



GIDA
THE JOURNAL OF FOOD
E-ISSN 1309-6273, ISSN 1300-3070

Araştırma/Research
GIDA (2026) 51 (4) 713-731
doi:10.15237/gida.GD26010

TURUNÇGİL KABUK ATIKLARINDAN ALKALİ EKSTRAKSİYON İLE ELDE EDİLEN PEKTİNCE ZENGİN BİLEŞEN BAZLI FİMLERİN YAPISAL VE SU BUHARI BARIYER ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ece SÖĞÜT 

Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Isparta, Türkiye

Geliş / Received: 12.01.2026; Kabul / Accepted: 05.06.2026; Online Baskı / Published online: 20.07.2026

ÖZ

Bu çalışmada, portakal, mandalina, limon ve pomelo gibi turunçgil kabuklarından alkali koşullar altında (50 mM NaOH) ekstrakte edilen pektin açısından zengin bileşiklerden elde edilen filmlerin yapısal ve su buharı geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Alkali işlem, limon, portakal ve pomelo kabuklarında önemli ölçüde de-esterleşmeye yol açarak düşük metoksilli pektin ($DE < 50\%$) elde edilmesini sağlarken, sadece mandalina ekstraktının yüksek metoksil yapısını koruduğu gözlenmiştir (64.63%) ($P < 0.05$). Filmler, ekstraktların gliserol ile plastikleştirilmesi ve $CaCl_2$ ile çapraz bağlanmasıyla üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisiyle gerçekleştirilen fiziksel karakterizasyon, alkali koşulların β -eliminasyon ve sabunlaşma reaksiyonları aracılığıyla olası yapısal değişimlere neden olarak yüzey düzensizlikleri ve yüksek su buharı geçirgenliğine sahip filmler oluştuğunu, özellikle portakal kabuğu ekstraktı bazlı filmlerde en yüksek geçirgenliğin ($39.69 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$) gözlemlendiğini göstermiştir. Sonuç olarak; alkali ekstraksiyonun turunçgil kabuklarından düşük metoksilli pektince zengin bileşen eldesinde etkili olduğu, ancak elde edilen filmlerin su bariyeri ve yapısal bütünlük açısından gıda ambalajı olarak kullanılabilmesi için performanslarının optimize edilmesi gerektiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Turunçgil kabukları, atık değerlendirme, pektince zengin bileşik, alkali ekstraksiyon, biyopolimer film, çapraz bağlanma, su buharı geçirgenliği

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND WATER VAPOR BARRIER PROPERTIES OF PECTIN-RICH COMPOUND BASED FILMS EXTRACTED FROM CITRUS PEEL WASTES VIA ALKALINE EXTRACTION

ABSTRACT

In this study, the film-forming potential of pectin-rich compounds extracted from various citrus peels including orange, tangerine, lemon, and pomelo under alkaline condition (50 mM NaOH) was investigated. Alkali treatment resulted in significant de-esterification, yielding low-methoxyl pectin ($DE < 50\%$), whereas tangerine extract retained a high-methoxyl structure (64.63%) ($P < 0.05$). Films were fabricated by plasticizing the extracts with glycerol and crosslinking with $CaCl_2$. Physical characterization including scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy showed that alkaline conditions caused potential structural changes via β -elimination and saponification reactions, resulting in films with surface irregularities and high-water vapor permeability, specifically highest in orange peel extract-based films ($39.69 \text{ g} \cdot \text{mm} / (\text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$). In conclusion, alkali extraction was found to be effective in obtaining low-methoxyl pectin-rich compounds from citrus peels; however, it was determined that the performance of the resulting films needs to be optimized to ensure their suitability for food packaging applications.

Key words: Citrus peels, waste valorization, pectin rich compounds, alkali extraction, biopolymer film, crosslinking, water vapor permeability

Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author: Ece SÖĞÜT

ORCID No: 0000-0003-4052-993X **E-posta:** ececagdas@sdu.edu.tr



Gıda Dergisi Creative Commons Atıf-Gayri Ticari 4.0 (CC BY-NC 4.0) Uluslararası Lisansı ile lisanslanmıştır.
The Journal of FOOD is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0).

GİRİŞ

Turunçgil işleme atıklarından elde edilen ve düz zincirli bir polisakkarit olan pektin, film oluşturma kapasitesi ve biyoyumluluğu sayesinde polisakkaritler (Díaz-Montes, 2022), proteinler (Dangaran vd., 2009) ve lipidler (Mohamed vd., 2020) olmak üzere çeşitli biyokütle bileşenleri arasında öne çıkmaktadır ve gıda ambalajı uygulamalarında çevre dostu alternatifler sunmaktadır (Sogut ve Seydim, 2018). Pektin bazlı filmler gıda ve biyomedikal alanları gibi pek çok sektörde yaygın kullanım potansiyeline sahip olup (Sabater vd., 2022), pektin bazlı filmlerin performansının ham madde kaynağına, ekstraksiyon yöntemine ve polimerin esterleşme derecesine (DE) doğrudan bağlı olduğu bilinmektedir.

Geleneksel pektin üretimi genellikle glikozidik bağların korunduğu asidik koşullarda gerçekleştirilmekte ve bu yöntemle yüksek metoksilli pektinler (HMP) elde edilmektedir (Akhter vd., 2024). Yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu sarımsak (Şen vd., 2022), plantain muz kabuğu (Obele vd., 2019), tatlı patates kabuğu (Hamidon vd., 2020) ve turunçgiller (Kaya vd., 2014; Akhter vd., 2024; Du vd., 2024; Pattarapisitporn vd., 2025) gibi kaynaklardan asit ekstraksiyonu ile pektin elde edilmesi üzerinedir. Asit ile ekstraksiyon en çok kullanılan pektin ekstraksiyon yöntemi olsa da güçlü asit kullanımının depolimerizasyona neden olarak filmlerin mekanik performansını düşürebileceği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, gıda kaplama gibi ambalaj uygulamalarında, kalsiyum gibi iki değerli katyonlarla iyonik çapraz bağlanma yaparak farklı kimyasal yollarla ağ yapıları oluşturabilen düşük metoksilli pektinlere (LMP) de ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, asit ekstraksiyonu ile LMP elde etmek için ikincil bir de-esterifikasyon adımı gerekirken, alkali ekstraksiyon yöntemi doğrudan bu dönüşümü sağlayan bir alternatif sunmaktadır. Alkali ortamda gerçekleşen sabunlaşma ve β -eliminasyon reaksiyonları, pektin zincirlerini de-esterifiye ederek iyonik etkileşime yatkın hale getirmekte (Abang Zaidel vd., 2016) ve düşük molekül boyutu ve artan karboksil grubu sayısı ile karakterize edilen LMP üretimini tetiklemektedir (Arriaga vd., 2025). Öte yandan, alkali işlemin yıkıcı doğası polimer zincirlerinde depolimerizasyona ve yapısal heterojenliğe de yol açabilmekte ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimi zayıflatarak nihai filmlerin mekanik direncini ve esnekliğini olumsuz etkileyebilmektedir (Pacheco vd., 2019).

Turunçgil kabuklarından pektin eldesinde asidik ve alkali destekli asidik yöntemlerin karşılaştırmalı analizi Sogut

(2026) tarafından yapılmış ve kontrollü pH stratejilerinin film performansı üzerindeki belirleyici rolü ortaya konulmuştur. Tarımsal atıklardan pektin elde edilmesinde alkali kullanımı uygundur (He vd., 2021) ve alkali kullanarak ayçiçeği başı (Shi vd., 1996), tatlı patates kabuğu (Abang Zaidel vd., 2016) ve pomelo kabuğu (Wandee vd., 2019) gibi atıklardan pektin elde edilmesi üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur. Ancak, sadece saf alkali ekstraksiyonun (NaOH) kullanıldığı ham ekstraktların film potansiyeli üzerine yapılan araştırmalar oldukça kısıtlıdır (Tang vd., 2024; Tran vd., 2026).

Saf alkali ekstraksiyon, pektin iskeletini serbest bırakırken hücre duvarındaki selülozik bileşenleri ve diğer polisakkaritleri de beraberinde sürükleyerek düşük saflıkta ancak pektince zengin kompleks bir matris oluşturmaktadır. Bu tür heterojen bileşenlerin pektince zengin bileşen olarak değerlendirilmesi, atık yönetimi ve döngüsel ekonomi perspektifinden bir öneme sahiptir. Alkali yöntemlerle elde edilen LMP, Ca^{2+} gibi iki değerli katyonların varlığında daha yüksek iyonik çapraz bağlanma potansiyeli göstermektedir. Bu sistemlerde kalsiyum iyonları, komşu pektin zincirlerinin karboksil grupları arasında köprü görevi görerek stabil jel matrisleri oluşturur (Rooyen vd., 2023). Ek olarak, alkali ile ekstrakte edilen pektinden türetilen filmler; polisakkarit ana zincir yapısının parçalanması nedeniyle yüksek su afinitesi ve düşük mekanik dayanım gibi dezavantajlara sahiptir (Taheri ve Hosseini, 2025). Örneğin, Wandee vd. (2019) pomelo kabuklarından elde edilen alkali pektinlerin asidik olanlara kıyasla daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğunu ve bunun film özelliklerini doğrudan etkilediğini rapor etmiştir. Benzer şekilde, Abang Zaidel vd. (2016) tatlı patates kabuklarında alkali kullanımının ekstraksiyon verimini artırdığını ancak polimer zincirlerinde meydana gelen bozunmaların yapısal bütünlüğü zayıflatabileceğini vurgulamıştır. Bu tür filmlerin daha düşük mekanik dayanımları, gıda ambalajı uygulamalarında kullanım alanlarını kısıtlayabilmektedir; bu nedenle diğer biyopolimerlerle kompozit filmler oluşturularak mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi önerilmektedir (Farahnaky vd., 2018; Chaichi vd., 2019). Buna rağmen, bu yöntemin seçilme nedeni, kalsiyum ile iyonik çapraz bağlanmaya son derece yatkın olan düşük metoksilli pektince zengin fraksiyonların eldesinde sunduğu hız ve doğrudan dönüşüm potansiyelidir.

Tarım ve sanayi yan ürünlerinin değerlendirilmesi işlemi, bu yan ürünleri çevresel yükümlülükleri yüksek değerli kaynaklara dönüştüren bir atık değerlendirme süreci olarak döngüsel biyo ekonominin temel taşlarından biri haline gelmiştir (Ubando vd.,

2020; Wagh vd., 2024). Bu yüzden son zamanlarda meyve-sebze gibi spesifik atıklardan biyo-bazlı kompozit üretimi ve/veya tek ürün eldesi gibi sıfır atık yaklaşımları (Gowman vd., 201; Taheri ve Hosseini, 2025), gıda atıklarından biyoplastik üretimi (Tsang vd., 2019), tarımsal atıklardan polihidroksi alkanonat gibi termoplastik üretimi (Arriaga vd., 2025) ve lignoselülozik atık ürünlerden değerli ürünlerin eldesi (Blasi vd., 2023) üzerine yapılan bilimsel çalışmalarda artış meydana gelmiştir. Portakal, mandalina, pomelo ve limon gibi turunçgiller küresel ölçekte yüksek miktarlarda üretilerek işlenmekte ve yıllık 70 milyon tonun üzerinde kabuk atığı oluşturmaktadır (FAOSTAT, 2025). Turunçgil işleme sonunda elde edilen atık kabuklar zengin bir pektin kaynağı olmasına rağmen, meyve suyu ve gıda endüstrileri bu atığı sıklıkla kompostlama gibi düşük değerli alanlara yönlendirmektedir (Taheri ve Hosseini, 2025). Toplam meyve kütesinin yaklaşık %50'sini oluşturan turunçgil kabuk atıkları, sıklıkla düzenli depolama alanlarında veya düşük değerli hayvan yemlerinde kaybolan önemli miktarda biyoaktif bileşik ve yapısal polisakkarit içermektedir. Farklı turunçgil türleri arasındaki pektin verimi ve kalitesindeki varyasyonlar göz önüne alındığında, ekstraksiyon tekniklerinin ve koşullarının istenen son ürün özelliklerine bağlı olarak optimize edilmesi gerekmektedir (Güzel ve Akpınar, 2019; Khalil vd., 2022). Bu kalıntıların pektin ekstraksiyonu için birincil kaynak olarak yeniden kullanılmasıyla, meyve suyu ve gıda endüstrileri fonksiyonel, biyo-bazlı malzemeler üretirken ekolojik ayak izlerini de önemli ölçüde azaltabilmektedir. Özellikle alkali ekstraksiyonun kullanılması, bu kabukların düşük metoksilli pektin ve biyobozunur filmler olarak yeniden kullanılabilir ve çevre dostu ürünler haline dönüştürülmesini sağlayarak küresel plastik kirliliği krizine alternatif çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Bu yaklaşım, yalnızca turunçgil işlemenin ekonomik değerini artırmakla kalmaz, aynı zamanda meyve atıklarının doğrudan yeni nesil çevre dostu gıda ambalajlarına katkıda bulunduğu kapalı döngüsel bir sistemin geliştirilmesini de desteklemektedir.

