

## Farklı Yöntemler İle Ayvadan (*Cydonia vulgaris Pers.*) Ekstrakte Edilen Pektinin Karakteristik Özellikleri

Esra Fırat , Figen Kaymak-Ertekin  

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir

Geliş Tarihi (Received): 06.03.2020, Kabul Tarihi (Accepted): 16.06.2020

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): [figen.ertekin@ege.edu.tr](mailto:figen.ertekin@ege.edu.tr) (F. Kaymak Ertekin)

☎ 0 232 311 30 06 📠 0 232 311 48 31

### ÖZ

Bu çalışmada ayvadan iki farklı yöntemle pektin ekstraksiyonu (çözgen ekstraksiyonu (SE) ve ultrason destekli ekstraksiyon (UAE)) için işlem koşullarının optimizasyonu ve elde edilen pektinlerin verim ve kalite özellikleri bakımından karşılaştırılması amaçlanmıştır. İşlem koşulları olarak; katı/çözgen oranı, pH, işlem sıcaklığı, işlem süresi, karıştırma hızı ve ultrasonik dalga frekansının pektin verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çözgen ekstraksiyonunda optimum koşullar (1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık, 120 dakika işlem süresi ve 500 rpm karıştırma hızı) altında maksimum pektin verimi %12.28 olarak bulunurken, UAE'da maksimum pektin verimi %10.85 olarak (20 Hz dalga frekansı, 30 dakika işlem süresi, pH 2, 1:10 katı/çözgen oranı ve 80°C sıcaklık) bulunmuştur. Pektin örneklerinin nem içeriği, renk değerleri ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), metil esterifikasyon derecesi, kül miktarı, köpük stabilitesi, indirgen şeker miktarı, görünür viskozite ve akış özellikleri, jel derecesi ve jel gücü özellikleri incelenmiş, tüm pektin örnekleri yüksek metoksilli olarak (MED>%50) bulgulanmıştır. İki farklı yöntemle optimum koşullarda elde edilen pektinlerin indirgen şeker miktarları haricinde diğer özellikleri arasında istatistiksel olarak bir fark saptanamamıştır ( $p>0.05$ ). İndirgen şeker içerikleri ise SE ve UAE için sırasıyla %25.29 ve %27.71 olarak belirlenmiştir. Pektinin gıda sanayisinde jelleştirici ve kıvam artırıcı olarak kullanılması için en önemli kriter olan metil esterifikasyon derecesi iki yöntemle elde edilen pektinde de yüksek bulunduğundan, iki pektinin de gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılabilirliği uygun bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Pektin, Ayva, Çözgen ekstraksiyonu, Ultrason destekli ekstraksiyon, Pektin verimi

### Characteristic Properties of Pectin from Quince (*Cydonia vulgaris Pers.*) Extracted with Different Methods

#### ABSTRACT

In this study, it was aimed to optimize the process conditions for the extraction of pectin from quince (solvent extraction (SE) and ultrasound assisted extraction (UAE)) and compare the yield and quality characteristics of pectins obtained by two different extraction methods. The effect of solid/solvent ratio, pH, process temperature, process time, mixing speed and ultrasonic wave frequency on pectin yield was determined as process conditions. While the maximum pectin yield was 12.28% under optimum conditions (1:10 of solid/solvent ratio, pH 2, 80°C of temperature, 120 minutes of processing time and 500 rpm of mixing speed) for solvent extraction, the maximum pectin yield in UAE was 10.85% (20 Hz of wave frequency, 30 minutes of processing time, pH 2, 1:10 of solid/solvent ratio and 80°C of temperature). Moisture content, color values, methyl esterification degree, ash content, foam stability, reducing sugar content, apparent viscosity and flow behavior, gelation degree and gel strength of pectin samples were determined, all pectin samples were high methoxyl (MED> 50%). Statistically insignificant difference was found between the properties of pectins obtained under optimum conditions with two different methods, except for reducing sugar content ( $p>0.05$ ). Reducing sugar contents were determined as 25.29 and 27.71% for SE and UAE, respectively. As the most important criterion for the use of pectin as gelling agent and thickener in the food industry, the degree of methyl

esterification was found high in pectins obtained by two different methods, which indicates that these pectins can be used as an additive in foods.

**Keywords:** Pectin, Quince, Solvent extraction, Ultrasound assisted extraction, Pectin yield

## GİRİŞ

Pektin, tüm yüksek yapılı bitkilerin orta lamelinde birincil hücre duvarı ve hücrelerarası bölgeler içinde yer alan karmaşık yapılı bir heteropolisakkarittir [1]. D-galakturonik asitçe zengin polimerlerden ve önemli oranda L-ramnoz, D-arabinoz ve D-galaktoz gibi 13 farklı monosakkaritten oluşan pektinin yapısında en yaygın bulunan polisakkaritler homogalakturnan, ramnogalakturnan I ve II ile ksilogalakturnandır [2, 3, 4]. Pektinin kimyasal yapısı; kaynağı, bitkideki yeri ve ekstraksiyon metoduna bağlı olarak heterojen özellik göstermektedir [5]. Pektin molekülü, yapısı boyunca lineer zincir ve yan zincirlerden oluşmaktadır. Düz bölgeler homogalakturnanlardan, dallı bölgeler ise ramnogalakturnanlardan oluşmaktadır [2]. Kimyasal yapı olarak pektin; 1,4 bağlı  $\alpha$ -D-galakturonik asidin lineer polimerlerinden oluşmakla birlikte, bu lineer zincirde 1,2 bağlı  $\alpha$ -L-ramnoz birimleri bulunabilmektedir. Galakturonik asidin karboksil gruplarının bir kısmı metil alkol ile esterleşebilmektedir [3, 5-8]. Esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranı, esterleşme derecesini verir ve esterleşme derecesi pektinin jel oluşturma özelliği üzerinde etkilidir. Ticari pektin, esterleşme derecesine göre yüksek metoksilli pektin ve düşük metoksilli pektin olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Esterleşme derecesi %50'den fazla olan pektinler "yüksek metoksilli pektinler"; %50'den az olanlar ise "düşük metoksilli pektinler" olarak adlandırılmaktadırlar [9]. Pektinin metanolde çözünmüş amonyakla işlenmesi metil ester gruplarının bazılarını karboksamid gruplarına dönüştürmektedir. İşlemden metil ester grupları karboksamid gruplarına dönüştürüldüğü için kaybedildiğinden düşük metoksilli pektin oluşmaktadır. Bu şekilde elde edilen pektinler ise "düşük metoksilli amidize pektin" olarak adlandırılmaktadır [10].

