T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ GIDA ATIKLARINDAN FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ VE ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK PEKTİN ELDESİ

PINAR KARBUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. NURCAN TUĞRUL

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ GIDA ATIKLARINDAN FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ VE ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK PEKTİN ELDESİ

Pınar KARBUZ tarafından hazırlanan tez çalışması 17.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Emek DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün FYL-2018-3481 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

"Çeşitli Gıda Atıklarından Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri ve Çeşitli Çözücüler Kullanılarak Pektin Eldesi" isimli yüksek lisans tez çalışmam ve üniversite eğitimim boyunca bilgisi ve tecrübesi ile bana yol gösteren; güleryüzü, hoşgörüsü ve birikimiyle yanımda olan, birlikte çalışmaktan mutluluk ve gurur duyduğum değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Tez çalışmam süresince değerli katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Emek DERUN'a,

Fikirleriyle ve tecrübeleriyle deneysel çalışmalarımda bana yol gösteren, hoşgörüsü ve deneyimleriyle desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. A. Seyhun KIPÇAK'a,

Deneylerimde ve analizlerimde her zaman güleryüzü ve sabrıyla bana yardımcı olan sevgili hocam Arş. Gör. Meral Yıldırım ve Kimya Yüksek Mühendisi Funda Demir'e,

Hayatım boyunca her zaman ve her konuda bana destek olan, gerek eğitimim gerekse hayatımın tüm anlarında fedakarlık ve özveriden kaçınmadan yanımda olduklarını bildiğim ve sahip olmaktan gurur duyduğum annem, babam ve biricik kardeşime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2019

Pınar KARBUZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Pektin 1
1.1.1.1 Pektinin Fiziksel ve Kimyasal Yapısı 2
1.1.1.2 Pektinin Kullanım Alanları 4
1.1.1.3 Pektinin Esterleşme Derecesi 5
1.1.1.4 Pektinin Jelleşmesi 6
1.1.1.5 Pektin Kaynakları 7
1.1.1.6 Pektin Üretimi 8
1.1.1.7 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler 9
1.1.2 Ekstraksiyon 10
1.1.2.1 Ultrason Destekli Ekstraksiyon (UAE) 11
1.1.2.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) 12
1.2 Tezin Amacı 15
1.3 Hipotez 16

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 17

2.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması 17
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar 18

2.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 18
2.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar 19
2.3 Pektin Ekstraksiyonu 23
2.3.1 Ultrason Destekli Ekstraksiyon (UAE) ile Pektin Üretimi 23
2.3.1.1 Limon Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi 23
2.3.1.2 Mandalina Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi 25
2.3.1.3 Kivi Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi 27
2.3.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) ile Pektin Üretimi 29
2.3.2.1 Limon Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi 29
2.3.2.2 Mandalina Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi 31
2.3.2.3 Kivi Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi 33
2.4 Örneklerin Karakterizasyonu 34
2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi 34
2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 35
2.5 Verim Hesabı 35
2.6 Esterleşme Derecesi Tayini 35
2.7 Jel Oluşumu ve % Çökme Gücü Hesabı 36

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR 39

3.1 Üretilen Pektin Örneklerinin Verim Sonuçları 39
3.1.1 Limon Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları 39
3.1.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları 41
3.1.3 Kivi Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları 43
3.2 Üretilen Pektin Örneklerinin FT-IR Sonuçları 44
3.2.1 Limon Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları 45
3.2.2 Mandalina Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları 47
3.2.3 Kivi Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları 49
3.3 Üretilen Pektin Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini 51
3.3.1 Limon Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini 51
3.3.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini 52
3.3.3 Kivi Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini 52
3.4 Üretilen Pektinlerin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları 52
3.4.1 Limon Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları 53
3.4.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları 54
3.4.3 Kivi Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları 55
3.5 Üretilen Pektin Örneklerinin SEM Analizi Sonuçları 55

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER 58

KAYNAKLAR 62

ÖZGEÇMİŞ 70

SİMGE LİSTESİ

M	Molarite
rpm	Birim zamandaki dönüş hızı
W	Watt
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

DE	Esterleşme Derecesi (Degree of Esterification)
dk	Dakika
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Gram
HG	Homogalacturonan
HMP	Yüksek Metoksilli Pektin (High Methoxyl Pectin)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)
kHz	Kilohertz
LMP	Düşük Metoksilli Pektin (Low Methoxyl Pectin)
MAE	Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (Microwave Assisted Extraction)
MHz	Megahertz
ml	Mililitre
RGI	Rhamnogalacturonan-I
RGII	Rhamnogalacturonan-II
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
UAE	Ultrason Destekli Ekstraksiyon (Ultrasound Assisted Extraction)
XG	Xsilogalacturonan

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Pektin molekülünün yapısı ve fonksiyonel grupları 3
Şekil 1. 2 Pektinin şematik yapısı..... 3
Şekil 1. 3 Toz pektinin su ile jelleşmesi..... 6
Şekil 2. 1 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan limon kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü 17
Şekil 2. 2 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan mandalina kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü 18
Şekil 2. 3 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan kivi kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü 18
Şekil 2. 4 Etüv 19
Şekil 2. 5 Terazi..... 19
Şekil 2. 6 Öğütücü..... 20
Şekil 2. 7 Manyetik karıştırıcı..... 20
Şekil 2. 8 Ultrasonik banyo 21
Şekil 2. 9 Mikrodalga fırın..... 21
Şekil 2. 10 Santrifüj cihazı..... 21
Şekil 2. 11 Vakum pompası 22
Şekil 2. 12 FT-IR cihazı 22
Şekil 2. 13 SEM cihazı 22
Şekil 2. 14 Karıştırma işleminden sonra toz limon kabuğu ve HCl çözeltisi 23
Şekil 2. 15 Limon kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu 24
Şekil 2. 16 Santrifüj işleminden sonra limon pektinini etanol ile çöktürme (UAE)..... 24
Şekil 2. 17 Limon pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE) 24
Şekil 2. 18 UAE ile limon kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali 25
Şekil 2. 19 Karıştırma işleminden sonra toz mandalina kabuğu ve HCl çözeltisi 25
Şekil 2. 20 Mandalina kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu..... 26
Şekil 2. 21 Santrifüj işleminden sonra mandalina pektinini etanol ile çöktürme (UAE)26
Şekil 2. 22 Mandalina pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE)..... 26
Şekil 2. 23 UAE ile mandalina kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali 27
Şekil 2. 24 Karıştırma işleminden sonra toz kivi kabuğu ve HCl çözeltisi..... 27
Şekil 2. 25 Kivi kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu 28
Şekil 2. 26 Santrifüj işleminden sonra kivi pektinini etanol ile çöktürme (UAE)..... 28
Şekil 2. 27 Kivi pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE) 29
Şekil 2. 28 UAE ile kivi kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali 29

Şekil 2. 29 Limon kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu 30
Şekil 2. 30 Santrifüjden sonra limon pektinini etanol ile çöktürme (MAE)..... 30
Şekil 2. 31 Limon pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE) 30
Şekil 2. 32 Limon kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE) 31
Şekil 2. 33 Mandalina kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu 31
Şekil 2. 34 Santrifüjden sonra mandalina pektinini etanol ile çöktürme (MAE)..... 32
Şekil 2. 35 Mandalina pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE) 32
Şekil 2. 36 Mandalina kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE). 32
Şekil 2. 37 Kivi kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu 33
Şekil 2. 38 Santrifüjden sonra kivi pektinini etanol ile çöktürme (MAE) 33
Şekil 2. 39 Kivi pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE)..... 34
Şekil 2. 40 Kivi kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE) 34
Şekil 2. 41 Limon pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması 36
Şekil 2. 42 Mandalina pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması 37
Şekil 2. 43 Kivi pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması..... 37
Şekil 2. 44 Krozede bekletilen pektin jeli a) kivi b) mandalina c) limon..... 38
Şekil 3. 1 Santrifüj edilemeyen limon-çözücü karışımı..... 39
Şekil 3. 2 Santrifüj edilemeyen mandalina-çözücü karışımı..... 42
Şekil 3. 3 Limon pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu 45
Şekil 3. 4 Limon pektini 360 W - 1 dk HCl FT-IR spektrumu 45
Şekil 3. 5 Limon pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu..... 46
Şekil 3. 6 Limon pektini 360 W - 1 dk HNO_3 FT-IR spektrumu..... 46
Şekil 3. 7 Mandalina pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu..... 47
Şekil 3. 8 Mandalina pektini 360 W - 1 dk HCl FT-IR spektrumu..... 47
Şekil 3. 9 Mandalina pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu 48
Şekil 3. 10 Mandalina pektini 360 W - 1 dk HNO_3 FT-IR spektrumu 48
Şekil 3. 11 Kivi pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu 49
Şekil 3. 12 Kivi pektini 360 W - 3 dk HCl FT-IR spektrumu 49
Şekil 3. 13 Kivi pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu..... 50
Şekil 3. 14 Kivi pektini 360 W - 3 dk HNO_3 FT-IR spektrumu..... 50
Şekil 3. 15 Limon pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk..... 53
Şekil 3. 16 Limon pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk 53
Şekil 3. 17 Mandalina pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk 54
Şekil 3. 18 Mandalina pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk..... 54
Şekil 3. 19 Kivi pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 3 dk 55
Şekil 3. 20 Kivi pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 3 dk..... 55
Şekil 3. 21 Limon kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HNO_3 çözücülüğünde 75 °C – 45 dk) a) 1 µm b) 100 µm 56
Şekil 3. 22 Mandalina kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HCl çözücülüğünde 75 °C – 45 dk) a) 1 µm b) 100 µm..... 56
Şekil 3. 23 Kivi kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HCl çözücülüğünde 360 W – 3 dk) a) 1 µm b) 100 µm..... 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 Limon pektini örneklerinin verim sonuçları (%)……40
Çizelge 3. 2 Mandalina pektini örneklerinin verim sonuçları (%)……41
Çizelge 3. 3 Kivi pektini örneklerinin verim sonuçları (%)…… 43
Çizelge 3. 4 Limon pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)……51
Çizelge 3. 5 Mandalina pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)……52
Çizelge 3. 6 Kivi pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)…… 52

ÖZET

ÇEŞİTLİ GIDA ATIKLARINDAN FARKLI EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ VE ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK PEKTİN ELDESİ

Pınar KARBUZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Günümüzde nüfus artışıyla birlikte atık oluşumu da artmaktadır. Buna paralel olarak çevre kirliliği dünyada sıkça karşılaşılan bir problem haline gelmiştir. Geri dönüştürülebilen kaynakların kullanımı ve atıkların geri dönüştürülmesi hem çevre bilinci açısından hem de ekonomik ölçekte faydalı uygulamalardır. Ülkemiz bulunduğu coğrafi koşullar nedeniyle verimli topraklara sahiptir. Bu durum meyve ve sebze yetiştiriciliğinde ürün çeşitliliği ve üretim miktarı açısından ülkemizi avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca nüfus yoğunluğu sebebiyle tüketim miktarı da fazla olmaktadır. Özellikle meyve suyu ve hazır gıda sektöründe üretim sonrası binlerce ton atık oluşmaktadır. Meyve ve sebze kabukları içerdikleri yararlı bileşenler bakımından zengin ürünlerdir. Bu doğal gıdalar tüketildikten sonra atıklar yok edilmek yerine barındırdıkları yararlı bileşenler geri kazanılabilmektedir. Pektin, meyve ve sebze kabuklarında bulunan ve ekstraksiyon yöntemiyle geri dönüştürülebilen kıymetli bir polimerdir.

Pektin, bitkilerde bulunan kompleks yapılı bir polisakkarittir. Bitkinin hücre duvarında ve hücrelerarası bölgelerinde bulunan pektin, bitkiyi dış etkenlere karşı korurken ona dayanıklılık sağlar. Pektin, oldukça geniş kullanım alanına sahip doğal bir polimerdir. Başta gıda endüstrisi olmak üzere ilaç, kağıt, kozmetik, tekstil gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pektinin en önemli özelliği jelleştirici ve kıvamlaştırıcı yapıya sahip olmasıdır. Bu amaçla gıda endüstrisinde başta reçel ve marmelat yapımı olmak üzere birçok ürünün üretiminde kullanılmaktadır. Pektin doğal bir katkı maddesi

olmasının yanında sağlığa yararlı etkilere de sahiptir. Kanser hücrelerinin oluşumunu engelleme, içerdiği diyet lifi sayesinde kilo kontrolünde kullanılma, probiyotik özelliği sayesinde sindirim sistemi fonksiyonlarını düzenleme gibi birçok faydalı etkiye sahiptir. Bu sebeplerden ötürü günümüzde pektin ihtiyaç duyulan, üzerinde çalışmalar yapılan ve önemi gittikçe artan bir polimer olmuştur. Artan talep ile birlikte dünyada pektin üretim kapasitesi artmaktadır. Pektinin gıda atıklarından üretimi ekstraksiyon yöntemleri ile yapılmaktadır.

Ekstraksiyon bir çözeltiden istenen bileşenin, bu bileşeni çözen ama çözelti ile karışmayan başka bir çözücü yardımıyla ayrılması işlemidir. İstenen bileşenin ekstrakte edilmesi için birçok yöntem mevcuttur. Geleneksel ekstraksiyon yöntemi sıkça kullanılmakla birlikte sahip olduğu dezavantajlar nedeniyle yenilikçi yöntemlerin araştırılması ihtiyacını doğurmuştur. Ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri bu metodlardan bazılarıdır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ekstraksiyon süresini kısaltmaları, solvent kullanımını azaltmaları, kirlilik ve aşınmalara sebep olmamaları, verimli ve çevre dostu yöntemler olmaları sebebiyle ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada limon, mandalina ve kivi kabuklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. Ultrason destekli ekstraksiyon farklı sıcaklık ve ekstraksiyon sürelerinde, mikrodalga destekli ekstraksiyon ise farklı mikrodalga gücü ve ekstraksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen parametrelerde pektin üretimi yapıldıktan sonra kullanılan hammaddeler ve iki ekstraksiyon yöntemi için optimum koşullar belirlenmiştir. Ürünlerin verim hesabı, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca esterleşme dereceleri belirlenmiş, jel oluşum özellikleri incelenerek oluşan jellerin % çökme hesapları yapılmıştır.

Sonuç olarak ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyonun pektin üretimi için ideal yöntemler olduğu görülmüştür. Ayrıca limon, mandalina ve kivi kabuklarının pektin içerdiği sonucuna varılmıştır. Ultrason destekli ekstraksiyon için sıcaklık ve süre artışının verimi artırdığı, mikrodalga destekli ekstraksiyon için ise mikrodalga gücü ve süre artışının bir noktaya kadar verimi artırıp daha sonra negatif etki yarattığı izlenmiştir. En yüksek verime sahip pektin üretimi % 17.97 ile 360 W - 3 dk HCl çözücülüğünde mikrodalga destekli ekstraksiyon ile kivi kabuklarından gerçekleştirilmiştir. Ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyonun benzer sonuçlar verdiği fakat mikrodalga destekli ekstraksiyonun çok daha kısa sürelerde gerçekleştiği için daha etkin ve verimli bir yöntem olduğu görülmüştür. Yapılan analizler sonucu üretilen pektin örneklerinin benzer yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gıda atıkları, pektin, ekstraksiyon, ultrason, mikrodalga

ABSTRACT

PECTIN PRODUCTION FROM VARIOUS FOOD WASTES WITH DIFFERENT EXTRACTION METHODS AND SOLVENTS

Pınar KARBUZ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL

Today, with the increase in population, waste generation is increasing. In parallel, environmental pollution has become a common problem in the world. The use of recyclable resources and the recycling of waste are environmentally conscious and economically beneficial applications. Our country has fertile lands due to geographical conditions. This situation makes our country advantageous in terms of product variety and production amount in fruit and vegetable cultivation. In addition, consumption is also high due to population density. In the fruit juice and ready-made food sector, thousands of tons of waste are produced after production. Fruit and vegetable peels are rich in beneficial ingredients. After consuming these natural foods, they can be recycled instead of waste. Pectin is a precious polymer that is found in fruit and vegetable peels and can be recycled by extraction method.

Pectin is a complex polysaccharide found in plants. Pectin in the cell wall and intercellular regions of the plant provides resistance to it while protecting the plant against external factors. Pectin is a natural polymer with a wide range of applications. It is widely used in food industry, medicine, paper, cosmetics and textile sectors. The most important feature of pectin is that it has gelling and thickening structure. For this purpose, it is used in the production of many products such as jam and marmalade. Pectin is a natural additive and it has beneficial health effects. It has many beneficial effects such as preventing the formation of cancer cells, using dietary fiber for weight

control and regulating the functions of the digestive system because of its probiotic properties. For these reasons, pectin is needed today, studies are done on it and its importance has become an increasing polymer. With increasing demand, pectin production capacity is increasing in the world. The production of pectin from food wastes is carried out by extraction methods.

Extraction is the process of removing the desired component from a solution by the aid of another solvent which dissolves this component but not mixed with the solution. There are several methods for extracting the desired component. Although the traditional extraction method is frequently used, it has necessitated the search for innovative methods due to its disadvantages. Ultrasound and microwave assisted extraction methods are some of these methods. Ultrasound and microwave assisted extractions are widely used in the literature due to the shortening of the extraction time, reducing solvent usage, not causing pollution and corrosion, efficient and environmentally friendly methods.

In this study, pectin was produced by ultrasound and microwave assisted extraction methods from lemon, mandarin and kiwi peels. HCl and HNO_3 were used as the extraction solvent. Ultrasound assisted extraction was performed at different temperature and extraction times, and microwave assisted extraction was performed at different microwave power and extraction times. After the production of pectin in the determined parameters, the optimum conditions were determined for the raw materials used and the two extraction methods. The yield calculation of the products, FT-IR and SEM analyzes were performed. In addition, the degree of esterification was determiden, gel formation properties were examined and % precipitation of gels were calculated.

As a result, ultrasound and microwave assisted extraction were found to be ideal methods for pectin production. It was concluded that lemon, mandarin and kiwi peels contained pectin. For ultrasound assisted extraction, the increase in temperature and time increased the yield, whereas for microwave assisted extraction, microwave power and time increase increased yield some extent and then had a negative effect. Pectin production with the highest yield was carried out from kiwi peels with microwave assisted extraction in 360 W - 3 min HCl solvent with 17.97 %. It was found that ultrasound and microwave assisted extraction yielded similar results but microwave assisted extraction was a more effective and efficient method since it took place in much shorter times. As a result of the analyzes, pectin samples were found to have similar structure.

Keywords: Food waste, pectin, extraction, ultrasound, microwave

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Pektin

Pektin, çoğunlukla α-galakturonik asit polimerlerini içeren, yüksek yapılı bitkilerin birincil hücre duvarları ve hücrelerarası bölgelerinde bulunan yapısal bir heteropolisakkarittir [1]. Pektinin, hidratlanmış çapraz bağlı üç boyutlu bir yapı oluşturarak bitkinin yapısal bütünlüğüne ve kuvvetine katkıda bulunmak gibi birçok önemli işlevi vardır [2]. Doğadaki en karmaşık yapıya sahip polisakkarit olan pektin, iki çenekli ve granül olmayan tek çenekli bitkilerin birincil hücre duvarlarında % 35, çimlerde % 2-10 ve odunsu dokularda % 5 oranında bulunmaktadır [3]. Pektin, özellikle elma ve turunçgil gibi meyvelerde bulunan, beyaz, amorf, kolloidal bir karbonhidrattır. Kıvamlaştırıcı ve emülsifiye edici özelliklerinden dolayı gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta, özellikleri ve sahip olduğu uygulama alanları sebebiyle biyopolimer sektöründe önemli rol oynamaktadır [4].

Pektin serbest bir form içermemekte, meyve ve sebze gibi doğal kaynaklardan en uygun koşullarda ekstarkte edilerek üretilmektedir [5]. Pektinin fiziksel ve kimyasal yapısı ekstraksiyon yöntemine, kullanılan hammaddeye, molekül ağırlığına ve esterleşme derecesine göre değişkenlik gösterebilmektedir [6].

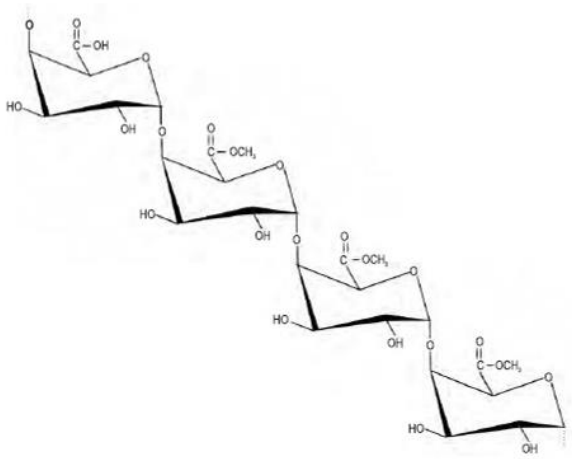
Pektin ya da pektik maddeler, hücre duvarlarında bulunarak hücre büyümesi ve hücre farklılaşması gibi fizyolojik süreçlerde etkili olan, bitkiyi patojenlere ve yaralanmalara karşı koruyan, bitkinin sertliğini, bütünlüğünü ve su tutma kapasitesini belirleyen

polisakkaritlerdir. Meyve ya da sebzelerde bulunan pektik moleküllerin miktarı ve bileşimi gıda ürünlerinin kalitesi üzerinde etkili olmaktadır [7].

1750 yılında "London Housewife's Family Companion"da elma, üzüm, ayva gibi pektin içeriği yüksek meyvelerden yapılan reçel ve jöle tarifleri yayınlanmıştır [8]. Pektin 1825 yılında Fransız Henry Braconnot tarafından izole edilmiş, 1840 yılında ise Fremy yaptığı çalışmalarla pektinin, olgunlaşan meyvenin sertliğini düzenlemede etkili olduğunu göstermiştir [9]. 1908 yılında ilk ticari sıvı pektin üretimi Almanya'da gerçekleştirilmiş ve daha sonra ABD 1913 yılında patent alarak pektin endüstrisinde hızla büyümüştür. Son yıllarda ise Avrupa ve Meksika, Brezilya gibi narenciye üreten ülkeler pektin üretiminde önemli rol üstlenmektedirler [10].