Literatürde alkali ekstraksiyon yöntemiyle pektin eldesi üzerine yapılan sınırlı sayıdaki çalışma genellikle tekil ham madde kaynaklarına ve kimyasal yapı değişimlerine odaklanmıştır (Tang vd., 2024; Tran vd., 2026). Ancak, farklı turunçgil türlerinin aynı alkali koşullar altında sergilediği moleküler direnç ve film oluşturma kapasiteleri üzerine sistematik bir karşılaştırma henüz literatürde yer almamaktadır. Bu çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan temel farkı; limon, portakal, pomelo ve

mandalina olmak üzere dört farklı turunçgil kaynağının aynı alkali ekstraksiyon koşullarına (50 mM NaOH) verdiği tepkinin sistematik olarak karşılaştırılmasıdır. Bu sistematik karşılaştırma, sadece atık yönetimi açısından değil, aynı zamanda farklı botanik kökenlerin alkali ortamdaki β -eliminasyon ve de-esterifikasyon reaksiyonlarına karşı gösterdiği spesifik duyarlılığın, nihai biyobozunur filmlerin bariyer performansı üzerindeki belirleyici rolünü anlamak açısından da kritik bir boşluğu doldurmaktadır. Sonuç olarak bu çalışma, alkali ekstraksiyona tabi tutulan çeşitli turunçgil kaynaklarından elde edilen pektince zengin bileşen bazlı filmlerin yapısal özelliklerini sistematik olarak değerlendirmeyi; SEM ve FTIR ile morfolojik karakterizasyonu, su buharı geçirgenliği ve optik ölçümlerle nihai film performansını karşılaştırmayı amaçlamaktadır.

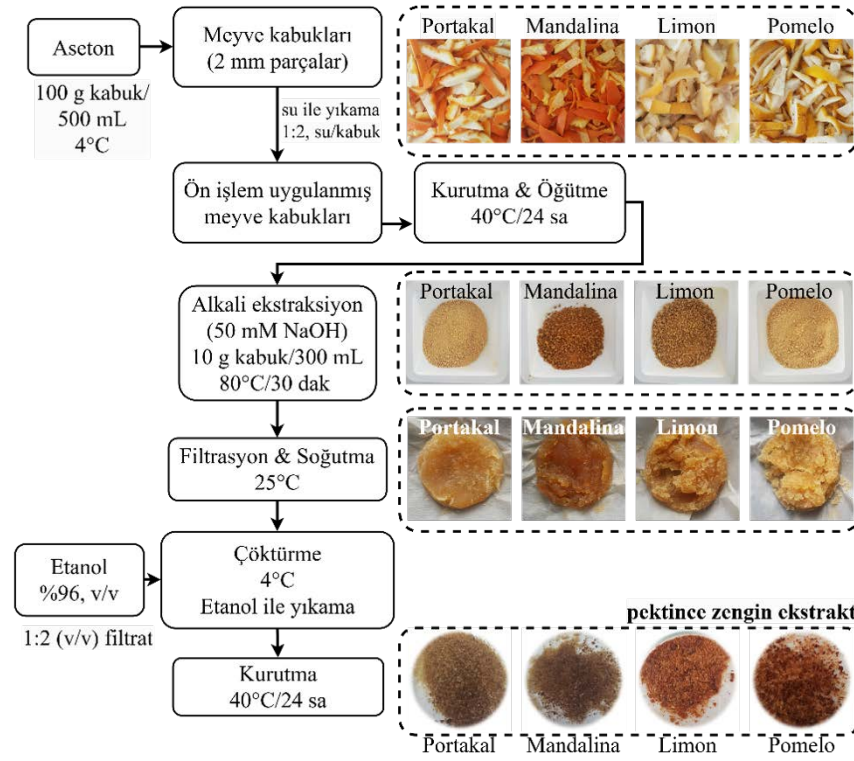
MATERYAL ve YÖNTEM

Pektince Zengin Bileşiklerin Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu

Limon, portakal, pomelo ve mandalina meyveleri, Isparta'da faaliyet gösteren yerel marketlerden sezonunda (Ocak - Mart) alınmıştır. Meyveler su ile yıkanıp manuel olarak kabukları soyulmuş ve 2 mm boyutlu küçük parçalar olacak şekilde kesilmiştir. Meyvelerin sahip olduğu enzimlerin inaktivasyonu için kabuklar 95°C suda 2 dakika boyunca bekletilmiştir. Kabuk örneklerine uygulanan 95°C'de ısı işlem, endojen pektolitik enzimlerin (özellikle pektin metilesteraz) inaktivasyonu yoluyla pektin iskeletinin kontrolsüz hidrolizini önlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Kabukta yer alan esansiyel yağların, uçucu bileşiklerin ve diğer ekstraktların uzaklaştırılması amacıyla, 100 g kabuk örneği 500 mL aseton içerisinde 4°C'de 24 saat boyunca aseton ekstraksiyonuna maruz bırakılmıştır. Aseton ile ekstraksiyon ön işleminden sonra kabuk örnekleri 1/2 su/ kabuk oranında olacak şekilde saf su ile yıkanmış ve 40°C'de kurutulmuştur. Ön işlem sonunda kabuklardan uzaklaştırılan ekstraktlara ait aktif bileşenler gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (Thermo Scientific Trace 1300 GC - Thermo Scientific ISQ 7000 single quadrupole MS) ile toplam iyon kromatogramı üzerinden kütle alan oranı kullanılarak belirlenmiştir. Aseton ekstraksiyonu sadece esansiyel yağların uzaklaştırılmasını sağlamak için değil, aynı zamanda alkali ekstraksiyon verimini ve film oluşumunu olumsuz etkileyebilecek lipofilik kontaminantları da matristen uzaklaştırarak saflaştırma sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ön işlem basamakları, ekstraksiyon öncesinde ham maddenin

standartlaştırılması ve pektin bütünlüğünün korunması adına kritik ön işlemler olarak kabul edilmektedir. Daha sonra, kurutulan kabuk örnekleri öğütme işlemine tabi tutularak toz haline getirilmiştir. Kurutularak toz hale getirilen turuncğil

kabuklarından pektince zengin bileşiklerin ekstrakte edilmesi için Wandee vd. (2019) tarafından önerilen alkali ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Pektince zengin bileşiklerin alkali ile ekstrakte edilmesi işleminin şematik gösterimi

Figure 1. Schematic representation of extraction method of pectin rich compounds by alkali

Kabuk tozları (10 g), 300 mL 50 mM NaOH çözeltisi (pH ~12.1) içerisinde süspanse edilmiş ve elde edilen süspanسیون, 30 dakika boyunca karıştırılmak üzere 80°C'ye kadar ısıtılmıştır. Ardından süzülerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra, filtrata 1:2 (v/v) oranında %96'lık etanol eklenmiş ve karışım, pektik bileşiklerin çökmesi için 4°C'de gece boyu bekletilmiştir. Çökelti ayrıştırıldıktan sonra, %96'lık etanol ile 3-4 kez yıkanmış ve ardından 40°C'de kurutulmuştur. Kurutulan ekstrakt, ince toz elde etmek amacıyla öğütülmüştür. 50 mM NaOH konsantrasyonu, yüksek oranda bozunmayı en aza indiren ve bu değerin optimum pektin çözünürlüğü için limit olduğunu gösteren çalışmalara dayanarak seçilmiştir (Wandee vd., 2019; Upadhyay vd., 2022). Benzer şekilde, kuvvetli bazlara uzun süre maruz kalmanın depolimerizasyona yol açması nedeniyle, 30 dakikalık ekstraksiyon süresi verim ve pektin bütünlüğünü dengelemek amacıyla tercih edilmiştir (Pacheco vd., 2019).

Ekstraktlara ait verim, metoksil içeriği (MeOH), anhidrogalaktronik asit konsantrasyonu (AUA) ve esterleşme derecesi (DE) gibi parametreler literatürde belirtilen titrimetrik yöntemler esas alınarak gerçekleştirilmiştir (Ranganna, 1986; Akhter vd., 2024; Hossain vd., 2024). Analiz öncesinde örnekler, iyonik kirliliklerden arındırılmak amacıyla asitli etanol (%70 etanol + 0.05 M HCl) ile yıkanmıştır.

Ekstraksiyon verimi, elde edilen kuru ekstrakt ağırlığının (m_e), başlangıçta kullanılan kuru kabuk ağırlığına (m_k) oranlanmasıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Verim (\%)} = (m_e / m_k) \times 100$$

Analiz için 0.5 g kuru örnek, 2 mL etanol ile ıslatıldıktan sonra 100 mL saf su içerisinde çözülmüştür. Karışım tamamen çözünene kadar karıştırılmış ve ardından fenolftalein indikatörü varlığında

0.1 N NaOH ile pembe renk kalıcı olana kadar titre edilmiştir (Sarfiyat V_1). Ardından, ester gruplarını sabunlaştırmak için 10 mL 0.25 N NaOH ilave edilmiş ve karışım oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda 10 mL 0.25 N HCl eklenerek fazla alkali nötralize edilmiş ve son olarak karışım tekrar 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir (Sarfiyat V_2). Elde edilen titrasyon değerleri kullanılarak aşağıdaki parametreler hesaplanmıştır:

$$\text{MeOH (\%)} = (V_2 \times N \times 31) / (W \times 10)$$

$$\text{AUA (\%)} = [176 \times (V_1 + V_2) \times N] / (W \times 10)$$

$$\text{DE (\%)} = [V_2 / (V_1 + V_2)] \times 100$$

Burada V_1 : ilk titrasyondaki NaOH sarfiyatı (mL); V_2 : ikinci titrasyondaki NaOH sarfiyatı (mL); N: NaOH normalitesi (0.1 N); W: örnek ağırlığıdır (g.)

Ekstraktların Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları, 25°C'de 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığını kapsayan, 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip ve yatay zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatı ile Spectrum Two FTIR (Perkin Elmer, ABD) kullanılarak elde edilmiştir.

