

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA ARTIKLARINDAN ELDE EDİLEN PEKTİNİN MODİFİYE EDİLMESİ,
MOLEKÜLER VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

ASLI MUSLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MUSTAFA TAHSİN YILMAZ**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN PEKTİNİN MODİFİYE EDİLMESİ,
MOLEKÜLER VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Aslı MUSLU tarafından hazırlanan tez çalışması 11.05.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mustafa Tahsin YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mustafa Tahsin YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhammet ARICI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Safa KARAMAN
Erciyes Üniversitesi



Bu tez çalışmasının yürütülmesinde TARIMSAL ARAŞTIRMALAR VE POLİTİKALAR GENEL MÜDÜRLÜĞÜ'ne proje desteklerinden dolayı teşekkür ederim. (TAGEM-14/ARGE/22).

ÖNSÖZ

Bölümümüzde yüksek lisansa başladığım günden bugüne kadar bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Mustafa TAHSİN YILMAZ'a

Çalışmalarımı gerçekleştirmek için laboratuvar imkanı sunan Kimya Metalurji Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümüne

Dekanamız Prof. Dr. Muhammed ARICI , Bölüm başkanımız Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ, başta olmak üzere bütün bölüm öğretim üyelerimize,

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Enes DERTLİ, Yrd. Doç. Safa KARAMAN, Arş. Gör. Fatih BOZKURT, Arş. Gör. Kübra ÇİÇEK hocalarıma,

Yüksek lisansım boyunca her an yanımda olup her durumda bana destek olan Ecem POYRAZ, Gözde KUTLU, Elif Şeyma USLU ve Umay SEVGİ VARDAR başta olmak üzere bölümümüzün bütün lisans üstü öğrencilerine,

Her zaman samimi düşünceleriyle, abla şefkatiyle destek olan Biyomühendislik Fakültesi öğretim elemanı Uzm. Azime YILMAZ'a

İlkokula başladığım günden bugüne kadar geçen 19 yıllık eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman yanımda olan saygıder Babam İbrahim MUSLU ve Annem Ayşe MUSLU'ya, ablalarım Ayten KURDAŞ ve Aysel KEKEÇ başta olmak üzere tüm aileme sonsuz şükranlarımı sunuyorum...

Nisan, 2016

Aslı MUSLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
2.1 Hammadde	5
2.1.1 Elma	5
2.1.2 Portakal	6
2.1.3 Şeker Pancarı	6
2.2 Pektinin Yapısı ve Genel Özellikleri	7
2.3 Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	8
2.3.1 Fiziksel Özellikleri	8
2.3.2 Kimyasal Yapısı	9

2.3.3	Esterifikasyon derecesi.....	10
2.3.4	Pektinin Jelleşmesi ve Jel Oluşumunu Etkileyen Faktörler	11
2.4	Pektolitik Enzimler.....	12
2.5	Pektin Kaynağı ve Üretimi	14
2.6.	Pektinin Kullanım Alanları	14
2.7	Pektin ile İlgili Yapılan Çalışmalar	15
BÖLÜM 3 Materyal ve Metot		
3.1	Materyal	18
3.2	Metod.....	18
3.2.1	Pektin veriminin optimize edilmesi.....	18
3.2.2	Şeker pancarı posasından pektin eldesi	19
3.2.3	Pektinin karakterizasyonu	20
3.2.3.1	Pektin ve türevlerinin FT-IR analizinin yapılması	20
3.2.3.2	Pektin ve türevlerinin galakturonik asit içeriğinin belirlenmesi .	20
3.2.4	Pektinin enzimatik yolla modifiye edilmesi.....	20
3.2.5	Pektin ve türevlerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	21
3.2.5.1	Örneklerin Hazırlanması.....	21
3.2.5.2	Yatışkan faz reolojik analizi	21
3.2.5.3	Frekans Tarama Testi	22
3.2.6	İstatistiksel Analizler.....	23
BÖLÜM 4		
SONUÇ		24
4.1.	Pektin veriminin optimizasyonu.....	24
4.2.	Moleküler karakterizasyon.....	31
4.3.	Galakturonik asit miktarı	35
4.4.	Yatışkan faz reolojik özellikleri	36
4.5.	Vizkoelastik özellikler	42
BÖLÜM 5		
ÖNERİLER.....		47

KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	53



SİMGE LİSTESİ

G'	Elastik modül
G''	Viskoz modül
G^*	Kompleks modül
K	Kıvam katsayısı
n	Akış davranış indeksi
η	Görünür viskozite
η^*	Kompleks viskozite
R^2	Determinasyon katsayısı
ω	Açısal Hız
τ	Kayma gerilimi
τ_0	Akma gerilimi (Yield stress)
$\dot{\gamma}$	Kayma hızı

KISALTMA LİSTESİ

Al ⁺³	Aleminyum
Cu ⁺²	Bakır
Cm	Santimetre
C	Karbon
Da	Dalton
EPP	Elma posası pektini
EPMP	Elma posası modifiye edilmiş pektini
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FAO	Gıda ve tarım organizasyonu
g	Gram
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
H	Hidrojen
HCl	Hidroklorik Asit
Ha	Hektar
HM	Yüksek metoksilli
LM	Düşük metoksilli
mg	Miligram
N	Normal
NaOH	Sodyum Hidroksit
O	Oksijen
Pa	Paskal
R	Radikal grup
PPP	Portakal posası pektini
PPMP	Portakal posası modifiye edilmiş pektini
ŞPPP	Şeker pancarı posası pektini

ŞPPMP Şeker pancarı posası modifiye edilmiş pektini



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Pektin eldesi akım şeması	19
Şekil 4.1 Sıcaklık, pH ve sürenin şeker pancarı posası pektin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi	31
Şekil 4.2 Sıcaklık, pH ve sürenin elma posası pektin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi	31
Şekil 4.3 Sıcaklık, pH ve sürenin portakal posası pektin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi	31
Şekil 4.4 ŞPPP ile ŞPPMP'ne ait FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.5 EPP ile EPMP'ne ait FT-IR spektrumu	34
Şekil 4.6 PPP ile PPMP'ne ait FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.7 ŞPPP ve ŞPPMP'nin 25 °C deki akış davranışı	38
Şekil 4.8 EPP ve EPMP'nin 25 °C deki akış davranışı	38
Şekil 4.9 PPP ve PPMP'nin 25 °C deki akış davranışı	39
Şekil 4.10 ŞPPP ve ŞPPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi	40
Şekil 4.11 EPP ve EPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi	41
Şekil 4.12 PPP ve PPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi	41
Şekil 4.13 ŞPPP'nin G' ve G'' değerleri	43
Şekil 4.14 EPP'nin G' ve G'' değerleri	44
Şekil 4.15 PPP'nin G' ve G'' değerleri	44
Şekil 4.16 ŞPPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 4.17 EPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.18 PPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi	46

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 ŞPPP ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizayn	25
Çizelge 4.2 ŞPPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri	26
Çizelge 4.3 EPP'nin ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizaynı	27
Çizelge 4.4 EPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri	28
Çizelge 4.5 PPP ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizaynı	29
Çizelge 4.6 PPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri	30
Çizelge 4.7 Herschel-Bulkley ve Oswald de Waele modeline göre belirlenen determinasyon katsayısı, akma gerilimi, kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri.....	37
Çizelge 4.8 Arrhenius modeline göre belirlenen determinasyon katsayısı, arrhenius eşitliği sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri	40
Çizelge 4.9 Power-law modelden elde edilen elastik, viskoz modül ve kompleks viskoz değerleri	43
Çizelge 4.10 Arrhenius modelinden elde edilen determinasyon katsayısı, arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri.....	45

**GIDA ATIKLARINDAN ELDE EDİLEN PEKTİNİN MODİFİYE EDİLMESİ,
MOLEKÜLER VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Aslı MUSLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa Tahsin YILMAZ

Bu çalışmada şeker pancarı, elma ve portakal posalarından Box Behnken deneme tasarımı kullanarak optimum sıcaklık, pH ve sürede pektin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pektinlerin karakterizasyonu fourier transform infrared spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve ayrıca galaktronik asit içeriği HPLC ile saptanmıştır. Karakterizasyonu yapılan pektinlerin pektinaz enzimiyle modifikasyonu yapıp, yapısında meydana gelen değişikliklerin reolojik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır.

Şeker pancarı, elma ve portakal posalarından pektin eldesinde en yüksek verim portakal posasında bulunmuştur.

