



EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF PECTIN OBTAINED FROM QUINCE (*Cydonia vulgaris Pers.*)

Çağlayan AÇIKGÖZ*& Zakir POYRAZ

*Anadolu Üniversitesi Bilecik Meslek Yüksekokulu, Bilecik, cacikgoz@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

In this study, fruit collected from Selcuk village in Bilecik, were used as a raw material. Extraction of pectin from quince samples stored at -20⁰C was carried out at different conditions of temperature (70°C, 80°C ve 90°C), in 0.01M HCl solutions (pH 2) and different conditions of time (60, 90, 120 minute) to obtain maximum pectin yield. It was reached to maximum pectin yield as 2.86 % (wet basis) at 90°C and 90 minute- extraction conditions.

These quince pectin samples obtained at 90°C and 90 minute extraction conditions were analyzed to characterize chemically. As a result of this study, quince is an interesting source of pectin regarding to its pectin content. Higher galacturonic acid and lower ash contents of pectin are two criteria for its purity. The degree of esterification (DE) is a key factor to determine conformation and rheological properties of pectins. The degree of esterification and galacturonic acid content in samples were found as 85.27% and 97.80% which indicates that the quince pectin was the high-methoxyl and rapid set pectin. Quince pectin can be used for jam and jelly manufacturing because the ability of pectin to gel depends largely on degree of methylation.

Key Words: *Quince, peptic substances, extraction, pectin production*

AYVA MEYVESİNDEN (*Cydonia vulgaris Pers.*) PEKTİN EKSTRAKSİYONU VE KİMYASAL KAREKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak, Bilecik'in Osmaneli ilçesine bağlı Selçuk Köyü'nden toplanan ayva meyvesi kullanılmıştır. Pektinin -20⁰C dondurulmuş ayva numunelerinden ekstraksiyonu; farklı sıcaklık koşullarında (70⁰, 80⁰ ve 90⁰C), 0.01 M HCl çözeltisi içinde (pH2) ve farklı ekstraksiyon sürelerinde (60, 90 ve 120 dakika) maksimum pektin verimini elde etmek üzere gerçekleştirilmiştir. Maksimum pektin verimine %2.86 (yaş ağırlık üzerinden) olarak 90⁰C ekstraksiyon sıcaklığında ve 90 dakika ekstraksiyon süresinde ulaşılmıştır. Bu şartlarda elde edilmiş pektin örneklerinin kimyasal olarak analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen pektin numunelerindeki yüksek galakturonik asit miktarı ve düşük kül değeri elde edilen pektinin kalitesini ve saflığını gösteren önemli iki kriterdir. Esterleşme derecesi (DE) pektinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve yapısının belirlenmesinde bir anahtar faktördür. Analizler sonucunda pektin numunelerinin esterleşme dereceleri %85.27, galakturonik asit miktarı %97.80 olarak bulunmuştur. Bu değerler ayva pektininin yüksek metoksilli ve hızlı jelleşebilen pektin olduğunu göstermektedir. Jel oluşturma yüksek metilasyon derecesine bağlı olduğu için ayva pektini reçel ve jöle üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: *Ayva, pektik maddeler, ekstraksiyon, pektin üretimi*

1.GİRİŞ

Ayvanın anavatanı kuzey – batı İran, kuzey Kafkasya, Hazar Denizi dolayları ve kuzey Anadolu’ dur. Yabani ayvalar ise doğuda Türkistan, batıda Avrupa’nın güney bölgelerinde ve kuzey Afrika’da yetişir. Yurdumuzda ayva yetiştiriciliği bakımından oldukça uygun ekolojiler mevcuttur. Ülkemizin hemen her yöresinde yetişebilen ayvanın diğer meyve türlerine göre sofralık değerinin pek fazla olmaması sebebiyle kültürü yakın zamana kadar fazla yapılmamaktaydı. Genellikle sınır ağacı veya diğer meyve türleriyle karışık bahçeler halinde olan ayva yetiştiriciliği günümüzde büyük ölçüde kapama bahçeler haline dönüşmüştür. Özellikle Kocaeli, Sakarya, Bilecik illerinde ve ilçelerinde güzel örneklerini görmek mümkündür. Ülkemizde oldukça geniş bir çeşit zenginliği vardır [1].