Film Eldesi ve Karakterizasyonu

Film oluşturma çözeltileri, Nisar vd. (2019) tarafından belirtilen yöntemle göre %2 oranındaki pektince zengin ekstraktın (w/v) sitrik asit (1%, w/v) içeren saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Asitlendirme işlemi, pektinin çözünürlüğünü artırmak ve film oluşturma sürecinde CaCl_2 ile çapraz bağlanmayı kolaylaştırmak amacıyla uygulanmıştır; nihai film çözeltilerinin pH değerleri yaklaşık 3.5-4.0 aralığında sabitlenmiştir. Ardından, film oluşturma çözeltilerine %30 (ekstrakt ağırlığı üzerinden, w/w) konsantrasyonunda gliserol eklenmiş ve çözelti 70°C'de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Soğutma işleminin ardından, film oluşturma çözeltilerinin vakum altında gazı alınmıştır. Çapraz bağlanma sürecini başlatmak amacıyla, çözeltiler petri kaplarına ($\varnothing=15$ cm; 0.34 g/cm^2) dökülmeden hemen önce (0.005 g/pektin) eklenmiş ve iyonik etkileşimin tüm matriste homojen dağılımını sağlamak amacıyla 100 rpm devirde 1 dakika süreyle karıştırılmıştır. Filmlerin döküm miktarının (0.34 g/cm^2) belirlenmesinde, daha önceki optimizasyon çalışmalarımız referans alınmıştır (Sogut, 2026). CaCl_2 ilavesi, düşük metoksilli pektindeki serbest karboksil grupları ile Ca^{2+} iyonları arasında iyonik çapraz bağlanmayı başlatmak amacıyla gerçekleştirilmiştir; çapraz bağlanma film döküm aşamasından itibaren kurutma süresince oda sıcaklığında kendiliğinden

gerçekleşmiştir. Hazırlanan çözeltiler, döküm aşamasındaki akışkan yapıları sayesinde petri kapları yüzeyinde herhangi bir mekanik yayma işlemine gerek duyulmadan kendiliğinden homojen bir dağılım göstermiştir. Dökülen film çözeltileri 25°C'de 48 saate kadar kurutulmuş ve elde edilen filmler 48 saat boyunca 53 ± 2 bağıl nemde koşullandırılmıştır. Çapraz bağlanma, döküm aşamasından itibaren kurutma süresince kendiliğinden gerçekleşmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları, her bir film örneğinin rastgele seçilen sekiz farklı noktasından dijital bir mikrometre (0.001 mm hassasiyet) kullanılarak ölçülmüştür. Su buharı bariyer özelliklerinin ölçümünde ve opaklık hesaplamalarında bu ölçümlerin ortalama değerleri kullanılmıştır.

Film örneklerinin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Quanta 450 FEG, Oregon, ABD) kullanılarak analiz edilmiştir. Örneklerin yüzey görüntüleri yüzey şarjlanmasını önlemek ve polimerik yapının doğal morfolojisini bozmamak amacıyla düşük vakum modunda, 10 kV hızlandırıcı voltajda alınmıştır (Sammons ve Marquis, 1997).

Film örneklerinin FTIR spektrumları, pektince zengin ekstraktların karakterizasyonunda kullanılan yöntemle benzer şekilde kaydedilmiştir.

Film örneklerinin su buharı geçirgenliği (WVP) değerlerini belirlemek için ASTM E96/E96M-16 gravimetrik yöntemi kullanılmıştır (ASTM, 2016). Analiz için 25°C'de 48 saat boyunca film örneklerinin bir tarafı %100 bağıl neme maruz bırakılırken, diğer tarafı 53 ± 2 bağıl neme maruz bırakılmıştır. Geçirgenlik kaplarının ağırlığındaki değişim, doğrusal regresyon analizi ile su buharı iletim hızını (WVTR, $\text{g/h}\cdot\text{m}^2$) hesaplamak için kullanılmıştır. Su buharı geçirgenliği ise (WVP, $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{WVP} = (\text{WVTR} \times L) / \Delta P$$

Burada L film kalınlığını (mm) ve ΔP iki yüzey arasındaki su buharı basıncı farkını (kPa) ifade etmektedir.

Film örneklerinin opaklığı spektrofotometre (Shimadzu, UV-1601, Japonya) kullanılarak ölçülmüştür. Filmler 1×4 cm boyutlarında kesilmiş ve opaklığı ölçmek için 600 nm'deki absorpsiyon değerleri (film kalınlığı başına absorpsiyon birimi, AU nm/mm) kaydedilmiştir. Opaklık, aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$\text{Opaklık (Abs/mm)} = A_{600} / L$$

Burada A_{600} , 600 nm dalga boyunda ölçülen absorbands değerini ve L , film kalınlığını (mm) ifade etmektedir.

Film numunelerinin renk değerleri, filmler için referans arka plan olarak beyaz standart kalibrasyon plakası ($Y=92.7$, $x=0.3160$, $y=0.3321$) kullanılarak bir kolorimetre (CR-400, Konica Minolta, Inc., Japonya) ile belirlenmiştir. Ölçümler, her bir film örneğinin rastgele seçilen en az üç farklı noktasından gerçekleştirilmiş ve yüzey homojenliği, bu ölçümlerden elde edilen standart sapmaların düşüklüğü ve görsel muayene ile teyit edilmiştir.

İstatistiksel Analiz

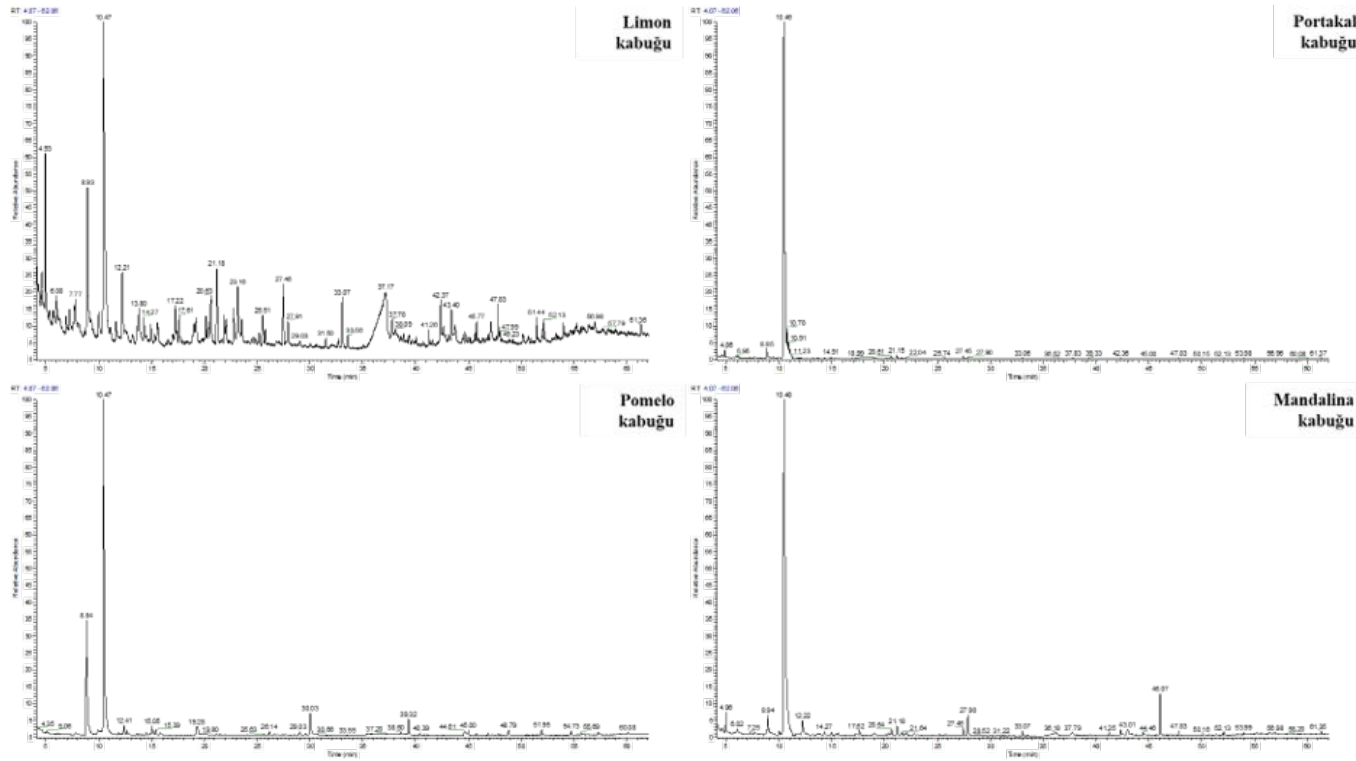
İstatistiksel analiz Minitab 22 yazılımı (Minitab Inc., Brandon,

İngiltere) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir deney, bağımsız iki tekerrür ($n=2$) halinde yürütülmüş; her tekerrürde her numune için en az üç teknik paralel ($n \geq 3$) kullanılmıştır. İstatistiksel analizler tüm paralellerin ortalaması ve standart sapması üzerinden gerçekleştirilmiştir. Örnekler arasındaki farklar, varyans analizi (ANOVA) ve %95 güven düzeyinde Tukey çoklu karşılaştırma testleri ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pektince Zengin Ekstratların Karakterizasyonu

Ön işlem sonucunda kabuktan uzaklaştırılan ekstraktlara ait kromatogram görüntüleri ve elde edilen ekstrakt bileşenleri sırasıyla Şekil 2 ve Çizelge 1’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Ön işlem sonucu turuncgil kabuklarından uzaklaştırılan ekstraktlara ait kromatogramlar (MS transfer hattı, 250°C; iyon kaynağı 230°C; EI iyonizasyon modu; taşıyıcı gaz, 1.0 mL/dak akış hızında helyum; sıcaklık gradiyenti, başlangıçta 35°C/2 dak, 100°C’ye 2°C/dak, 200°C’ye 5°C/dak, 220°C’ye 4°C/dak hızla ısıtma ve her sıcaklık aralığı başlangıcında 1 dak bekleme)

Figure 2. Chromatograms of active compounds found in citrus peels extracts removed after pretreatment

(MS transfer line, 250°C; ion source 230°C; EI ionization mode; carrier gas, 1.0 mL/min flow rate helium; temperature gradient, beginning 35°C/2 min, to 100°C at 2°C/min, to 200°C at 5°C/min, to 220°C 4°C/min heating rate and holding for min for each temperature range)

Çizelge 1. Ön işlem sonucu turunçgil kabuklarından uzaklaştırılan ekstratlarda bulunan aktif bileşenler

Table 1. Active compounds found in citrus peels extracts removed after pretreatment

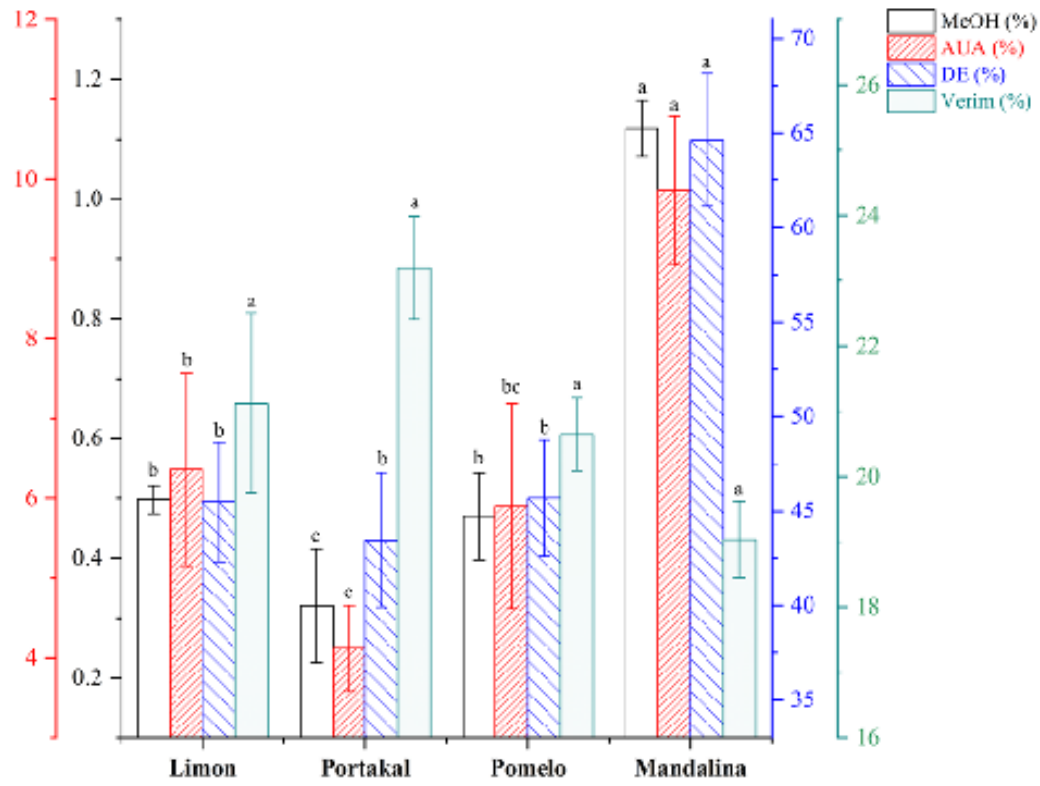
Bileşen	Miktar (%)			
Compound	Amount (%)			
	Limon kabuğu	Portakal kabuğu	Mandalina kabuğu	Pomelo kabuğu
	Lemon peel	Orange peel	Tangerine peel	Pomelo peel
α -Mirsen	-	5.59 $\pm$ 0.24 ^b	0.54 $\pm$ 0.06 ^c	25.96 $\pm$ 0.88 ^a
<i>a</i> -Myrcene				
d-Limonen	57.14 $\pm$ 1.85 ^c	92.45 $\pm$ 1.12 ^a	92.18 $\pm$ 1.25 ^a	74.01 $\pm$ 1.54 ^b
<i>d</i> -Limonene				
γ -Terpinen	8.06 $\pm$ 0.42 ^a	-	2.68 $\pm$ 0.14 ^b	-
<i>\gamma</i> -Terpinene				
Sinamik asit	3.65 $\pm$ 0.18 ^a	0.06 $\pm$ 0.01 ^c	0.41 $\pm$ 0.05 ^b	0.04 $\pm$ 0.01 ^c
<i>Cinnamic acid</i>				
z-Sitral	1.88 $\pm$ 0.09	-	-	-
<i>z</i> -Citral				
e-Sitral	3.44 $\pm$ 0.15	-	-	-
<i>e</i> -Citral				
4-Terpinol	3.56 $\pm$ 0.22	-	-	-
<i>4</i> -Terpineol				