FT-IR analizi, ilk olarak elde edilen örneklerin pektin olup olmadığının belirlenmesinde, ikinci olarak ise pektin olarak belirlenen örneklerin enzimle muamale edildikten sonra başlangıca göre yapısında meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Başlangıçta gıda atıklarından elde edilen örneklerin tanımlanmasında cihazın sahip olduğu kütüphane kullanılmış olup elde edilen sonuçlarla kütüphanedeki pektin eşleştirilmiştir.

Galaktronik asit içeriği de FT-IR analizinde olduğu gibi çalışmanın iki aşamasında da belirlenmiştir. Öncelikle başlangıçta elde edilen pektinlerin galaktronik asit içeriği belirlenmiş ve daha sonra modifiye edilen pektinin galaktronik asit içeriğindeki değişimi görmek için analiz tekrarlanmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda galaktronik asit içeriğinin, modifiye pektinde arttığı belirlenmiştir.

Reolojik analizleri gerçekleştirmek amacıyla örneklere steady, frequency sweep ve bunların sıcaklıkla değişim analizleri yapılmıştır. Steady analiz sonuçlarının hesaplanması için Herschel Bulckley modeli, frequency sweep sonuçlarının hesaplanması için üslü yasa modeli, sıcaklıkla değişim sonuçlarının hesaplanması için Arrhenius modeli kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pektin rneği pseodoplastik özellik göstermiş olup modifikasyon işlemi sırasında pektinaz enziminin ester bağlarını parçalaması sebebiyle viskozitede yüksek oranda düşme görülmüştür ve pektin sahip olduğu viskoelastik özelliğini kaybetmiştir.

Anahtar kelime: Pektin, modifikasyon, reolojik, elma, portakal, şeker pancarı posası

ABSTRACT

MODİFİCATION OF PECTİN OBTAINED FROM FOOD WASTE AND DETERMINATION OF MOLECULER AND RHEOLOGİCAL PROPERTİES

Aslı MUSLU

Food Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Mustafa Tahsin YILMAZ

In this study, pectin production from sugar beet, apple and orange pulp are performed in optimum temperature, pH and time using Box Bohnken design. FT-IR analysis for characterization of pectin derived from food waste is performed using Fourier transform spectroscopy and also its galacturonic acid content is determined by HPLC analysis carried out as well. The effects structurel changes of characterized pectin samples modified with pectinase on rheological properties are investigated.

The highest pectin yield is obtained in orange pomace compered to sugar beet pulp and pectin from apple.

FT-IR is employed to determine not only if the sample posses pectin but also structurel changed resulted from enzyme treatmet of pectin sample in comparison with pectin samples without treatment. In the idetification of samples obtained, FT-IR is used, the result has been method with pectin spectra located in FT-IR library.

Galacturonic acid content is made in the second stage of the thesis like FT-IR analysis. Firstly, it is determined galacturonic acid content of pectin initially obtained. Then, the modified pectin is repeated analysis to see the change in the galacturonic acid content. The results of the analysis of the galacturonic acid content was observed to increase the modified pectin.

In order to steady rheological analysis frequency sweeps and their temperature dependence analysis are performed. Herschel Bulckley model for calculating the Steady analysis, sweep frequency power -law model for calculating the results and, the Arrhenius model was used to calculate the temperature dependence results. First, after the pectin obtained from food wastes and rheological analyzes are performed rheological analysis was made of the modified pectin. According to the obtained results pectin samples have pseodoplas ester bond during the modification process which highly dicrease in viscosity and but also pectin lost its viscoelastic properties.

Keywords: Pectin, modification, rheological, apple, orange, sugar beet pulp



YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Pektik maddeler kompleks asidik heteropolisakkaritler olup, bitkilerin hücre zarında, hücre aralarında veya orta lamel bölgesinde kolloidal olarak bulunurlar. Genel olarak pektin, farklı oranda metil ester grubu bulunduran, suda erime özelliği nötralizasyon derecesine göre değişen, uygun şartlar altında şeker ve asitle jelimsi bir yapı oluşturan kompleks polisakkaritlerdir. Pektin bitkisel kaynaklı bir stabilizatör olup, miktarı meyve ve sebzeye göre farklılık göstermektedir. Tarımsal endüstri artıkları olan; elma posası, portakal kabuğu, ayçiçeği tablası ve şeker pancarı posası önemli miktarda pektin içermektedir. Meyve ve sebzelerden elde edilebilecek pektin miktarı ve bileşimi; bitkinin türüne ve çeşidine, olgunluk derecesine, ekstraksiyon öncesi uygulanan işlemlere, meyve ya da sebzenin ekstraksiyonda kullanıldığı bölgesine ve ekstraksiyon şartlarına göre değişiklik göstermektedir [1-3].