Pektin; gıda, beslenme, sağlık, kozmetik ve ilaç sektöründe jelleştirici, stabilizatör, kıvam verici, parlaticı, korozyon önleyici ve emülgatör olarak kullanılmaktadır [11]. Pektinin, reçel gibi gıdalarda jelleştirici ajan; bazı içeceklerde, şekerlemelerde ve süt ürünlerinde stabilizatör; salata soslarında ve emülsifiye et ürünlerinde yağ yerine geçen madde olarak kullanıldığı bilinmektedir [1]. Bitki türlerinde büyük oranda çeşitlilik olmasına rağmen pektinin ticari kaynaklarının sınırlı olduğu da bilinmektedir. Günümüzde ticari amaçla kullanılan pektinlerin çoğu en fazla turuncgil kabuğundan (%85.5) üretilirken, ikinci olarak elma posası (%14) ve daha az oranda şeker pancarı posası (%0.5) kullanılmaktadır [12]. Son yıllarda, pektin kaynağı olarak limon, portakal ve elma gibi hammaddelerin yanı sıra pomelo kabuğu, şeker pancarı, havuç, nar kabuğu, karpuz kabuğu, domates, ayçiçeği ve muz gibi kaynaklarla da çalışılmaktadır [11]. Pektin ekstraksiyonu ve optimizasyonunda yeni ya da yeterince kullanılmamış kaynakların araştırılması büyük bir ilgi konusudur.

Literatürde ayvadan pektin ekstraksiyonuyla ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır.

Anavatani Kuzeybatı İran, Kuzey Kafkasya, Hazar Denizi'nin kıyıları ve Kuzey Anadolu olan ayva, Anadolu'dan Yunanistan'a oradan da Orta ve Doğu Avrupa'ya yayılmış bir meyvedir. Günümüzde Avustralya hariç tüm ülkelerde yetiştirilebilen ayva dünya genelinde en fazla, birbirinden farklı birçok tip ve çeşidi ile Türkiye'de yetiştirilmektedir [13]. Ayva yüksek asit içeriğinden dolayı taze olarak tüketilmesi zor olan bir meyve olmasına karşın olgunlaştığında kendine özgü yoğun bir lezzete sahip olması, reçel, jöle ve likör gibi ürünlere işlendiğinde kolaylıkla tüketilebilmesi sebepleriyle gıda endüstrisinde kullanılmaktadır [14].

Bu çalışmanın amacı; Türkiye'de yaygın olarak yetiştirilen Ekmek Ayvası'ndan iki farklı yöntem ile (Çözgen Ekstraksiyonu ve Ultrason Destekli Ekstraksiyon) maksimum verimi sağlayacak ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi, optimum koşullarda elde edilen pektinlerin karakterize edilmesi ve ayva meyvesinden elde edilecek pektinin gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanım uygunluğunun değerlendirilmesidir. Pektin genellikle ithal edilen bir katkı maddesi olduğu için çalışılan konu önem arz etmektedir. Literatürde ayva ile farklı yöntemlerin aynı anda çalışıldığı ve yöntemlerin birbirleriyle karşılaştırıldığı bir yayına ulaşılmadığı için elde edilen çıktılar literatüre ve endüstriyel uygulamaya katkısı olacağı düşünülmektedir.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bu çalışmada İzmir'deki yerel marketlerden temin edilen Ekmek Ayvası çeşidi kullanılmıştır. Ayvalar uygun boyutta kesilerek 50°C sıcaklıkta bir tepsili kurutucuda (Eksis Endüstriyel Kurutma Sistemleri, Türkiye) kurutulmuş, öğütülüp toz haline getirilerek oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Pektinin rengi üzerindeki olumsuz etkilerden kaçınmak için yüksek sıcaklıkta kurutma tercih edilmemiştir.

### Pektin Ekstraksiyonu

#### Çözgen Ekstraksiyonu (SE)

Ekstraksiyon için çözgen olarak su+kuvvetli asit karışımı tercih edilmiş, böylece daha az çözgen kullanımı amaçlanmıştır. Denemelerde kuvvetli asit olarak hidroklorik asit kullanımına karar verilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 5-10 g kuru örnek destile su ile karıştırılarak, 2 M hidroklorik asit çözeltisi ile pH'sı istenilen düzeye ayarlanmıştır. Çözgen miktarı su ile hidroklorik asit çözeltisinin karışımı olarak hesaplanmış, hidroklorik asit

çözültüsü ile sadece pH ayarlanmıştır. Pektin+ çözügen karışımı tüm denemelerde bir manyetik karıştırıcıda (Heidolph, MR Hei Standart, Almanya) ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası elde edilen sıcak karışım bir tülbent yardımıyla süzülerek 4°C sıcaklığa soğutulmuştur. Daha saf bir pektin jeli elde etmek için süzüntü 3000 rpm 'de 15 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen üst faz kendinin iki katı kadar hacimde etil alkol (%96'lık) ile karıştırılmış ve kuvvetlice çalkalandıktan sonra buzdolabı koşullarında 1 saat süreyle jel oluşumu için bekletilmiştir. Süre bitiminde üstte kalan pektin jeli ayrılmış, 3 kez etil alkol ile yıkanarak bir vakumlu etüvde (MMM Medcenter VacuCell Vacuum Drying Oven, Almanya) 60°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuru pektin tartılarak % pektin verimi

$$\text{Pektin verimi (\%)} = \frac{\text{Pektin miktarı (g)}}{\text{Örnek miktarı (g)}} \times 100 \quad (1)$$