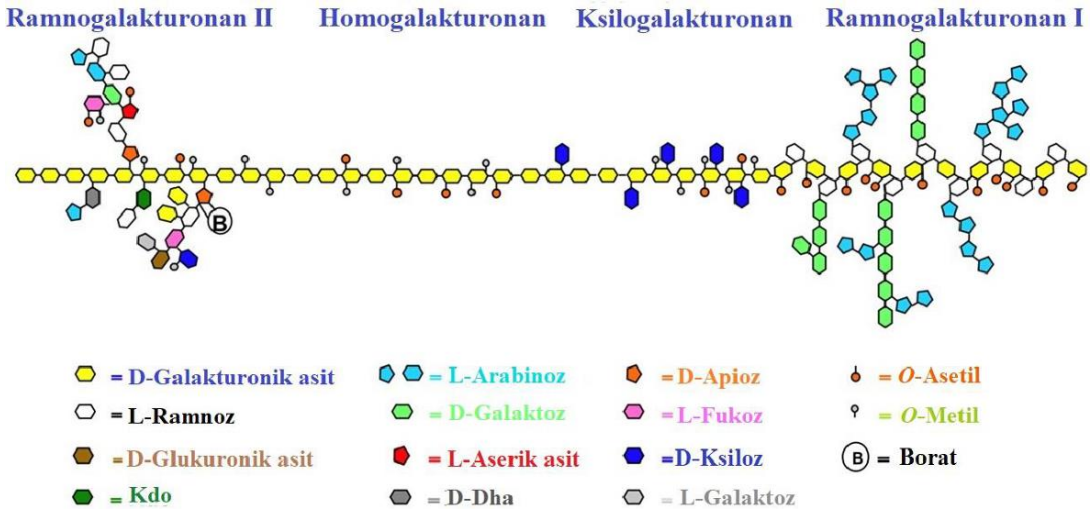
1.1.1.1 Pektinin Fiziksel ve Kimyasal Yapısı

Pektin, elma ve turunçgiller başta olmak üzere meyvelerin yapısında bulunan, toksik etki içermeyen, yenilenebilir ve biyolojik olarak bozunabilen doğal bir polisakkarittir. Pektin, α-(1-4) bağlı D-galakturonik asit zincirinden oluşmaktadır ve içerdiği galakturonik asitin karboksil grupları metil grupları ile kısmen esterleşmiş ve sodyum, potasyum, amonyum iyonları ile kısmen ya da tamamen nötralize olmuştur [11], [12]. Pektin molekülünü oluşturan moleküler etkileşimler bitki kaynağına ve bitkinin gelişim durumuna bağlı olarak kovalent bağ, hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri ve iyonik karakterli yapılardan meydana gelmektedir [13]. Pektin diğer birçok bitki polisakkaritlerinde olduğu gibi çok yönlü dağılabilen, polimoleküler yapıda olan ve bileşimi elde edildiği bitkiye, depolama yöntemine ve prosese göre değişkenlik gösterebilen lineer yapılı bir polisakkarittir. Yapısal olarak değişiklik göstermesi sebebiyle keşfi 200 yıl öncesine dayanmasına rağmen pektinin bileşimi ve yapısı henüz tam anlamıyla anlaşılamamıştır [14].



Şekil 1. 1 Pektin molekülünün yapısı ve fonksiyonel grupları [14]

Pektinler, kompleks polisakkarit ailesidir ve bitkinin birincil hücre duvarından izole edilen üç pektik polisakkarit; homogalacturonan (HG), rhamnogalacturonan-I (RGI) ve rhamnogalacturonan-II'dir (RGII). En baskın üye olan homogalacturonan (HG), lineer zincir halinde kısmen metil esterleşmiş (1-4)- bağlı α-D-galakturonik asitten oluşan ve pektinin pürüzsüz bölgesi olarak bilinen bir homopolimerdir. HG ayçiçeği ve elma pektininden izole edilmiştir. İkinci karakterize edici bileşen olan ve pektinin kıllı bölgesi olarak bilinen rhamnogalacturonan-I (RGI), rhamnoz tortularına bağlı nötr şeker zincirleri içeren çok dallı yapılardır. Bunların dışında pektin, RGI'dan daha az meydana gelen ve karmaşık dallı bir yapıya sahip olan ksilogalacturonan (XG) ve rhamnogalacturonan-II (RGII) içerebilir. RGII, şarap ve meyve sularında yüksek miktarlarda bulunur ve ağır metalleri bağlama özelliğine sahiptir [15], [16].



Şekil 1. 2 Pektinin şematik yapısı [17]

Pektinik ve pektik asitlerin alkali metal katyon tuzları suda çözünürken, iki ve üç değerlikli katyon tuzları zayıf çözünür veya çözünmezler. Kuru toz pektine su eklendiğinde hidratlaşma eğilimine girer ve hızlı bir şekilde kümeler oluşur. Seyreltik pektin çözeltisi Newtonian özellik gösterirken belirli konsantrasyonlarda Newtonian olmayan psödoplastik özellikler sergiler. Viskozite, çözünürlük ve jelleşme birbiriyle ilişkili olan kavramlardır. Örneğin jel gücünü artıran faktörler çözünürlüğü azaltıp viskoziteyi artırmaktadır. Pektin çözeltisinin viskozitesi; molekül ağırlığı, esterleşme derecesi, konsantrasyon ve pH gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Pektin, birkaç yüz ila yaklaşık bin sakkarit biriminden oluşur ve bu da yaklaşık 50.000-150.000 dalton arasında molekül ağırlıklarına karşılık gelmektedir. Pektin; etanol, metanol, aseton gibi çözücüler, suda çözünebilen polimerler ve bazı proteinler ile çöktürülebilmektedir ve belirli bir erime noktasına sahip olmadığı gibi ısıtıldığında kömürleşme eğilimi gösterir [18], [19].

Pektin, tarım atıkları olarak da adlandırılan meyve kabuklarının iç yapısından çeşitli yöntemlerle elde edilebilmesi ile verimli, tehlikesiz, kullanımı kolay, kinetik olarak hızlı ve düşük miktarlarda solvent gereksinimi duyan bir adsorban olma özelliğine sahiptir [20].

1.1.1.2 Pektinin Kullanım Alanları

Pektin; gıda, kozmetik, tekstil, ilaç endüstrilerinde geniş uygulama alanına sahip bir katkı maddesidir. Gıda sektöründe yaygın olarak kullanılan pektin; jelleştirme, kıvamlaştırma, parlaklık verme ve emülgatör özelliği ile reçel, marmelat, süt ürünleri, içecekler, şekerleme, tatlı, yoğurt, balık konservesi, mayonez ve çeşitli soslar gibi diğer pek çok gıda ürününde kullanılabilme özelliğine sahip doğal bir polimerdir. Pektinin hidrasyon özelliği sebebiyle lif oluşturabilmeye yatkınlığı, diyetlerde kilo kaybına yardımcı olmakla birlikte kolestrol düşürücü etkiye sahiptir [20], [21], [22]. Ayrıca pektin kanser hücrelerinin oluşumunu önleme, bağışıklık sistemini güçlendirme, antitümör aktivitesi özellikleri sebebiyle tıp ve eczacılık alanında da yaygın olarak kullanılan sağlıklı bir polisakkarittir [23].

Tıp alanında pektin; doğal bir koruyucu madde olarak kullanımda, diyet lifi özelliğinden dolayı aşırı yemek yeme tedavisinde, ilaçlarda kontrollü salınım formüllerinde ve jel

kaplama ya da iyonotropik jelleşme gibi pektin bazlı dağıtım sistemlerinin üretiminde kullanılan oldukça güvenli ve geleceği parlak bir katkı maddesidir [14]. Diyet pektini kanser hücrelerinin oluşumunu önlemekte ve kolon kanserinin tedavisinde kullanılmaktadır. Jelleşme potansiyeli, toksik olmaması ve kolay değişebilen fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılan bir ilaç dağıtım aracıdır [24].

Pektin emülsiyon tutucu yeteneği ve ince tabaka oluşturabilme özelliğinden dolayı tekstil ve kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır [19]. Tekstil sektöründe son yıllarda biyolojik ve çevre dostu çalışmalar önem kazanmıştır ve bu kapsamda pektin, balmumunu elyafa bağlamak için bir tutkal görevi görmekte ve pektinin çıkarılması ile balmumları emülsifikasyon ile verimli bir şekilde ayrılmaktadır [25].

Pektinin gıda endüstrisinde reçel, meyveli süt, ayran, dondurma gibi ürünlerde kıvamlaştırıcı, jelleştirici vb. özelliklerinin yanısıra yenilebilir film kaplama yapımında da kullanıldığı görülmüştür. Yenilebilir film, gıda üzerinde ince bir tabaka halinde bulunarak ürünü dış etkilere karşı koruyan, yenilebilme özelliğine sahip bir ambalaj malzemesidir. Pektin jelleşme özelliğine bağlı olarak güçlü bir film oluşturabilmektedir [26], [27]. Et üzerine pektin bazlı yenilebilir film kaplama alanında çalışma yapılmıştır [28].

1.1.1.3 Pektinin Esterleşme Derecesi

Pektini oluşturan galakturonik asit ünitelerinin karboksil grupları metanol ile esterleşmiştir ve esterleşme derecesi (DE) pektinin jel oluşturma özelliği üzerinde etkilidir [29]. Pektinler esterleşme derecelerine göre yüksek metoksilli (HMP) ve düşük metoksilli (LMP) olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Esterleşme derecesi % 50'den büyük olan pektinler yüksek metoksilli, % 50'den küçük olanlar ise düşük metoksilli pektin olarak adlandırılmaktadır [30].

Pektinin üretildiği kaynak, esterifikasyon derecesi ve molekül ağırlığı kandaki kolesterol seviyesini düşürme etkinliğini önemli oranda etkilemektedir. Bu bakımdan esterleşme derecesi ve jelleşme kabiliyeti pektinin ticari olarak sınıflandırılmasında ve uygulama

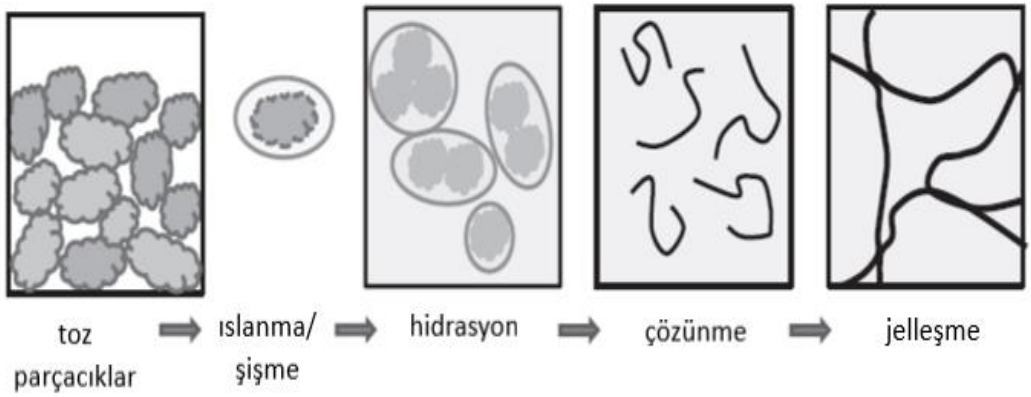
alanında rol oynamaktadır [31]. Esterleşme derecesi pektinin yapısını, özelliklerini ve etkileşimlerini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir [32].

Esterleşme derecesi analizinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan titrimetik metodda pektin süspansiyonu sodyum hidroksit ile titre edilmektedir. Diğer bir yöntem pektin esterlerinin metanol içeriğinin kolorimetrik yöntem ile belirlenmesidir. Bu iki kimyasal yönteme göre daha basit ve hızlı olan HPLC ve FTIR gibi enstrümantal analizler sonucu da esterleşme derecesi hesaplanmaktadır [33], [34].

1.1.1.4 Pektinin Jelleşmesi

Jelleşme, çözünen madde ile çözücü arasında üç boyutlu polimer bir ağın oluşması sonucunda gerçekleşir [35]. Jel oluşumu sırasında soğutma işleminin başlangıcında pektindeki metil ester grupları arasında hidrofobik etkileşim oluşur ve bu durum jelleşmenin başlamasına sebep olur. Pektin jellerinin oluşumu bazı içsel ve dışsal faktörlere bağlıdır. İçsel faktörler; pektin çeşidi ve konsantrasyonu, esterleşme derecesi, şeker, iki değerli katyonların varlığı, pH ayarlamasında kullanılan madde gibi faktörlerdir. Dışsal faktörler ise ısıtma, soğutma ve nem gibi ortam koşulları, pH ve karıştırma ile sağlanan manyetik enerjidir [36], [37].

Toz haldeki pektin higroskopik özelliğinden dolayı bulunduğu ortamdan su emer. Ancak toz pektinin yüksek sıcaklık (> 50 °C) ve yüksek nemli (> % 60) bir ortamda depolanması onun kimyasal bozunmasına sebep olabileceği için pektinin sudaki ıslanma, çözünme özelliklerini etkileyerek topaklaşmasına sebep olabilmektedir [37].



Şekil 1. 3 Toz pektinin su ile jelleşmesi [37]

Yüksek metoksilli pektin (HMP), düşük pH koşullarında ve yüksek miktarda şeker varlığında jel oluşturabilmektedir. Asit, şeker ve pektin belirli oranlarda karıştırılarak ısıtılıp soğutulur ve böylece pektin jeli elde edilir. Jel hazırlanırken şeker olarak çoğunlukla sakkaroz tercih edilmesine rağmen glikoz ve fruktoz da kullanılabilmektedir. Kompleks bir yapıya sahip olan jelleşme mekanizması iki veya daha fazla polimer zinciri arasında hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağları oluşumu ile açıklanmaktadır. Yüksek şeker konsantrasyonun sebebi ise su aktivitesini azaltarak zincirlerarası etkileşimi artırmaktır [29], [35], [38]. Çözünmüş şeker ve asit varlığı zincir-zincir etkileşimlerinin zincir-çözücü etkileşiminden büyük olmasını sağlamaktadır. Zincir-zincir etkileşimlerinin elektrostatik etkileşimlere karşı dayanıksız olması sebebiyle hidrojen bağları, yüksek metoksilli pektinlerde jelleşme sırasında daha baskın olmaktadır [39].

Düşük metoksilli pektinler (LMP) jel oluşturabilmeleri için ortamda kalsiyum, bakır, çinko gibi iki değerli katyonlara ihtiyaç duymaktadır. Bu iyonlar ile galakturonat blokları arasındaki etkileşimler sonucu jelleşme gerçekleşmektedir [40]. Asitle indüklenmiş düşük metoksilli pektin jeli oluşurken yapıdaki galakturonik asit üniteleri üzerindeki protonlanmış karboksilik asit grupları arasında ve komşu hidroksil grupları arasında hidrojen bağları oluşmaktadır [41]. Düşük metoksilli pektinler kalsiyum iyonlarının ilişki kurabileceği çok sayıda iyonize edilebilir karboksil grupları içerir ve rastgele çapraz bağların oluşumuyla gerçekleşen bu iyonotropik jelleşme “egg box modeli” olarak adlandırılmaktadır [42]. Düşük metoksilli pektin jelinin ortamda şeker varlığına bağlı olmadan oluşabilmesi sebebiyle şeker hastaları için üretilen ürünlerde bu tip pektinlerin kalsiyum tuzları ilavesiyle kullanımı tercih edilmektedir [43].

1.1.1.5 Pektin Kaynakları

Gıda atıkları; hayvan yemi, gübre ve biyoenerji üretiminde kullanılarak değerlendirilmektedir. Ancak son yıllarda gıda atıklarından daha değerli bileşenlerin elde edilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu bileşenler suda çözünmeyen, suda çözünen ya da yağda çözünen yapıda olabilmektedir. Bu nedenle atıklardan dönüştürülen yeni ürünler gıda katkı maddesi, diyet lifi ya da biyoemici maddeler içerebilir. Pektin de tarımsal gıda atıklarından çeşitli yöntemlerle geri dönüştürülen bir katkı maddesidir [44].

Ticari olarak pektin üretimi turunçgil kabuklarından ve elma posasından yapılmaktadır. Elma posası % 10-15, turunçgil kabukları ise % 20-30 oranında pektin içermektedir. Turunçgil pektini açık renkli, elma pektini ise kısmen daha koyu renkli bir yapıya sahiptir. Alternatif olarak ise şeker pancarı, mango atıkları, ayçiçeği tablaları da pektin üretiminde kullanılmaktadır. Üzüm, çilek gibi meyvelerin de az miktarda pektin içerdiği görülmüştür [14].

Son yıllarda pektine olan ihtiyacın dışında farklı teknolojik özelliklerinden yararlanmak adına yeni kaynaklar üzerinde araştırmalar yapılmıştır [45]. Karpuz kabuğu [46], jak meyvesi kabuğu [47], antep fıstığının yeşil gövdesi [48], kakao kabuğu [49], nar kabuğu [50], patates [51], çarkıfelek meyvesi [52], olgunlaşmamış muz kabuğu [53] ve bakla kabuğu [54] pektin üretimi için üzerinde çalışılmış olan bitkilerden bazılarıdır. Ayrıca yapılan bir çalışmada havuç, şeftali, frenk üzümü, çilek, ahududu ve eriğin pektin içerikleri ve yapısal özellikleri de karşılaştırılmıştır [55].

1.1.1.6 Pektin Üretimi

Pektin, bitkilerden su, seyreltik asit ve alkaliler kullanılarak ekstrakte edilir. Daha ucuz olmaları ve verimli sonuçlar vermelerinden ötürü daha çok hidroklorik, sülfürik ve nitrik asit gibi mineral asitleri kullanılır [56]. Pektin üretim süreci kabaca üç aşamadan oluşmaktadır: hammadde ön işlemleri, ekstraksiyon ve ekstraksiyon sonrası işlemler. Sıcak su ekstraksiyonu (geleneksel, konvansiyonel ekstraksiyon), hammadde ile asidin karıştırılarak yüksek sıcaklıklarda ısıtılması prensibine dayanmaktadır [57]. Bu yöntem uzun süreli ısıtıma sürecinden dolayı pektinin ekstrakte edilmesini zorlaştırmakta, sıcak asit çözeltisi kirlilik ve aşınmalara sebep olduğu için verimi düşürmektedir. Bu yöntemle üretilen pektinlerin jelleşme özellikleri olumsuz etkilenebilmektedir. Pektin üretiminde özellikle ticari ölçekte kısa süre, düşük maliyet ve yüksek verim şartlarını sağlamak amacıyla yenilikçi ve alternatif yaklaşımlar araştırılmaktadır. Enzim destekli ekstraksiyon, subkritik su ekstraksiyonu, mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemleri pektin üretiminde geleneksel ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak kullanılan yeni yöntemlerdir [58], [59].

Pektin ekstraksiyonu ana hatlarıyla şu şekilde özetlenebilmektedir: Hammadde olarak kullanılacak gıda atıklarının (kabuklarının) soyulması, yıkanarak yabancı maddelerden

arındırılması, kabukların kurutulup öğütülmesi, belirlenen oranlarda kabuk ve asit çözeltisinin hazırlanması, seçilen ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyonun gerçekleştirilmesi, ekstraksiyon sonrası çözeltinin santrifüj edilip süzüntünün ayrılarak organik çözücü ile çöktürülmesi, çöken pektinin filtrasyon ile alınıp yıkanması ve kurutulması, son aşamada ise öğütülerek toz pektinin elde edilmesi. Ekstraksiyon koşulları, çözücü türü, hammaddenin partikül boyutu gibi farklı parametrelerde yapılan çalışmalar ile en verimli ve morfolojik olarak kaliteli yapıya sahip pektin üretim koşulları belirlenmektedir [17], [19].

Bu çalışmada pektin üretimi ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile yapılmıştır. Farklı parametreler ve hammaddeler ile elde edilen sonuçlar kıyaslanmış, optimum koşullar belirlenmiştir.

1.1.1.7 Çalışmada Kullanılan Hammaddeler

Farklı ekstraksiyon yöntemleri ve parametreleri ile gıda atıklarından pektin üretimi üzerine yapılan bu çalışmada pektin kaynakları olarak limon, mandalina ve kivi kullanılmıştır.

Limon, ülkemizde çoğunlukla Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetişen, dört mevsim büyümeyi sürdüren, asit içeriği sebebiyle pH seviyesi 2-3 civarında olan ekşimsi bir narenciye türüdür. Limon kabuğu pektin, selüloz ve hemiselüloz içerirken limon suyu sitrik asit bakımından zengindir [60]. Sarı renkli, oval şekilli ve yüksek miktarda C vitamini içeren limon; inme riskini düşürme, kan basıncını düzenleme, kansere ve astıma karşı koruma, cilt bakımında kullanılma, demir emilimini artırma, bağışıklık sistemini güçlendirme, kilo vermede yardımcı olma gibi çok önemli etkilere sahip faydalı bir üründür [61], [62]. Limon kabukları ilaç yapımında, suyu ise meyve suyu sektöründe yaygın kullanıma sahiptir [63].

Mandalina; sarı ve turuncu renklerde olan, ılıman iklime sahip bölgelerde yetişebilen, turunçgil ailesine üye olan bir meyvedir. Mandalinanın yetişebilmesi için ortam sıcaklığı -3 °C'nin altına düşmemelidir. Ülkemizde mandalina yetiştiriciliği Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz Bölgesinde yapılmaktadır. Mandalina portakala benzemekle birlikte ondan daha küçük, gevşek derili ve kabuğu kolay soyulabilen bir yapıya sahiptir

[64]. Mandalina yapısında yüksek oranda sitrik asit bulundurmasının yanında şeker olarak glikoz, fruktoz ve sakkaroz içermektedir. Sahip olduğu vitamin, mineral ve yararlı bileşenler sayesinde kanser, kalp ve obezite gibi hastalıklardan koruma görevi görmektedir. Ayrıca yüksek oranda C vitamini içermesi sebebiyle meyve suyu sektöründe yaygın olarak tüketilmektedir [65].

Kivi, hücre duvarını oluşturan pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlerce zengin bir kaynaktır [66]. Ülkemizde Karadeniz, Ege ve Marmara Bölgesinde yetiştirilmektedir. Özellikle toprak özellikleri açısından organik madde içeriği zengin ve kireçsiz olması sebebiyle Doğu Karadeniz'de daha verimli üretim gerçekleştirilmektedir [67]. Yapısında yüksek miktarda lif, A, C ve E vitamini içeren kivi kalsiyum, magnezyum ve demir gibi minerallerce zengin sağlıklı bir meyvedir [68]. Güneş, çevre kirliliği ve dış etkilere karşı cildi koruma, uyku problemlerini önleme, kalp sağlığını destekleme, böbrek taşı oluşumunu engelleme, kan basıncını düşürme ve bağırsakların aktivitesini düzenleme gibi insan sağlığı üzerinde önemli etkileri vardır [69].

1.1.2 Ekstraksiyon

Bir maddenin iki fazdaki denge derişiminin farklı olması özelliğinden yararlanarak istenen maddenin ayrılması işlemine ekstraksiyon denir. Fazlar katı-sıvı ya da sıvı-sıvı olabilmektedir. Fazlar katı-sıvı olduğunda, katı içerisindeki istenen bir bileşenin onu çözen bir sıvı yardımıyla çözücüye aktarılması ve daha sonra yerçekimi veya santrifüj yardımıyla çözeltiden çözücünün uzaklaştırılarak istenen bileşenin elde edilmesi işlemine katı-sıvı ekstraksiyonu denilmektedir [70], [71].