Pektik maddeler anhidrogalaktronik asit ünitelerinden oluşmaktadır. Bu maddelerin sahip olduğu yüksek su tutma kapasitesi karmaşık ve kollodial karbonhidrat türevlerinden kaynaklanmaktadır. Pektik maddelerin yapısını oluşturan galaktronik asit üniteleri birbirine α 1-4 glikozidik bağıyla bağlanmıştır. Bu maddelerin molekül ağırlığı 30000-300000 Da arasında değişmektedir. Pektik maddeler; pektinik asit, pektin, pektik asit ve bunların tuzlarını içeren alt birimlerin toplamına verilen isimdir [4].

Amerikan Kimya Derneğine göre pektik maddeler; protopektinler, pektik asitler, pektinik asitler ve pektinler olarak dört ana gruba ayrılmaktadır. Pektinler, pektinik asit ve pektik asit suda kısmen çözünüyorken protopektinler suda çözünmemektedir [5].

Pektik asitte, poligalaktronik asit zincirinde bulunan karboksil gruplarının çok az miktarı metille esterleşirken, pektinik asitte ise daha fazla metille esterleşmiştir [6].

Pektin; otsu olmayan bitkilerin hücre duvarından ekstrakte edilen kompleks bir polisakkarittir [7]. D-galaktronik asit üniteleri ve metoksil gruplarını meydana getirmek için α 1-4 bağlanmasıyla oluşan uzun bir zincirdir. Aynı zamanda bitki hücreleri arasında doğal harç maddesi olarak görev yapmaktadır [8-9]. Yapısında 300-1000 galaktronik asit ünitesi bulunmaktadır [3],[76]. Aynı zamanda meyve ve sebzelerin tüketilmesi ile vücuda alınan doğal bir diyet bileşendir. Pektinin sağlık üzerinde yararlı etkileri vardır. Sağlık üzerine olan etkisi sahip olduğu diyet lifinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Pektin ince bağırsakta çok az sindirilmektedir kalın bağırsakta kolon bakterileri tarafından fermente edilmektedir. Bu fonksiyonundan dolayı prebiyotik etkiye sahiptir.

Ticari pektin üretimi meyve suyu üretim artığı olan elma ve portakal posalarından ya da şeker üretim artığı olan şeker pancarı posasından yapılmaktadır. Elma ve portakal pektinleri jelleştirici, inceltici ya da stabilize edici özelliğe sahiptir. Şeker pancarı pektininin jel verme özelliği zayıf, fakat bu pektinin emülsifiye etme özelliği yüksektir [10].

Yapıdaki metoksil grupları zincir boyunca esterifiye olmaktadır. Yan zincirde nötral şeker olan ksiloz, galaktoz, ramnoz ve arabinoz yer almaktadır. Ramnoz şeker aynı zamanda ana zincirde de olabilmektedir [11].

Pektinler esterleşme derecesine göre ikiye ayrılmaktadır. Esterleşme yüzdesi %50 den az olanlar Ca varlığında jel meydana getirirken, esterleşme yüzdesi %50 den yüksek olanlar asit ve şekerle jel meydana getirirler [12].

Meyvenin yapısında bulunan pektin miktarı çeşit ve olgunlaşma gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Olgunlaşma arttıkça pektin miktarı azalmaktadır [13].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı meyve suyu üretim artışı olan elma ve portakal posalarından ayrıca şeker üretim artışı olan şeker pancarı posasından yüksek verimde pektin elde etmek, elde edilen pektinin yapısında enzimatik modifikasyon gerçekleştirerek reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimi belirlemektir.