### Ultrason Destekli Ekstraksiyon (UAE)

Bu yöntemde ultrason dalga frekansının ve işlem sürenin pektin verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Örnekler SE'de elde edilen optimum koşullar; katı/çözgen oranı, pH ve sıcaklık sabit tutularak hazırlanmış, bir ultrasonik su banyosunda (Wisd, Model WUC-D06H, Güney Kore) farklı frekans (5, 10, 15, 20 ve



Resim 1. Alkolle yıkanmış pektin jelleri

### Pektin Analizleri

Her iki yöntem için optimum koşullarda üretilen pektinlere nem içeriği, renk (CIE L\*,a\*,b\*) değerleri, metil esterifikasyon derecesi, kül miktarı, köpük stabilitesi, indirgen şeker miktarı, görünür viskozite ve akış özellikleri, jel derecesi ve jel gücü analizleri yapılmıştır.

### Nem İçeriği

Nem içeriği tayini, 0.5-1 g örnek alınarak termogravimetrik prensibe göre çalışan bir nemölçer cihazı ile (Ohaus, Model Mb45, İsviçre) yapılmıştır.

### Renk

Bütün örneklerin L\*, a\*, b\* değerleri bir renk ölçüm cihazı (Konika Minolta, CR-300, Japonya) kullanılarak belirlenmiştir. Farklı ekstraksiyon işlemlerinin kurutma sonrası renk üzerine yaratacağı etkileri belirlemek amacıyla kurutulmuş pektin örneklerinde; Chroma (Eşitlik 2) ve Hue (Eşitlik 3) değerleri de hesaplanmıştır [16].

$$\text{Chroma} = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2)$$

Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır [6, 15]. Denemelerde işlem koşulları olarak; katı/çözgen oranı (1:10, 1:20, ve 1:30), pH (1.5, 2 ve 2.5), işlem sıcaklığı (70, 80, 90 C), işlem süresi (90, 120 ve 150 dakika) ve karıştırma hızının (250, 500, 750 ve 1000 rpm) pektin verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir parametrenin pektin verimi üzerindeki etkisini gözlemlemek için diğer parametreler sabit tutularak, bir parametrenin tüm aralıkları için ayrı ayrı denemeler yapılmış, her parametre için maksimum pektin verimine ulaşılan değer sabit tutularak sırayla diğer parametrelerde de en yüksek pektin verimine ulaşılan değerler saptanmış ve optimum koşullar bu yöntemle maksimum pektin verimi hedef alınarak belirlenmiştir.

25 Hz) ve sürelerde (10, 20, 30, 40 ve 50 dakika) ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası elde edilen sıcak karışım, SE'de uygulanan işlemlerden geçirilerek pektin elde edilmiştir. Kuru pektin tartılarak % pektin verimi Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır. Optimum koşullar maksimum pektin verimi hedef alınarak belirlenmiştir. Resim 1 ve Resim 2'de pektin jelleri ve kurutulmuş pektin örnekleri görülmektedir.



Resim 2. Kurutulmuş pektinler

$$\text{Hue} = \arctan(a/b) \quad (3)$$

### Metil Esterifikasyon Derecesi

Örneklerin metilasyon derecesi tayinleri titrimetrik metoda göre yapılmış ve metil esterifikasyon dereceleri Eşitlik 4'teki gibi hesaplanmıştır [17].

$$\text{MED(\%)} = \frac{\text{Son titrasyon hacmi (mL)}}{\text{Başlangıç+Son titrasyon hacmi (mL)}} \times 100 \quad (4)$$

### Kül Miktarı

1-2 g örnek 600°C sıcaklıktaki bir kül fırınında (Carbolite CWF 1100, Birleşik Krallık) 3-4 saat süreyle yakılarak kül miktarı hesaplanmıştır [18].

### Köpük Stabilitesi

Köpük stabilitesi manyetik bir karıştırıcı (Heidolph, MR Hei Standart, Almanya) kullanılarak, köpüğün yerleşmesi ve stabilize olması için yeterli süre olan 2 dakika baz alınarak belirlenmiştir [19].

## İndirgen Şeker Miktarı

Pektin örneklerinin indirgen şeker miktarı Sumner [43] tarafından geliştirilen DNS yöntemi ile spektrofotometrik olarak 540 nm'de belirlenmiştir [20].

## Görünür Viskozite ve Akış Özelliklerinin Belirlenmesi

Destile su ile %5 (w/v) konsantrasyonda hazırlanan pektin çözeltileri 80°C sıcaklıkta 20 dakika ısıtıldıktan sonra 25°C sıcaklığa soğutulmuştur. Viskozimetrede (Brookfield, RVDV-III U, ABD) SC4-27 nolu spindle ile 0.34-66.30 s<sup>-1</sup> artan kayma hızında viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.  $k$ ,  $n$  ve  $R^2$  değerleri Herschel-Bulkley modeline (Eşitlik 5) göre değerlendirilmiş ve görünür viskozite değerleri hesaplanmıştır [21, 27, 28].

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

$\tau_0$ : kayma gerilimi (N/m<sup>2</sup>),  $\dot{\gamma}$ : kayma hızı(1/s),  $k$ : kıvam katsayısı (Pa.s),  $n$ : akış davranış indeksini ifade etmektedir.