En eski ekstraksiyon metodu olan Soxhlet ekstraksiyonu 1879 yılında F. Soxhlet tarafından bulunmuştur. Yaygın olarak kullanılmasına rağmen gelişen teknolojiyle birlikte maliyetleri düşürmek, ön hazırlık süresini kısaltmak, kirlilikleri ve organik solvent kullanımını azaltmak, ekstraksiyon süresini kısaltarak zamandan tasarruf etmek ve en önemlisi ürün verimini ve kalitesini artırmak amacıyla farklı ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir [72].

Ekstraksiyon çoğunlukla; hidrometalik proseslerde, ilaç, petrol, kozmetik, biyoenerji endüstrilerinde, atık sulardaki çözünmüş bileşenlerin temizlenmesinde kullanılan bir

yöntemdir. Ayrıca gıda maddeleri kullanılarak yapılan çalışmalar ve analizlerde güvenilir ve hızlı sonuçlar vermesi sebebiyle sıkça uygulanmaktadır [73], [74], [71].

Bu çalışmada pektin gıda atıklarından belirlenen çözücüler kullanılarak ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilmiştir.

1.1.2.1 Ultrason Destekli Ekstraksiyon (UAE)

Ultrason dalgaları 20 kHz'in üzerinde frekansa sahip ses dalgalarıdır [75]. UAE, ultrason dalgalarının yol açtığı kavitasyon kabarcıkları ile değerli bileşenlerin kaynaktan özütlenmesini sağlayan bir yöntemdir ve "yeşil kimya" teknolojisi olarak bilinmektedir. Ultrason, kütle transfer oranını artırarak istenen biyoaktif bileşenlerin minimum bozunmaya uğrayarak geri kazanımını sağlar [76]. Kavitasyon kabarcıklarının bitki materyalinin yüzeyine yakın bölgelerde çökmesiyle basınç ve sıcaklıkta artış gözlenir. Bu durum bitki hücre duvarında bozulmalara sebep olur ve bileşenler çözücüye geçer [77]. Geleneksel yöntemlere kıyasla daha kısa süre, daha az enerji tüketimi, daha az çözücü kullanımı gerektiren basit, termal olmayan, verimli ve ucuz bir tekniktir [78]. Ultrason kullanılarak solvent tüketimi düşürülür, ekstraksiyon kısa sürede gerçekleştirilir ve kolayca tekrar edilebilir, ürün daha yüksek saflıkta elde edilir ve geleneksel yöntemlere göre daha az enerji tüketilir [56].

UAE, ultrasonik banyo veya prob sisteminden oluşabilir. Ultrasonik banyo, ultrasonik transdüser içeren bir tanktır, sabit frekansta çalışır ve sıcaklık kontrol cihazı içerir. Prob sistemi ultrasonik banyodan daha verimlidir ancak ultrasonik banyo kullanım kolaylığı ve ucuz olması sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Kullanılan frekanslar 20-100 kHz arasındadır. Frekans yükseldiğinde kavitasyon kabarcığı sayısı artar ancak fiziksel etki yerine düşük çaplı kimyasal etki yaratır. Ayrıca yapılan çalışmalar ultrason gücünün artırılmasının malzemenin parçalanması için gereken kesme kuvvetinin daha büyük olmasına sebep olduğunu göstermiştir [79]. UAE yönteminde ekstraksiyon gücü, katı-sıvı oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler üzerinde araştırmalar yapılmıştır [80].

1.1.2.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE)

MAE, bitki ekstraksiyonu için ilk kez 1986 yılında Macaristan'da kullanılmıştır. Mikrodalga enerjisi materyallerin içine nüfuz edebilen iyonlaştırıcı olmayan bir radyasyondur. İyonlaştırıcı olmayan ışınlara sahip olması nedeniyle bileşiğin kimyasal yapısında değişikliklere neden olmaz. Üretilen mikrodalgaların oluşturduğu elektromanyetik radyasyon moleküler harekete dönüşür ve ısı olarak yayılır. Böylelikle ısınan numune içindeki su buharlarının hücre duvarlarında oluşturduğu basınç sebebiyle hedef bileşen çözücüde çözülür [81], [82].

Mikrodalgalar 300-3000000 MHz frekanslı elektromanyetik dalgalardır. MAE, mikrodalga enerjisi kullanarak iyon iletimi ve dönme yoluyla ısının molekül üzerine etki etmesine dayanır. Başarılı bir ekstraksiyon için solvent seçimi çok önemlidir, daha büyük dipol momente sahip olan solvent daha hızlı ısınacaktır [72]. Mikrodalganın bitki dokusuna etkisi materyalin dielektrik özelliğine göre de farklılık gösterebilir ve enerji ışınlar ile bitkiye nüfuz ettirilir. Örneğin kabuk, kök gibi kısımlara uygulanması gereken enerji yapraklara oranla daha fazladır. MAE, düşük enerji ihtiyacı, kolay kontrol edilebilirliği, kısa işlem süresi, daha az solvent ihtiyacı, düşük maliyet, yüksek verim ve temiz bir yöntem olması sebebiyle geleneksel yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiş yenilikçi bir ekstraksiyon yöntemidir [83], [84].

Çeşitli bitki atıklarından ekstraksiyon ile pektin eldesine ilişkin literatürde yapılan bazı çalışmalar şu şekildedir:

Wang vd., ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile greyfurt kabuklarından pektin elde etmişlerdir ve sonuçları konvansiyonel yöntemle üretilen pektin sonuçları ile kıyaslamışlardır. Ultrason destekli ekstraksiyon ile pektin üretiminin konvansiyonel yönteme göre daha verimli, daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca yapılan analizlerle ürünün yapısal özellilerinin de daha iyi olduğu gözlemlenmiştir [85].

Grassino vd., domates atıklarından ultrason destekli ve konvansiyonel ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretmişlerdir. Belirlenen parametrelerde gerçekleştirilen üretim sonucu konvansiyonel yöntemle 24 saatte elde edilen ürün miktarına ultrasonik yöntemle 15 dakikada ulaşılabildiği görülmüştür. Sonuçta ultrason destekli

ekstraksiyon yönteminin avantajlı, çevre dostu, verimli ve ürün kalitesi yüksek olan bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir [86].

Kostalova vd., kabak biyokütlesinden mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin elde etmişlerdir. Süre, sıvı/katı oranı ve sıcaklığın ürün verimi ve molekül kütlesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar ile optimum koşullar belirlenmiştir. Ürün verimi ve molekül kütlesi üzerindeki etkiye sahip en önemli parametrenin sıvı/katı oranı olduğu gözlemlenmiştir [87].

Oliveira vd., çarkıfelek meyvesi kabuklarından ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin elde etmişlerdir. Ultrason gücü ve sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisini incelemişlerdir. Ürün miktarı ve kalitesi için en uygun koşullar belirlenmiş ve sonuçlar konvansiyonel yöntem ile kıyaslanmıştır. Sonuçta ultrason destekli ekstraksiyon ile daha yüksek verime ulaşıldığı gözlemlenmiştir [88].

Bagherian vd., greyfurttan pektin eldesi için konvansiyonel, mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemlerini kullanmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde mikrodalga gücü ve ısıtma süresinin, ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde ise ekstraksiyon süresinin ürün verimine ve niteliğine etkisini incelemişlerdir. Optimum koşullar belirlenmiş ve ultrason ile ön ısıtma yapılmasının mikrodalga destekli ekstraksiyona daha yüksek verim sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Sürekli sonikasyona kıyasla aralıklı sonikasyonun da ürün verimi üzerinde olumlu etkiler yarattığı gözlemlenmiştir [89].

Xu vd., ultrason-mikrodalga destekli ekstraksiyon ve konvansiyonel ekstraksiyon ile jak meyvesi kabuklarından üretilen pektin örneklerini karakterizasyon, verim ve biyolojik özellikler bakımından karşılaştırmışlardır. Optimum sonuçlara ultrason-mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde ulaşılmış ve üretilen pektinin antioksidan özelliklerinin konvansiyonel yöntemden daha güçlü olduğu görülmüştür [90].

Rodsamran vd., lime kabuklarından konvansiyonel ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin elde etmişler ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Farklı çözücüler ve farklı kabuk/çözücü oranları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Hidroklorik asitin sitrik asite göre her iki yöntem için de daha verimli sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon sonucu üretilen pektin örneklerinin esterleşme

derecesi ve galakturonik asit içeriği daha yüksek çıkmıştır. Lime kabuklarından elde edilen pektin numunelerinin yapısal özellikleri ve kalitesi analizlerle belirlenmiş, mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin daha verimli ve kısa sürede sonuç verdiği görülmüştür [91].

Maran vd., bir muz türü olan musa balbisiana atıklarından sitrik asit kullanarak ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin üretimi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Ultrason gücü, pH ve ekstraksiyon süresi proses değişkenleri olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla pektin üretimi için optimum ekstraksiyon koşulları saptanmıştır [92].

Moorthy vd., dutgiller ailesine ait tropikal bir meyve olan artocarpus heterophyllus kabuklarından ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin üretmişlerdir. Katı/sıvı oranı, pH, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi değişkenler olarak belirlenmiştir. Bu değişkenler arasından en yüksek pektin verimine ulaşılan optimum ekstraksiyon şartları araştırılmıştır [93].

Swamy vd., muz kabuklarından sürekli ve kesikli mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin eldesi üzerinde çalışmışlardır. Ekstraksiyon parametreleri sürekli yöntem için sıcaklık, mikrodalga gücü, pH; kesikli yöntem için ise mikrodalga gücü, pH ve sinyal oranı olarak belirlenmiştir. Her iki yöntem için seçilen değişkenler ile elde edilen maksimum ürün miktarları hesaplanmış ve optimum şartlar belirlenmiştir [94].

Hosseini vd., ekşi portakal kabuğundan mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile pektin üretmişlerdir. Mikrodalga gücü, ışınlanma süresi ve pH değişkenlerinin ürün verimi ve esterleşme derecesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullar altında üretilen pektin örneklerinin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla analizler yapılmıştır [95].

Lefsih vd., hint incirinden pektin üretimi için mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Ekstraksiyon süresi, mikrodalga gücü, pH ve katı sıvı oranı değişkenler olarak belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşullarında üretilen ürünlerin morfolojik analizleri yapılmıştır. Sonuçta mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile yüksek kalitede pektin elde edilmiştir [96].

1.2 Tezin Amacı

İnsanlar fizyolojik ihtiyaçlarını karşılayarak yaşamlarını sürdürebilmek için doğal ya da hazır gıdalarla beslenmektedir. Gıda endüstrisinde, özellikle de meyve suyu sektöründe yüksek miktarda meyve ve sebze atıkları ortaya çıkmaktadır. Doğal bir ürün olan meyve ve sebze kabukları atık olarak yok edilmek yerine içlerinde barındırdıkları değerli bileşenlerin geri kazanılması oldukça önemli bir prosestir. Özellikle artan nüfusla doğru orantılı olarak artan gıda gereksinimi ve tüketimi sonucu yoğun bir şekilde atık oluşumu söz konusudur. Atık değerlendirme bu bağlamda günümüzde oldukça önemli ve değerli bir konu olarak dikkat çekmektedir.

Pektin, bitki hücre duvarında bulunur. Başta gıda olmak üzere ilaç, tekstil, kağıt, kozmetik vb. sektörlerde yaygın olarak kullanıma sahiptir. Özellikle gıda endüstrisinde jelleştirici, kıvamlaştırıcı ve stabilize edici özelliklerinden dolayı gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca vücuda alındığında probiyotik ve sağlığa yararlı etkilere sahip bir diyet lifi görevi de görmektedir. Kullanım alanının genişliğinden ötürü pektin kıymetli bir malzeme olarak görülmektedir. Meyve ve sebze kabuklarından geri dönüştürülebilmesi pektini daha kıymetli hale getirmektedir.

Pektinin gıda atıklarından dönüşümü çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile yapılmaktadır. Geleneksel (konvansiyonel) ekstraksiyon yöntemi sıcak asit çözeltisi kullanımı, uzun sürelere ihtiyaç duyulması gibi sebeplerden dolayı yenilikçi metodlar geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda mikrodalga ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemlerinin çevre dostu, temiz, güvenilir, verimli ve basit teknikler olduğu görülmüştür. Bu yenilikçi ekstraksiyon yöntemleri ile kullanılan solvent miktarı düşmekte, ekstraksiyon süresi kısalmakta, maliyetler azalmakta ve ürün kalitesi artmaktadır.

Tezin amacı, çeşitli gıda atıklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile farklı parametrelerde pektin üretiminin gerçekleştirilmesidir. Böylelikle hem atık dönüşümü hem de önemli bir katkı maddesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak limon, mandalina ve kivi kabukları kullanılmıştır. Her bir yöntem ve meyve atığı için optimum parametreler belirlenmiş ve ürün miktarı hesaplanmıştır. Genel bağlamda iki ekstraksiyon yönteminden hangisinin daha verimli olduğu ve hangi

hammaddenin daha fazla pektin içerdiği saptanmıştır. Pektinin en önemli özelliği olan jelleşme kabiliyetinin göstergesi olan esterleşme dereceleri en verimli örnekler için hesaplanmıştır. Ayrıca örneklerin jel oluşumu incelenmiştir. Yapılan FTIR ve SEM analizleri ile pektin örneklerinin morfolojik yapısı gözlemlenmiştir.

Bu tezin amacı, meyve atıklarından pektin üretimi için optimum yöntem, koşullar ve alternatif kaynakların belirlenmesidir. Bu yöntem bir atık dönüşüm süreci olarak değerlendirilebileceği için aynı zamanda ülke ekonomisine ve çevreye katkı sağlanmış olacaktır.

1.3 Hipotez

Gıda endüstrisi başta olmak üzere ilaç, kozmetik, tekstil, kağıt endüstrileri gibi geniş kullanım alanına sahip bir katkı maddesi olan pektinin ekonomik ve çevreci yöntemlerle atıklardan dönüştürülmesi büyük öneme sahiptir.

Türkiye bulunduğu coğrafya sebebiyle tarıma elverişli topraklara sahiptir. Bu amaçla pektin üretiminde tarım atıklarının kullanılması hem ekonomik ölçekte hem de çevre bilinci açısından önem kazanmıştır.

Bu çalışmada kivi, mandalina ve limon kabuklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretimi hedeflenmiştir. Çözücü olarak hidroklorik asit ve nitrik asit seçilmiş ve her iki yöntem için farklı parametreler belirlenmiştir.

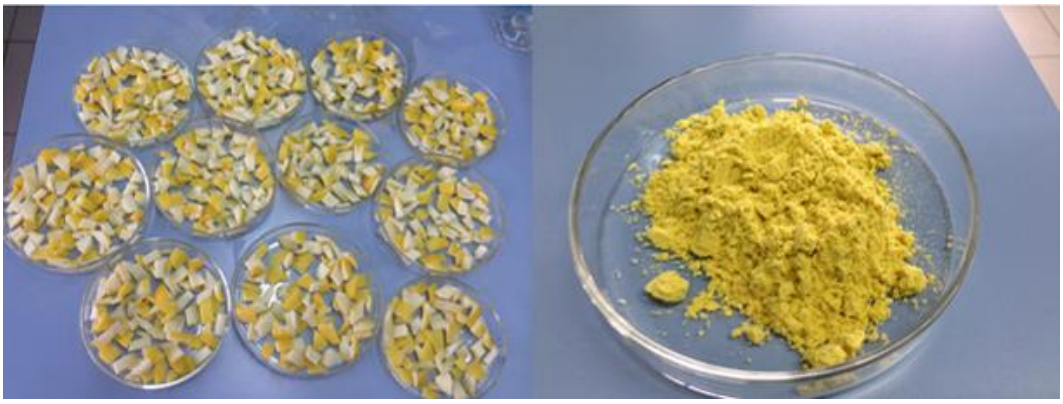
Ekstraksiyon sonucu ürünün esterleşme derecesi, jel oluşturma kabiliyeti araştırılmış, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. En yüksek pektin verimini sağlayan optimum koşullar belirlenmiş; mandalina, limon ve kivinin pektin içerikleri karşılaştırılmıştır. Her iki ekstraksiyon yönteminin belirlenen kaynaklardan pektin üretimi için çevre dostu ve verimli yöntemler olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan limon, mandalina ve kivi yerel bir marketten satın alınmıştır. Daha sonra soyularak kabukları meyveden ayrılmıştır. Kabuklar öncelikle kaynar suda 5 dakika bekletilmiş, ardından önce soğuk musluk suyu ile daha sonra da destile su ile yıkanmıştır. Yıkanan kabuklar nemlerini kaybetmeleri amacıyla etüvde 60 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar öğütülerek deneylerde kullanılmak üzere toz hale getirilmiştir. Limon, mandalina ve kivi kabukları sırasıyla Şekil 2.1, Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te kurutulmadan önce, kurutulmadan sonra ve toz halinde gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan limon kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü



Şekil 2. 2 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan mandalina kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü



Şekil 2. 3 Pektin ekstraksiyonunda kullanılan kivi kabuklarının kurumadan önce ve kurumadan sonra toz haldeki görünümü

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

2.2.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada atık hammaddelerin (limon, mandalina, kivi) pektin üretimi için ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılan HCl TEKKİM firmasından, HNO_3 MERCK firmasından temin edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında kullanılan etanol ISOLAB, FTIR analizleri için pellet hazırlama sırasında kullanılan KBr ve jelleşme analizlerinde kullanılan tartarik asit TEKKİM firmasından temin edilmiştir.

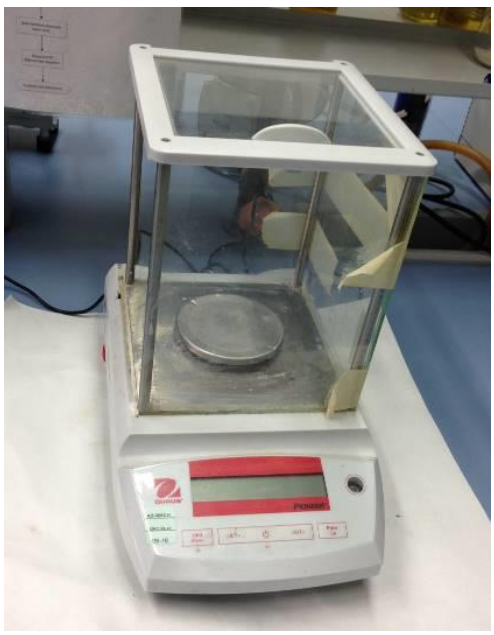
2.2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Atık hammadde kabuklarının (limon, mandalina, kivi) bünyelerindeki nemi gidermek amacıyla kurutulması ve deneylerin sonunda üretilen pektinin kurutulması için MMM Grup Ecocell marka etüv (Şekil 2.4) kullanılmıştır.



Şekil 2. 4 Etüv

Tüm tartımlar OHAUS AB-0066-K marka terazi (Şekil 2.5) ile alınmıştır.



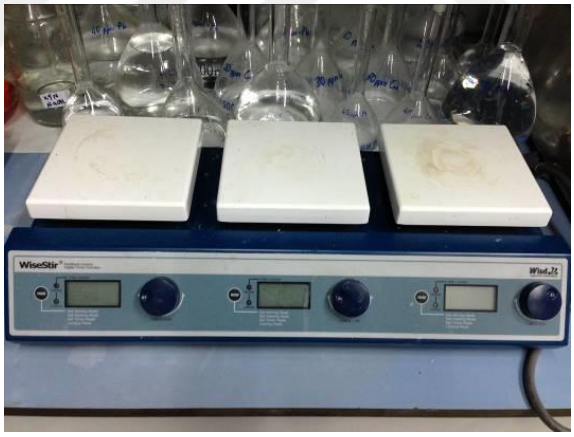
Şekil 2. 5 Terazi

Ekstraksiyon işleminde yüzey alanını artırmak amacıyla kabuklar Siemens MC 23200 kahve öğütücüsünde (Şekil 2.6) öğütülmüştür ve bu öğütücü üretilen pektin örneklerinin toz hale getirilmesi için de kullanılmıştır.



Şekil 2. 6 Öğütücü

Deneyler esnasında karıştırma işlemleri WiseStir SMHS-3 marka manyetik karıştırıcı (Şekil 2.7) ile yapılmıştır.



Şekil 2. 7 Manyetik karıştırıcı

Ultrason destekli ekstraksiyon ISOLAB marka ultrasonik banyoda (Şekil 2.8), mikrodalga destekli ekstraksiyon ise BOSCH HMT72G420 marka ev tipi mikrodalga fırında (Şekil 2.9) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 8 Ultrasonik banyo



Şekil 2. 9 Mikrodalga fırın

Ekstraksiyon sonrası çözelti SCILOGEX DM0412 marka santrijüj cihazında (Şekil 2.10) santrifüj edilmiştir.



Şekil 2. 10 Santrifüj cihazı

Vakumlu filtrasyon işlemlerinde vakum pompası (Şekil 2.11) kullanılmıştır.



Şekil 2. 11 Vakum pompası

Örneklerin analizleri SHIMADZU IRPrestige-21 marka FT-IR (Şekil 2.12) ve Zeiss EVO LS10 marka SEM (Şekil 2.13) cihazları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. 12 FT-IR cihazı



Şekil 2. 13 SEM cihazı

2.3 Pektin Ekstraksiyonu

Bu çalışmada limon, mandalina ve kivi kabuklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretilmiştir. Her iki yöntem için de farklı parametrelerde çalışılmıştır. Ekstraksiyon sırasında çözücü ajan olarak HCl ve HNO_3 kullanılmıştır.

2.3.1 Ultrason Destekli Ekstraksiyon (UAE) ile Pektin Üretimi

2.3.1.1 Limon Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi

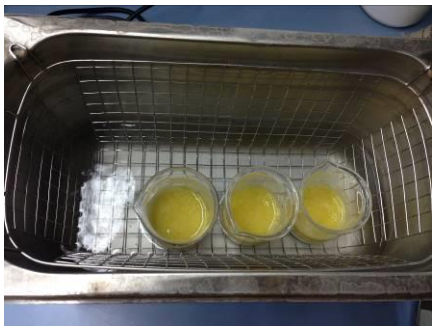
Limon kabukları kesilmiş, kaynar suda 5 dakika bekletilmiş, ardından soğuk su ve destile su ile yıkanarak etüve alınmıştır. Kabuklar etüvde 60 °C'de 24 saat boyunca nemlerini kaybetmeleri amacıyla kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar öğütülmüş ve deneyler sırasında kullanılmak üzere poşetlerde saklanmıştır.

2 g toz kabuk tartılarak 60 ml 0.5 M HCl ile kabuk:solvent oranı 1:30 (g/ml) olacak şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika süreyle yapılmıştır.