Gıda sanayiinde gıda işleme ve gıda katkı maddeleri üretimi alanında, gelişen teknoloji ile daha kaliteli ve maliyeti düşürebilecek işlem koşulları üzerinde durulmaktadır. Pektin; pektik maddeler gurubundan kolloidal nitelikte bir karbonhidrat bileşiğidir ve jel oluşturma özelliğinden yararlanılan bir katkı maddesidir. En önemli kullanım alanı ise gıdalardır. Diğer pektik maddeler gibi galakturonik asit ünitelerinin α - 1,4 bağlantısı ile oluşmuş lineer bir zincir şeklindedir. Moleküldeki karboksil grupları metil alkolle farklı oranlarda esterleşmiştir. Özellikle esterleşme derecesinin farklılığı, pektine değişik nitelikler kazandırır. Asit, şeker ve pektinin sudaki dengeli bir çözeltisi ısıtılıp soğutulursa karışım “pektin jeli“ denen kıvamlı bir yapıya dönüşür. Düşük metoksilli pektinler belli bir şeker konsantrasyonu gerekmeden de mükemmel bir jel yapabilirler. Bu nedenle şeker hastaları için üretilen bu tip ürünlerde düşük metoksilli pektin kullanılarak ve kalsiyum tuzları ilave edilmek suretiyle istenilen uyum sağlanabilmektedir. Pektin, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunmasına rağmen, her bitkide ekonomik üretime elverecek düzeyde bulunmamaktadır. Bazı materyallerde ise yeterli düzeyde bulunmasına karşın üretilen pektinin nitelikleri bu alanda kullanılmaya elverişli olmaktan uzaktır. Hangi meyveden yapılırsa yapılsın, reçel, marmelat ve jöle üretiminde çoğunlukla az veya çok ama mutlaka pektin kullanılmalıdır. Pektinin kalitesi ve kullanım alanları , galaktüronik asit miktarına, esterleşme derecesini, metoksil miktarına ve molekül ağırlığına göre değişir. Üretim koşullarına bağlı olarak istenilen kalitede pektin elde etmek olasıdır. Dünyada pektin üretiminde hammadde olarak çoğunlukla turunçgil kabukları ve daha az miktarda da elma posaları kullanılmaktadır. Ayva’nın pektin üretiminde kullanılabilir hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği üzerine yurt dışında birkaç çalışma yapılmış ve ümit verici sonuçlar elde edilmiştir [2] .

Çalışmanın genel amacı; Bilecik’te üretilen ayvanın, meyve suyu, tat, lezzet, kıvam verici katkı maddesi ve meyve lifi üretiminde endüstriyel amaçlı kullanılan diğer ürünlere rakip olmasını sağlamaktır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak, Bilecik’in Osmaneli ilçesine bağlı Selçuk Köyü’ den toplanan ayva kullanılmıştır. Öncelikli olarak toplanan ayvaların pomolojik ölçüm ve

gözlemleri yapılmış. Daha sonra çekirdekleri çıkarılarak parçalayıcıda parçalanıp -20°C' de dondurulmuş ve muhafaza edilmiştir.

2.2. Pektinin Ekstraksiyonu

Ayva posasındaki suda çözünen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla, 100 g posaya (%79 nem içeren) 500 mL saf su ilave edilmiş, 75 °C' de 15 dakika ara sıra karıştırmak suretiyle ekstrakte edilerek, düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlar, organik asitler, boya maddeleri ve minerallerin bir kısmının ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır [3,4,5]. Sıcak su ile yıkandıktan sonra süzülüp, filtre kağıdı üstünde toplanan posa 400 mL HCl ile asitlendirilmiş su ile karıştırılmıştır. Asitlendirilmiş suyun pH değerleri 2.0 olacak şekilde ayarlanmıştır. Posa-asitli su karışımı su banyosunda 70°C, 80°C ve 90°C 'de ve 60, 90, 120 dakika sık sık karıştırmak suretiyle ekstrakte edilmiştir.