^{a-c} Aynı satırda farklı harf ile gösterilenler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P<0.05$, Tukey çoklu karşılaştırma testi)

^{a-c} Differences between samples shown with different letters in the same rows are significantly important ($P<0.05$, Tukey's multiple comparison test)

Ön işlem ekstraktlarının GC-MS analizi (Çizelge 1), kabuklarda esas olarak limonen ve diğer monoterpenler ile yağ asidi esterleri gibi uçucu bileşiklerin bulunduğunu ortaya koymuştur. Mandalina ve portakal kabuklarının d-limonen içeriği bakımından benzer bir profil sergilediği ($P>0.05$), ancak pomelo kabuğunun belirgin şekilde yüksek α -mirsen içeriğiyle (25.96 $\pm$ 0.88) diğer kaynaklardan ayrıştığı saptanmıştır ($P<0.05$). Bu bileşiklerin aseton ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması, ardından

uygulanan alkali ekstraksiyonun pektince zengin fraksiyona odaklanmasını ve film oluşturma performansını etkileyebilecek lipofilik kontaminasyon riskini minimize etmesini sağlamıştır. Pektince zengin ekstraktların metoksil içeriği, anhidrogalaktronik asit içeriği, esterleşme derecesi ile ekstraksiyon verimi Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Pektince zengin ekstraktların özellikleri

^{a-c} Sütunlar üzerindeki farklı harfler, örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir ($P < 0.05$, Tukey çoklu karşılaştırma testi). Veriler ortalama $\pm$ standart sapma olarak sunulmuştur.

MeOH: Metoksil içeriği, AUA: Anhidrogalaktronik asit içeriği, DE: Esterleşme derecesi

Figure 3. The properties of pectin rich extracts

^{a-c} Different letters in the same column indicate significant differences at $P < 0.05$ (Tukey's multiple comparison test). Data was given as mean $\pm$ standard deviation
MeOH: Methoxyl content, AUA: Anhydrogalactronic acid content, DE: Degree of esterification

Elde edilen bileşiklerin özellikleri açısından, tüm turuncgil kaynakları için pektin bakımından zengin ekstraktların verimi arasında istatistiksel olarak fark bulunmamıştır ($P > 0.05$). Verim değerleri mandalina kabuğunda %19.04'ten portakal kabuğunda %23.20'ye kadar değişmektedir. Upadhyay vd. (2022) farklı turuncgil meyvelerinin pektin içeriği değişse bile, belirli yöntemlerin ekstraksiyon verimliliğinin, turuncgil türleri arasında benzer eğilimde olduğunu rapor etmiştir. Pektin ekstraksiyonunda alkali ekstraksiyonun kullanılmasının, alkali çözeltide pektin de-esterifikasyona (de-metilasyona) uğrayarak reaksiyonun pektat ürettiği bilinmektedir. Eş zamanlı olarak, poliüronik asitlerin zincir kırılmalarının, C-5'teki C-H asitliğinden kaynaklanan β -eliminasyon yoluyla meydana geldiği

bilinmektedir ve bu asitlik, esterifiye olmuş üronik asitler için daha belirgindir (Roy vd., 2023). Serbest bir karboksil grubuna sahip olan pektat, yük dağılımı nedeniyle oldukça kararlardır (Pacheco vd., 2019); bu nedenle alkali ortamda depolimerizasyon, de-esterifikasyon tamamlandığında durur. Launer ve Tomimatsu (1961), pH 10.2'lik bir tamponda pektin reaksiyonlarının 30 dakikada tamamlandığını ve hidrolize olan her 80 ester grubu için ortalama bir glikozidik bağ kırılması olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde diğer çalışmalarda da kuvvetli bazlara maruz kalma süresinin polimerik bütünlük üzerindeki kritik etkileri gösterilmiştir (Wandee vd., 2019; Pacheco vd., 2019). Bu bulgular, literatürde alkali ortamda gerçekleştiği bilinen β -eliminasyon mekanizmasına (Pacheco vd., 2019) dayalı olarak,

polimerik yapıda olası bir zincir kısalması ve yapısal bozunma ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre verimdeki bu homojenliğe rağmen, ekstraktların kimyasal bileşimleri meyve türleri arasında önemli ölçüde farklılık göstermiştir ($P<0.05$).

MeOH içeriğinde, portakal (%0.32), limon (%0.50) ve pomelo (%0.47) örnekleri için oldukça düşük değerler elde edilirken, mandalina kabuğunda bu değer %1.12 olarak belirlenmiştir. Metoksil gruplarındaki bu azalma, alkali ekstraksiyon ortamında meydana gelen sabunlaşma reaksiyonlarının doğrudan bir sonucudur (Roy vd., 2023).

AUA içeriği, pektin molekülünün saflığını yansıtan temel bir parametredir. Mandalina ekstraktı %9.86 ile en yüksek AUA içeriğine sahipken, %4.12 ile en düşük değer portakal kabuğu ekstraktında bulunmuştur. Bu değerler, uluslararası standartlarca (FAO, 2009) pektin olarak kabul için gereken %65 eşiğinin önemli ölçüde altındadır. Bu durum, alkali ekstraksiyonun doğası gereği seçici bir süreç olmadığını ve selülozik bileşenler ile serbest şekerleri de çöktürdüğünü ortaya koymaktadır. Elde edilen materyaller bu nedenle pektin olarak değil, pektince zengin bileşik olarak adlandırılmıştır. Portakal kabuklarının diğer kaynaklara kıyasla daha düşük AUA değerine sahip olması, bu kabukların işlem sırasında daha fazla bozulmaya uğramış olabileceğini göstermektedir. Yüksek pH koşullarında meydana gelen β -eliminasyon reaksiyonlarının galakturonik asit birimlerinin polimerik bütünlüğünü bozarak AUA tespitini zorlaştırdığı ve bu durumun özellikle portakal kabuğu gibi hassas kaynaklarda daha belirgin olduğu düşünülmektedir.

En yüksek esterleşme derecesi mandalina kabuklarından elde edilen ekstraktlarda bulunmuştur ($P<0.05$). Benzer sonuçlar, alkali koşullarda ($\text{pH}>7$) pektinin β -eliminasyona uğradığını, bu reaksiyonun homogalakuronan omurgasındaki glikozidik bağları kopardığını ve daha küçük, bozulmuş parçalara yol açtığını açıklayan Wandee vd. (2019) tarafından da gösterilmiştir. Pacheco vd. (2019), güçlü bazlara uzun süre maruz kalmanın depolimerizasyona neden olduğunu ve bunun da portakal kabuğu örneklerinde görülen bozulmayı açıklayabileceğini belirtmiştir. Limon, portakal ve pomelo kabukları ekstraktlarına ait DE değerlerinin %50'nin altında bulunması bu ekstraktların düşük metoksilli pektine dönüştürüldüğünü göstermektedir. Ancak, mandalina kabuğu ekstraktına ait %64.63 olan DE değeri, sadece bu ekstraktın yüksek metoksilli pektin olduğunu göstermektedir. Bu durum, mandalina kabuklarındaki moleküler yapının sodyum hidroksit işlemine bağlı de-esterifikasyon ve

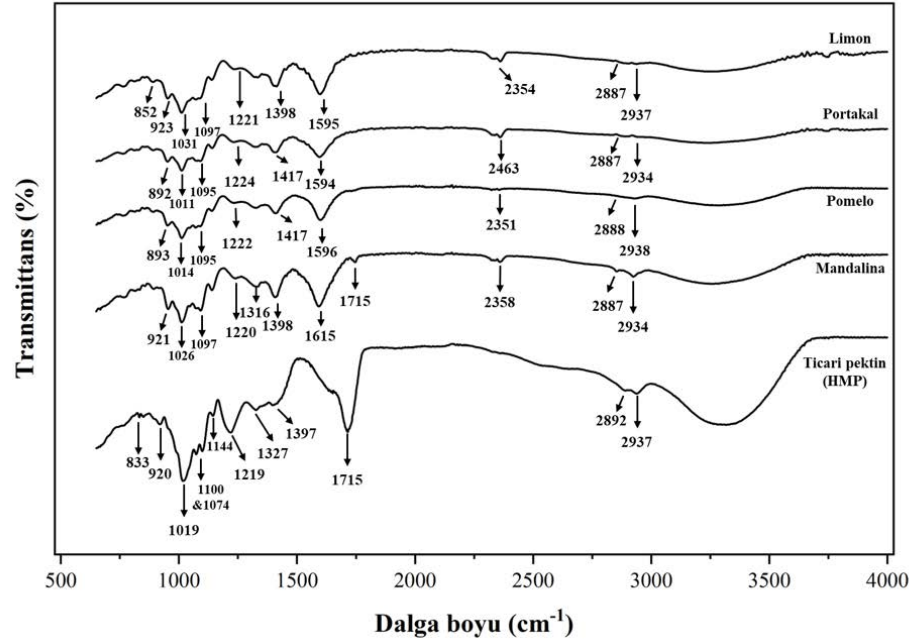
sabunlaşma etkilerine daha dirençli olabileceğini göstermektedir.

Çeşitli turunc gil türleri arasında pektince zengin ekstraktların kalitesindeki farklılıklar, botanik kaynağın polimerin ekstraksiyon ortamına verdiği tepkiyi belirlediğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, en yüksek AUA içeriğinin mandalina kabuğu ekstraktında belirlenmesi ile desteklenmektedir; bu da mandalinada kabuğundaki bileşenlerin ana iskeletinin, potansiyel olarak daha fazla β -eliminasyona uğrayan portakal kabuğu ile karşılaştırıldığında daha sağlam kaldığını göstermektedir. Her ne kadar uygulanan ön işlemlerin pektin verimi ve AUA içeriği üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu öngörülse de portakal kabuğunun diğer turunc gil kaynaklarına kıyasla bu aşamalarda daha fazla hücre duvarı bozunmasına uğramış olabileceği düşünülmektedir. Özellikle portakal kabuğu örneği, tüm kaynaklar arasında en yüksek ekstraksiyon verimine (%23.20) sahip olmasına karşın, en düşük AUA (%4.12) ve düşük DE (%43.47) değerlerini sergileyerek en zayıf kimyasal profili sunmuş ve ısıtma ve kurutma gibi fiziksel streslere karşı daha duyarlı olduğunu göstermiştir. Bu bulgu, ekstraksiyon verimliliğinin tek başına bir kalite göstergesi olmadığını, aksine yüksek verimin matristeki pektin dışı bileşenlerin sürüklenmesinden kaynaklanabileceğini ortaya koymaktadır. Bu hassasiyet, bir sonraki aşama olan alkali ekstraksiyonda polimer zincirlerinin β -eliminasyon reaksiyonlarına karşı direncini azaltmış ve nihayetinde portakal kabuğu bazlı filmlerde saptanan yüksek su buharı geçirgenliği ve yüzey düzensizlikleri ile sonuçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, pektinin son fizikokimyasal özelliklerini belirlemede ham madde kaynağının önemini vurgulayan çalışmalarla uyumludur. Yu vd. (2022), metil esterifikasyon modelinin bitki kaynağına büyük ölçüde bağlı olduğunu belirtmiştir. Bazı türler, kimyasal de-esterifikasyona daha dirençli olabilen "blok şeklinde" esterifikasyon modellerine sahip pektinler içerir. Ayrıca, turunc gil kabuğu pektinini inceleyen Wang vd. (2023), yapısal özelliklerin (başlangıç DE gibi) türlere göre değiştiğini ve bunun da örneklerin aynı ekstraksiyon koşullarına nasıl tepki verdiklerini etkilediğini vurgulamıştır.