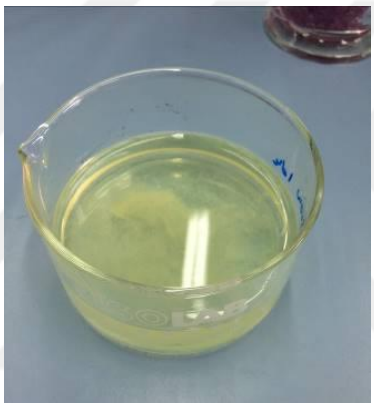
Şekil 2. 14 Karıştırma işleminden sonra toz limon kabuğu ve HCl çözeltisi

Karıştırıcıdan alınan çözelti ultrasonik banyoya koyulmuştur. Ultrasonik ekstraksiyon deneyleri 60 °C ve 75 °C sıcaklıklarda; 15, 30, 45 dakika sürelerde yapılmıştır. Belirlenen parametrelerde gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminden sonra ultrasonik banyodan çıkarılan çözelti oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 2. 15 Limon kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu

Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde 1500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüplerinden üstte kalan sıvı faz plastik Pastör pipetleriyle çekilmiş ve 120 ml etanol ile çöktürülmüştür. Çökme işlemi için çözelti 4 °C'de 20 saat bekletilmiştir.

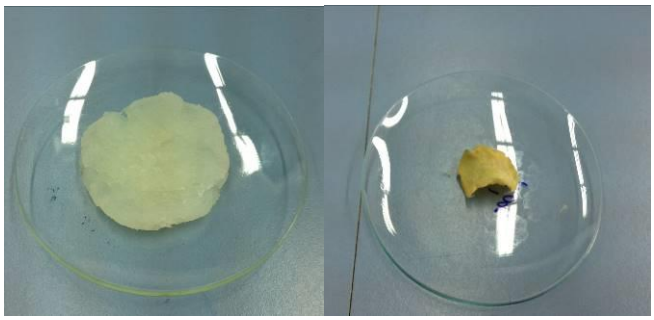


Şekil 2. 16 Santrifüj işleminden sonra limon pektinini etanol ile çöktürme (UAE)

Çökme işlemi tamamlandıktan sonra vakumlu filtre kullanılarak pektin ayrıştırılmış ve etanol ile yıkandıktan sonra etüvde nemini kaybedene kadar kurutulmuştur. Kuruyan pektin örnekleri öğütülmüştür. Tüm deneyler 3 set halinde tekrarlanmıştır.



Şekil 2. 17 Limon pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE)



a b

Şekil 2. 18 UAE ile limon kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali

Aynı işlemler çözücü olarak kullanılan 0.5 M HNO_3 ile de belirlenen parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

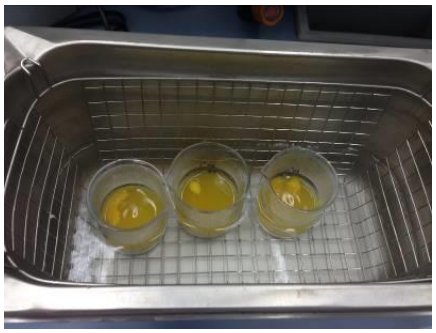
2.3.1.2 Mandalina Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi

Mandalina kabukları sırasıyla kaynar su, soğuk su ve destile su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 60 °C'de kurutulmuştur. Kuruyan kabuklar öğütülmüş ve 2 g toz mandalina kabuğu tartılarak 60 ml 0.5 M HCl (1:30 g/ml) ile manyetik karıştırıcıda 10 dakika süreyle 500 rpm'de karıştırılmıştır.



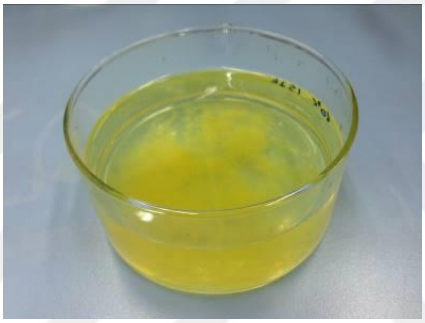
Şekil 2. 19 Karıştırma işleminden sonra toz mandalina kabuğu ve HCl çözeltisi

Hazırlanan çözelti ultrasonik banyoya alınmış; 60 °C ve 75 °C sıcaklıklarda; 15, 30 ve 45 dakika süreyle ekstrakte edilmiştir. Belirlenen koşullarda ekstraksiyon deneyleri tamamlandığında çözelti oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir.



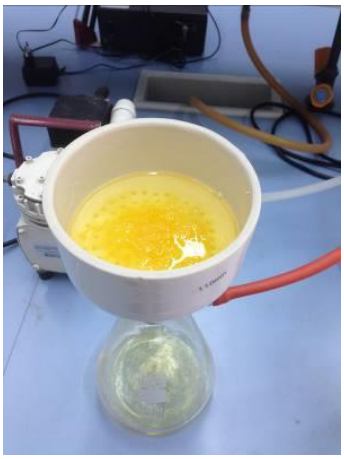
Şekil 2. 20 Mandalina kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu

Oda sıcaklığına gelen çözelti 1500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj tüpünün üstünde kalan sıvı faz Pastör pipetiyle çekilmiş ve 120 ml etanol ile karıştırılarak 20 saat boyunca 4 °C'de bekletilmiştir.



Şekil 2. 21 Santrifüj işleminden sonra mandalina pektinini etanol ile çöktürme (UAE)

Çöken pektin vakumlu filtre ile ayrılmış ve birkaç kez etanol ile yıkanmıştır. Üretilen pektin nemi giderilinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Kuruyan pektin örnekleri öğütülerek toz hale getirilmiştir. Tüm deneyler 3 set halinde tekrarlanmıştır.



Şekil 2. 22 Mandalina pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE)



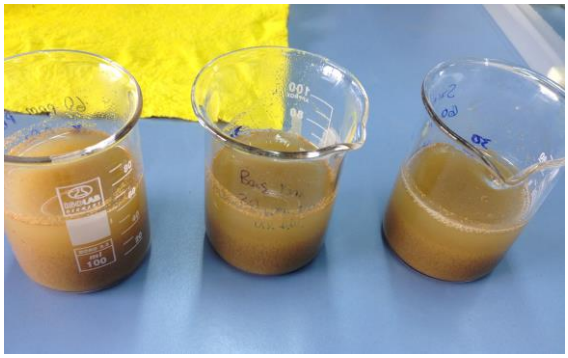
a b

Şekil 2. 23 UAE ile mandalina kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali

Aynı işlemler çözücü olarak kullanılan 0.5 M HNO_3 ile de belirlenen parametrelerde gerçekleştirilmiştir.

2.3.1.3 Kivi Kabuklarından UAE ile Pektin Üretimi

Kivi kabukları soyulduktan ve küçük parçalara ayrıldıktan sonra kaynar suda 5 dakika bekletilip, önce soğuk su daha sonra da destile sudan geçirilip 24 saat 60 °C etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kabuklar temas yüzeyini artırmak amacıyla öğütülmüştür. Öğütülen toz kivi kabuklarından 2 g tartılıp 60 ml 0.5 M HCl ile 1:30 (g/ml) kabuk/solvent olacak şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.



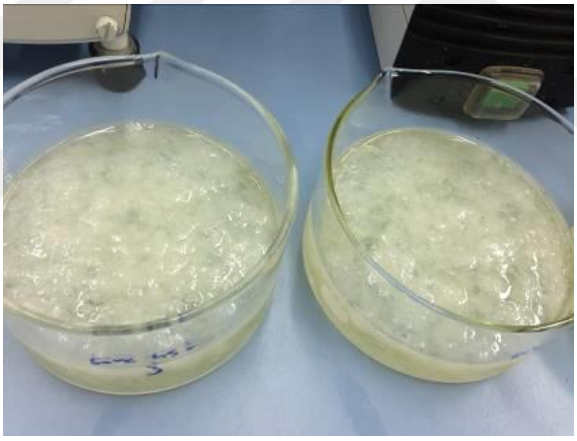
Şekil 2. 24 Karıştırma işleminden sonra toz kivi kabuğu ve HCl çözeltisi

Karıştırıcıdan alınan çözelti ultrasonik banyoda 60 °C ve 75 °C sıcaklıklarda; 15, 30 ve 45 dakika süreyle ekstrakte edilmiştir.



Şekil 2. 25 Kivi kabuklarının ultrasonik banyoda ekstraksiyonu

Belirlenen sürelerin sonunda ultrasonik banyodan çıkarılan çözeltiler oda sıcaklığına getirildikten sonra 20 dakika süreyle 1500 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra sıvı faz Pastör pipetiyle çekilmiş ve 120 ml etanol ile karıştırılmıştır. Karışım 4 °C'de 20 saat bekletilmiş ve pektinin çökmesi sağlanmıştır.

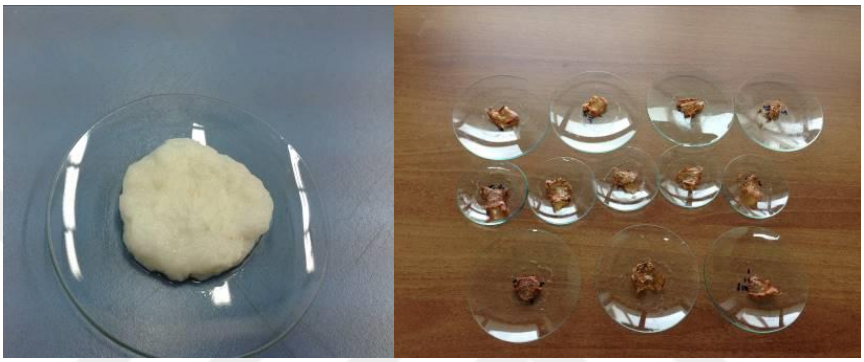


Şekil 2. 26 Santrifüj işleminden sonra kivi pektinini etanol ile çöktürme (UAE)

Çöken pektin vakumlu filtre ile ayrılmış ve birkaç kez etanol ile yıkandıktan sonra nemi giderilinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Kuruyan pektin örnekleri öğütülüp analizler için hazır hale getirilmiştir. Tüm deneyler 3 set halinde yapılmıştır.



Şekil 2. 27 Kivi pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (UAE)



a b

Şekil 2. 28 UAE ile kivi kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali

Tüm deneyler aynı yöntemle ve parametrelerle çözücü olarak 0.5 M HNO_3 kullanılarak tekrarlanmıştır.

2.3.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) ile Pektin Üretimi

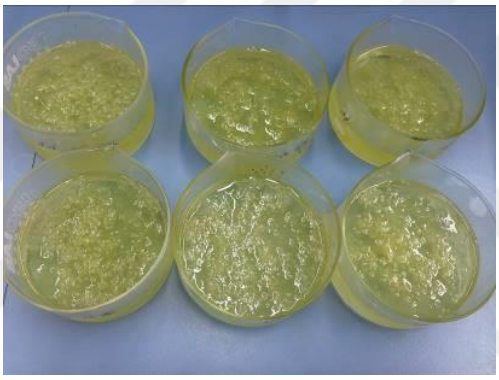
2.3.2.1 Limon Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi

UAE yönteminde olduğu gibi hazırlanan ve öğütülen limon kabuklarından 2 g tartılarak 60 ml 0.5 M HCl ile 500 rpm'de 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ekstraksiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti mikrodalga fırınına koyularak 360 W ve 600 W mikrodalga gücü; 1, 2 ve 3 dakika sürelerde ekstrakte edilmiştir. Belirlenen sürelerin sonunda çözeltiler mikrodalgadan çıkarılarak oda sıcaklığına gelmeleri sağlanmıştır.



Şekil 2.29 Limon kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu

Ardından 20 dakika 1500 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan sıvı faz Pastör pipetiyle çekilerek 120 ml etanol ile karıştırılmıştır.



Şekil 2. 30 Santrifüjden sonra limon pektinini etanol ile çöktürme (MAE)

Karışım 20 saat 4 °C'de bekletilmiş ve ardından vakumlu filtreden geçirilerek ayrılmıştır. Üretilen pektin çökeltisi etanol ile yıkandıktan sonra etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve ardından öğütülmüştür. Deneyler 3 set halinde yapılmıştır.



Şekil 2. 31 Limon pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE)



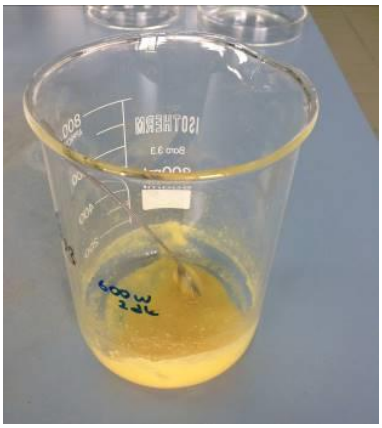
a b

Şekil 2.32 Limon kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE)

Tüm deneyler belirlenen koşullarda ekstraksiyon çözücüsü olarak 0.5 M HNO_3 kullanılarak tekrarlanmıştır.

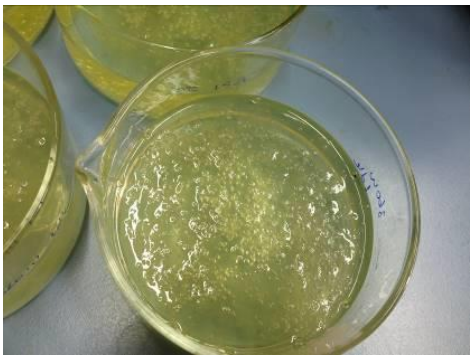
2.3.2.2 Mandalina Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi

Hazırlanıp öğütülen mandalina kabuklarından 2 g tartılıp 60 ml 0.5 M HCl ile manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti mikrodalga fırında 360 W ve 600 W mikrodalga gücünde; 1, 2 ve 3 dakika süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası çözeltiler fırından çıkarılarak oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiştir.



Şekil 2. 33 Mandalina kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu

Oda sıcaklığına gelen çözeltiler santrifüj cihazına alınarak 1500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra santrifüj tüplerinde üstte kalan sıvı faz Pastör pipetiyle alınarak 120 ml etanol ile karıştırılmıştır.



Şekil 2. 34 Santrifüjden sonra mandalina pektinini etanol ile çöktürme (MAE)

Karışım 4 °C'de 20 saat bekletilerek pektinin çökmesi sağlanmıştır. Çöken pektin vakumlu filtre ile süzülmüş ve etanol ile yıkanarak etüvde nemini giderene dek kurutulmuştur. Kurutulan pektin örnekleri öğütülerek toz hale getirilmiştir. Tüm deneyler 3 set halinde tekrarlanmıştır.



Şekil 2. 35 Mandalina pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE)



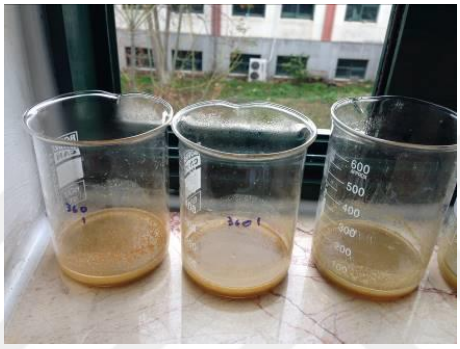
a b

Şekil 2. 36 Mandalina kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE)

Deneyler belirlenen parametrelerde ekstraksiyon çözücüsü olarak 0.5 M HNO_3 kullanılarak tekrarlanmıştır.

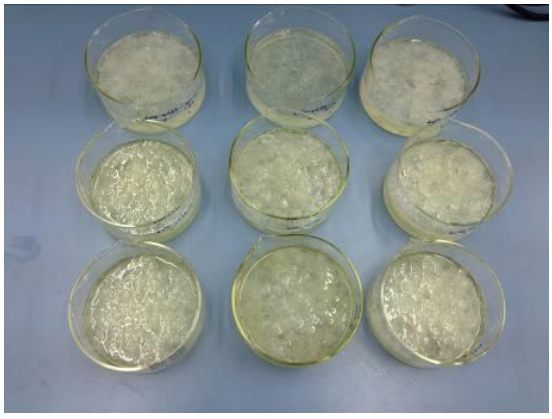
2.3.2.3 Kivi Kabuklarından MAE ile Pektin Üretimi

Diğer hammaddeler gibi kurutulan ve öğütülen kivi kabuklarından 2 g tartılarak 60 ml 0.5 M HCl ile 1:30 (g/ml) kabuk: solvent oranında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 10 dakika yapılmıştır. Daha sonra çözeltiler mikrodalga fırına alınarak 360 W ve 600 W mikrodalga gücü; 1, 2 ve 3 dakika sürelerle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası çözeltiler oda sıcaklığına getirilmiştir.



Şekil 2. 37 Kivi kabuklarının MAE ile ekstraksiyonu

Oda sıcaklığına gelen çözeltiler 1500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiş ve sıvı faz Pastör pipeti ile çekilerek 120 ml etanol ile karıştırılmıştır.



Şekil 2. 38 Santrifüjden sonra kivi pektinini etanol ile çöktürme (MAE)

Karışım 4 °C'de 20 saat bekletildikten sonra çökelti vakumlu filtre ile ayrılmış ve etanol ile birkaç kez yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra pektin örnekleri öğütülerek toz hale getirilmiştir. Deneyler 3 set halinde yapılmıştır.



Şekil 2. 39 Kivi pektini çökeltisinin vakumlu filtre ile ayrılması (MAE)



a b

Şekil 2. 40 Kivi kabuklarından üretilen pektinin a) yaş hali b) kuru hali (MAE)

Tüm deneyler belirlenen parametrelerde ekstraksiyon çözücüsü olarak 0.5 M HNO_3 kullanılarak tekrarlanmıştır.

2.4 Örneklerin Karakterizasyonu

2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FT-IR) Spektrometresi

FT-IR spektrometresi ile maddenin yapısını oluşturan atomların yapısında bulunan bağların titreşimiyle oluşan frekans değerlerine karşılık gelen absorpsiyon pikleri tespit edilir. Böylece maddenin kendine has parmak izi bölgesine ulaşılmış olur. Organik ve inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde FT-IR spektrometresi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [97].

FT-IR analizleri için öncelikle 0.001 g pektin örneği ile 0.1 g KBr tartılarak ağırlıkça (1:100) oranında karıştırılmış, preslenmiş ve pelletler hazırlanmıştır. FT-IR analizleri SHIMADZU CORPORATİON IRPrestige21 marka FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, incelenecek malzeme yüzeyine belirlenen enerjilerdeki elektronların gönderilerek örnek yüzeyinde tarama işlemi gerçekleştirmesi esasına dayanır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu örnek yüzeyi ile gönderilen elektron demetinin etkileşimi sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanıp incelenmesi ile oluşur [98]. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında Zeiss EVO LS10 marka cihaz kullanılmıştır.

2.5 Verim Hesabı

Verim hesabı yapılan deneylerin etkinliği üzerinde bize bilgi vermektedir. Deneylerde pektin üretimi için çeşitli parametreler üzerinde çalışılmıştır. Bu bağlamda pektin kaynağı olarak limon, mandalina ve kivi olmak üzere 3 farklı kaynak kullanılmıştır. Ekstraksiyon metodu olarak ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri araştırılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. UAE deneylerinde sıcaklık ve süre; MAE deneylerinde ise mikrodalga gücü ve süre parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Sonuçta farklı miktarlarda ve özelliklerde pektin örnekleri üretilmiştir. Yapılan verim hesabıyla pektin üretimi için optimum koşulların belirlenmesi sağlanmıştır. Pektin verimi (2.1) eşitliği ile hesaplanmıştır. Eşitlikte A üretilen pektin miktarını, B ise başlangıçta alınan toz kabuk miktarını temsil etmektedir. Verim hesabı her örnek için 3 deney seti sonuçlarının ortalaması alınarak yapılmıştır.

$$\%\ Pektin\ Verimi\ =\ (A\ /\ B)\ x\ 100 \tag{2.1}$$

2.6 Esterleşme Derecesi Tayini

Esterleşme derecesi (DE) pektinin jelleşme karakteristiği üzerinde etkiye sahip olan bir özelliktir. Pektinin esterleşme derecesi literatürde titrimetrik yöntemle ya da FT-IR analizi sonucu elde edilen verilerden hesaplanmaktadır. Bu çalışmada esterleşme derecesi FT-IR analiz sonuçlarıyla belirlenmiştir.

Esterleşme derecesi pektin örneğinin yapısında bulunan metil esterleşmiş karboksil grupların toplam karboksil grubu sayısına oranıdır. 1745 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} pikleri pektinin parmak izi bölgesi olarak bilinmektedir. FT-IR analizi ile esterleşme derecesi

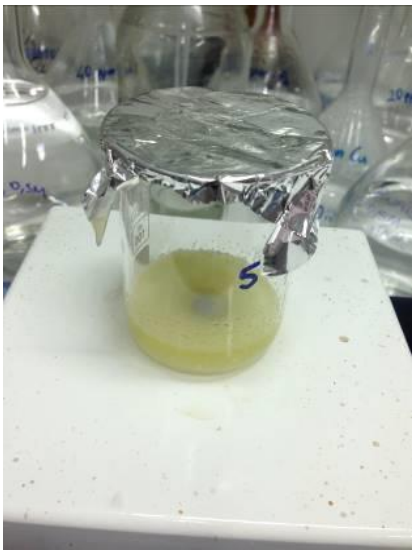
tayini aşağıda verilen (2.2) eşitliği ile yapılmıştır. Eşitlikte A_{1630} ve A_{1745} sırasıyla pektinin yapısındaki metil esterleşmemiş karboksil gruplarının ve metil esterleşmiş karboksil gruplarının absorbans yoğunluğunu temsil etmektedir [4].

$$\%\,(DE) \;=\; [(A_{1745}) \,/\, (A_{1745} \;+\; A_{1630})]\; x\; 100 \qquad (2.2)$$

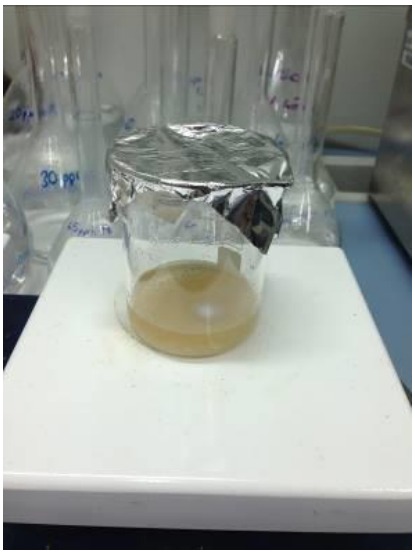
2.7 Jel Oluşumu ve % Çökme Gücü Hesabı

Esterleşme derecesi % 50'nin üzerinde olan pektinler yüksek metoksilli, % 50'nin altında olan pektinler ise düşük metoksilli pektin olarak adlandırılmıştır. Her iki türdeki pektin örneklerinin jel oluşturma özellikleri birbirinden farklıdır. Yüksek metoksilli pektinlerde jel oluşumu sırasında ortamda yüksek miktarda şeker varlığı gerekirken düşük metoksilli pektinlerin jel oluşumu sırasında ortamda kalsiyum gibi katyonlar bulunmalıdır. Bu çalışmada pektin örneklerinden jel üretimi deneyleri ve % çökme gücü hesabı Güzel vd., tarafından yapılan çalışma baz alınarak gerçekleştirilmiştir [3].