Karışım hacmi asitli su ile ilk hacmine tamamlandıktan sonra, sıcakken ipek bez süzgeçten süzümüştür. Süzütüden 100 mL alınarak oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş, 100 ml %96'lık etanol ile karıştırılarak pektin çöktürülmüş ve çöken pektin +4°C' de 1 saat bekletilmiş ve daha sonra membran filtre de süzümüştür. HCl ile asitlendirilmiş su kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda elde edilen pektinler Cl⁻ iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile %60'lık alkol ile yıkanmıştır. Her örnek son bir kez %99'luk etil alkol ile yıkandıktan sonra darası alınmış saat camı üzerinde 60 °C' de kurutulmuştur. Ögütüldükten sonra tartımı alınmıştır[3,4,5].

2.3. Analizler

Maksimum verimin elde edildiği 90 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve 90 dakika ekstraksiyon süresinde elde edilmiş pektin örneklerinin nem, kül, esterleşme ve amidasyon derecesi, galakturonik asit miktarı ve jel gücü tayinleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen pektin numunesinin IR spektrumu Perkin Elmer, FTIR 2000 marka infrared spektrofotometre cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

2.3.1. Nem analizi

1-2 g örnek 70 °C sabit tartıma gelene dek kurutulur ve nem miktarı hesaplanır.

2.3.2. Kül analizi

1-2 g örnek 3-4 saat 600°C' de yakılır ve tartılarak kül miktarı hesaplanır.

2.3.3. Esterleşme ve amidasyon derecesi analizi

5 g pektin tartılır, 100 mL % 60'lık alkol ve 5 mL 2.7 M HCl karışımı ile 10 dakika karıştırılır. Karışım süzülür ve 15 mL asit-alkol karışımı ile 6 kez daha yıkanır. Son yıkama %60 lık etanol ile Cl⁻ iyonu giderilene kadar yıkanır. Sonra 20 mL 96% lık etanolla yıkanır ve 2.5 saat 105°C' deki etüvde kurutma işlemi yapılır, soğutulur ve tartılır. Kurutulan örneğin onda biri tartılır ve 250 mL'lik bir erlene alınır ve 2 mL etanol ile ıslatılır. 100 mL karbondioksit içermeyen su ilave edilir ve çözelti oluşana dek çalkalanır. 5 damla fenolftaleyn ilave edilir ve 0.1 M NaOH ile titre edilir. Sarfiyat V₁ olarak kaydedilir.