## Jel Derecesi Tayini

Ayva pektininin jel derecesi tayini SAG metoduna (IFT, 1959) göre yapılmıştır. Jelin çözünür katı maddesi bir refraktometre (Hanna Instruments, HI96801 Refractometer, Romanya) ile pH'sı ise bir pH metre (Inolab WTW 7110, pH metre, Türkiye) ile ölçülmüştür. Jel cam plaka üzerine oturur oturmaz süre başlatılmış ve 2 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda jel yüksekliği ölçülerek % çökme ve jel derecesi sırasıyla Eşitlik 6 ve Eşitlik 7'deki gibi hesaplanmıştır [22-24].

$$\% \text{ Çökme (SAG)} = (A - B)/A \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Jel derecesi} = (650/W) \times (2 - \% \text{ Çökme}/23.5) \quad (7)$$

A: bardak yüksekliği (mm), B: jel yüksekliği (mm) ve W: pektin miktarını (g) ifade etmektedir.

## Jel Gücünün Belirlenmesi

Elde edilen jeller 24 saat boyunca 4°C sıcaklıkta bekletilmiş, örneklerin jel gücü (sertliği) bir doku analizöründe (Texture Analyzer TA-XT Plus, Stable Micro Systems, Birleşik Krallık) tepe sıkıştırma kuvveti olarak Newton cinsinden ölçülmüştür [25].

## İstatiksel Analiz

Tüm analizler iki tekrar ve üçer paralel halinde gerçekleştirilmiştir. Veriler SPSS yazılımı (Versiyon 22) ile varyans analizi (ANOVA) kullanılarak analiz edilmiş ve ortalama değerler  $\pm$  standart sapma olarak ifade edilmiştir. İstatiksel anlamlılık için güven düzeyi ( $\alpha$ ) 0.05 olasılık değerine ayarlanmıştır.

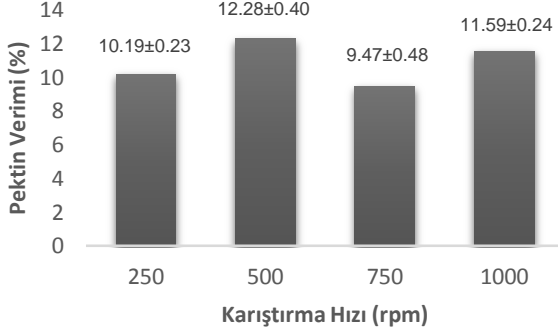
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Optimum Ekstraksiyon İşlem Koşullarının Belirlenmesi

Çözgen Ekstraksiyonunda (SE) gerçekleştirilen denemeler sonucunda optimum koşullar; 1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık, 120 dakika işlem süresi ve 500 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiş ve bu koşullardaki pektin verimi %12.28 olarak hesaplanmıştır. Optimum katı/çözgen oranı diğer değişkenlere bakılmaksızın sadece uygun ekstraksiyon ortamını sağlamaya yetecek ve en yüksek verimin elde edildiği orandır. Bu oran küçüldükçe pektin veriminin düştüğü gözlenmiştir. pH'nın verim üzerindeki etkisi ise 2.0'de maksimuma ulaşmış 2.5'te tekrar düşmüştür. Ayrıca pH 2'de çalışıldığında, alkolle yıkama sırasında bütünlüğünü daha iyi koruyabilen pektin jelleri elde edilmiştir. pH 2'nin uygunluğu literatürdeki çalışmalarla da desteklenmektedir. Ayva ile yapılan bir çalışmada [23], optimum işlem koşulları pH 2'de 90°C sıcaklık, 90 dakika işlem süresi olarak ve yaş ağırlık üzerinden maksimum pektin verimi ise %2.86 olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada [14] ise ayva ile pH 2, 80°C sıcaklık ve 120 dakika boyunca yapılan ekstraksiyon sonucu maksimum pektin verimi yaş ağırlık üzerinden %0.53 olarak bulunmuştur. Sıcaklık ve süre artışı belli bir seviyeye kadar verimi arttırmış, uzayan süre ve yüksek sıcaklık ise verimi düşürmeye başlamıştır. Sıcaklık ve sürenin pektin verimi üzerinde birlikte yaptıkları etkide sıcaklık düştükçe işlem süresinin arttığı görülmüş ve literatürdeki pektin ekstraksiyonu çalışmaları da bunu desteklemiştir. pH'nın sıcaklık ve süreden bağımsız olarak verimi etkilediği, süre ve sıcaklığın ise verim üzerinde kombine bir etki yaptığı söylenebilmektedir. Karıştırma hızının pektin verimi üzerindeki etkisi ise Şekil 1'de gösterilmiştir. Literatürde, farklı materyaller kullanılarak yapılan çözgen ekstraksiyonu ile elde edilen pektin verimlerinin; karpuz kabuğu için %15.19 [29], ejder meyvesi için %20.14 [30], nar kabuğu için %11 [31], japon ayvası için %11 [32], greyfurt kabuğu için %12.1-20.5 [33], limon kabuğu için %16.45 [22], mandalina kabuğu için %15.53 [22], portakal kabuğu için %11.46 [22], patates pulpu için %14.34 [34], kavun kabuğu için %28.98 [1], mango kabuğu için %18.80-32.14 [35] ve şeker pancarı için %0.60-5.10 [36] olduğu görülmüştür.

UAE'de ise daha önce elde edilen optimum katı/çözgen oranı (1:10), pH (2) ve sıcaklık (80°C) sabit tutularak farklı sürelerde (10, 20, 30, 40, 50 dakika), farklı frekanslar (5, 10, 15, 20, 25 Hz) için denemeler yapılmıştır. En yüksek pektin verimi; %10.85'e 20 Hz frekansta ve 30 dakika sürede ulaşılmıştır. Uygulanan frekansın pektin verimi üzerindeki etkisi olarak verimin 20 Hz'e kadar artış gösterdiği, 25 Hz'de ise düştüğü görülmüştür (Şekil 2). Dalga frekansı yükseldikçe pektinin yapısında bir takım bozulmalara yol açtığı için verimin düştüğü düşünülmektedir. Aynı durumun uzun süreler için de geçerli olduğu düşünülmektedir. Literatürde UAE ile yapılan farklı çalışmalarda; ayçiçeği kafasından 59.9°C sıcaklık, 10 dakika işlem süresi ve 30 Hz frekansta %29.10 [37], üzüm posasından pH 2, 75°C sıcaklık, 60 dakika işlem süresi ve 37 kHz frekansta

%32.3 [38], dut yapraklarından 1:15 katı/çözgen oranı, 80°C sıcaklık, 20 dakika işlem süresi ve 60 W ultrason gücünde %10.99 [39] ve greyfurt kabuğundan 66.71°C sıcaklık, 27.95 dakika işlem süresi ve 12.56 W/cm<sup>2</sup> ultrason güç yoğunluğunda %27.34 [40] pektin verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir.