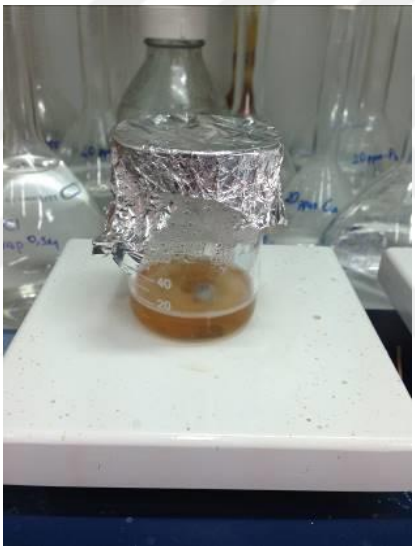
13 g şeker ve 0.4 g pektin tartılarak bir mezürde karıştırılmış ve karışım hacmi destile su ile 20 ml'ye tamamlanmıştır. Böylelikle çözeltideki şeker hacmi % 65 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına gelinceye kadar karıştırılmıştır.



Şekil 2. 41 Limon pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması

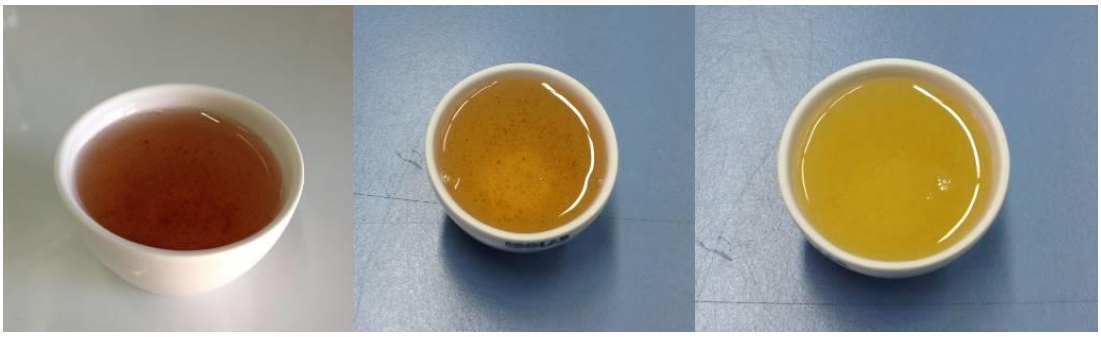


Şekil 2. 42 Mandalina pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması



Şekil 2. 43 Kivi pektin jelinin manyetik karıştırıcıda kaynatılması

Çözelti kaynatıldıktan sonra % 48.8'lik tartarik asit ilavesi yapılarak pH 2.2-2.4 aralığına getirilmiştir. Daha sonra karışım porselen kroze içerisinde 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.



a b c

Şekil 2. 44 Krozede bekletilen pektin jeli a) kivi b) mandalina c) limon

Belirlenen sürenin sonunda kroze, cam ve düz bir yüzeyin üzerin çevrilerek 2 dakika bekletilmiştir. Ardından jel yüksekliği ölçülmüş ve % çökme gücü (2.3) numaralı eşitlik ile hesaplanmıştır. Eşitlikte A bardak yüksekliğini, B ise jel yüksekliğini temsil etmektedir.

$$\%\ \text{Çökme} = [(A - B) / A]\ x\ 100 \qquad (2.3)$$

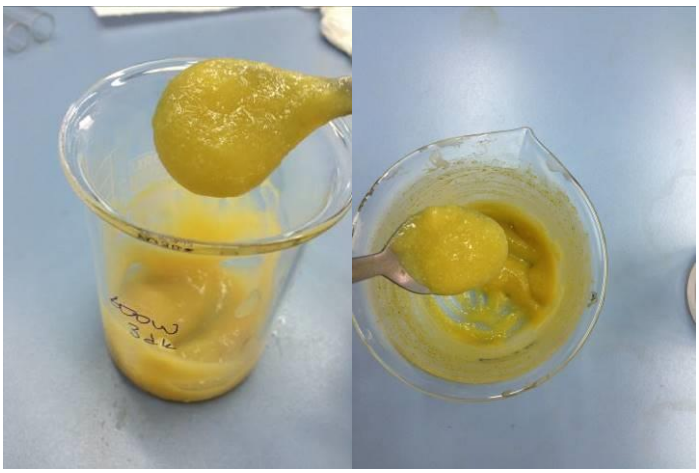
BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Üretilen Pektin Örneklerinin Verim Sonuçları

3.1.1 Limon Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları

Verim hesaplamaları (2.1) eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Üretilen limon pektini örneklerine ait verim sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında limon kabuklarından MAE yöntemiyle pektin eldesinde 360 W 1 dk üzerindeki koşullarda pektin üretiminin gerçekleştirilemediği görülmüştür. Bunun sebebi mikrodalgadan çıkarılan karışımın belirlenen santrifüjleme koşullarında santrifüj edilememesidir. 1500 rpm'de 20 dakika süresince gerçekleştirilen santrifüj işleminden sonra karışım çok katı bir kıvama sahip olduğu için Pastör pipetiyle sıvı faz ayrıştırılamamıştır.



Şekil 3. 1 Santrifüj edilemeyen limon-çözücü karışımı

Çizelge 3. 1 Limon pektini örneklerinin verim sonuçları (%)

		Pektin Verimi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	60 °C 15dk	5.97	7.19
	60 °C 30 dk	6.42	8.26
	60 °C 45 dk	7.52	9.61
	75 °C 15 dk	7.73	8.57
	75 °C 30 dk	7.89	9.80
	75 °C 45 dk	8.16	10.11
MAE	360 W 1 dk	7.31	9.71
	360 W 2dk	-	-
	360 W 3 dk	-	-
	600 W 1 dk	-	-
	600 W 2 dk	-	-
	600 W 3 dk	-	-

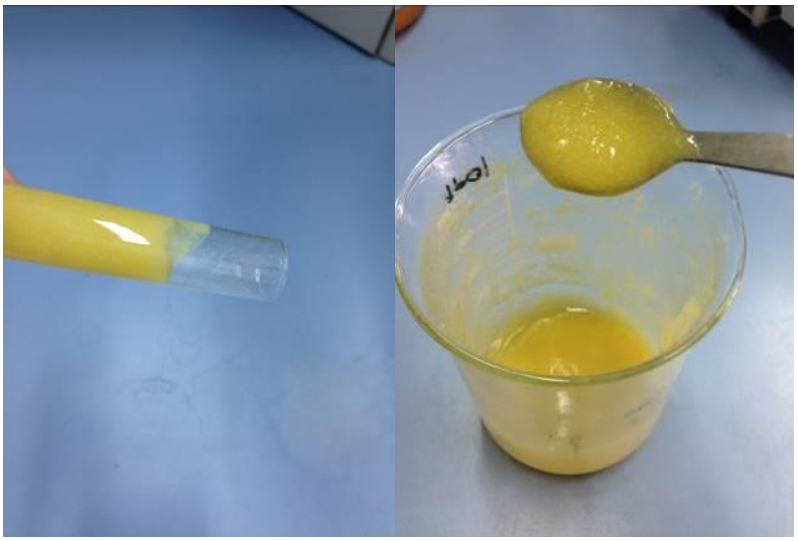
Çizelge 3.1'de yer alan sonuçlara bakıldığında limon kabuklarından pektin üretiminde çözücü olarak HNO_3 kullanımı HCl kullanımına göre daha verimli sonuçlar vermiştir. UAE yönteminde 75 °C'de elde edilen pektin miktarı 60 °C'den yüksek çıkmıştır. Bu durum ekstraksiyon sıcaklığının artırılmasının verim üzerinde olumlu etkiye sebep olduğunu göstermektedir. Diğer yandan her bir sıcaklık parametresi için ekstraksiyon süresinin artırılması ürün verimini artırmaktadır. 45 dakikada gerçekleştirilen ekstraksiyon sonucunda 15 ve 30 dakikaya göre daha fazla ürün üretilmiştir. Sadece 360 W 1 dk verilerine sahip olunmasına rağmen iki yöntem arasında bir kıyaslama yapıldığında, her iki metodun da yaklaşık aynı sonuçları verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu bakımdan MAE yöntemi UAE yöntemine kıyasla 1 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirildiği için daha etkin ve verimli bir yöntem olarak tercih edilmektedir.

3.1.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları

Çizelge 3. 2 Mandalina pektini örneklerinin verim sonuçları (%)

		Pektin Verimi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	60 °C 15dk	8.03	5.72
	60 °C 30 dk	9.41	7.97
	60 °C 45 dk	10.35	8.00
	75 °C 15 dk	10.00	8.86
	75 °C 30 dk	10.57	9.96
	75 °C 45 dk	11.29	10.33
MAE	360 W 1 dk	7.47	7.60
	360 W 2dk	-	-
	360 W 3 dk	-	-
	600 W 1 dk	-	-
	600 W 2 dk	-	-
	600 W 3 dk	-	-

Verim hesaplamaları (2.1) eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Üretilen mandalina pektini örneklerine ait verim sonuçları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Mandalina kabuklarının MAE yöntemi ile ekstraksiyonu sonucu mikrodalga fırından çıkarılan çözelti katı ve yoğun bir yapıya sahiptir. 1500 rpm'de 20 dakika süreyle gerçekleştirilen santrifüj işleminden sonra karışım, sahip olduğu yoğun ve kıvamlı yapı nedeniyle Pastör pipetiyle ayrıştırılamamıştır. Bu nedenle MAE deneyleri sonucunda sadece 360 W 1 dk verilerine ulaşılmıştır.



Şekil 3. 2 Santrifüj edilemeyen mandalina-çözücü karışımı

Çizelge 3.2'de yer alan sonuçlara bakıldığında mandalina kabuklarından pektin üretiminde çözücü olarak HCl kullanımı HNO_3 kullanımına göre daha verimli sonuçlar vermiştir. UAE yönteminde 75 °C'de ulaşılan verim değerlerinin 60 °C'de ulaşılan değerlerden yüksek olması, ekstraksiyon sıcaklığının artırılmasının ürün verimine olumlu etki yaptığını göstermiştir. Her bir sıcaklık parametresi için 45 dakikada elde edilen sonuçlar 15 ve 30 dakikadan yüksek çıkmıştır. Bu durum ekstraksiyon süresinin artışının verimi artırdığını kanıtlamaktadır. Mandalina kabuklarına ait MAE yöntemi ile pektin üretiminde yalnız 360 W 1 dk verilerine ulaşılmıştır. Bu veri ile iki yöntem arasında kıyaslama yapıldığında, MAE yöntemiyle 360 W 1 dk koşullarında pektin üretiminin UAE yöntemiyle 60 °C 15 ve 30 dk koşullarına göre daha verimli ve etkin olduğu görülmüştür. Bunun sebebi 1 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmesi ve hemen hemen aynı verim sonuçlarını vermeleridir.

3.1.3 Kivi Pektini Örneklerinin Verim Sonuçları

Çizelge 3. 3 Kivi pektini örneklerinin verim sonuçları (%)

		Pektin Verimi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	60 °C 15dk	8.33	8.02
	60 °C 30 dk	9.59	8.15
	60 °C 45 dk	11.55	8.32
	75 °C 15 dk	15.17	9.21
	75 °C 30 dk	15.23	9.54
	75 °C 45 dk	17.30	12.6
MAE	360 W 1 dk	10.48	9.18
	360 W 2dk	14.43	12.25
	360 W 3 dk	17.97	14.40
	600 W 1 dk	16.27	12.87
	600 W 2 dk	15.98	12.63
	600 W 3 dk	12.18	7.20

Verim hesaplamaları (2.1) eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Üretilen kivi pektini örneklerine ait verim sonuçları Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. Çizelge 3.3'de yer alan sonuçlara bakıldığında kivi kabuklarından pektin üretiminde çözücü olarak HCl kullanımı HNO_3 kullanımına göre daha verimli sonuçlar vermiştir. UAE yöntemi için 75 °C'de elde edilen sonuçlar 60 °C'dekilerden yüksek çıkmıştır. Bu durum sıcaklığın ekstraksiyon verimini olumlu etkilediğini göstermiştir. Her iki sıcaklık parametresi için de ekstraksiyon süresinin artışı ürün veriminin artmasına sebep olmuştur. 45 dk süresince yapılan ekstraksiyon sonucu üretilen pektin miktarının, 15 ve 30 dk koşullarına göre fazla olması bunun kanıtıdır. MAE yöntemiyle pektin üretiminde kivi kabuklarında, limon ve mandalina kabuklarında yaşanan sorun yaşanmamıştır. Mikrodalga fırından alınan çözelti akışkan özellik göstermiştir ve santrifüj sonrasında

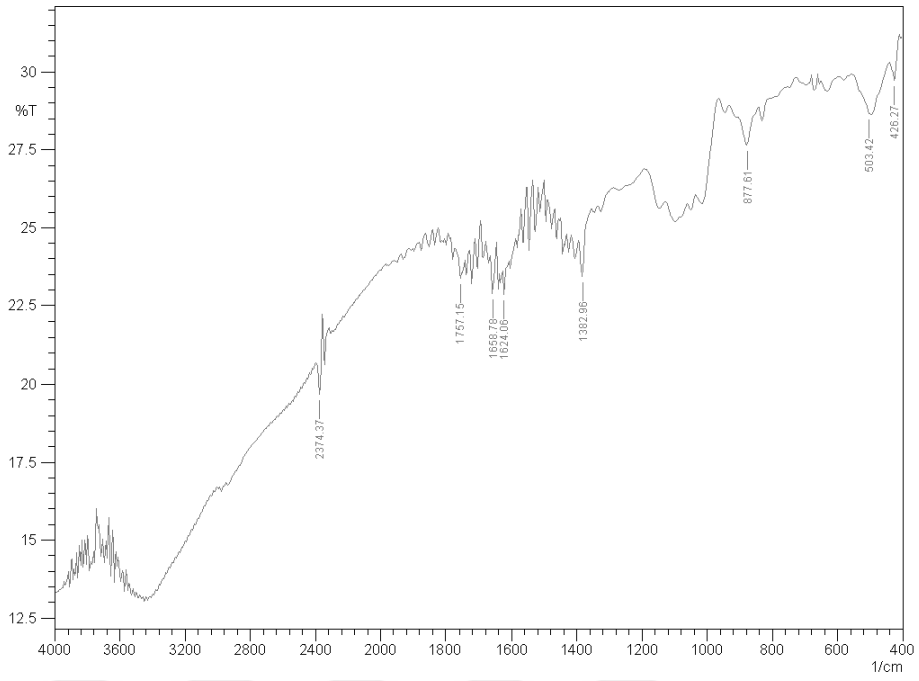
Pastör pipetiyle tüpün üst kısmında kalan sıvı faz kolayca ayrılabilmiştir. MAE yönteminde en yüksek verim 360 W 3 dk koşulunda elde edilmiştir. Mikrodalga gücünün 600 W'a çıkması verimin düşmesine sebep olmuştur. Her iki yöntem kıyaslandığında, benzer sonuçları veren koşullar bulunmaktadır. MAE yönteminin 360 W 3 dk koşulunda, daha kısa sürede gerçekleşmesi sebebiyle daha etkin ve verimli bir yöntem olduğu söylenebilir.

Tüm sonuçlar göz önüne alındığında en yüksek pektin verimleri; limon için % 10.11 değeriyle HNO_3 çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda, mandalina için % 11.29 değeriyle HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda, kivi için ise % 17.97 değeriyle HCl çözücülüğünde 360 W - 3 dk koşulunda elde edilmiştir. Bu sonuçlar limon, mandalina ve kivi kabuklarının pektin üretiminde kullanılabilecek hammadeler olduğunu göstermiştir. Bu üç kaynak arasında en çok pektin kivi kabuklarında bulunmaktadır. Bu durum kivinin elma posası ve turunçgillere alternatif olarak ticari pektin üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir.

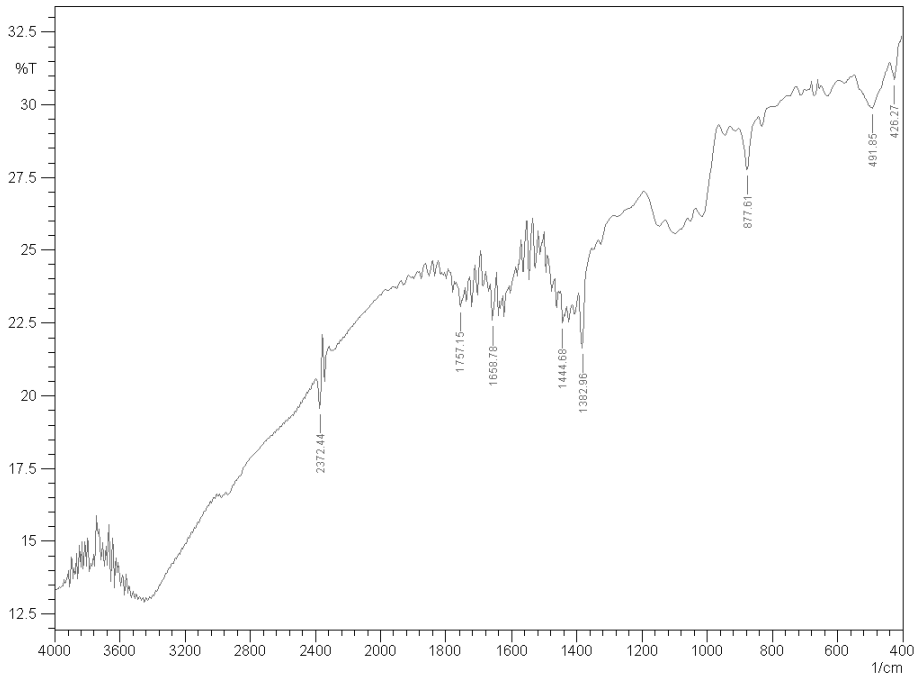
3.2 Üretilen Pektin Örneklerinin FT-IR Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda her iki çözücü ve ekstraksiyon yöntemi için en verimli sonuçlara ulaşılan pektin numunelerinin FT-IR analizleri incelenmiştir. FT-IR analizi yapılan numuneler; limon ve mandalina için HNO_3 ve HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk ve 360 W - 1 dk parametreleri, kivi için HNO_3 ve HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk ve 360 W - 3 dk parametreleridir.

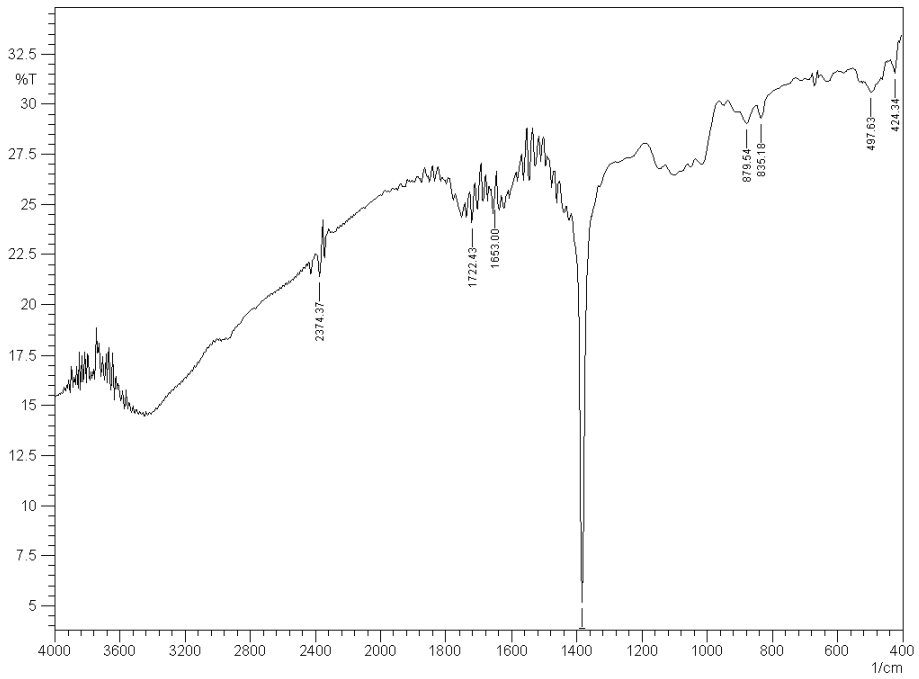
3.2.1 Limon Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları



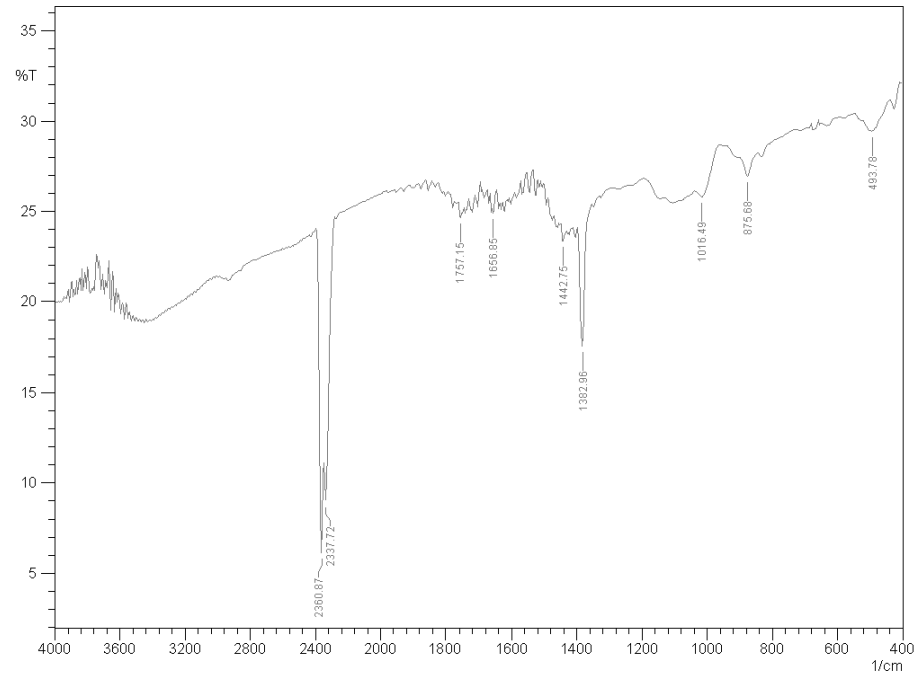
Şekil 3. 3 Limon pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu



Şekil 3. 4 Limon pektini 360 W - 1 dk HCl FT-IR spektrumu

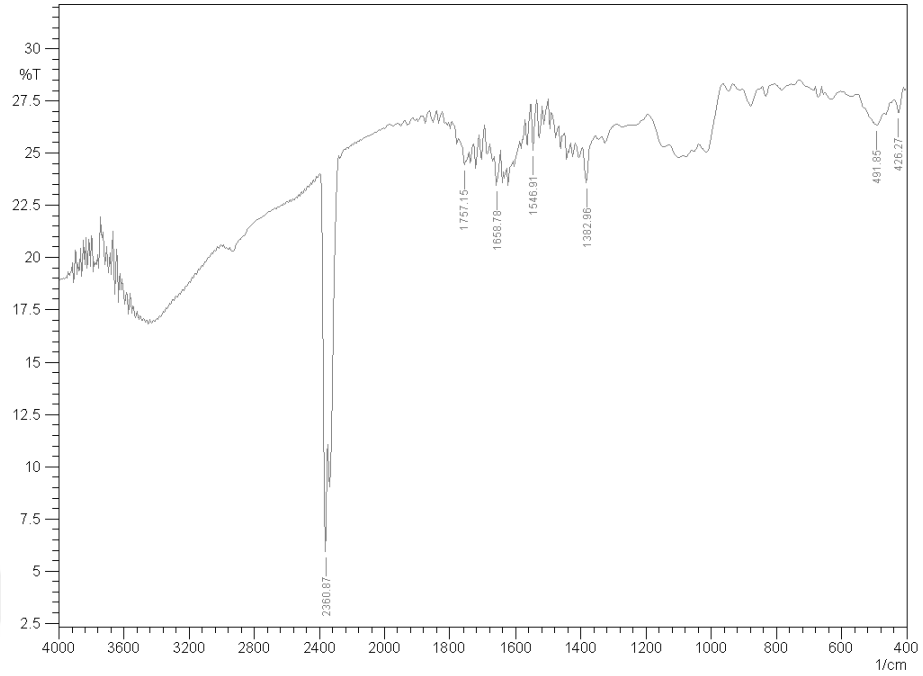


Şekil 3.5 Limon pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu

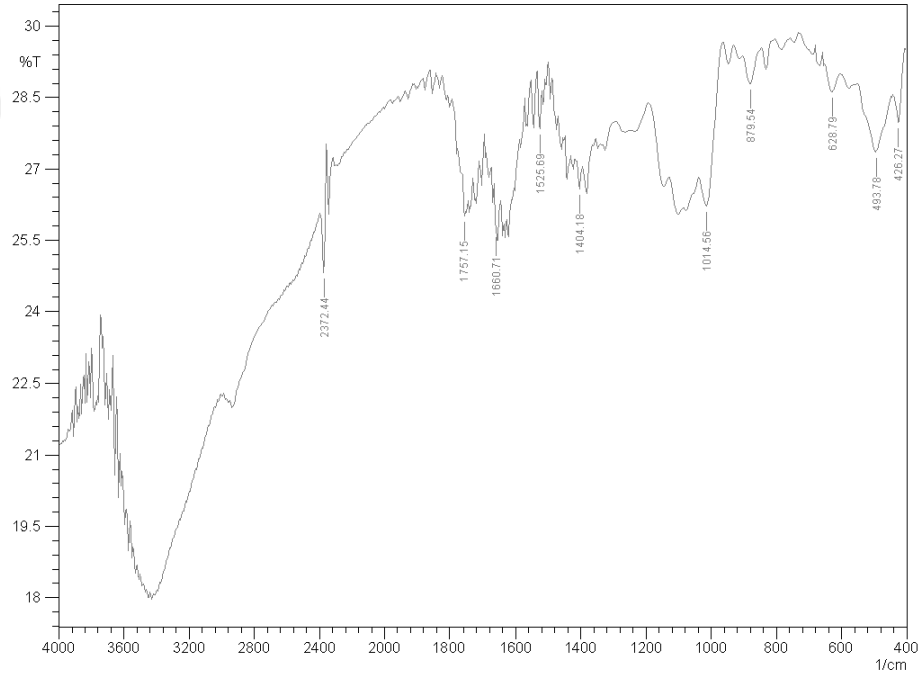


Şekil 3. 6 Limon pektini 360 W - 1 dk HNO_3 FT-IR spektrumu

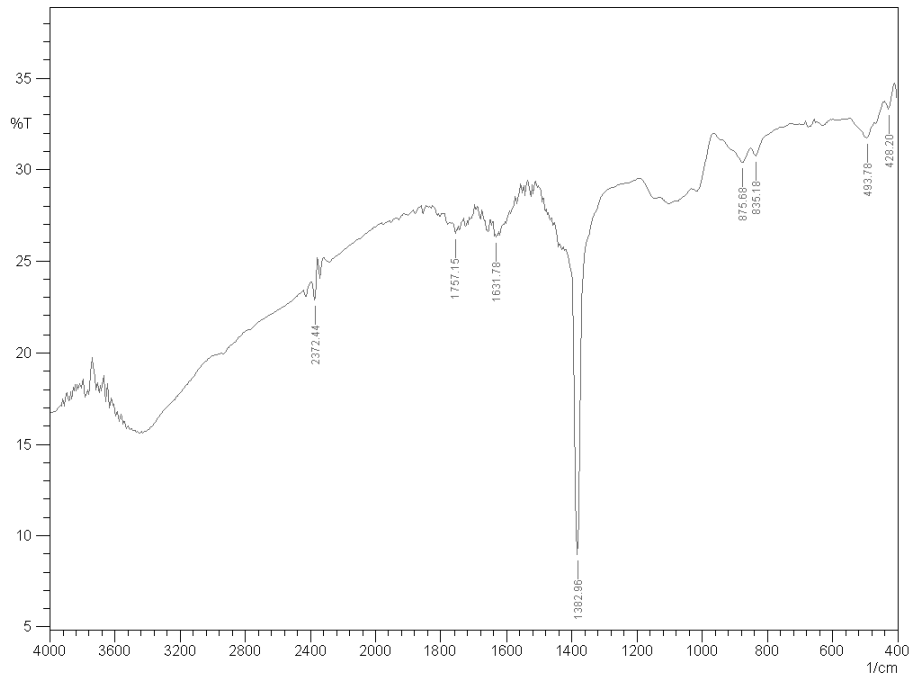
3.2.2 Mandalina Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları



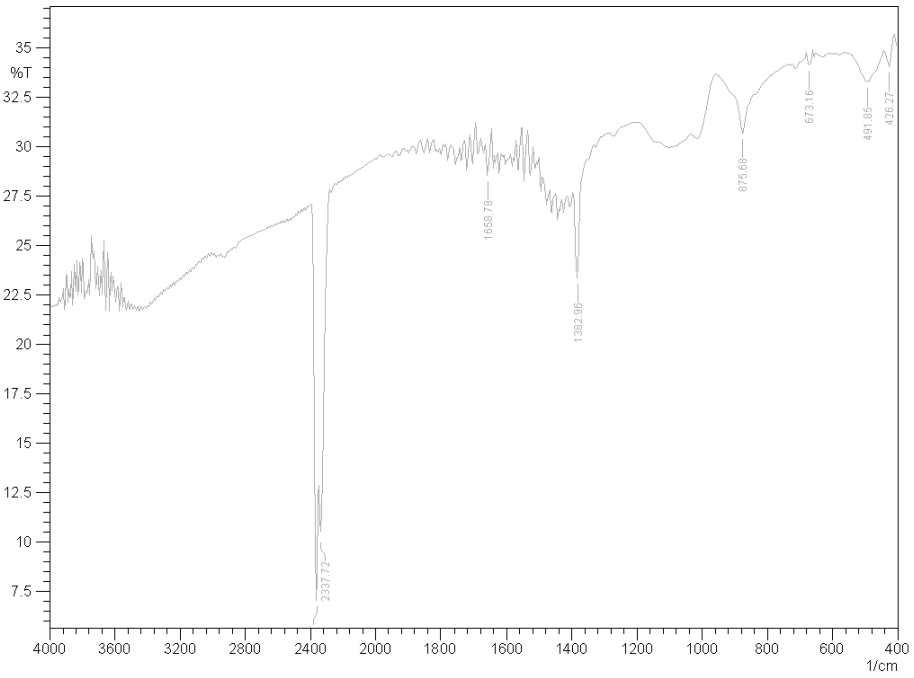
Şekil 3. 7 Mandalina pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu



Şekil 3. 8 Mandalina pektini 360 W - 1 dk HCl FT-IR spektrumu

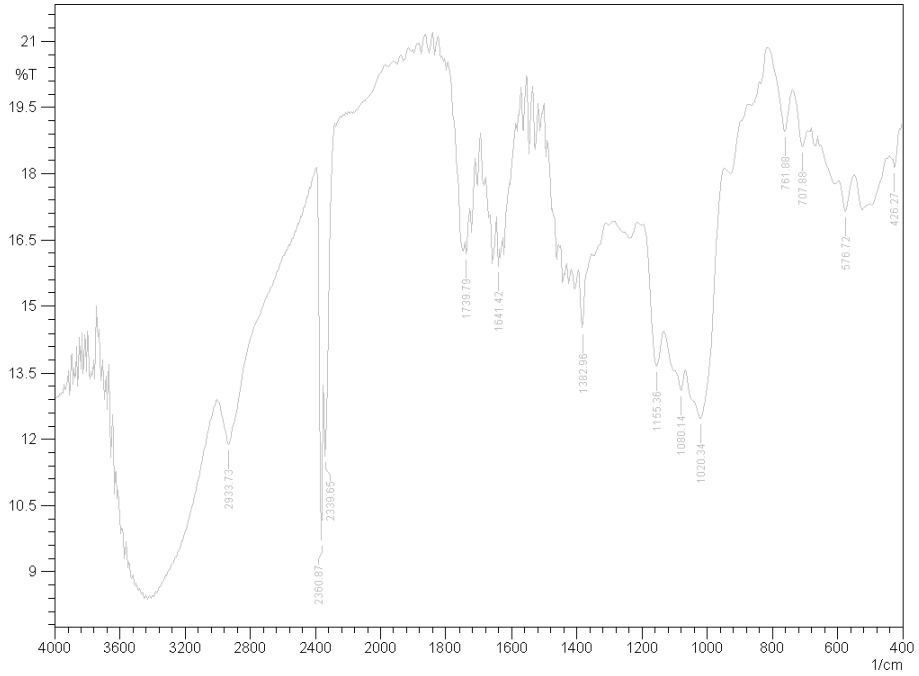


Şekil 3. 9 Mandalina pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu

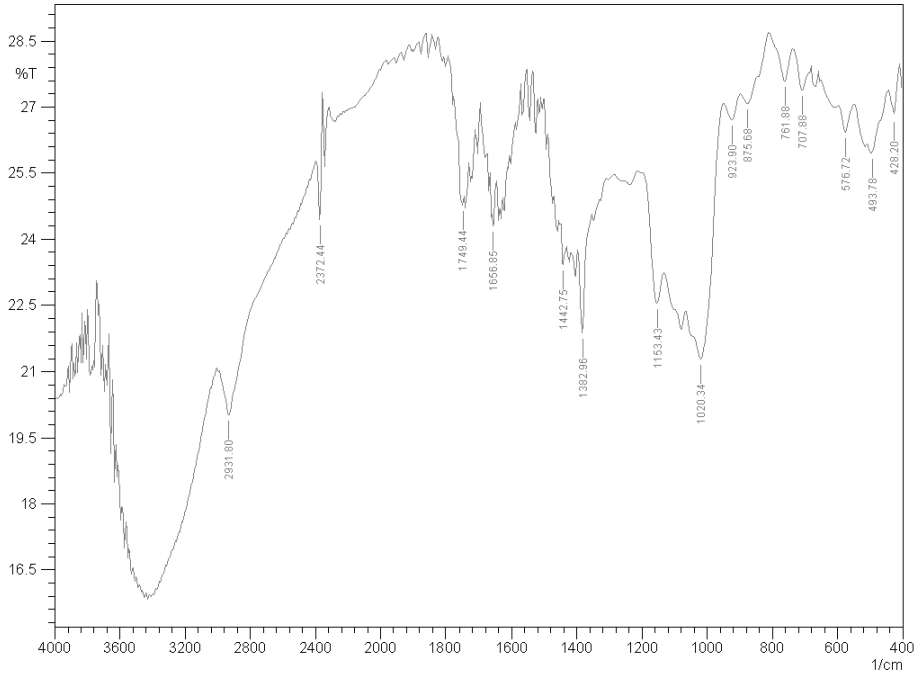


Şekil 3. 10 Mandalina pektini 360 W - 1 dk HNO_3 FT-IR spektrumu

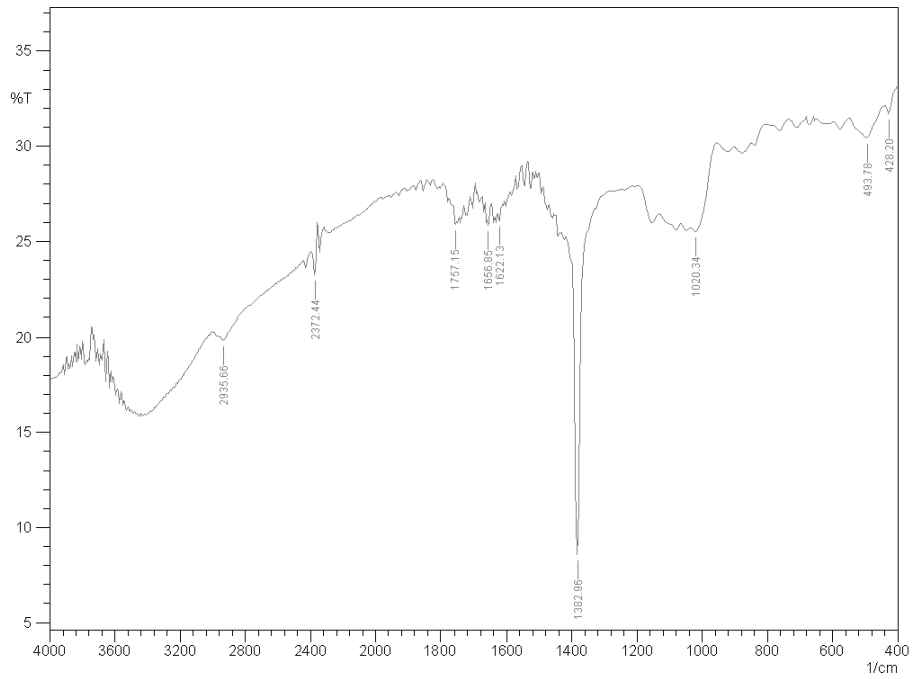
3.2.3 Kivi Pektini Örneklerinin FT-IR Sonuçları



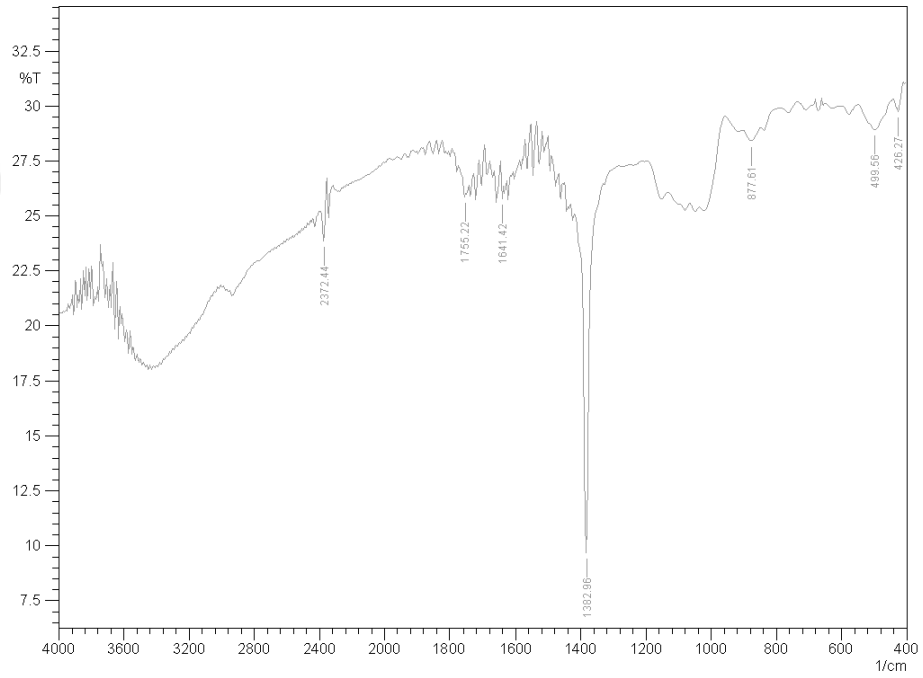
Şekil 3. 11 Kivi pektini 75 °C - 45 dk HCl FT-IR spektrumu



Şekil 3. 12 Kivi pektini 360 W - 3 dk HCl FT-IR spektrumu



Şekil 3. 13 Kivi pektini 75 °C - 45 dk HNO_3 FT-IR spektrumu



Şekil 3. 14 Kivi pektini 360 W - 3 dk HNO_3 FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumları pektin örneklerinin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait özel pikleri göstermektedir. 3400-3600 cm^{-1} civarında görülen pikler polisakkaritlerdeki hidroksil grupların O-H bağlarını temsil etmektedir. Örneklerin FT-IR spektrumlarında bulunan bu pikler pektin molekülünde çok sayıda O-H bağı olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 2900 cm^{-1} adsorpsiyon bantları galakturonik asitin C-H (-CH, $-CH_2$ ve CH_3)

gerilmelerine aittir. 1745 cm^{-1} bandı esterlerde bulunan C=O gerilmesine aittir ve pektinin yapısındaki asetil grupların ($COCH_3$) bir göstergesidir. 1630 cm^{-1} pik değeri -OH titreşimine aittir. Pektinin esterleşme derecesi hesabında 1630 ve 1745 cm^{-1} absorbans değerleri kullanılmaktadır. Pektinin tanınması ve kalitesinin belirlenmesinde kullanılan spesifik pektin bölgesi 1600-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığıdır. 1380-1445 cm^{-1} aralığındaki bantlar CH_3 grubunun varlığının göstergesidir. 1015-1110 cm^{-1} aralığındaki titreşim bantları ise C-O gerilmelerine aittir ve pektinin içindeki metil esterlerin varlığını destekler. Limon, mandalina ve kivi kabuklarından elde edilen pektin örneklerine ait FT-IR spektrumlarının dalga boyu, yoğunluk ve karakteristik pik noktaları aynı sonuçları vermiştir. Üretilen örnekler pektine ait spesifik bölgelere sahiptir ve birbirleriyle benzer özelliktedir.

3.3 Üretilen Pektin Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini

Limon pektinine ait esterleşme derecesi tayini (2.2) eşitliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1745 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga boylarına karşılık gelen absorbans değerleri okunarak hesaplamalar yapılmıştır. Esterleşme derecesi % 50'nin üzerinde olan pektinler yüksek metoksilli, % 50'den düşük olanlar ise düşük metoksilli pektin olarak adlandırılmaktadır.

3.3.1 Limon Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini

Çizelge 3. 4 Limon pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)

		Esterleşme Derecesi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	75 °C 45 dk	51.13	50.51
MAE	360 W 1 dk	51.08	50.65

Limon kabuklarından üretilen pektin örneklerinin esterleşme dereceleri (%) Çizelge 3.4'de verilmiştir. Çizelge 3.4'de verilen sonuçlara bakıldığında üretilen limon pektinleri yüksek metoksilli pektin özelliği göstermektedir.

3.3.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini

Çizelge 3. 5 Mandalina pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)

		Esterleşme Derecesi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	75 °C 45 dk	51.63	51.16
MAE	360 W 1 dk	51.09	51.07

Mandalina kabuklarından üretilen pektin örneklerinin esterleşme dereceleri (%) Çizelge 3.5'de verilmiştir. Çizelge 3.5'de verilen sonuçlara bakıldığında üretilen mandalina pektinleri yüksek metoksilli pektin özelliği göstermektedir.

3.3.3 Kivi Pektini Örneklerinin Esterleşme Derecesi Tayini

Çizelge 3. 6 Kivi pektini örneklerinin esterleşme dereceleri (%)

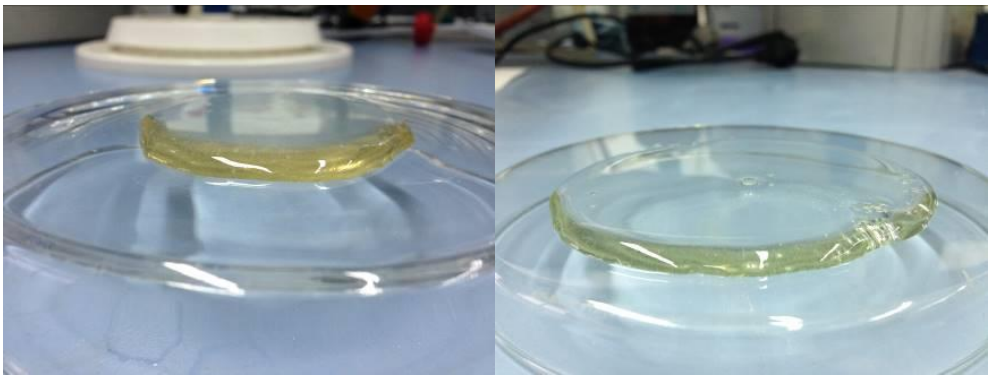
		Esterleşme Derecesi (%)	
Ekstraksiyon Koşulları		HCl	HNO_3
UAE	75 °C 45 dk	50.75	50.73
MAE	360 W 1 dk	50.95	50.67

Kivi kabuklarından üretilen pektin örneklerinin esterleşme dereceleri (%) Çizelge 3.6'da verilmiştir. Çizelge 3.6'da verilen sonuçlara bakıldığında üretilen kivi pektinleri yüksek metoksilli pektin özelliği göstermektedir.