Daha sonra karışıma 20 mL 0.5 M NaOH ilave edilir, tıkaç takılarak hızla çalkalanır ve 15 dakika beklenir. 20 mL 0.5 M HCl eklenir. Pembe renk kayboluncaya dek çalkalanır. 3 damla fenolftaleyn damlatılır ve 0.1 M NaOH ile titre edilir. Sarfiyat V_2 olarak kaydedilir. Erlenin içindekiler dikkatlice 500 mL'lik Kjeldahl distilasyon balonuna boşaltılır, üzerine 20 mL 1:10 oranında sulandırılmış NaOH çözeltisi ilave edilir ve alttan ısıtmak suretiyle distile edilir. Balonun ağzına takılı soğutucunun ucu içinde 150 mL CO₂'siz su ve 20 mL 0.1 M HCl bulunan erlenin içine daldırılmıştır. 80-120 mL distilat toplandıktan sonra, toplama erleni içine birkaç damla metil kırmızısı indikatörü damlatılır ve 0,1 M NaOH ile titre edilir. Harcanan 0,1 M NaOH miktarı kaydedilir, (S). 20 mL 0.1 M HCl, benzer şekilde 0.1 M NaOH ile titre edilerek kör titrasyon değeri bulunur, titrasyon hacmi B olarak kaydedilir. Titre edilen amid (B-S) mL 0.1 M NaOH, V_3 , değeri olarak kaydedilir. Kurutulmuş örneğin net ağırlığının onda biri 50 mL lik behere alınır ve 2ml etanolle ıslatılır. Pektin 25 mL 0.125 M'lık NaOH'da çözündürülür. Bir saat oda sıcaklığında karıştırılarak bekletilir. Ölçülebilir miktarda saponifiye olmuş pektin çözeltisini 50 ml'lik balon jöjeye aktarılır ve saf suyla hacmi 50 mL ye tamamlanır. Seyreltik pektin çözeltisinden 25 mL alınarak damıtma cihazına aktarılır ve 20 mL Clark's çözeltisi ilave edilir.(Clark's çözeltisi 100g magnezyum sülfateptahidrat, 0.8 mL sülfürik asit ve saf su ile toplam hacim 180 mL olacak şekilde hazırlanır). Distilasyon başlatılır. İlk 15 mL mezur içinde toplanır. Sonra buhar sağlanır ve distilasyon 200 mL beher içinde 150 mL distilat toplanana kadar devam eder. Toplanan distilat 0.05 M NaOH pH 8.5 olana kadar titre edilir. Sarfiyat (S) mL olarak kaydedilir. Kör belirlemek için 20 mL distile su kullanılır. Sarfiyat (B) mL olarak kaydedilir. Titre edilen asetat ester(S-B) mL V_4 olarak kaydedilir. Esterleşme, amidasyon derecesi ve toplam galakturonik asit miktarı (mg olarak) değerleri aşağıdaki formüllerden hesaplanır.
%Esterleşme derecesi $= (V_2 / (V_1 + V_2)) * 100$
% Amidasyon derecesi $= V_3 / (V_1 + V_2 + V_3 - V_4) * 100$
mg olarak galakturonik asit $= (V_1 + V_2 + V_3 - V_4) * 19.41$
Bu yolla elde edilen galakturonik asit yıkanmış ve kurutulmuş örneğin 1/10 ağırlığındaki miktarıdır. Nemsiz ve külsüz galakturonik asit miktarı bulunan sayının 1000/X ile çarpılması ile hesaplanır. X burada yıkanmış ve kurutulmuş örnek miktarıdır[6].

2.3.4. Yüksek esterli pektinin jel gücü tayini

4.33 g numune tartılır ve 40 g şeker ilavesi ile karıştırılır. Karıştırma sırasında 405 mL su ilave edilir. Birkaç dakika numunenin iyice dağılmasını sağlamak amacıyla karıştırılır. Karıştırılırken ısıtılır ve tamamen kaynatılır. 606 g şeker ilave edilir ve karıştırılır. 1015 g net ağırlığa ulaşana kadar kaynatılır. 95°C'ye kadar soğutulur. Ridjelimetre bardaklarına boşaltılır. Bu bardaklar 5 cm yüksekliğinde olup bunun üzerine 2 cm genişliğinde bant sarılmıştır. Her bir bardaktaki çözeltiye 2 mL %48.8' lik tartarik asit eklenir. Numune ile asidin karışmasını sağlamak için karıştırılır. 25°C'de 18-24 saat bekletilir. Uygun dereceyi sağlamak için jel %64.8-65.2 oranında katı içeriğine sahip ve pH'ı 2.2-2.4 aralığında olmalıdır. Bu sürenin sonunda bardakların üzerindeki bant çıkarılır ve bardak hizasından jel kesilir. Bardak düz bir yüzeye ters çevrilerek boşaltılır. 2 dakika bekleme süresinin sonunda jel yüksekliği ölçülür ve % çökme ve jel gücü hesaplanır [4,7].

% Çökme: (Bardağın yüksekliği-Jelin yüksekliği)/Bardağın yüksekliği*100
Jel Gücü: (650/W)*(2 - %Çökme / 23.5)

W: Numune miktarı

3. SONUÇLAR

Öncelikli olarak deneysel çalışmalarda kullanılacak ayvanın pomolojik ölçüm ve gözlemleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1’ de verilmiştir.

Tablo 1. Pomolojik ölçüm ve gözlemleri.