Şekil 4'te gösterilen turunc gil kabuğu ekstraktlarına ait FTIR spektrumları, pektin bileşiklerinin varlığını desteklemekte ve alkali ekstraksiyon işleminin etkisini ortaya koyan moleküler parmak izi bölgesi hakkında bilgi sağlamaktadır. Bununla birlikte, ilerleyen bölümlerde (Bölüm 3.2) ele alınan morfolojik bulgular, β -eliminasyon kaynaklı zincir bozunmasının fiziksel

düzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır; bu durum FTIR ile tespit edilen yapısal korumanın moleküler ölçekte kısmi

olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4. Pektin açısından zengin ekstraktlarının ticari pektin ile karşılaştırılmış FTIR spektrumları (HMP: Yüksek metoksilli pektin)

Figure 4. FTIR spectra of pectin-rich extracts compared to commercial pectin (HMP: High methoxyl pectin)

Tüm ekstraktların benzer karakteristik pikler sergilemesi, alkali ekstraksiyon işlemi sırasında glikozidik bağların ve temel polisakkarit iskeletinin büyük ölçüde korunduğunu göstermektedir. 3400 cm^{-1} civarında gözlemlenen geniş bant, pektin gibi karbonhidrat polimerleri için tipik olan hidroksil (O-H) gruplarının gerilmesine karşılık gelmektedir (Karim vd., 2022). Ek olarak, 1000 ile 1200 cm^{-1} arasında yer alan pikler, polisakkaritler için parmak izi bölgesi olarak bilinir ve özellikle pektin omurgasının C-O-C glikozidik bağ titreşimlerini temsil etmektedir (Scurria vd., 2022).

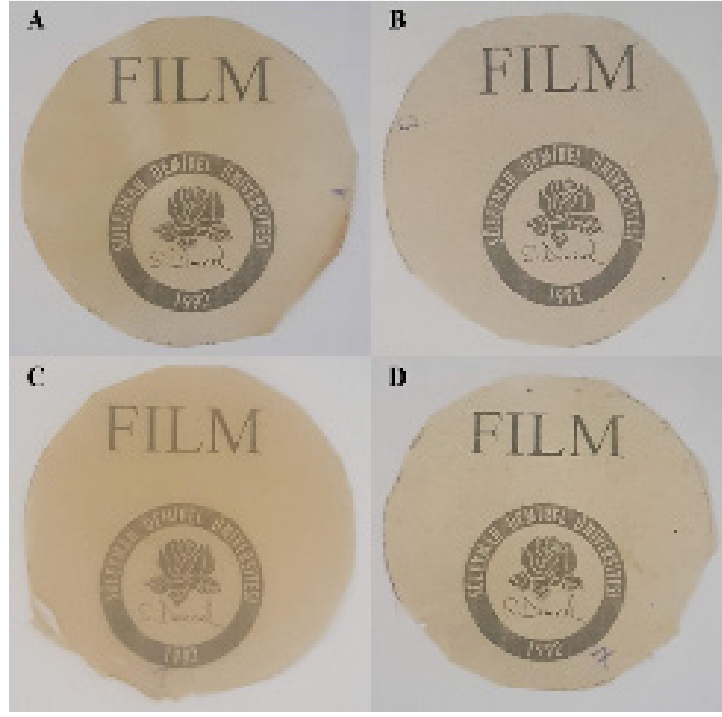
Alkali ekstraksiyonuyla ilgili spektrumun en belirleyici kısmı, karboksil gruplarıyla ilgili olan 1600 ile 1750 cm^{-1} arasındaki bölgedir. Pektinde, 1740 cm^{-1} civarındaki bir pik genellikle esterleşmiş karboksil gruplarını temsil ederken, 1600 cm^{-1} civarındaki pikler serbest veya iyonize karboksil gruplarını (karboksilat) temsil eder (Ren vd., 2022). Tüm örneklerde, özellikle limon, portakal ve pomeloda, 1600 cm^{-1} civarındaki piklerin belirginliği, Şekil 3'teki veriler ile uyumluluk

göstermektedir. Bu, alkali ekstraksiyon işleminin, metoksil gruplarını uzaklaştırarak ve film oluşturma aşamasında kullanılan kalsiyum aracılı çapraz bağlama için gerekli olan serbest karboksilat bölgelerinin sayısını artırarak pektini potansiyel olarak LMP'ye dönüştürdüğünü desteklemektedir. Wandee vd. (2019) özellikle alkali ekstraksiyonun sabunlaşmaya neden olduğunu, bunun da esterleşmiş grupları serbest karboksilat bölgelerine dönüştürdüğünü ve böylece spektral vurguyu 1600 cm^{-1} bölgesine kaydırıldığını belirtmiştir.

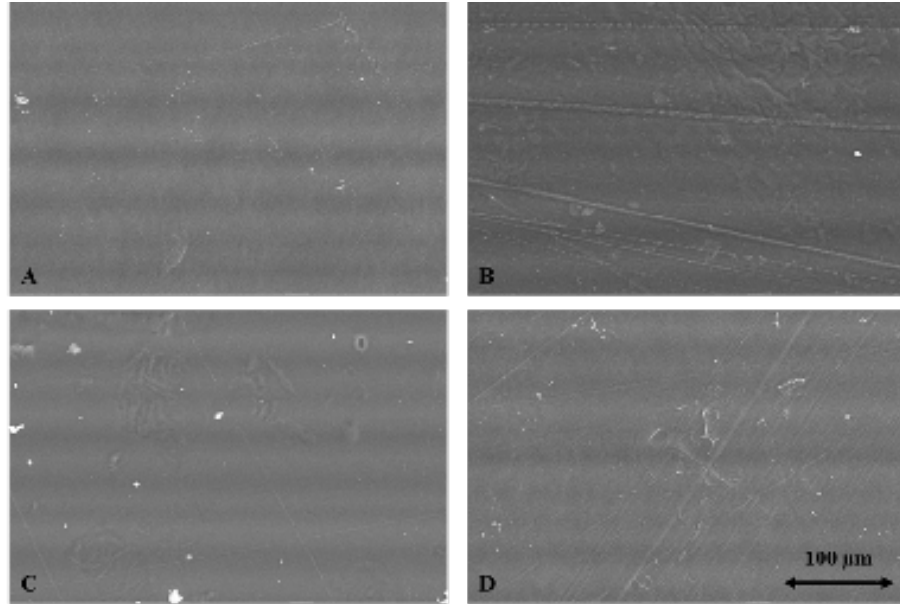
Pektince Zengin Ekstraktlardan Elde Edilen Filmlerin Özellikleri

Morfolojik özellikler

Şekil 5'te film resimleri, Şekil 6'da ise alkali ekstraksiyon işleminin ve turunçgil kaynağının filmlerin yüzey özelliklerini nasıl etkilediğini ortaya koyan SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 5. Film resimleri (A, Limon; B, Portakal; C, Pomelo; D, Mandalina)
Figure 5. Film images (A, Lemon; B, Orange; C, Pomelo; D, Tangerine)



Şekil 6. Pektince zengin ekstraktlara ait filmlerin yüzey SEM görüntüleri (A, Limon; B, Portakal; C, Pomelo; D, Mandalina) (1000X büyütme)
Figure 6. SEM images of pectin rich extract-based films (A, Lemon; B, Orange; C, Pomelo; D, Tangerine) (1000X magnification)

SEM görüntüleri genel olarak film yüzeylerinin belirli düzeyde yüzey düzensizlikleri ve heterojen bir yapı sergilediğini göstermiştir. Genellikle pürüzsüz ve kompakt yüzeyler gösteren tipik yüksek metoksilli pektin filmlerinin aksine, bu çalışmada alkali ile ekstrakte edilmiş bileşenlerden elde edilen filmler daha dokulu bir görünüm sunmaktadır. Bu durum, 50 mM NaOH ile gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi sırasında meydana gelen yapısal değişimlerin bir yansıması olarak değerlendirilmektedir (Anbuselvi vd., 2021).

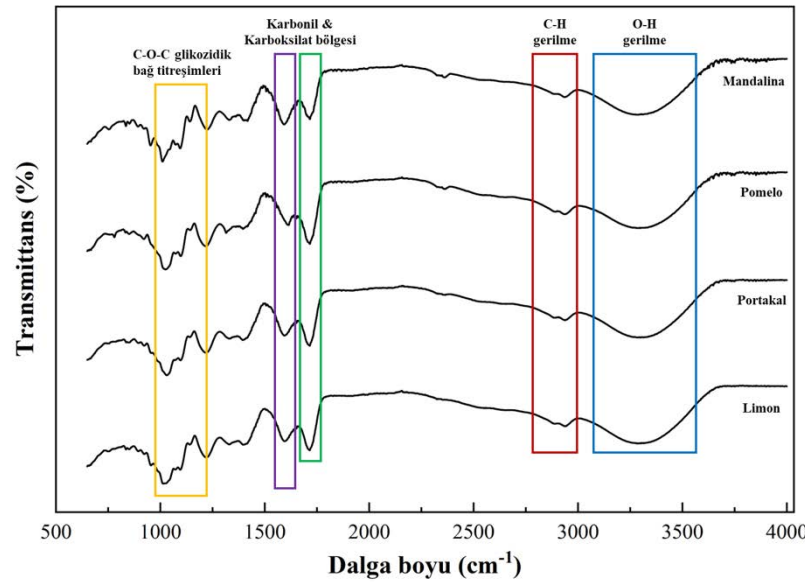
Pomelo ve limon kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler, sahip oldukları yüksek opaklık değerleri ile paralel olarak daha yoğun bir yüzey morfolojisi sergilemiş olup bu durum düşük su buharı geçirgenliği sonuçlarını desteklemektedir. SEM fotoğraflarında saptanan bu yüzey pürüzlülüğü, alkali ekstraksiyonun kimyasal etkilerinin görsel bir yansımasıdır. En belirgin yüzey düzensizlikleri ve yapısal bozulma portakal kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmlerde gözlenmiştir. Bu düzensizlikler, potansiyel olarak su buharının daha kolay geçmesine izin verdiğinden, diğer örneklerle kıyasla portakal kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler daha yüksek su buharı geçirgenliği ($39.69 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$) göstermiştir. Mandalina kabuğu, ekstraksiyon sonrasında yüksek metoksilli pektine dönüştüğü için, mandalina kabuğu pektince zengin

ekstrakt bazlı filmler daha pürüzsüz bir yapı sergilemiştir ve bu sonucun düşük opaklık değerleri ve daha iyi ışık geçirgenliği ile tutarlı olduğu görülmektedir.

SEM fotoğraflarında görülen pürüzlülük, alkali ekstraksiyon sonucu meydana gelen β -eliminasyon ve sabunlaşma reaksiyonlarının fiziksel bir sonucudur (Wandee vd., 2019). Bu kimyasal reaksiyonlar, FTIR spektrumlarında gözlemlenen glikozidik iskelet korunmasıyla çelişkili görünse de makroskobik ölçekte olası bir yapısal bozunmaya yol açarak daha küçük boyutlu pektin moleküllerinin oluşmasına ve daha zayıf, daha düzensiz film ağları oluşturmaya neden olmaktadır. Chalapud vd. (2023) tarafından elde edilen benzer SEM görüntüleri, LMP ile hazırlanan filmlerin daha az homojen bir yüzeye sahip olduğunu, bir miktar ağ yapısı gösterdiğini ve LMP filmlerinde Ca^{2+} -pektin jel ağının birleşme bölgeleri ile oluşturularak gelişim mekanizmasının çoğunlukla yumurta kutusu modeline dayandığını bildirmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları

Şekil 7'de gösterilen pektin açısından zengin ekstrakt bazlı filmlerin FTIR spektrumları, film bileşenleri ve etkileşimleri hakkında potansiyel olarak moleküler düzeyde bilgi vermektedir.