3.4 Üretilen Pektinlerin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları

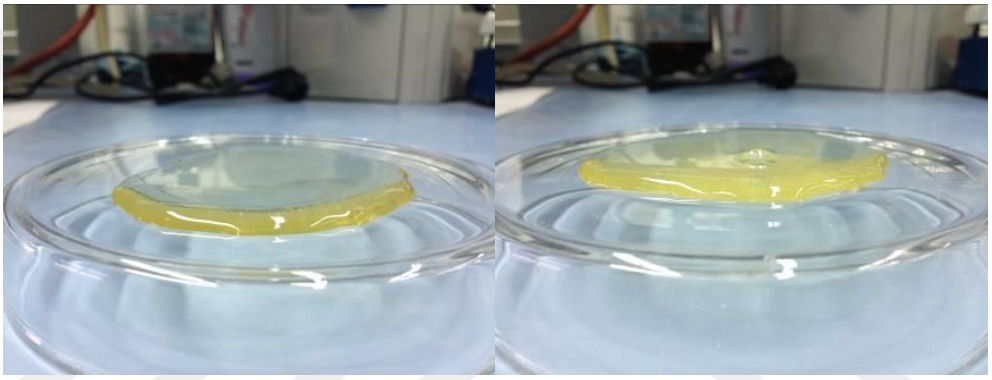
Esterleşme derecesi tayini yapıldıktan sonra üretilen tüm pektin numunelerinin yüksek metoksilli pektin özelliği gösterdiği görülmüştür. Yüksek metoksilli pektinlerin jel oluşumu sırasında ortamda büyük oranda şeker varlığı gerekmektedir. Limon, mandalina ve kivi kabuklarından üretilen pektin örneklerinin jel oluşum deneyleri yapılmış ve % çökme gücü (2.3) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

3.4.1 Limon Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları



a b

Şekil 3. 15 Limon pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk

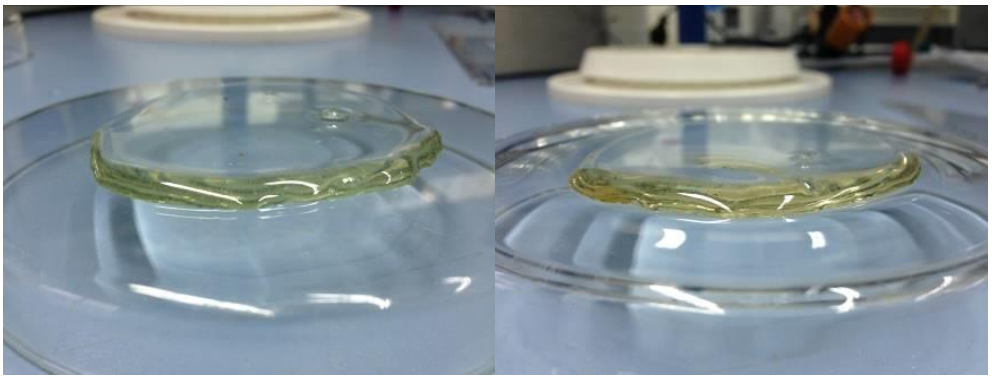


a b

Şekil 3. 16 Limon pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk

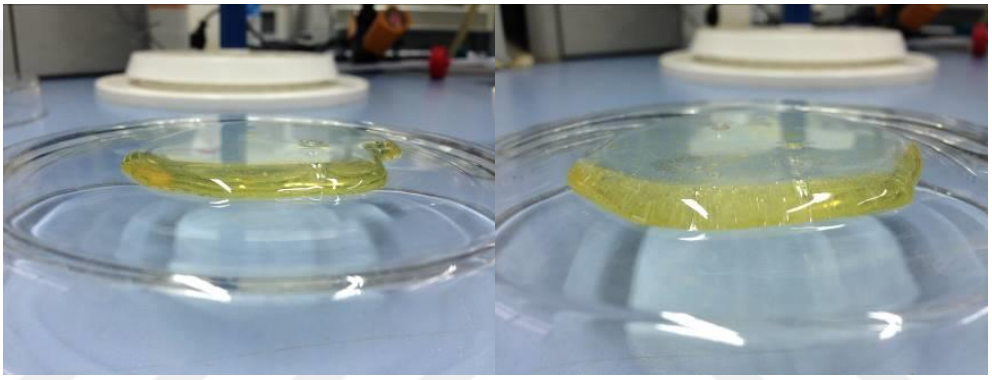
Yapılan deneyler sonucunda limon kabuğundan ekstrakte edilen pektin örneklerinin jel oluşumu incelendiğinde, HCl ve HNO_3 çözücülüğünde üretilen pektin jellerinin % çökme değerleri sırasıyla % 83.3 ve % 79.2 olarak hesaplanmıştır. Her bir çözücüye ait her iki ekstraksiyon koşulunda % çökme miktarları aynıdır. Ekstraksiyonda solvent olarak HNO_3 kullanılarak limon kabuklarından üretilen pektin jellerinin çökme miktarı nispeten daha düşüktür ve oluşan jeller daha viskoz bir yapıdadır. Sonuçlara bakıldığında üretilen jellerin akışkan olduğu ve yapılarını koruyamadıkları görülmüştür. Örneklerin jel oluşturma kapasiteleri düşüktür ve oluşan jeller kuvvetli değildir.

3.4.2 Mandalina Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları



a b

Şekil 3. 17 Mandalina pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk

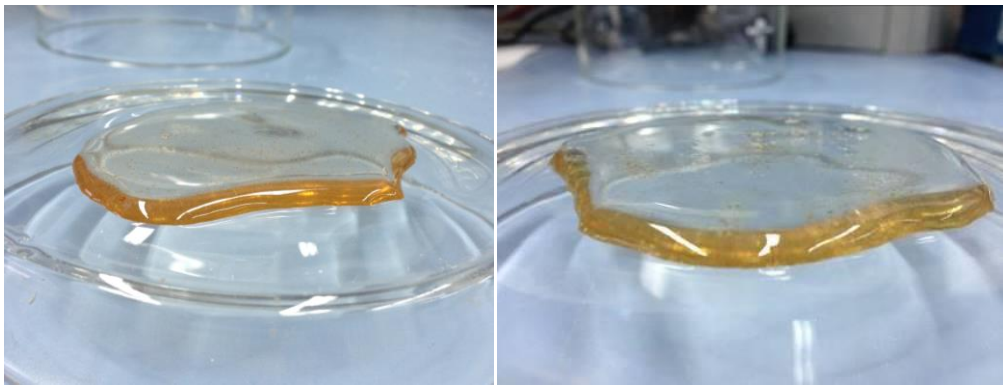


a b

Şekil 3. 18 Mandalina pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 1 dk

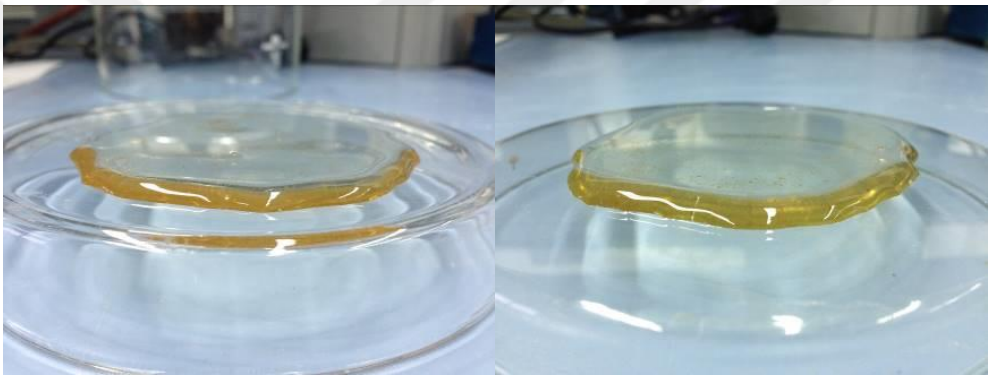
Yapılan deneyler sonucunda mandalina kabuğundan ekstrakte edilen pektin örneklerinin jel oluşumu incelendiğinde, % çökme miktarlarının her iki çözücü varlığında ve ekstraksiyon koşullarında benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. HNO_3 ve HCl çözücülüğünde UAE ve MAE yöntemleri ile üretilen pektin jellerinin % çökme değerleri % 83.3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum üretilen mandalina pektini jellerinin kuvvetli jel oluşturma özelliğine sahip olmadığının göstergesidir. Oluşan jeller oldukça akışkan bir yapıya sahiptir.

3.4.3 Kivi Pektini Örneklerinin Jel Oluşumu ve % Çökme Hesabı Sonuçları



a b

Şekil 3. 19 Kivi pektin jeli (HCl) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 3 dk



a b

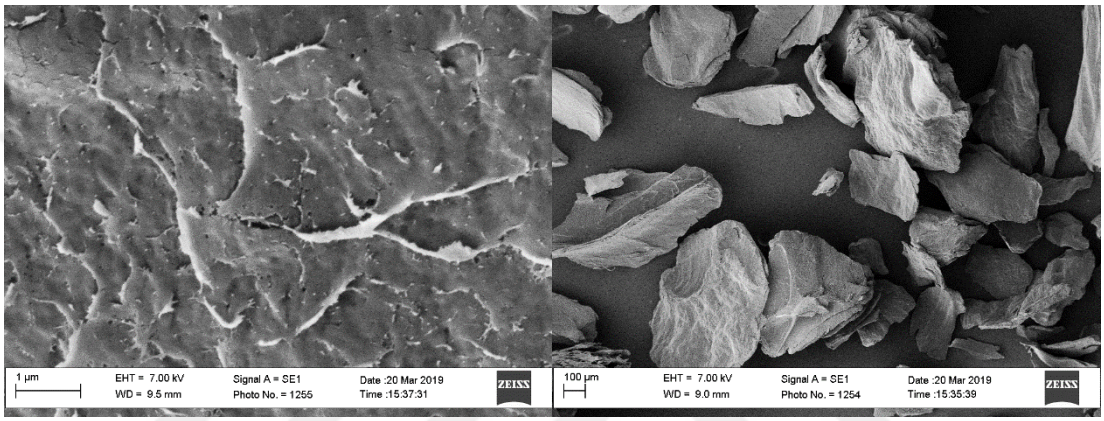
Şekil 3. 20 Kivi pektin jeli (HNO_3) a) 75 °C - 45 dk b) 360 W - 3 dk

Yapılan deneyler sonucunda kivi kabuğundan ekstrakte edilen pektin örneklerinin jel oluşumu incelendiğinde, % çökme miktarlarının her iki çözücü varlığında ve ekstraksiyon koşullarında benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. HNO_3 ve HCl çözücülüğünde UAE ve MAE yöntemleri ile üretilen pektin jellerinin % çökme değerleri % 87.5 olarak hesaplanmıştır. Üretilen kivi pektini jelleri limon ve mandalina pektini jellerine göre daha yüksek miktarda çökmüştür. Bu durum kivi pektini örneklerinin jel oluşumunda daha kuvvetsiz ve daha az etkin olduğunu göstermektedir.

3.5 Üretilen Pektin Örneklerinin SEM Analizi Sonuçları

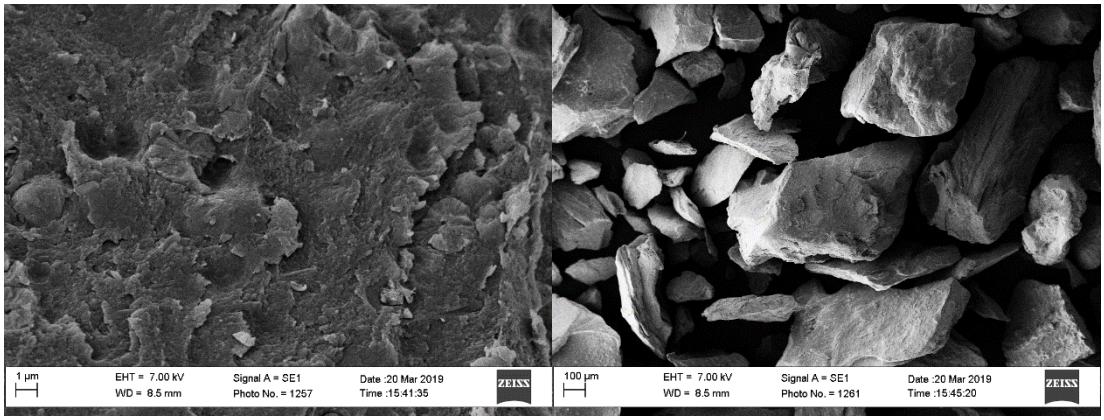
Yapılan deneyler sonucunda, her bir hammadde için en yüksek pektin verimine ulaşılan parametrelerde üretilen pektin örneklerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron

mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Limon kabuklarından UAE ile HNO_3 çözücülüğünde 75 °C - 45 dk , mandalina kabuklarından UAE ile HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk, kivi için ise MAE ile HCl çözücülüğünde 360 W – 3 dk koşullarında üretilen pektin numunelerinin SEM analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde farklı kaynaklardan farklı koşullarda üretilen pektin örneklerinin morfolojik yapılarının benzer olduğu söylenebilir. Dolayısıyla kullanılan ekstraksiyon çözücüsü, ekstraksiyon koşulları ve yönteminin üretilen pektin örneklerinin morfolojik yapısı üzerinde farklılık yaratmadığı görülmüştür.



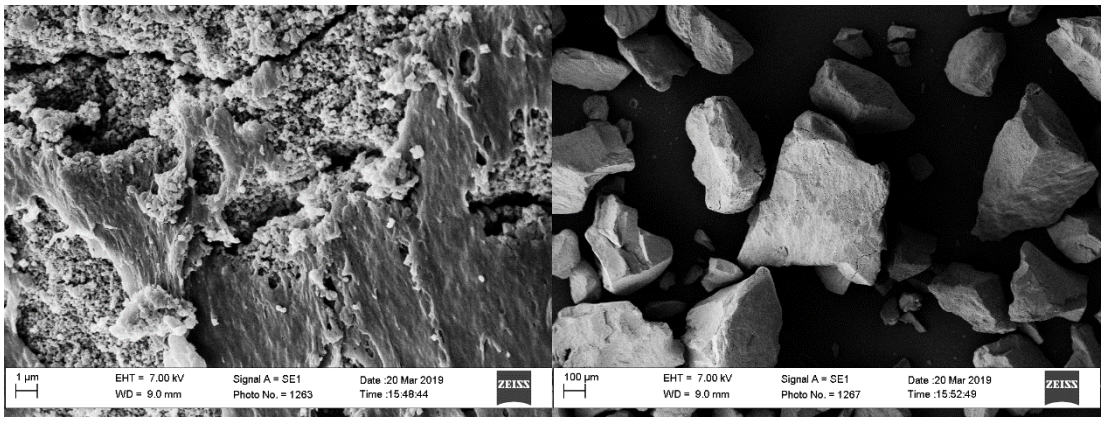
a b

Şekil 3. 21 Limon kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HNO_3 çözücülüğünde 75 °C – 45 dk) a) 1 µm b) 100 µm



a b

Şekil 3. 22 Mandalina kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HCl çözücülüğünde 75 °C – 45 dk) a) 1 µm b) 100 µm



a b

Şekil 3. 23 Kivi kabuğu pektini SEM görüntüsü
(HCl çözücülüğünde 360 W – 3 dk) a) 1 µm b) 100 µm

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çeşitli meyve atıklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Meyve atıkları olarak limon, mandalina ve kivi kabukları, ekstraksiyon çözücüsü olarak ise HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. Pektin üretimi yapılırken ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde sıcaklık ve sürenin, mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde ise mikrodalga gücü ve sürenin ürün verimi ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Ultrason destekli ekstraksiyon, kurutulan ve öğütülen meyve kabuklarının HCl ve HNO_3 ile 1:30 kabuk:asit oranında hazırlanan çözeltilerinin ultrasonik banyoda ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 60 °C ve 75 °C sıcaklıklarda; 15, 30 ve 45 dakika ekstraksiyon sürelerinde yapılmıştır.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon, kurutulan ve öğütülen meyve kabuklarının HCl ve HNO_3 ile 1:30 kabuk:asit oranında hazırlanan çözeltilerinin mikrodalga fırında ekstraksiyonu ile yapılmıştır. Deneyler 360 W ve 600 W mikrodalga gücü ile; 1, 2 ve 3 dakika süresince yapılmıştır.

Pektin üretimi için uygulanan bu iki ekstraksiyon metodu ile limon, mandalina ve kivi kabuklarından pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üç hammadde arasından en yüksek miktarda pektin % 17.97 verim ile kivi kabuklarından elde edilmiştir. Bu çalışma ile ticari olarak elma posası ve turunçgil kabuklarından elde edilen pektin için alternatif bir kaynak olarak kivi kabuklarının kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan deneyler sırasında ekstraksiyon çözücüsü olarak HCl ve HNO_3 olmak üzere iki farklı asit kullanılmıştır. Limon kabuklarından elde edilen ürün verimi HNO_3

çözücülüğünde daha fazladır. Kivi ve mandalina kabuklarından üretilen pektin verimi ise HCl çözücülüğünde daha yüksek sonuçlar vermiştir. Meyve kabuklarının yapısal özelliklerine bağlı olarak elde edilen sonuçlara bakıldığında bu iki mineral asitin pektin ekstraksiyonu için uygun çözücü ajanlar oldukları görülmüştür.

Limon ve mandalina kabuklarından mikrodalga destekli ekstraksiyon ile pektin üretimi için belirlenen 360 W - 2 dk, 360 W - 3dk, 600 W - 1 dk, 600 W - 2 dk ve 600 W - 3 dk koşullarında ekstrakte edilen çözeltinin oldukça koyu kıvamlı olması sebebiyle santrifüj edilememesinden ötürü pektin üretimi gerçekleştirilememiştir. Kivi kabuklarında ise böyle bir durum gözlenmemiştir. Bu durum kivi kabuklarının tüylü ve sert yapısı, limon ve mandalina kabuklarının ise daha etli ve yumuşak yapıya sahip olması ile açıklanabilir.

Limon kabuklarından en yüksek miktarda üretilen pektinin verimi ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile HNO_3 çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda % 10.11 değeri ile elde edilmiştir. Mandalina kabuklarından ekstrakte edilen pektin için en yüksek verim miktarına % 11.29 değeri ile ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda ulaşılmıştır. Kivi kabuklarından üretilen pektin örneklerine ait en yüksek verim miktarına ise mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile HCl çözücülüğünde 360 W - 3 dk koşulunda % 17.97 değeri ile ulaşılmıştır. Deneyler sonucunda; ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde sıcaklık ve sürenin ürün verimini artırdığı, mikrodalga destekli ekstraksiyonda ise mikrodalga gücü ve süre artışının meyve atıklarının yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı sonuçlar verdiği ve belli bir değerden sonra bozulmalara ve verim düşüklüğüne sebep olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ile iki yöntem kıyaslandığında, üretilen pektin verimlerinin benzer olduğu görülmüştür. Ancak mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin 1, 2 ve 3 dakika gibi kısa sürelerde gerçekleştirilebildiği için daha verimli bir yöntem olduğu söylenebilir. Literatürde pektin üretimi için konvansiyonel ekstraksiyon yönteminin uzun süre gerektirdiği görülmüştür. Bu çalışma ile ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemlerinin kısa sürelerde gerçekleşebilmeleri, temiz, verimli ve basit teknikler olmaları sebebiyle tercih edilebileceği görülmüştür.

Belirlenen parametrelerde, her iki yöntem ve iki çözücü için maksimum verime ulaşılan koşullarda üretilen pektin numunelerinin FT-IR analizleri yapılmıştır. Analizler sonucu

ulaşılan spesifik pik değerleri üretilen numunelerin pektin olduğunu doğrulamıştır. Limon, mandalina ve kivi kabuklarından üretilen pektinlerin FT-IR analizi sonuçları birbirleriyle benzer özellik göstermiştir. FT-IR analizi verilerinden elde edilen adsorbans değerleri ile ürünlere ait esterleşme dereceleri hesaplanmıştır. Tüm örneklerin esterleşme derecesi % 50.51 ile % 51.63 arasında değerler vermiştir. Bu sonuçlar üç hammaddeden üretilen tüm pektin örneklerinin yüksek metoksilli pektin olduğunu göstermiştir. Yüksek metoksilli pektinler jelleşme sırasında ortamda yüksek şeker konsantrasyonuna ihtiyaç duymaktadır. Üretilen örneklerin jelleşme deneyleri yapılmış ve oluşan jellerin % çökme değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında jellerin % 79.2 ile % 87.5 oranında çöktüğü görülmüştür. Bu durum limon, mandalina ve kivi kabuklarından belirlenen koşullarda üretilen pektin örneklerinin jel oluşturma kabiliyetlerinin zayıf olduğunu, oluşan jellerin kuvvetsiz ve akışkan yapıda olduğunu göstermiştir.

Limon, mandalina ve kivi kabuklarından, en yüksek verim değerlerine sahip koşullarda üretilen pektin örnekleri için SEM analizleri yapılmıştır. Limon kabuklarından ultrason destekli ekstraksiyon ile HNO_3 çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda üretilen pektin örneği, mandalina kabuklarından ultrason destekli ekstraksiyon ile HCl çözücülüğünde 75 °C - 45 dk koşulunda üretilen pektin örneği, kivi kabuklarından ise mikrodalga destekli ekstraksiyon ile HCl çözücülüğünde 360 W- 3 dk koşulunda üretilen pektin örneğinin yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülere bakıldığında üretilen pektin numunelerinin yüzey morfolojilerinin benzerlik gösterdiği görülmüştür. Böylece ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon koşulları, kullanılan hammadde ve çözücü cinsinin üretilen pektin numunelerinin morfolojik yapıları üzerinde farklılık yaratmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Pektin kullanım alanının genişliği ve sahip olduğu önemli özellikler sebebiyle gün geçtikçe ihtiyaç duyulan bir katkı maddesi haline gelmiştir. Pektinin meyve ve sebze atıklarından ekstraksiyon yöntemleri ile geri kazanılabilmesi günümüzde önem kazanan atık dönüşümü ve çevre bilinci açısından yararlı bir uygulamadır. Ülkemiz topraklarının ürün çeşitliliği bakımından zengin olması ve atıkların pektin üretimi için kullanılması çevreye duyarlılığının yanı sıra ülke ekonomisine de fayda sağlayacaktır.

Bu çalışma ile limon, mandalina ve kivi kabuklarından ultrason ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin üretilebileceği görülmüştür. Bu çalışmanın devamı olarak farklı hammaddeler üzerinde çalışılarak alternatif pektin kaynakları araştırılabilir. Ayrıca art arda ultrason-mikrodalga ve mikrodalga-ultrason destekli ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak farklı kaynaklardan pektin üretimi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Grassino, A.N., Barba, F.J., Brncic, M., Lorenzo, J.M., Lucini, L., ve Brncic, S.R., (2018). "Analytical tools used for the identification and quantification of pectin extracted from plant food matrices, wastes and by-products: A review", Food Chemistry, 266:47-55.

[2] Nurdjanah, S., Hook, J., Paton, J., ve Paterson, J., (2013). "Galacturonic Acid Content and Degree of Esterification of Pectin from Sweet Potato Starch Residue Detected Using ^{13}C CP/MAS Solid State NMR", European Journal of Food Research & Review, 3(1):16-37.

[3] Mohnen, D., (2008). "Pectin Structure and Biosynthesis", Current Opinion in Plant Biology, 11:266-277.

[4] Valdes, A., Burgos, N., Jimenez, A., ve Garrigos, M.C., (2015). "Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings", Coatings, 5:865-886.