Meyve	Meyve şekli	Meyve ağırlığı	Meyve eti rengi	Meyve eti dokusu	Meyve eti boğuculuğu	Meyve eti sululuğu	Meyve aroması
Ayva	Oval, hafif boyunlu	387.8 g	Açık krem	Orta lifli, az taşlı	Az boğucu	Çok sulu	Az aromalı

Deneysel çalışmalar pH 2 olacak şekilde HCl ile asitlendirilmiş su ile farklı ekstraksiyon sıcaklık ve sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 70 °C, 80 °C, 90 °C ekstraksiyon sıcaklıklarında ve 60, 90, 120 dakika ekstraksiyon sürelerinde yapılan deneylerden elde edilen pektin verimleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Bilecik Osmaneli Selçuklu Köyünden toplanan ayvaların ekstraksiyonu sonucu elde edilen pektin verimi

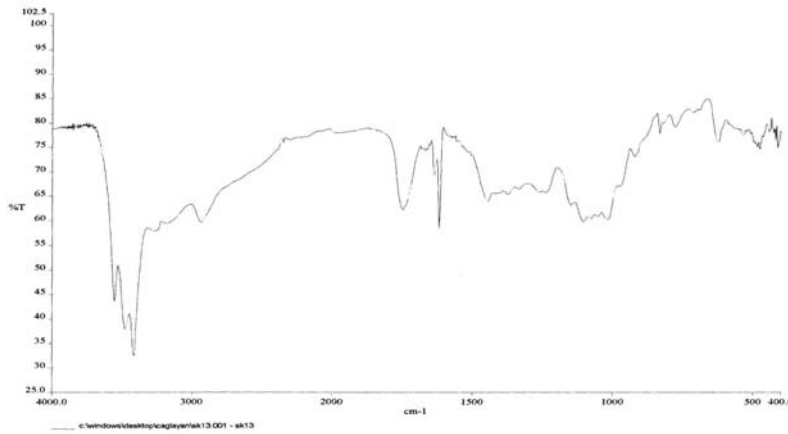
Sıcaklık(°C)	Süre (dakika)	Pektin verimi(%w/w)
70	60	1.99
	90	2.32
	120	2.25
80	60	2.17
	90	2.60
	120	2.65
90	60	2.48
	90	2.86
	120	2.60

Analizler için en yüksek pektin veriminin elde edildiği ekstraksiyon şartlarında numune elde edilmiştir. Numunelerde nem ve kül analizleri yapılmıştır. Pektin örneklerine Gıda Katkı Maddeleri Kodeksinde bildirilen standart yöntemler uygulanarak esterleşme derecesi, amidasyon derecesi, galakturonik asit miktarı ve jel gücü analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 3’de gösterilmiştir.

Tablo 3. Elde edile pektin numunesinin kül, nem, esterleşme derecesi, amidasyon derecesi, galakturonik asit miktarı ve jel gücü analiz sonuçları

Nem(%w/w)	8.9
Kül(%w/w)	2.7
Esterleşme derecesi %	85.27
Amidasyon derecesi %	1.96
Pektin miktarı(%w/w galakturonik asit)	97.80
Jel gücü	165.40

Pektin numunesinin IR spektrumu Perkin Elmer, FTIR 2000 marka infrared spektrofotometre cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Elde edilen numunenin IR spektrumunu şekil 1’ de verilmiştir.



Şekil 1. Numunenin IR spektrumu

IR spektrumları bazı fonksiyonel grupların belirgin piklerini verir. 3600-3400 cm^{-1} aralığında assosiyel olmamış O-H pikleri görülmektedir. Bu pikler moleküller arası H- bağı polihidroksi bileşiklerde görülmektedir. Bu da pektin molekülünde çok sayıda OH grubunun bulunduğunu gösterir. 1737 cm^{-1} pik esterlerde görülen C=O gerilmesidir ve pektinde asetil (COCH_3) gruplarının varlığını gösterir. 1635 cm^{-1} pik -OH gerilme titreşim bandını belirtir. 1384- 1445 cm^{-1} deki bantlar $-\text{CH}_3$ grubunun varlığını gösterir. 1015-1104 cm^{-1} bantları C-O eğilme veya gerilme titreşimlerinden oluşur. Esterlerin spektrumunda bu bölgede bir veya iki kuvvetli band bulunur. Bu bantların varlığı pektindeki metil esterlerinin varlığını destekler[8-10].