Şekil 7. Pektince zengin ekstrakt bazlı filmlere ait FTIR spektrumları

Figure 7. FTIR spectra of pectin rich extract-based films

Tüm örneklerle ait FTIR spektrumlarındaki benzerlik, temel fonksiyonel gruplarla birlikte ortak bir kimyasal omurgaya işaret etmektedir. Tüm filmlerde, $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelen geniş ve yoğun bir absorpsiyon bandı görülmüştür. Bu durum potansiyel olarak hem pektin polisakaritindeki hem de plastikleştirici olarak eklenen gliseroldeki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır (Khalil vd., 2022; Wei ve Pascall, 2023). $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki küçük pikler, pektin ve gliserol moleküllerindeki hidrokarbon zincirlerinin C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Yaklaşık 1740 cm^{-1} 'de gözlenen pik, metil esterleştirilmiş karboksil gruplarının C=O gerilmesine aittir (Mota vd., 2020). Bu pik noktasının 1600 cm^{-1} pik noktasına göre yoğunluğu, metoksilasyon derecesinin doğrudan bir göstergesidir.

$1600-1630\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki belirgin absorpsiyon bandı, karboksilat iyonlarının (COO^-) asimetrik gerilmesine karşılık gelir (Ren vd., 2022; Wu vd., 2024). Bu pik noktasının örnekler genelindeki, özellikle alkali ekstraksiyonundan sonraki gücü, bağlanmaya hazır serbest karboksil gruplarının varlığını yansıtır. 1600 cm^{-1} 'deki karboksilat pikinin yoğunluğu, iyonlar ile pektinin serbest karboksil grupları arasındaki etkileşimin karakteristik özelliğidir.

Farklı turuncğil kaynaklarından elde edilen filmlerde bu bandın yoğunluğundaki farklılıklar DE değerleriyle (Şekil 3) doğrudan ilişkilidir: düşük DE'ye sahip portakal, limon ve pomelo ekstraktlarından elde edilen filmlerde daha güçlü COO^- bandı gözlenirken, yüksek DE'ye sahip mandalina ekstraktlarından elde edilen filmlerde bu band görece zayıf kalmıştır. Özellikle alkali ekstraksiyon sonrası saptanan düşük DE değerleriyle uyumlu olarak, 1600 cm^{-1} civarındaki karboksilat pikinin yoğunluğu, kalsiyum iyonları ile pektinin serbest karboksil grupları arasındaki etkileşimleri destekleyen spektral bir kanıt olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, mandalina kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmin diğerlerine kıyasla 1740 cm^{-1} 'de

sahip olduğu daha belirgin pik daha yüksek metoksil içeriğini de desteklemektedir. Bu, filme yapısını veren “yumurta kutusu” birleşim bölgelerinin oluşumunu kısmi olarak desteklemektedir (Han vd., 2017; Wu vd., 2024). Bu spektral değişimler, düşük metoksilli pektin sistemlerinde yaygın olarak kabul gören yumurta kutusu tipi iyonik çapraz bağlanma mekanizmasının varlığıyla tutarlı bulunmuştur; ancak bu durumun tek başına kesin bir doğrulama sağlamadığı, morfolojik ve bariyer özellikleri ile birlikte değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Benzer şekilde, Kamnev vd. (1998) ve Karim vd. (2022), turuncğil, domates, balkabağı, limon ve mango pektinleri için 1745 cm^{-1} 'de gözlenen pikleri metillenmiş karboksil (C=O) grubunun gerilmesiyle ilişkilendirmiştir.

$1000-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan çoklu pikler, pektin omurgasının C-O-C glikozidik bağ titreşimlerini işaret etmektedir (Ma vd., 2021; Scurria vd., 2022). Grassino vd. (2016), domates örneklerinden elde edilen pektin için C-O ve C-O-glikozit halka bağına eşlik eden O-H bükülme ve gerilme titreşimine karşılık gelen 1450 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} ve 1008 cm^{-1} 'de ilgili pikleri göstermiştir. $920-1050\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik yoğunlaşmaları ise gliserolün polimer ağındaki hidrojen bağlarını güçlendirerek film yapısına katkıda bulunduğuna dair yapısal işaretler olarak yorumlanmıştır.

FTIR spektrumlarındaki temel benzerlikler, alkali işlemin tüm örneklerde glikozidik iskeleti muhafaza ettiğini desteklemektedir. Ancak, mikroskobik ölçekte (SEM) portakal ve pomelo arasındaki belirgin morfolojik farklar, botanik kaynağın alkali degradasyonuna karşı farklı dirençler sergilediğini ve bu durumun deneme deseninin temel hipotezi olan kaynak farklılığının etkisini desteklediğini göstermektedir.

Su buharı geçirgenliği ve optik özellikler

Çizelge 2, film örneklerine ait su buharı bariyer ve optik özelliklerini özetlemektedir.

Çizelge 2. Film örneklerinin fiziksel özellikleri

Table 2. Physical properties of film samples

Film örneği	Kalınlık (μm)	WVP* ($\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$)	Opaklık (abs/mm)	L^*	a^*	b^*
Film sample	Thickness	WVP* ($\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$)	Opacity	L^*	a^*	b^*
	(μm)		(abs/mm)			
Limon	98 ± 3^b	20.79 ± 1.78^c	4.48 ± 0.30^b	87.59 ± 0.48^a	1.53 ± 0.10^b	19.48 ± 1.05^b
Lemon						

Çizelge 2. Devamı

Portakal	108±8 ^a	39.69±2.33 ^a	4.28±0.26 ^b	89.76±1.27 ^a	1.68±0.24 ^b	13.63±2.35 ^c
<i>Orange</i>						
Pomelo	116±4 ^a	19.84±2.07 ^c	5.66±0.25 ^a	82.96±1.00 ^b	2.87±0.17 ^a	24.05±0.14 ^a
<i>Pomelo</i>						
Mandalina	98±2 ^b	27.11±1.47 ^b	2.84±0.16 ^c	89.66±1.00 ^a	0.81±0.12 ^c	18.78±0.66 ^b
<i>Tangerine</i>						

^{a-c} Aynı kolonda farklı harf ile gösterilenler arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P<0.05$, Tukey çoklu karşılaştırma testi)

*WVP: Su buharı geçirgenliği

^{a-c} Differences between samples shown with different letters in the same columns are significantly important ($P<0.05$, Tukey's multiple comparison test)

*WVP: Water vapor permeability

Filmlerin fiziksel özellikleri meyve türüne göre yüksek oranda değişiklik göstermiştir ($P<0.05$). Pomelo (116 μm) ve portakal (108 μm) kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler, limon ve mandalina kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmlere (98 μm) kıyasla önemli ölçüde daha kalın bulunmuştur ($P<0.05$). Nihai kalınlıkta gözlenen sapmalar; ham ekstraktların heterojen yapısı, değişken su tutma kapasiteleri ve kuruma sırasındaki farklı kendiliğinden yayılma davranışları ile ilişkilendirilmiş olup yöntemin yapısal bir kısıtlılığı olarak değerlendirilmiştir. Bu kalınlık farklılıkları, aynı zamanda filmin nem bariyeri olarak işlev görme yeteneğinin kritik bir ölçüsü olan su buharı geçirgenliğini doğrudan etkilemiştir. En yüksek su buharı geçirgenlik değeri 39.69 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ile portakal kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmlerde gözlenmiş; elde edilen sonuç, bu filmler için SEM analizinde gözlemlenen yüzey düzensizlikleri ile ilişkilendirilmiştir (Scurria vd., 2022). Portakal kabuğundan elde edilen pektince zengin ekstrakt bazlı filmin diğer örneklerle kıyasla daha kalın olmasına rağmen en yüksek su buharı geçirgenliğini sergilemesi dikkat çekicidir. Bu durum, film kalınlığının bariyer performansını belirleyen tek etken olmadığını ortaya koymaktadır. Kalınlık artışının bariyer etkisini ortaya çıkarabilmesi için film matrisinin yapısal bütünlüğü ve homojenliği ön koşuldur; portakal kabuğu ekstraktında gözlemlenen düşük AUA içeriği, film matrisinin gözenekli ve heterojen yapısına yol açmış, dolayısıyla kalınlık artışına rağmen nem geçişi engellenememiştir. Buna karşılık, pomelo ve limon kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler, sırasıyla 19.84 ve 20.79 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$ gibi önemli ölçüde daha düşük geçirgenlik değerleriyle pektince zengin ekstrakt bazlı filmler arasında en iyi su buharı bariyeri olarak belirlenmiştir. Düşük

AUA içeriğine rağmen, materyallerin kalsiyum iyonları ilavesiyle bütüncül bir film yapısı oluşturabilmesi, matris içerisinde bulunan kısıtlı pektin fraksiyonunun kalsiyum iyonları ile yumurta kutusu mekanizması üzerinden iyonik çapraz bağlanma yeteneğini koruduğunu desteklemektedir. Bu tür bir iyonik etkileşim sadece serbest şeker veya selülozik atıklardan dökme yöntemiyle bir film matrisi oluşturmak için yeterli değildir. Bu durum, düşük saflıktaki ham ekstraktların bile fonksiyonel birer bağlayıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Literatürdeki asit ekstraksiyonlu pektin filmlerine kıyasla, bu çalışmada elde edilen WVP değerleri (19.84-39.69 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$) daha yüksektir; Nisar vd. (2019) sitrik asitle ekstrakte edilen pektin filmlerinde 8-15 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$ aralığında değerler bildirmiştir. Bu fark, alkali ekstraksiyonun neden olduğu zincir bozunması ve düşük AUA saflığıyla açıklanmaktadır. Ekstraktlarda tespit edilen yapısal bozulma (düşük AUA ve MeOH içeriği), fiziksel şekilde SEM görüntülerinde de yüzey düzensizlikleri olarak kendini göstermiştir (Farahnaky vd., 2018; Anbuselvi vd., 2021). SEM'de görülen daha pürüzlü mikro yapılar ile Çizelge 2'deki su buharı geçirgenliği sonuçları arasında açık bir korelasyon vardır. Mandalina kabuğu ekstraktı yüksek metoksil yapısını korumuş ve en pürüzsüz film yüzeyini sergilemiş olmasına karşın, su buharı geçirgenliği değeri (27.11 $\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2)$) pomelo ve limon kabuğundan elde edilen filmlerin değerlerinin önemli ölçüde üzerinde kalmıştır ($P>0.05$). Bu durum, yüksek DE'nin tek başına düşük WVP ile sonuçlanmadığına işaret etmektedir. Mandalina kabuğu ekstraktı bazlı filmde Ca^{2+} iyonik çapraz bağlanması için mevcut serbest karboksil grubu sayısı daha azdır; dolayısıyla film matrisi büyük ölçüde hidrojen bağlarına dayanmaktadır. Bu bağlar

iyonik çapraz ba lara kıyasla nem geçişini daha az kısıtlamakta ve belirli ba lı nem koşullarında zayıflama gösterebilmektedir.

Opaklık ve renk değerleri açısından filmler meyve türlerine göre farklı özellikler göstermiştir. Mandalina kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler en şeffaf filmler olup 2.84 abs/mm ile en düşük opaklık değerini göstermiştir. Pomelo kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmlerin sergilediği yüksek opaklık (5.66 abs/mm) değerleri, bu filmlerin su buharı bariyer performansı ile paralellik göstermektedir. Bu durum, pomelo kaynaklı matrisin su moleküllerinin geçişini kısıtlayabilecek potansiyel olarak daha az boşluklu bir yüzey morfolojisine sahip olabileceğine işaret etmektedir. Ancak, bu ilişkinin tam mekanizması mevcut veriler i ı ında olası bir yapısal açıklama olarak sunulmakta olup, iç yapı yoğunluğunun kesin tespiti için ileri mikroskobik analizlere ihtiyaç duyulmaktadır. Renk açısından, çoğu örnek yüksek parlaklık ($L^* > 80$) değerleri gösterirken, pomelo kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler en yüksek a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerleri ($P < 0.05$) ve portakal kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler en düşük b^* değerleri ($P < 0.05$) sergilemiştir. Benzer optik  zellikler, Jiang vd. (2023) tarafından çeşitli meyvelerin (limon, pomelo, pitaya) kabuklarından elde edilen pektin filmlerinde de rapor edilmiştir.