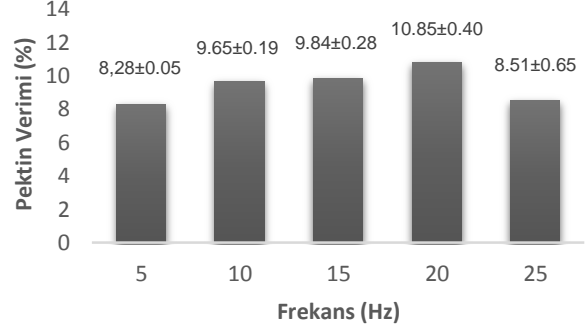
Şekil 1. Pektin veriminin karıştırma hızlarına göre değişimi (1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık ve 120 dakika işlem süresi)

### Fizikokimyasal Özellikler

Fizikokimyasal özellikler ekstraksiyon yönteminden ve pektin kaynağından etkilenmekle beraber pektinin işlevselliğini belirlemektedir. Optimum koşullarda iki farklı yöntemle elde edilen pektinin nem içeriği, metil esterifikasyon derecesi, köpük stabilitesi, kül miktarı, indirgen şeker miktarı, jel derecesi ve jel gücü analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmektedir.

Pektin, güvenli depolama ve pektinaz enzimlerinin üretimine bağlı olarak pektin kalitesini etkileyebilecek mikroorganizmaların büyümesini engellemek için mümkün olduğunca düşük bir nem içeriğine sahip olmalıdır [41]. Tablo 1 incelendiğinde nem içeriği değerlerinin SE ile elde edilen pektin (KP) için %1.87, UAE ile elde edilen pektin (UP) için ise %2.03 olduğu ve iki pektin örneği arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir ( $p>0.05$ ). Metil esterifikasyon derecesi pektinin jel oluşturma mekanizmasını etkileyen önemli bir faktördür. İki pektin de yüksek metoksilli olup (MED>%50) metil esterifikasyon dereceleri, SE ve UAE ile elde edilen pektinler için sırasıyla %87.20 ve %80.63'tür. Metil esterifikasyon derecesi bakımından iki pektin arasında istatistiksel bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ). Klasik pektin (KP)'in esterifikasyon derecesi ayvadan çözgen ekstraksiyonu ile yapılan başka bir çalışmada [23] bulunan esterifikasyon derecesine (%85.27) yakındır. Ayva pektininin metil esterifikasyon derecesi, yüksek metoksilli pektinler olan japon ayvası [32], greyfurt kabuğu [33], limon kabuğu [22], mandalina kabuğu [22], portakal kabuğu [22], mango kabuğu [35] ve ayçiçeği kafası pektinlerinden [37] yüksek bulunmuştur. Köpük stabilitesi dondurma gibi ürünlerde istenilen dokunun sağlanması için arzu edilen bir özelliktir [19]. Köpük stabilitesi bakımından da iki farklı yöntemle elde edilen pektin arasında önemli bir fark gözlenememiştir ( $p>0.05$ ). Kül miktarının düşük olması ise pektinin kalitesinin ve saflığının yüksek olduğu

SE ve UAE yöntemleri ile elde edilen en yüksek pektin verimleri istatistiksel olarak varyans analizi (ANOVA) ile karşılaştırılmış ve aralarında anlamlı bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ).



Şekil 2. Pektin veriminin frekanslara göre değişimi (1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık ve 30 dakika işlem süresi)

anlamına gelmektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi iki pektinin de % kül içerikleri oldukça düşüktür ve aralarında istatistiksel olarak bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ). Pektin örneklerindeki indirgen şeker miktarı SE ile elde edilen (KP) ve UAE ile elde edilen pektin (UP) için sırasıyla %25.29 ve %27.71 olup iki pektin arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmüştür ( $p<0.05$ ). Bu fark SE yönteminde uygulanan uzun işlem süresi nedeniyle şekerlerde meydana gelen bozunmadan kaynaklanabilir.

Hemen hemen tüm yüksek esterli pektinler 150°SAG metoduna göre standardize edilmektedir. Bu yöntem pektin standardizasyonu için IFT komitesi (1959) tarafından uygulanmıştır. Bu tanımlama, pektinin 1 kısmının, 150 kısım sakarozu standart koşullar altında ve standart özelliklere sahip bir jele dönüştürebileceği anlamına gelmektedir. Standart jel özellikleri;

- %65 çözünür katı madde içermesi,
- pH=2.2-2.4 arasında olması ve
- Jelin sarkma yüzdesi (SAG) %23.5 olmasıdır [26].