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ülkemizde ayva yetiştiriciliği bakımından oldukça uygun ekolojiler mevcuttur. Dünyada 2000 yılı istatistik verilerine göre ayva üretimi 381868 tondur. Bu miktarın 100000 tonu Türkiye’de üretilmekte, 85000 tonu Çin’de geriye kalan miktarı da diğer ülkelerde üretilmektedir[11]. Ülkemizin hemen her yöresinde yetişebilen ayvanın diğer meyve türlerine göre sofralık değerinin pek fazla olmaması sebebiyle kültürü yakın zamana kadar fazla yapılmamaktaydı. Genellikle sınır ağacı veya diğer meyve türleriyle karışık bahçeler halinde olan ayva yetiştiriciliği günümüzde büyük ölçüde kapama bahçeler haline dönüşmüştür. Özellikle Kocaeli, Sakarya, Bilecik illerinde ve ilçelerinde güzel örneklerini görmek mümkündür. Ülkemizde oldukça geniş bir çeşit zenginliği vardır. Ayvanın endüstriyel olarak kullanılma çeşitliliğinin artırılması bu meyve üreticiliğini artıracaktır. Analiz sonuçlarından da anlaşıldığı üzere gıda teknolojisinde ürün geliştirme ve işleme proseslerinde ayva pektini kullanılabilir. Gıda maddeleri kodeksinde belirtilen standartlara göre pektinin yapısında toplam galakturonik asit miktarının %65 üzeri olması, amidasyon derecesinin %25 altında olması , maksimum kül miktarının %12’nin altında olması gerektiği belirtilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen pektin numunelerindeki yüksek galakturonik asit miktarı ve düşük kül değeri elde edilen pektinin kalitesini ve saflığını gösteren önemli iki kriterdir. Esterleşme derecesi (DE) pektinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve yapısının belirlenmesinde bir anahtar faktördür. Analizler sonucunda pektin numunesinin esterleşme derecesi % 85.27 bulunmuştur. Bu değerler elde edilen pektinin yüksek metoksilli pektin olduğunu ve hızlı jelleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] M. Büyükyılmaz Ayva çeşit seçimi, Atatürk Bahçe Kültürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Proje Kod No: TAGEM /96/06/003, Yayın No:125, Yalova ,(1999),
- [2] B. Cemeröğlu, J.Acar, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi , Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No :6 Ankara, 1986,343-347
- [3] Forni, E., Penci, M. And Polesello, A., A preliminary Characterization of Some pectins from Quince Fruit and Prickly Pear, *Carbohydrate Polymers*, 23(4), 231-234 (1994)
- [4] Ülkü Ç., Ayva Pektininin Ekstraksiyonu, Y.Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul(1998).
- [5] Kar F., Arslan N., Characterization of orange pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions, *Carbohydrate Polymers*, 40, 285-291(1999).
- [6] Food Chemical Codex, ,National Academy Press, Washington D.C. U.S.A, pp. 283-286(1996)
- [7] Evranuz, Ö., Ayçiçeği tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu ile İlgili Teknolojik Öneriler, Doktora Tezi İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul(1985).
- [8] Kamnev A.A., Colina M., Rodriguez J., Ptitchkina N.M., Ignatov V.V.(1998). Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources. *Food Hydrocolloids*, 12, 263-271.
- [9] Filippov, M.P.(1992) *Food hydrocolloids*, 6, 115-142
- [10] Ferreira D., Barros A., Coimbra M.A, Delgadillo I. (2001). Use of FT-IR spectroscopy to follow the effect of the processing in cell wall polysaccharide extracts of the sun dried pear. *Carbohydrate Polymers*, 45, 175-182.
- [11] Pektaş M., Ayva Yetiştiriciliği, Eğridir Bahçe Bitkileri Enstitüsü (2005).