Bu filmlerin fiziksel özellikleri, ekstraksiyon sırasında gözlemlenen kimyasal değişikliklere dayanmaktadır. Pektin ekstraksiyonu için 50 mM NaOH kullanımının, sabunla ma ve β -eliminasyon reaksiyonlarını ba lattı ı g r lm   t r. Elde edilen ekstraktların düşük AUA içeriği, alkali ekstraksiyonun seçici olmayan doğası gereği pektin dışındaki diğer hücre duvarı polisakkaritlerini (selüloz ve hemiselüloz) de içermesiyle ilişkilidir. Limon, portakal ve pomelo kabuğunda bu durum, de-esterifikasyona yol açarak, DE değerleri %45.68'in altında olan düşük metoksil pektin oluşumuna neden olmuştur. Bu heterojen yapı, film matrisi içerisinde doğal dolgu maddesi gibi davranarak yüzey düzensizliklerine ve SEM görüntülerinde saptanan pürüzlü mikro yapıya neden olmuştur. Bu kimyasal durum, filmlerin FTIR sonuçlarıyla doğrudan bağlantılıdır; burada 1600 cm^{-1} 'deki belirgin karboksilat piki, bu serbest asit gruplarının eklenen Ca^{2+} iyonlarıyla etkileşime girebilece ine işaret etmektedir. Bu yumurta kutusu şeklindeki iyonik çapraz ba lar, düşük metoksil pektin ekstraktlarının polisakkarit omurgalarının bozulmasına rağmen katı film matrisleri oluşturmasını sağlamıştır. Özellikle portakal kabuğu gibi en düşük saflıktaki örneklerde, pektin dışı bileşenlerin baskınlığı

ve polimerik iskeletteki bozulma, film matrisinin gözenekli hale gelmesine ve su buharı geçirgenliğinin artmasına yol açmıştır. Bu durum, alkali ekstraktlardan elde edilen filmlerin performansının sadece pektin fraksiyonuna değil, aynı zamanda matris içinde sürüklenen diğer biyopolimerlerin yapısal organizasyonuna da ba lı olduğunu kanıtlamaktadır. Sonuç olarak, ekstraksiyon veriminin tüm meyve türleri için benzer olduğu, ancak meyve türünün pektinin son moleküler a ırlı ını ve esterleşme derecesini belirlediği g r lm   t r. Bu kimyasal değişkenler daha sonra çapraz bağlı a ın yo unlu unu belirleyerek film özelliklerini de i tirmiştir. Görece daha yüksek saflık ve düşük metoksilli pektine dönüşüm açısından pomelo ve limon kabuğu pektince zengin ekstrakt bazlı filmler en iyi su bariyeri özellikleri sergilemiştir. Buna karşılık, portakal kabuğunun alkali bozunmaya karşı yüksek duyarlılığı, elde edilen filmlerde zayıf bariyer özelliklerine sahip gözenekli bir yapıya yol açmıştır. Alkali ekstraksiyonun neden olduğu moleküler ağırlık azalması ve düşük AUA içeriği, alkali ile ekstrakte edilen pektince zengin bileşiklerin tek ba ına mekanik direnç gerektiren uygulamalar için sınırlı kaldığını, ancak pomelo ve limon gibi kaynakların sunduğu umut verici su bariyeri özellikleri nedeniyle mekanik özelliklerin iyileştirilmesi adına nanokompozit yaklaşımlarına ihtiyaç duyulduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde de LMP bazlı film çalışmaları, materyalin hem fiziksel direncini hem de biyolojik fonksiyonelli ini optimize etmek için çok bileşenli sistemlere odaklanmaktadır. Örneğin, Chaichi vd. (2019), kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) ve gliserol konsantrasyonları arasındaki çapraz bağlanma etkileşimlerinin, LMP nanokompozit filmlerin su direnci ve mekanik tepkileri üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymuştur. Benzer  ekilde, Jantrawut vd. (2017) farklı plastikleştirici türlerinin LMP ince filmlerinin gerilme özelliklerini ve ilaç salınım kinetiğini nasıl modüle ettiğini incelemiştir. Yapısal sa amlı ı artırmak adına Yu vd. (2014), montmorillonit kullanarak LMP/karboksimetil selüloz (CMC) tabanlı nanokompozitlerin özelliklerini geliştirirken; Eghbal vd. (2017), nötr pH koşullarında sodyum kazeinat ve LMP arasındaki elektrostatik etkileşimlerin kompozit film oluşumu üzerindeki etkilerini analiz etmiştir. Öte yandan, Khodaei vd. (2020), probiyotik içeren jelatin/LMP filmlerinde hücre canlılığını ve film karakterizasyonunu başarılı bir şekilde raporlamıştır. Son olarak, Coin vd. (2025) pektin yapısı üzerinde suyun oynadığı kritik rolü ve yapısal karakterizasyonu inceleyerek LMP tabanlı adsorbanların geliştirilmesine yeni bir perspektif getirmiştir. Bu  alı malar bütünü, LMP'nin kalsiyum aracılı çapraz bağlanma ve

çeşitli katkı maddeleriyle modifikasyonunun, ambalajdan tıbbi uygulamalara kadar geniş bir yelpazede fonksiyonel materyaller üretilmesine olanak tanıdığını göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışma, 50 mM NaOH kullanılarak gerçekleştirilen alkali ekstraksiyonun turuncgil kabuğu atıklarını pektince zengin ekstraktlara dönüştürmek için uygulanabilir bir yaklaşım sunduğunu ortaya koymuştur. Alkali ortamın limon, portakal ve pomelo kaynaklı pektinlerde de-esterifikasyonu teşvik ederek kalsiyum aracılı iyonik etkileşimleri desteklediği gözlenmiştir. Ancak, yüksek pH koşullarının tetiklediği β -eliminasyon ve sabunlaşma reaksiyonlarının potansiyel olarak polisakkarit yapısında meydana getirdiği yapısal bozunmalar, filmlerin fiziksel performansı üzerinde belirgin sınırlamalar yaratmıştır. Alkali ortam, limon, portakal ve pomelo pektinlerinde de-esterifikasyonu ilerleterek düşük metoksilli yapıların oluşmasını ve kalsiyum aracılı iyonik çapraz bağlanmayı mümkün kılmıştır. Özellikle portakal kabuğu kaynaklı örneklerde saptanan düşük AUA içeriği, belirgin yüzey düzensizlikleri ve yüksek su buharı geçirgenliği, alkali ekstraksiyon yönteminin ham madde kaynağına bağlı olarak yapısal zayıflıklara yol açabileceğini göstermiştir. Mandalina kabuğu, yüksek metoksil yapısını koruyarak ilgili filmlerde en yüksek şeffaflığı sağlamıştır. Pomelo ve limon kabuğu pektince zengin ekstraktta dayalı filmler ise en iyi su bariyer performansını sergilemiş olup alkali ekstraksiyonun belirli turuncgil kaynakları için bariyer özelliklerini destekleyebileceğini göstermiştir. Sonuç olarak, turuncgil kaynağının son ürün özelliklerini belirleyici biçimde şekillendirdiğini göstermektedir: pomelo ve limon kabuğu pektince zengin ekstrakt yüksek su bariyeri gerektiren ambalaj uygulamaları için; mandalina kabuğu pektince zengin ekstrakt ise yüksek şeffaflık öncelikli sistemler (örn. görsel sunum ambalajları, renk koruyucu örtüler) için daha uygun görünmektedir. Portakal kabuğu pektince zengin ekstraktta dayalı filmler ise yüksek WVP değerleri nedeniyle bariyer uygulamaları açısından sınırlı kalmakta; bu nedenle kompozit yaklaşımlar veya çapraz bağlayıcı optimizasyonu ile değerlendirilmesi önerilmektedir. Gelecek çalışmalarda, özellikle bariyer potansiyeli gösteren pomelo ve limon kaynakları üzerinde yoğunlaşarak, mekanik direncin artırılması amacıyla biyopolimer kompozitleri veya optimize edilmiş çapraz bağlama stratejilerinin geliştirilmesi önerilmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar makale ile ilgili herhangi bir kişi veya kurum ile çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abang Zaidel, D. N., Hamidon, N. H., Mat Zahir, N. (2016). Extraction and characterization of pectin from sweet potato (*Ipomoea batatas*) peels using alkaline extraction method. *ISHS Acta Horticulturae III International Conference on Agricultural and Food Engineering 1152*, 211-218. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2017.1152.29>
- Akhter, M. J., Sarkar, S., Sharmin, T., Mondal, S. C. (2024). Extraction of pectin from powdered citrus peels using various acids: An analysis contrasting orange with lime. *Applied Food Research*, 4(2), 100614. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100614>
- American Society for Testing and Materials Standard. (2016). Standard test methods for water vapor transmission of materials: E96/E96M-16. Annual book of American society for testing and materials standards. *Annual Book of American Standard Testing Methods*, 04.06, 14.
- Anbuselvi, S., Kalaivani, A. (2021). Extraction of pectin from various banana fruit peels and its fat reduction activity. *Plant Archives*, 21(no 1). <https://doi.org/10.51470/plantarchives.2021.v21.no1.080>
- Arriaga, M., Pinar, F. J., Izarra, I., Amo, J. del, Vicente, J., Fernández-Morales, F. J., Mena, J. (2025). Valorization of agri-food waste into PHA and bioplastics: From waste selection to transformation. *Applied Sciences*, 15(3), 1008. <https://doi.org/10.3390/app15031008>
- Blasi, A., Verardi, A., Lopresto, C. G., Siciliano, S., Sangiorgio, P. (2023). Lignocellulosic agricultural waste valorization to obtain valuable products: An overview. *Recycling*, 8(4), 61. <https://doi.org/10.3390/recycling8040061>
- Chaichi, M., Badii, F., Mohammadi, A., Hashemi, M. (2019). Water resistance and mechanical properties of low methoxy-pectin nanocomposite film responses to interactions of Ca²⁺ ions and glycerol concentrations as crosslinking agents. *Food chemistry*, 293, 429-437. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.110>
- Chalapud, M. C., Salgado-Cruz, M. de la P., Baümler, E. R., Carelli, A. A., Morales-Sánchez, E., Calderón-Domínguez, G., García-Hernández, A. B. (2023). Study of the physical, chemical, and structural properties of low- and high-methoxyl pectin-based film matrices including sunflower waxes. *Membranes*, 13(10). <https://doi.org/10.3390/membranes13100846>