Bu yöntem ile kalıptan çıkarılan jelin yer çekimi ile deformasyonu ölçülmektedir. Uygulanması kolay, güvenilir ve tekrarlanabilir bir yöntem olması nedeniyle çoğu ticari pektini derecelendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Jelin sarkma sınırları %10-34 arasındadır. %23.5 sarkmış bir jel, standart jel olarak kabul edilmektedir ve bu sebeple faktörü 1'dir. Sarkma yüzdesi %23.5'ten daha yüksek jeller (zayıf jeller) 1'den küçük bir faktör ile sarkma yüzdesi %23.5'ten daha düşük olan jeller (sıkı jeller) ise 1'den büyük bir faktör ile düzeltilmektedir [44]. KP ve UP ile yapılan jellerin sarkma yüzdeleri Tablo 1'de görülmektedir. KP için jel derecesinin 163.96, UP içinse 151.18 olduğu görülmüş ve iki pektin arasında istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir. Jel derecesi ise pektinin kalitesini belirleyen önemli özelliklerden biri olup, ayva ile yapılan



benzer bir çalışmada [23] yüksek metoksilli pektinin jel derecesi 165.40 bulunurken, turunçgillerden yapılan bir çalışmada [22] jel dereceleri portakal kabuğu için 114.55, limon kabuğu için 111.46, mandalina kabuğu için 91.79 ve greyfurt kabuğu için 91.40 olarak bulunmuştur. Jel güçleri KP için 0.52 N, UP için 0.56 N olarak bulunmuş ve iki pektin arasında istatistiksel bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ). Daha sıkı jellerin oluşmasının

esterleşme derecesinin artması ile meydana geldiği, aynı zamanda jel gücünün molekül ağırlığı ve pektinin konformasyon yapısına bağlı olarak da farklılık gösterebileceği bildirilmiştir [42]. Elma posasından yapılan bir çalışmada [42] yüksek metoksilli elma pektininin jel gücü (hardness) 53.94-100.34 g.s olarak bulunmuş ve bu değer Newton cinsinden karşılığı 0.53-0.98 N'dır.

Tablo 1. Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin pektinin kalite özellikleri üzerine etkisi\*

Yöntem	Nem (%)	MED (%)	Köpük Stabilitesi (mL)	Kül Miktarı (%)	İnd. Şeker Miktarı (%)	%SAG	Jel Derecesi	Jel Gücü (N)
SE	1.87 <sup>a</sup> ±0.18	87.20 <sup>a</sup> ±9.56	3.33 <sup>a</sup> ±0.61	2.03 <sup>a</sup> ±0.21	25.29 <sup>a</sup> ±1.22	21.33 <sup>a</sup> ±4.30	163.96 <sup>a</sup> ±27.47	0.52 <sup>a</sup> ±0.30
UAE	2.03 <sup>a</sup> ±0.13	80.63 <sup>a</sup> ±1.16	3.50 <sup>a</sup> ±0.55	2.18 <sup>a</sup> ±0.26	27.71 <sup>b</sup> ±1.99	23.33 <sup>a</sup> ±2.49	151.18 <sup>a</sup> ±15.93	0.56 <sup>a</sup> ±0.21

\*: SE: Çözgen ekstraksiyonu, UAE: Ultrason destekli ekstraksiyon. Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemlidir ( $p<0.05$ ).

Pektinin rengi, ürünün görünümünü etkileyen önemli bir parametredir. Ayrıca pektin rengi ısıtma sebebiyle enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarından negatif yönde etkilenmektedir [27]. Son ürünün nihai görünümü üzerinde minimum kötü etkiye sahip olması

nedeniyle pektinin daha açık renkli olması arzu edilir [21]. Tablo 2'de görüldüğü gibi farklı ekstraksiyon yöntemleri L\*,a\*,b\* parametreleri ile Chroma ve Hue değerleri arasında önemli bir farka yol açmamıştır ( $p>0.05$ ).

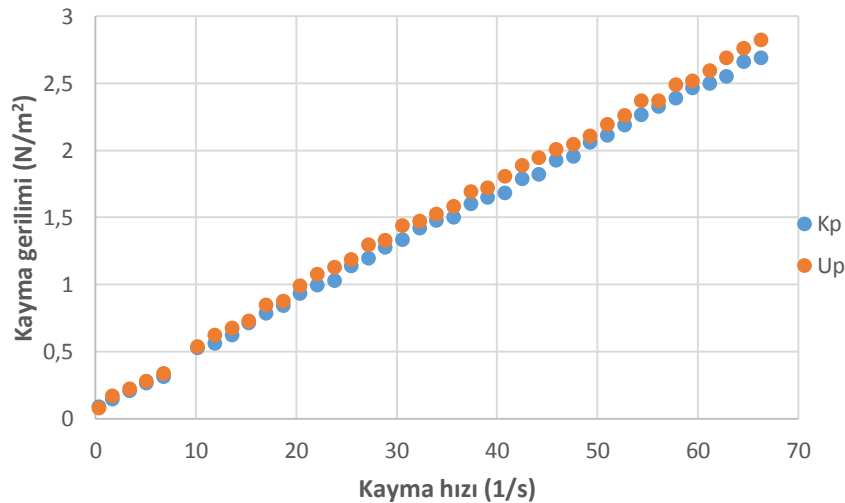
Tablo 2. Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin pektinin renk parametreleri üzerine etkisi\*

Yöntem	Renk Parametreleri			Chroma	Hue
	L*	a*	b*		
SE	34.08 <sup>a</sup> ±3.87	15.46 <sup>a</sup> ±4.08	10.68 <sup>a</sup> ±4.08	18.82 <sup>a</sup> ±5.64	0.98 <sup>a</sup> ±0.07
UAE	34.52 <sup>a</sup> ±6.08	11.45 <sup>a</sup> ±3.70	6.41 <sup>a</sup> ±4.41	13.27 <sup>a</sup> ±5.33	1.09 <sup>a</sup> ±0.15

\*: SE: Çözgen ekstraksiyonu, UAE: Ultrason destekli ekstraksiyon. Aynı sütunda aynı küçük harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemsizdir ( $p>0.05$ ).

Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin pektinin akış özellikleri üzerine etkisini gözlemek için kayma hızlarına karşılık kayma gerilimi ile çizilen grafiklerde akışın Newton tipi olmayan akış olduğu gözlenmiştir (Şekil 3).  $k$ ,  $n$  ve  $R^2$  değerleri Herschel-Bulkley modeline (Eş.5) göre hesaplanmış ve elde edilen  $R^2$  değerleri seçilen modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu göstermiştir. Görünür viskozite değerleri hesaplanmış ve ortalama  $k$ ,  $n$  katsayıları ile  $R^2$  ve görünür viskozite değerleri Tablo 3'te gösterilmiştir. KP ve UP çözeltileri arasındaki viskozite farklılıklarını karşılaştırmak için  $34\text{ s}^{-1}$  kayma hızındaki viskozite değerleri seçilmiş ve aralarında istatistiksel bir fark bulunamamıştır ( $p>0.05$ ).

Taze portakal kabuğundan elde edilen pektinin farklı kurutma yöntemleri ile kurutulması üzerine yapılan bir çalışmada [24] hazırlanan %1'lik çözeltilerin viskozite değerleri 126.85-156.05 mPa.s olarak bulunurken, greyfurt kabuğundan yapılan bir diğer çalışmada [21] elde edilen pektinlerin %2'lik çözeltilerinin viskozite değerleri çözgen ekstraksiyonu ile elde edilen pektin için 1.14 cP (mPa.s), mikrodalgalı destekli ekstraksiyon ile elde edilen pektin içinse 10.00 cP (mPa.s) olarak bulunmuştur. Literatürdeki sonuçlar birbiri ile ve bu çalışmanın sonuçları ile tartışılabilir düzeyde bulunamamıştır.



Şekil 3. KP ve UP çözeltilerinin 25°C sıcaklıktaki akış davranışı

Tablo 3. 34 s<sup>-1</sup> kayma hızındaki görünür viskozite, k, n ve R<sup>2</sup> sonuçları\*

Yöntem	Görünür Viskozite (mPa.s)	k (mPa.s)	n	R <sup>2</sup>
SE	42.88 <sup>a</sup> ±2.88	49.17 <sup>a</sup> ±3.06	0.95 <sup>a</sup> ±0.016	0.997 <sup>a</sup>
UAE	45.00 <sup>a</sup> ±4.04	57.00 <sup>b</sup> ±4.00	0.92 <sup>b</sup> ±0.005	0.998 <sup>a</sup>

\*: SE: Çözgen ekstraksiyonu, UAE: Ultrason destekli ekstraksiyon, k:Kıvam katsayısı, n:Akış davranış indeksi. Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki farklar istatistiki olarak önemlidir (p<0.05).

## SONUÇ

Katı/çözgen oranı, pH, işlem sıcaklığı, işlem süresi ve karıştırma hızının pektin verimi üzerindeki etkisi çözgen ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Diğer yandan, ultrason dalga frekansının ve ekstraksiyon süresinin pektin verimi üzerindeki etkisini incelemek için su banyosunda ultrason uygulaması ile ekstraksiyon yapılmıştır. En iyi koşullar SE için, 1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık, 120 dakika işlem süresi ve 500 rpm karıştırma hızı; UAE için, 1:10 katı/çözgen oranı, pH 2, 80°C sıcaklık, 30 dakika işlem süresi ve 20 Hz dalga frekansı olarak bulunmuştur. SE ve UAE ile elde edilen pektinlerin verim ve kalite özellikleri arasında önemli bir fark bulunamamıştır. İki yöntemle de yaklaşık aynı verimlere ulaşılmış, fakat SE yöntemi ile 120 dakika olan işlem süresinin UAE yöntemiyle 30 dakikaya düştüğü görülmüştür. İki pektinle de sıkı jeller elde edilmiş ve iki pektin de yüksek metoksilli olarak bulunmuştur. Dolayısıyla iki yöntemle de kıvam artırıcı ve jelleştirici özelliğe sahip, özellikle reçel ve jöle gibi ürünlerde kullanılabilecek pektin elde etmek mümkündür.

## KAYNAKLAR

- [1] Raji, Z., Khodaiyan, F., Rezaei, K., Kiani, H., Hosseini, S.S. (2017). Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 709-716.
- [2] Naqash, F., Masoodi, F.A., Rather, S.A., Wani, S.M., Gani, A. (2017). Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin: A review. *Carbohydrate Polymers*, 168, 227-239.
- [3] Marić, M., Grassino, A.N., Zhu, Z., Barba, F.J., Brnčić, M., Rimac Brnčić, S. (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 and Technology*, 76, 28-37.
- [4] Pasandide, B., Khodaiyan, F., Mousavi, Z.E., Hosseini, S.S. (2017). Optimization of aqueous pectin extraction from citrus medica peel. *Carbohydrate Polymers*, 178, 27-33.
- [5] Müller-Maatsch, J., Bencivenni, M., Caligiani, A., Tedeschi, T., Bruggeman, G., Bosch, M., Petrusan, J., Droogenbroeck, B.V., Elst, K., Sforza, S. (2016). Pectin content and composition from different food waste streams. *Food Chemistry*, 201, 37-45.
- [6] Canteri-Schemin, M.H., Fertonani, H.C.R., Waszczyński, N., Wosiacki, G. (2005). Extraction of pectin from apple pomace. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(2), 259-266.
- [7] Seggiani, M., Puccini, M., Pierini, M., Giovando, S., Forneris, C. (2009). Effect of different extraction and precipitation methods on yield and quality of pectin. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(3), 574-580.
- [8] Shpigelman, A., Kyomugasho, C., Christiaens, S., Loey, A.M., Van Hendrickx, M.E. (2015). The effect of high-pressure homogenization on pectin: Importance of pectin source and pH. *Food Hydrocolloids*, 43, 189-198.
- [9] Abid, M., Cheikhrouhou, S., Renard, C.M.G.C., Bureau, S., Cuvelier, G., Attia, H., Ayadi, M.A. (2017). Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties. *Food Chemistry*, 215, 318-325.
- [10] BeMiller, J.N., (2018). "Pectins", Chapter 15 in *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, 3rd edition, AACC International, Elsevier Publishers, UK, 305p.
- [11] May, C.D. (1990). Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers*, 12(1), 79-99.
- [12] Chan, S.Y., Choo, W.S., Young, D.J., Loh, X.J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139.
- [13] Bolat, İ., İkinci, A. (2015). Eşme ayva (*Cydonia oblonga* Miller) çeşidinin GAP bölgesindeki performans. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 19(1), 16-23.
- [14] Forni, E., Penci, M., Polesello, A. (1994). A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus Indica*) peel. *Carbohydrate Polymers*, 23(4), 231-234.
- [15] Jiang, L.N., Shang, J.J., He, L.B., Dan, J.M. (2012). Comparisons of microwave-assisted and conventional heating extraction of pectin from seed watermelon peel. *In Advanced Materials Research*, 1801-1806.
- [16] Maskan, M. (2001). Kinetics of colour change of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, 48(2), 169-175.
- [17] De Oliveira, 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.
- [18] Şimşek, S. (2013). Havuç Mayşesi ve Posasından Elde Edilen Pektin ve Modifiye Pektinlerin Özellikleri Ve Çevresel Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri

- Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta.
- [19] Petkowicz, C.L.O., Vriesmann, L.C., Williams, P.A. (2017). Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. *Food Hydrocolloids*, 65, 57-67.
- [20] Avcı, A. (2014). Enstrümental Analiz Uygulama Kılavuzu. Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [21] Koyuncu, L.Ç. (2017). Extraction of Pectin from Grapefruit Peel by Using Microwave Technique. Yüksek Lisans Tezi. Gaziantep Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gaziantep.
- [22] Güzel, M., Akpınar, Ö. (2017). Turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin karakterizasyonu ve karşılaştırılması. *Akademik Gıda*, 15(1), 17-28.
- [23] Açıkgöz, Ç., Poyraz, Z. (2006). Extraction and characterization of pectin obtained from quince (*Cydonia vulgaris* Pers.). *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12, 27-34.
- [24] Atbakan, T. (2019). Farklı Kurutma Yöntemleri ile Kurutulan Pektinlerin Fizikokimyasal Özellikleri ve Jel Performanslarının Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya.
- [25] Franke, K., Kießling, M. (2002). Influence of spray drying conditions on functionality of dried whole egg. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(15), 1837-1841.
- [26] El-Nawawi, S.A., Heikel, Y.A. (1997). Factors affecting gelation of high-ester citrus pectin. *Process Biochemistry*, 32(5), 381-385.
- [27] Wang, M., Huang, B., Fan, C., Zhao, K., Hu, H., Xu, X., Liu, F. (2016). Characterization and functional properties of mango peel pectin extracted by ultrasound assisted citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 794-803.
- [28] Steffe, J.F. (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering. Chapter 1: Introduction to Rheology, USA, 25p.
- [29] Rasheed, A.M. (2008). Effect of different acids, heating time and particle size on pectin extraction from watermelon rinds. *Journal of Kerbala University*, 6, 234-243.
- [30] Ismail, N.S.M., Ramli, N., Hani, N.M., Meon, Z. (2012). Extraction and characterization of pectin from dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) using various extraction conditions. *Sains Malaysiana*, 41(1), 41-45.
- [31] Abid, M., Renard, C.M.G.C., Watrelot, A.A., Fendri, I., Attia, H. Ayadi, M.A. (2016). Yield and composition of pectin extracted from Tunisian pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 186-194.
- [32] Thomas, M., Guillemin, F., Guillon, F., Thibault, J.F. (2003). Pectins in the fruits of Japanese quince (*Chaenomeles japonica*). *Carbohydrate Polymers*, 53(4), 361-372.
- [33] Wandee, Y., Uttapap, D., Mischnick, P. (2019). Yield and structural composition of pomelo peel pectins extracted under acidic and alkaline conditions. *Food Hydrocolloids*, 87, 237-244.
- [34] Yang, J.S., Mu, T.H., Ma, M.M. (2018). Extraction, structure, and emulsifying properties of pectin from potato pulp. *Food Chemistry*, 244, 197-205.
- [35] Do Nascimento Oliveira, A., de Almeida Paula, D., de Oliveira, E.B., Saraiva, S.H., Stringheta, P.C., Ramos, A.M. (2018). Optimization of pectin extraction from Ubá mango peel through surface response methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 395-402.
- [36] Liu, Z., Pi, F., Guo, X., Guo, X., Yu, S. (2019). Characterization of the structural and emulsifying properties of sugar beet pectins obtained by sequential extraction. *Food Hydrocolloids*, 88, 31-42.
- [37] Muthusamy, S., Manickam, L.P., Murugesan, V., Muthukumar, C., Pugazhendhi, A. (2019). Pectin extraction from *Helianthus annuus* (sunflower) heads using RSM and ANN modelling by a genetic algorithm approach. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 750-758.
- [38] Minjares-Fuentes, R., Femenia, A., Garau, M.C., Meza-Velázquez, J.A., Simal, S., Rosselló, C. (2014). Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: a response surface methodology approach. *Carbohydrate Polymers*, 106, 179-189.
- [39] Ying, Z., Han, X., Li, J. (2011). Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *Food Chemistry*, 127(3), 1273-1279.
- [40] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Liu, D. (2015). Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chemistry*, 178, 106-114.
- [41] Muhamadzadeh, J., Sadeghi-Mahoonak, A.R., Yaghbani, M., Aalami, M. (2010). Extraction of pectin from sunflower head residues of selected iranian cultivars. *World Applied Sciences Journal*, 8(1), 21-24.
- [42] Wang, X., Chen, Q., Lü, X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, 129-137.
- [43] Sumner, J.B. (1921). Dinitrosalicylic acid: A reagent for estimation of sugar in normal and diabetic urine. *Journal of Biological Chemistry*, 47, 5-9.
- [44] Yapó, B.M. (2009). Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1572-1578.