[5] Al-Amoudi, R.H., Taylan, O., Kutlu, G., Can, A.M., Sagdic, O., Dertli, E., ve Yılmaz, M.T., (2019). "Characterization of Chemical, Molecular, Thermal and Rheological Properties of Medlar Pectin Extracted at Optimum Conditions as Determined by Box-Behnken and ANFIS Models", Food Chemistry, 271:650-662.

[6] Jiang, Y., Du, J., Zhang, L., ve Li, W., (2018). "Properties of Pectin Extracted from Fermented and Steeped Hawthorn Wine Pomace: A Comparison", Carbohydrate Polymers, 197:174-182.

[7] Voragen, A.G.J., Coenen, G., Verhoef, R.P., ve Schols, H.A., (2009). "Pectin, A Versatile Polysaccharide Present in Plant Cell Walls", Structural Chemistry, 20:263-275.

[8] International Pectin Producers Association, What is Pectin?, https://www.ippa.info/history_of_pectin.htm, 3 Ocak 2019.

[9] History of Science, History of Pectin, https://historyofsciences.blogspot.com/2016/07/history-of-pectin.html, 3 Ocak 2019.

[10] Ferguson, G., Pectin, https://gracenferguson.com/wp-content/uploads/2015/03/Pectin.pdf, 3 Ocak 2019.

[11] Nesic, A., Ruzic, J., Gordic, M., Ostojic, S., Micic, D., ve Onjia, A., (2017). "Pectin-Polyvinylpyrrolidone Films: A Sustainable Approach to the Development of Biobased Packaging Materials", Composite Part B, 110:56,61.

[12] Pasha, K.M., Anuradha, P., ve Subbarao, D., (2013). "Applications of Pectinases in Industrial Sector", International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology, 16(1):89-95.

[13] Liu, Z., Pi, F., Guo, X., Guo, X., ve Yu, S., (2019). "Characterization of the Structural and Emulsifying Properties of Sugar Beet Pectins Obtained by Sequential Extraction", Food Hydrocolloids, 88:31-42.

[14] Srivastava, P., ve Malviya, R., (2011). "Sources of Pectin, Extraction and its Applications in Pharmaceutical Industry- An Overview", Indian Journal of Natural Products and Resources, 2(1):10-18.

[15] Sharma, B.R., Naresh, L., Dhuldhoya, N.C., Merchant, S.U., ve Merchant, U.C., (2006). " An Overview on Pectins", Times Food Processing Journal, 44-51.

[16] Maxwell, E.G., Belshaw, N.J., Waldron, K.W., ve Morris, V.J., (2012). "Pectin-An Emerging New Bioactive Food Polysaccharide", Trends in Food Science & Technology, 24:64-73.

[17] Atalay, D., Türken, T., ve Erge, H.S., (2018). "Pektin; Kaynakları ve Ekstraksiyon Yöntemleri", GIDA, 43(6):1002-1018.

[18] Sriamornsak, P., (2003). "Chemistry of Pectin and its Pharmaceutical Uses: A Review", Silpakorn University International Journal, 3:206-228.

[19] Arslan, N., (1994). "Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri, Üretimi ve Gıdalarda Kullanımı", GIDA, 19(3):187-192.

[20] Kusrini, E., Wicaksono, W., Gınawan, C., Daud, N.Z.A., ve Usman, A., (2018). "Kinetics, Mechanism and Thermodynamics of Lanthanum Adsorption on Pectin Extracted from Durian Rind", Journal of Environmental Chemical Engineering, 6:6580-6588.

[21] Sila, D.N., Van Buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., De Roeck, A., Van Loey, A., ve Hendrickx, M., (2009). "Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part II-Structure-Function Relationships", Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 8:86-104.

[22] Kar, F., (1998). Portakal Kabuğu Pektininin Fizikokimyasal Özellikleri ve Pektin Ekstraktının Sabit Basınç Filtrasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[23] Cho, E., Jung, H., Lee, B., Kim, H., Rhee, J., ve Yoo, S., (2019). "Green Process Development for Apple-Peel Pectin Production by Organic Acid Extraction", Carbohydrate Polymers, 204:97-103.

[24] Zhang, W., Xu, P., ve Zhang, H., (2015). "Pectin in Cancer Therapy: A Review", Trends in Food Science & Technology, 44:258-271.

[25] Doshi, R., ve Shelke, V., (2001). "Enzymes in Textile Industry-An Environment-Friendly Approach", Indıan Journal of Fibre & Textile Research, 26:202-205.

[26] Embuscado, M.E., ve Huber, K.C., (2009). Edible Films and Coatings for Food Applications, Springer Science+Business Media, New York.

[27] Espitia, P.J.P., Du, W., Avena-Bustillos, R., Soares, N., ve McHugh, T.H., (2014). "Edible Films From Pectin: Physical-Mechanical and Antimicrobial Properties-A Review", Food Hydrocolloids, 35:287-296.

[28] Kang, H.J., Jo, C., Kwon, J.H., Kim, J.H., Chung, H.J., ve Byun, M.W., (2007). "Effect of a Pectin-Based Edible Coating Containing Green Tea Powder on the Quality of İrradiated Pork Patty", Food Control, 18:430-435.

[29] Güzel, M., ve Akpınar, Ö., (2017). "Turunçgil Kabuklarından Elde Edilen Pektinlerin Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması", Akademik Gıda, 15(1):17-28.

[30] Rascon-Chu, A., Martinez-Lopez, A.L., Carvajal-Millan, E., Leon-Renova, N., Marquez-Escalante, J., ve Romo-Chacon, A., (2009). "Pectin from Low Quality 'Golden Delicious' Apples: Composition and Gelling Capability", Food Chemistry, 116:101-103.

[31] Ciriminna, R., Fidalgo, A., Delisi, R., Tamburino, A., Carnaroglio, D., Cravotto, G., Ilharco, L.M., ve Pagliaro, M., (2017). "Controlling the Degree of Esterification of Citrus Pectin for Demanding Applications by Selection of the Source", ACS Omega, 2:7991-7995.

[32] Muhoza, B., Xia, S., Cai, J., Zhang, X., Duhoranimana, E., ve Su, J., (2018). "Gelatin and Pectin Complex Coacervates as Carriers for Cinnamaldehyde: Effect of Pectin Esterification Degree on Coacervate Formation and Enhanced Thermal Stability", Food Hydrocolloids, 87:712-722.

[33] Gnanasambandam, R., ve Proctor, A., (1999). "Determination of Pectin Degree of Esterification by Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Food Chemistry, 68:327-332.

[34] Manrique, G.D., ve Lajolo, F.M., (2002). "FT-IR Spectroscopy as a Tool for Measuring Degree of Methyl Esterification in Pectins Isolated from Ripening Papaya Fruit", Postharvest Biology and Technology, 25:99-107.

[35] Chan, S.Y., Choo, W.S., Young, D.J., ve Loh, X.J., (2017). "Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology", Carbohydrate Polymers, 161:118-139.

[36] Kastner, H., Einhorn-Stoll, U., ve Drusch, S., (2017). "Structure Formation in Sugar Containing Pectin Gels- Influence of Gel Composition and Cooling RATE ON THE Gelation of Non-Amidated and Amidated Low-Methoxylated Pectin", Food Hydrocolloids, 73:13-20.

[37] Einhorn-Stoll, U., (2018). "Pectin-Water Interactions in Foods- From Powder to Gel", Food Hydrocolloids, 78:109-119.

[38] Giacomazza, D., Bulone, D., San Biagio, P.L., ve Lapasin, R., (2016). "The Complex Mechanism of HM Pectin Self-Assembly: A Rheological Investigation", Carbohydrate Polymers, 146:181-186.

[39] Cyber Colloids, Pectin Basics- Gelling Properties and Applications, http://www.cybercolloids.net/information/technical-articles/pectin-basics-gelling-properties-and-applications, 3 Ocak 2019.

[40] Lascol, M., Bourgeois, S., Guilliere, F., Hangouet, M., Raffin, G., Marote, P., Lanteri, P., ve Bordes, C., (2016). "Pectin Gelation with Chlorhexidine: Physico-Chemical Studies in Dilute Solutions", Carbohydrate Polymers, 150:159-165.

[41] Yuliarti, O., Hoon, A.L.S., ve Chong, S.Y., (2017). "Influence of pH, Pectin and Ca Concentration on Gelation Properties of Low-Methoxyl Pectin Extracted from Cyclea Barbata Miers", Food Structure, 11:16-23.

[42] Zhao, S., Yang, F., Liu, Y., Sun, D., Xiu, Z., Ma, X., Zhang, Y., ve Sun, G., (2018). "Study of Chemical Characteristics, Gelation Properties and Biological Application of Calcium Pectate Prepared Using Apple or Citrus Pectin", International Journal of Biological Macromolecules, 109:180-187.

[43] Açıkgöz, Ç., ve Poyraz, Z., (2006). "Ayva Meyvesinden (Cydonia Vulgaris Pers.) Pektin Ekstraksiyonu ve Kimyasal Karakterizasyonu", Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12:27-34.

[44] Müller-Maatsch, J., Bencivenni, M., Caligiani, A., Tedeschi, T., Bruggeman, G., Bosch, M., Petrusan, J., Van Droogenbroeck, B., Elst, K., ve Sforza, S., (2016). "Pectin Content and Composition from Different Food Waste Streams", Food Chemistry, 201:37-45.

[45] Oliveira, A., Paula, D., Oliveira, E., Saraiva, S., Stringheta, P., ve Ramos, A., (2018). "Optimization of Pectin Extraction from Uba Mango Peel Through Surface Response Methodology", International Journal of Biological Macromolecules, 113:395-402.

[46] Petkowicz, C.L.O., Vriesmann, L.C., ve Williams, P.A., (2017). "Pectins from Food Waste: Extraction, Characterization and Properties of Watermelon Rind Pectin", Food Hydrocolloids, 65:57-67.

[47] Govindaraj, D., Rajan, M., Hatamleh, A.A., ve Munusamy, M.A., (2018). "From Wate to High-Value Product: Jackfruit Peel Derived Pectin/Apatite Bionanocomposites for Bone Healing Applications", International Journal of Biological Macromolecules, 106:293-301.

[48] Chaharbaghi, E., Khodaiyan, F., ve Hosseini, S.S., (2017). "Optimization of Pectin Extraction from Pistachio Green Hull as a New Source", Carbohydrate Polymers, 173:107-113.

[49] Priyangini, F., Walde, S.G., ve Ramalingam, C., (2018). "Extraction Optimization of Pectin from Cocoa Pod Husks (Theobroma Cacao L.) with Ascorbic Acid Using Response Surface Methodology", Carbohydrate Polymers, 202:497-503.

[50] Abid, M., Cheikhrouhou, S., Renard, C.M.G.C., Bureau, S., Cuvelier, G., Attia, H., ve Ayadi, M.A., (2017). "Characterization of Pectins Extracted from Pomegranate Peel and Their Gelling Properties", Food Chemistry, 215:318-325.

[51] Yang, J., Mu, T., ve Ma, M., (2018). "Extraction, Structure and Emulsifying Properties of Pectin from Potato Pulp", Food Chemistry, 244:197-205.

[52] Santos, E., Andrade, R., ve Gouveia, E., (2017). "Utilization of the Pectin and Pulp of the Passion Fruit from Caatinga as Probiotic Food Carriers", Food Bioscience, 20:56-61.

[53] Kamble, P.B., Gawande, S., ve Patil, T.S., (2017). "Extraction of Pectin from Unripe Banana Peel", International Research Journal of Engineering and Technology, 4:2259-2264.

[54] Korish, M., (2015). "Faba Bean Hulls as a Potential Source of Pectin", Journal of Food Science and Technology, 52(9):6061-6066.

[55] Mierczynska, J., Cybulska, J., ve Zdunek, A., (2017). "Rheological and Chemical Properties of Pectin Enriched Fractions from Different Sources Extracted with Citric Acid", Carbohydrate Polymers, 156:443-451.

[56] Colodel, C., ve Petkowicz, C., (2019). "Acid Extraction and Physicochemical Characterization of Pectin from Cubiu (Solanum Sessiliflorum D.) Fruit Peel", Food Hydrocolloids, 86:193-200.

[57] Munarin, F., Tanzi, M.C., ve Petrini, P., (2012). "Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels", International Journal of Biological Macromolecules, 51:681-689.

[58] Adetunji, L.R., Adekunle, A., Orsat, V., ve Raghavan, V., (2017). "Advances in the Pectin Production Process Using Novel Extraction Techniques: A Review", Food Hydrocolloids, 62:239-250.

[59] Maric, M., Grassino, A.N., Zhu, Z., Barba, F.B., Brncic, M., ve Brncic, S.Z., (2018). "An Overview of the Traditional and Innovative Approaches for Pectin Extraction from Plant Food Wastes and By-Products: Ultrasound-, Microwaves-, and Enzyme-Assisted Extraction", Trends in Food Science & Technology, 76:28-37.

[60] Topal, M., Topal, E.I., ve Aslan, S., (2011). "Limon Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cu(II) Giderimi", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27(3):265-270.

[61] BBC Goodfood, Lemon, https://www.bbcgoodfood.com/glossary/lemon, 28 Ocak 2019.

[62] Medical News Today, How Can Lemons Benefit Your Health?, https://www.medicalnewstoday.com/articles/283476.php, 28 Ocak 2019.

[63] WebMD, Lemon, https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-545/lemon, 28 Ocak 2019.

[64] Acar, M., (2013). Mandalina (Citrus Reticulata) Meyvesinden Saflaştırılan Beta-Glukosidaz Enziminin Nanopartiküllere İmmobilizasyonu ve Meyve Suyu Aroma Arttırma Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[65] Goldenberg, L., Yaniv, Y., Porat, R., ve Carmi, N., (2018). "Mandarin Fruit Quality: A Review", Journal of the Science of Food and Agriculture, 98:18-26.

[66] Parkar, S.G., Redgate, E.L., Wibisono, R., Luo, X., Koh, E.T.H., ve Schröder, R., (2010). "Gut Health Benefits of Kiwifruit Pectins: Comparison with Commercial Functional Polysaccharides", Journal of Functional Foods, 2:210-218.

[67] Yalçın-Mendi, Y., Serbest-Kobaner, S., ve Fırat, A.F., (2004). "Hıyar (Cucumis Sativus L)'da Rejenerasyonun Optimizasyonu", Alatarım, 3(1):1-4.

[68] Darıcı, S., ve Şen, S., (2012). "Kivi Meyvesinin Kurutulmasında Kurutma Havası Hızının Kurumaya Etkisinin İncelenmesi", Tesisat Mühendisliği, 130:51-58.

[69] Medical News Today, Kiwifruit: Health Benefits and Nutritional Information, https://www.medicalnewstoday.com/articles/271232.php, 28 Ocak 2019.

[70] Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II Deney: Katı-Sıvı Ekstraksiyonu, http://kim.muhendislik.omu.edu.tr/tr/belgeler/laboratory%20manuals/Kat%C4%B1-S%C4%B1v%C4%B1%20Ekstraksiyonu.pdf, 29 Ocak 2019.

[71] Gamse, T., Extraction, http://studenti.di3.units.it/Impianti%20chimici/02%20Script%20Extraction.pdf, 29 Ocak 2019.

[72] Büyüktuncel, S.E., (2012). "Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I", Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32(2):209-242.

[73] Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A., Meullemiestre A., Fabiano-Tixier, A., ve Abert-Vian, M., (2016). "Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products. Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications A Review", Ultrasonics Sonochemistry, 34:540-560.

[74] Nakilcioğlu, E., ve Ötleş, S., (2014). "Basınçlı Çözgen Ekstraksiyonu ve Gıda Sanayiindeki Uygulamaları", Akademik Gıda, 12(2):88-94.

[75] Kadam, S.U., Tiwari, B.K., Alvarez, ve C., O'Donnell C.P., (2015). "Ultrasound Applications fort he Extraction, Identification and Delivery of Food Proteins and Bioactive Peptides", Trends in Food Science & Technology, 46(1):60-67.

[76] Ponmurugan, K., Al-Dhabi, N.A., Maran, J.P., Karthikeyan, K., Moothy, I.G., Sivarajasekar, N., ve Manoj, J.J.B., (2017). "Ultrasound Assisted Pectic Polysaccharide Extraction and its Characterization from Waste Heads of Helianthus Annus", Carbohydrate Polymers, 173:707-713.

[77] Liew, S.Q., Ngoh, G.C., Yusoff, R., ve Teoh, W.H., (2016). "Sequential Ultrasound-Microwave Assisted Acid Extraction (UMAE) of Pectin from Pomelo Peels", International Journal of Biological Macromolecules, 93:426-435.

[78] Yang, Y., Wang, Z., Hu, D., Xiao, K., ve Wu, J., (2018). "Efficient Extraction of Pectin from Sisal Waste by Combined Enzymatic and Ultrasonic Process", Food Hydrocolloids, 79:189-196.

[79] Bayar, N., Bouallegue, T., Achour, M., Kriaa, M., Bougatef, A., ve Kammoun, R., (2017). "Ultrasonic Extraction of Pectin from Opuntia Ficus Indica Cladodes After Mucilage Removal: Optimization of Experimental Conditions and Evaluation of Chemical and Functional Properties", Food Chemistry, 235:275-282.

[80] Chen, C., You, L., Abbasi, A.M., Fu, X., ve Liu, R.H., (2015). "Optimization for Ultrasound Extraction of Polysaccharides from Mulberry Fruits with Antioxidant and Hyperglycemic Activity in vitro", Carbohydrate Polymers, 130:122-132.

[81] Ciriminna, R., Carnaroglio, D., Delisi, R., Arvati, S., Tamburino, A., ve Pagliaro, M., (2016). "Industrial Feasibility of Natural Products Extraction with Microwave Technology", Chemistry Select, 3:549-555.

[82] Wang, H., Ding, J., ve Ren, N., (2016). "Recent Advances in Microwave-Assisted Extraction of Trace Organic Pollutants from Food and Environmental Samples", Trends in Analytical Chemistry, 75:197-208.

[83] Agarwal, A.K., Goyal, P., Lakashminarasimhaiah, Goyal, P., Desai, P., ve Singh, G.K., (2015). "Isolation of Pectin from Emblica Officinalis & Linum Unitatissimum Using Microwave Assisted Extraction Technique and Compare with Conventional Extraction Method", International Journal of Pharma Research & Review, 4(2):16-20.

[84] Tongkham, N., Juntasalay, B., Lasunon, P., ve Sengkhamparn, N., (2017). "Dragon Fruit Peel Pectin: Microwave-Assisted Extraction and Fuzzy Assessment", Agriculture and Natural Resources, 51:262-267.

[85] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Ye, X., ve Liu, D., (2015). "Ultrasound-Assisted Heating Extraction of Pectin from Grapefruit Peel: Optimization and Comparison with the Conventional Method", Food Chemistry, 178:106-114.

[86] Grassino, A.N., Brncic, M., Vikic-Topic, D., Roca, S., Dent, M, ve Brncic, S.R., (2016). "Ultrasound Assisted Extraction and Characterization of Pectin from Tomato Waste", Food Chemistry, 198:93-100.

[87] Kostalova, Z., Aguedo, M., ve Hromadkova, Z., (2016). "Microwave-Assisted Extraction of Pectin from Unutilized Pumpkin Biomass", Chemical Engineering and Processing, 102:9-15.

[88] Oliveria, C.F., Giordani, D., Lutckemier, R., Gurak, P.D., Cladera-Olivera, F., Marczak, L.D.F., (2016). "Extraction of Pectin from Passion Fruit Peel Assisted by Ultrasound", LWT- Food Science and Technology, 71:110-115.

[89] Bagherian, H., Ashtiani, F.Z., Fouladitajar, A., ve Mohtashamy, M., (2011). "Comparisons Between Conventional, Microwave- and Ultrasound-Assisted Methods for Extraction of Pectin from Grapefruit", Chemical Engineering and Processing, 50:1237-1243.

[90] Xu, S., Liu, J., Huang, X., Du, L., Shi, F., Dong, R., Huang, X., Zheng, K., Liu, Y., ve Cheong, K., (2018). "Ultrasonic-Microwave Assisted Extraction,

Characterization and Biological Activity of Pectin from Jackfruit Peel", LWT-Food Science and Technology, 90:577-582.

[91] Rodsamran, P., ve Sothornvit, R., (2019). "Microwave Heating Extraction of Pectin from Lime Peel: Characterization and Properties Compared with the Conventional Heating Method", Food Chemistry, 278:364-372.

[92] Maran, J.P., Priya, B., Al-Dhabi, N.A., Ponmurugan, K., Moorthy, I.G., ve Sivarajasekar, N., (2017). "Ultrasound Assisted Citric Acid Mediated Pectin Extraction from Industrial Waste of Musa Balbisiana", Ultrasonic Sonochemistry, 35:204-209.

[93] Moorthy, I.G., Maran, J.P., Ilakya, S., Anitha, S.L., Sabarima, S.P., ve Priya, B., (2017). "Ultrasound Assisted Extraction of Pectin from Waste Artocarpus Heterophyllus Fruit Peel", Ultrasonic Sonochemistry, 34:525-530.

[94] Swamy, G.J., ve Muthukumarappan, K., (2017). "Optimization of Continuous and Intermittent Microwave Extraction of Pectin from Banana Peels", Food Chemistry, 220:108-114.

[95] Hosseini, S.S., Khodaiyan, F., ve Yarmand, M.S., (2016). "Optimization of Microwave Assisted Extraction of Pectin from Sour Orange Peel and its Physicochemical Properties", Carbohydrate Polymers, 140:59-65.

[96] Lefsih, K., Giacomazza, D., Dahmoune, F., Mangione, M.R., Bulone, D., San Biago, P.L., Passantino, R., Costa, M.A., Guarrasi, V., ve Madani, K., (2017). "Pectin from Opuntia Ficus Indica: Optimization of Microwave-Assisted Extraction and Preliminary Characterization", Food Chemistry, 221:91-99.

[97] Büyüksırıt, T., ve Kuleşan, H., (2014). "Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı", GIDA, 39(4):235-241.

[98] TAEK, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar?, http://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html, 29 Ocak 2019.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar KARBUZ

Doğum Tarihi ve Yeri : 23.10.1992, Rize

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

E-posta : pinar.karbuz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Nişantaşı Nuri Akın Anadolu Lisesi	2010

YAYINLARI

Bildiri

1. Karbuz, P., Yıldırım, M., Kıpçak, A.S., Derun, E., ve Tuğrul, N., (2018). "Microwave- and Ultrasound-Assisted Extraction of Pectin from Mandarin Peel", International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 26-27 Nisan 2018, Ankara.

Proje

1. Karbuz, P., ve Tuğrul, N., Çeşitli Gıda Atıklarından Farklı Ekstraksiyon Yöntemleri ve Çeşitli Çözücüler Kullanılarak Pektin Eldesi- FYL-2018-3481 (YTÜ-BAPK).