- Coin, F., Larrañaga, A., Cervený, S. (2025). Structural characterization of low methoxyl pectin-based adsorbents: the role of water on pectin structure. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 11, 100885. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100885>
- Dangaran, K., Tomasula, P. M., Qi, P. (2009). Structure and function of protein-based edible films and coatings. K. C. Huber, M. E. Embuscado (Eds.), *Edible films and coatings for food applications* (pp. 25-56). Springer.
- Díaz-Montes, E. (2022). Polysaccharides: sources, characteristics, properties, and their application in biodegradable films. *Polysaccharides*, 3(3), 480-501. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3030029>
- Du, Y., Zhang, S., Waterhouse, G. I. N., Zhou, T., Xu, F., Wang, R. & D., Wu, P. (2024). High-intensity pulsed electric field-assisted acidic extraction of pectin from citrus peel: Physicochemical characteristics and emulsifying properties. *Food Hydrocolloids*, 146, 109291. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109291>
- Eghbal, N., Degraeve, P., Oulahal, N., Yarmand, M. S., Mousavi, M. E., Gharsallaoui, A. (2017). Low methoxyl pectin/sodium caseinate interactions and composite film formation at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 69, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.01.033>
- FAO (2009). Pectin. In: Combined compendium of food additive specifications, *Monograph 7, FAO JECFA Monographs*, Rome, Italy.
- FAOSTAT. (2025, Aralık). *Agriculture data*. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>
- Farahnaky, A., Sharifi, S., Imani, B., Dorodmand, M. M., Majzoobi, M. (2018). Physicochemical and mechanical properties of pectin-carbon nanotubes films produced by chemical bonding. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.foodpsl.2018.01.004>
- Gowman, A. C., Picard, M. C., Lim, L. T., Misra, M., Mohanty, A. K. (2019). Fruit waste valorization for biodegradable biocomposite applications: A review. *BioResources*, 14(4), 10047-10092. <https://doi.org/10.15376/biores.14.4.10047-10092>
- Grassino, A. N., Brnčić, M., Vikić-Topić, D., Roca, S., Dent, M., Brnčić, S. R. (2016). Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste. *Food Chemistry*, 198, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.095>
- Güzel, M., Akpınar, Ö. (2019). Production and characterization of bacterial cellulose from citrus peels. *Waste and Biomass Valorization*, 10(8), 2165-2175. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0241-x>
- Hamidon, N. H., Zaidel, D. N. A., Jusoh, Y. M. M. (2020). Optimization of pectin extraction from sweet potato peels using citric acid and its emulsifying properties. *Recent Patents on Food Nutrition and Agriculture*, 11(3), 202-210. <https://doi.org/10.2174/2212798411666200207102051>
- Han, W., Meng, Y., Hu, C., Dong, G., Qu, Y., Deng, H. & Guo, Y. (2017). Mathematical model of Ca²⁺ concentration, pH, pectin concentration and soluble solids (sucrose) on the gelation of low methoxyl pectin. *Food Hydrocolloids*, 66, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.011>
- He, C., Sampers, I., Raes, K. (2021). Isolation of pectin from clementine peel: a new approach based on green extracting agents of citric acid/sodium citrate solutions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(2), 833-843. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07422>
- Hossain, M. M., Ara, R., Yasmin, F., Suchi, M., Zzaman, W. (2024). Microwave and ultrasound assisted extraction techniques with citric acid of pectin from Pomelo (*Citrus maxima*) peel. *Measurement: Food*, 13, 100135. <https://doi.org/10.1016/j.meafao.2024.100135>
- Jantrawut, P., Chaiwarit, T., Jantanasakulwong, K., Brachais, C. H., Chambin, O. (2017). Effect of plasticizer type on tensile property and in vitro indomethacin release of thin films based on low-methoxyl pectin. *Polymers*, 9(7), 289. <https://doi.org/10.3390/polym9070289>
- Jiang, H., Zhang, W., Khan, M. R., Ahmad, N., Rhim, J., Jiang, W., Roy, S. (2023). Film properties of pectin obtained from various fruits' (lemon, pomelo, pitaya) peels. *Journal of Composites Science*, 7(9), 366. <https://doi.org/10.3390/jcs7090366>
- 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(3), 263-271. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00014-9)
- Karim, R., Nahar, K., Zohora, F. T., Islam, M. M., Bhuiyan, R. H., Jahan, M. S., Shaikh, M. A. A. (2022). Pectin from lemon and mango peel: Extraction, characterisation and application in biodegradable film. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 4, 100258. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100258>
- Kaya, M., Sousa, A. G., Crépeau, M.-J., Sørensen, S. O., Ralet, M.-C. (2014). Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction. *Annals of Botany*, 114(6), 1319-1326. <https://doi.org/10.1093/aob/mcu150>
- Khalil, R. K. S., Sharaby, M. R., Abdelrahim, D. S. (2022). Novel

- active edible food packaging films based entirely on citrus peel wastes. *Food Hydrocolloids*, 134, 107961. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107961>
- Khodaei, D., Hamidi-Esfahani, Z., Lacroix, M. (2020). Gelatin and low methoxyl pectin films containing probiotics: Film characterization and cell viability. *Food Bioscience*, 36, 100660. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100660>
- Launer, H. F., Tomimatsu, Y. (1961). Failure of alkaline methods to measure degree of polymerization of carbohydrates. Comparison with Chlorite Method. *Analytical Chemistry*, 33(1), 79-83. <https://doi.org/10.1021/ac60169a023>
- Ma, X., Jing, J., Yu, J., Wang, J., Zhu, H., Hu, Z. (2021). Synthesis and characterization of a novel apple pectin-Fe(III) complex. *ACS Omega*, 6(2), 1391-1399. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05029>
- Mohamed, S. A. A., El-Sakhawy, M., El-Sakhawy, M. A. M. (2020). Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: a review. *Carbohydrate Polymers*, 238, 116178. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>
- Mota, J., Muro, C., Illescas, J., Hernández-Aguirre, O. A., Tecante, A., Rivera, E. (2020). Extraction and characterization of pectin from the fruit peel of *Opuntia robusta*. *Chemistryselect*, 5(37), 11446-11452. <https://doi.org/10.1002/slct.202002181>
- Nisar, T., Wang, Z.-C., Alim, A., Iqbal, M., Yang, X., Sun, L., Guo, Y. (2019). Citrus pectin films enriched with thinned young apple polyphenols for potential use as bio-based active packaging. *CyTA-Journal of Food*, 17(1), 695-705. <https://doi.org/10.1080/19476337.2019.1640798>
- Obele, C. M., Ofoegbu, S. U., Awuzie, C. I. (2019). Extraction of pectin from ripe plantain peel, fabrication and characterization of composite (pectin/PVA/glycerol) films produced from the extracted pectin. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 07(06), 454-467. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2019.76032>
- Pacheco, M. T., Villamiel, M., Moreno, R., Moreno, F. J. (2019). Structural and rheological properties of pectins extracted from industrial sugar beet by-products. *Molecules*, 24(3), 392. <https://doi.org/10.3390/molecules24030392>
- Pattarapisitporn, A., Demura, M., Klangpetch, W., Noma, S. (2025). Pectin Extraction from Citrus paradisi Using Pressurized CO₂ in Combination with Citric Acid and Citrate Buffer. *Food and Bioprocess Technology*, 18(5), 4600-4616. <https://doi.org/10.1007/s11947-024-03738-w>
- Ranganna, S. (1986). *Handbook of analysis and quality control for fruit and vegetable products*. Tata McGraw-Hill Education.
- Ren, W., Qiang, T., Chen, L. (2022). Recyclable and biodegradable pectin-based film with high mechanical strength. *Food Hydrocolloids*, 129, 107643. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107643>
- Rooyen, B. V., Wit, M. d., Osthoff, G., Niekerk, J. V., Hugo, A. (2023). Microstructural and Mechanical Properties of Calcium-Treated Cactus Pear Mucilage (*Opuntia* Spp.), Pectin and Alginate Single-Biopolymer Films. *Polymers*, 15(21), 4295. <https://doi.org/10.3390/polym15214295>
- Roy, S., Priyadarshi, R., Łopusiewicz, Ł., Biswas, D., Chandel, V., Rhim, J.-W. (2023). Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239, 124248. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124248>
- Sabater, C., Villamiel, M., Montilla, A. (2022). Integral use of pectin-rich by-products in a biorefinery context: A holistic approach. *Food Hydrocolloids*, 128, 107564. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107564>
- Sammons, R., Marquis, P. (1997). Application of the low vacuum scanning electron microscope to the study of biomaterials and mammalian cells. *Biomaterials*, 18(1), 81-86.
- Scurria, A., Sciortino, M., García, A. R., Pagliaro, M., Avellone, G., Fidalgo, A., Albanese, L. & Ilharco, L. M. (2022). Red orange and bitter orange integropectin: structure and main functional compounds. *Molecules*, 27(10), 3243. <https://doi.org/10.3390/molecules27103243>
- Shi, X. Q., Chang, K. C., Schwarz, J. G., Wiesenborn, D. P., Shih, M. C. (1996). Optimizing pectin extraction from sunflower heads by alkaline washing. *Bioresour Technol*, 58(3), 291-297. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00117-4)
- Sogut, E. (2026). Properties of pectin-based films extracted from citrus peels (orange, tangerine, lemon, pomelo) using acidic and alkali-assisted acidic extraction. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-026-03564-5>
- Sogut, E., Seydim, A. C. (2018). Development of chitosan and polycaprolactone based active bilayer films enhanced with nanocellulose and grape seed extract. *Carbohydrate Polymers*, 195, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.071>
- Şen, E., Göktürk, E., Uğuzdoğan, E. (2022). Pectin extraction from garlic waste under dual acid condition. *Journal of Food Processing and*

Preservation, 46(12), e17150. <https://doi.org/10.1111/jfpp.17150>

Taheri, S., Hosseini, S. S. (2025). Waste not, want not: Comprehensive valorization of fruit and vegetable waste from single-product recovery to zero-waste strategies. *Cleaner Waste Systems* 11, 100300. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2025.100300>

Tang, L., Li, M., Zhao, G., Ye, F. (2024). Characterization of a low-methoxyl pectin extracted from red radish (*Raphanus sativus* L.) pomace and its gelation induced by NaCl. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127869. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127869>

Tran, Y. D. T., Minh, T. T., Bui, D. N., Ha, T. D. (2026). Dual-network low-methoxyl amidated pectin-protein films: mechanism, optimization, and application to fresh foods. *Sustainable Food Technology*, 4, 2912-2931. <https://doi.org/10.1039/D5FB00949A>

Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., Song, H. & Jeon, Y. J. (2019). Production of bioplastic through food waste valorization. *Environment International*, 127, 625-644. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.076>

Ubando, A. T., Felix, C. B., Chen, W.-H. (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 299, 122585. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122585>

Upadhyay, U., Kaithal, P., Verma, P., Lall, R., Singh, P. (2022, December). Analysis of pectin in different citrus fruits and evolutionary relationship. In *Proceedings of the Conference BioSangam 2022: Emerging Trends in Biotechnology (BIOSANGAM 2022)* (Vol. 24, pp. 268). Springer Nature.

Wagh, M. S., S, S., Nath, P. C., Chakraborty, A., Amrit, R., Mishra, B., Mishra, A. K. & Mohanta, Y. K. (2024). Valorisation of agro-

industrial wastes: Circular bioeconomy and biorefinery process - A sustainable symphony. *Process Safety and Environmental Protection*, 183, 708-725. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.01.055>

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. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.017>

Wang, T., Tao, Y., Lai, C., Huang, C., Ling, Z., Yong, Q. (2023). Influence of extraction methods on navel orange peel pectin: structural characteristics, antioxidant activity and cytoprotective capacity. *International Journal of Food Science & Technology*, 58(3), 1382-1393. <https://doi.org/10.1111/ijfs.16300>

Wei, H., Pascall, M. A. (2023). Evaluation of structural and functional properties of citrus pectin film enriched with green tea extract. *Polymer Engineering and Science*, 63(8), 2522-2533. <https://doi.org/10.1002/pen.26393>

Wu, C., Qi, J., Liao, J., Liu, Z., He, C. (2024). Study on low methoxyl pectin (LMP) with varied molecular structures cross-linked with calcium inducing differences in the gel properties. *Food Hydrocolloids*, 146, 109271. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109271>

Yu, W. X., Wang, Z. W., Hu, C. Y., Wang, L. (2014). Properties of low methoxyl pectin-carboxymethyl cellulose based on montmorillonite nanocomposite films. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(12), 2592-2601. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12590>

Yu, Y., Cui, L., Liu, X., Wang, Y., Song, C., Pak, U., Mayo, K. H. & Zhou, Y. (2022). Determining methyl-esterification patterns in plant-derived homogalacturonan pectins. *Frontiers in Nutrition*, 9, 925050. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.925050>

Nasıl Atıf Yapılır?:

Söğüt E. (2026) Turunçgil kabuk atıklarından alkali ekstraksiyon ile elde edilen pektince zengin bileşen bazlı filmlerin yapısal ve su buharı bariyer özelliklerinin incelenmesi. *GIDA* (2026) 51 (4) 713-731 doi: 10.15237/gida.GD26010

Cite this article as:

Söğüt E. (2026) *Investigation of structural and water vapor barrier properties of pectin-rich compound based films extracted from citrus peel wastes via alkaline extraction. GIDA* (2026) 51 (4) 713-731 doi: 10.15237/gida.GD26010