA= 22459632800.000 m/kg

VM= 0.00007058000 m³