Bu amaç doğrultusunda çalışmalar altı aşamada yapılmıştır. Bu aşamalar;

1. Pektinin maksimum verimde ekstrakte edilmesi için merkezi karmaşık deneme tasarımı kurulması,
2. Kurulan deneme tasarımına işlem parametreleri belirlenen her bir örnek için pektin üretiminin yapılması,
3. Elde edilen her bir pektin örneğinin karakterizasyonunun yapılması,
4. Karakterizasyonu yapılan her bir pektin örneğinin enzimatik modifikasyonunun yapılması,
5. Her bir pektin ve modifiye pektin türevlerinin reolojik özelliklerin belirlenmesi,
6. Sonuçların istatistiksel ve matematiksel olarak değerlendirilmesi şeklinde sıralanabilir.

1.3 Hipotez

Doğal bitkisel kaynaklı bir polisakkarit olan pektin; kıvam verici, jelleştirici, emülsifiye edici, stabilize edici özelliklere sahip olmasından dolayı gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. En çok kullanıldığı gıdalar; reçel, şekerleme, fırın ve pastacılık ürünleri ile meyve suları şeklinde sıralanabilir.

Pektin bitkisel kaynaklı bir gıda katkı maddesidir ve hammaddesi ülkemizde yüksek oranda bulunmaktadır. Bilindiği gibi ülkemiz meyve sebze üretimi açısından oldukça zengindir. Ülkemizde tarımı yapılan meyve ve sebzeler taze olarak tüketildiği gibi çeşitli ürünlere de işlenmektedir. Bu ürünlerden özellikle meyve suyu endüstrisi artışı olan elma ve portakal posası ve ayrıca şeker üretim endüstrisi artışı olan şeker pancarı posası yüksek oranda pektin içermektedir. Ayrıca, bu artıklarda bulunan pektinin kıvam verme özelliği de yüksektir.

Endüstri artığı olarak ortaya çıkan bu artıklar genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilmekte ya da çöpe atılmaktadır. Bu artıkların pektin üretiminde değerlendirilmesiyle katma değeri daha yüksek ürün elde edileceği ve böylelikle ülkemiz ekonomisine katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Ülke nüfusumuzun gün geçtikçe artması artıkların değerlendirilmesi gerekliliğini ön plana çıkarmaktadır. Bunlara ek olarak ülkemizde doğal ham maddesi bulunan pektinin büyük bir kısmı yurt dışından ithal edilmektedir. Pektinin yurt dışından ithal edilmesi ülkemiz açısından tezat bir durum ortaya çıkarmaktadır.

Bu tez çalışmasında gıda endüstrisinin önemli artıkları olan şeker pancarı, elma ve portakal posalarından maksimum verimde pektin üretilerek, bu önemli artıkların değerlendirilmesi amaçlanmış ve elde edilen pektinlere enzimatik modifikasyon uygulayarak pektinin reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

2.1 Hammadde

Hammadde olarak şeker pancarı, elma ve portakal posası kullanılmıştır.

2.1.1 Elma

Elma, Rosales takımının, Rosaceae familyasının, Pomoideae alt familyasından Malus cinsine girmektedir. Malus cinsi içerisinde Asya, Avrupa, Amerika ve diğer ülkelerde tarımı yapılan 30'dan fazla tür bulunmaktadır [14].

Elmanın kültürümüze ne zaman alındığı bilinmemekle beraber Asya ve Avrupa kıtalarında tarihten önceki çağlardan bu yana tarımı yapılmaktadır. Ülkemizde üretim ve alan bakımından elma, ılıman iklim meyvelerinin başında gelen bir meyve türüdür. 2007 yılında tarımı yapılan elma miktarı 2.266.437 ton'dur. Dünyada üretilen elma miktarı ise 64.255.520 ton'dur. Dünya elma üretiminde, Türkiye dördüncü sıradadır. İlk üçte ise sırasıyla Çin, ABD ve İran yer almaktadır. Anadolu'dan Yunanistan ve İtalya yolu ile bütün Avrupa'ya yayılmış olan elma buralardan da ilk göçmenlerle Kuzey Amerika'ya götürülmüştür [15]. Kuzey Amerika, Güney Afrika, Yeni Zelanda ve Avustralya'da elma tarımı yeni olmasına rağmen bu bölgelerde günümüzde elma kültürünün ileri derecede teknik düzeye ulaştığı görülmektedir [16].

Türkiye'deki tarım alanlarının %10,4'ü meyve-zeytin-bağ alanı olarak değerlendirilmektedir. Yılda yapılan meyve üretimi yaklaşık 14,1 tondur. Yumuşak çekirdekli meyveler bu üretimin %17,7'lik kısmını oluşturmaktadır. Yumuşak çekirdekli

meyveler içerisinde de ağaç sayısının %72,1'ini, üretim miktarının %84'ünü ve pazarlanabilen bitkisel üretim değerinin %3,5'ini elma oluşturmaktadır [17].

2.1.2 Portakal

Tropik ve subtropik iklim alanlarında yaşayan turuncgillerin anavatanı Çin, Güneydoğu Asya ve Hindistan'dır. Ticari anlamda yetiştiriciliği sıcaklığın -4 °C'nin altına düşmediği yörelerde yapılmaktadır.

Ülkemizde Akdeniz ve Ege bölgesi başta olmak üzere sahil kesimlerinde yıllık 2,3 milyon ton narenciye yetişmektedir. 1990 yılında portakal üretim miktarı 735 bin tonken 1993 yılında 840, 1995 yılında 842, 2000 yılında ise 1070'e yükselmiştir. [18-22].

2.1.3 Şeker Pancarı

Chenopodiaceae familyasında yer alan şeker pancarı iki yıllık yazlık bir endüstri bitkisidir. Ülkemizde şekerin hammaddesi olarak yetiştirilen şeker pancarının 2000 yılı verilerine göre ekim alanı 410.023 ha' dır [17],[23]

Ülkemizde şeker pancarı üretim konusundaki ilk girişimler Uşak'ta çiftçilik yapan Molla oğlu Nuri Bey öncülüğünde 1923 yılında kurulan Uşak Terakki Ziraat A.Ş. aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. İlk üretimleri 10.12.1926 yılında 500 ton/gün şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ülkemizde 28 adet şeker fabrikası bulunmaktadır. Bunlardan devlete ait olan fabrikalar, Alpullu, Uşak, Eskişehir, Turhal, Burdur, Kayseri, Susurluk, Elbistan, Elazığ, Erzincan, Erzurum, Malatya, Ankara, Kastamonu, Afyon, Ilgın, Muş, Bor, Çarşamba, Erciş, Ereğli, Çorum ve Kars Şeker Fabrikalarıdır [24-27].

2 milyon tona yakın üretim ile Dünya Şeker üretiminin yaklaşık %10'nu karşılayan Türkiye, 1995/96 kampanya değerlerine göre pancar şekeri üreten Avrupa ülkeleri içerisinde 7. sırada; Dünya ülkeleri arasında ise 8. sırada yer almaktadır [28].

2.2 Pektinin Yapısı ve Genel Özellikleri

Meyve ve sebzelerin yapısında bulunan, kompleks kolloidal polisakkarit olan pektinler genel olarak tüm genç bitkilerin hücre duvarlarında ve hücre aralarında bulunur. Bitkiler olgunlaştıkça yapıdaki pektin giderek azalmaktadır. Bazı bitkisel hücreler tek tabakalı bir duvarla çevrili olduğu halde bazıları üç tabakadan meydana gelmektedir. İç ve dış tabakalar arasında kalan ve orta lamella olarak adlandırılan bölge pektik maddelerden oluşmaktadır. Aynı zamanda pektin hücreleri birbirine bağlar. Pektik maddeler hücre çekirdeğinin bölünmesiyle oluşmaktadır. Pektin bulunduran zar hücreyi ikiye böler ve bölünme devam ederken selülozik zarlar orta lamellada pektik maddelere dönüşür. Her meyve ve sebzede farklı miktarda bulunan pektinler bitkisel kaynaklı stabilizatörlerdir [29-30],[32].

Pektik maddeler hidroliz edildiklerinde galaktronik asit ve metanol açığa çıkmaktadır. Bunlar D-galaktronik asit veya D-galaktronik asidin metil esterinden oluşan polisakkaritlerdir. Bir üronik asit olan D-galaktronik asit, D-galaktozun son alkol grubunun yükseltgenmesiyle oluşur. α 1-4 glikozidik bağları pektik maddeleri oluşturan D-galakturonik asitleri birbirine bağlayarak düz bir zincir meydana getirirler. Pektinler, D-galakturonik asit birimlerinin yanında yapısında diğer şekerleri de içermektedir. D-galaktoz, L-arabinoz ve L-ramnoz en önemlileridir. Bu şekerler pektin molekülüne kovalent bağlarla bağlanmıştır [14],[3],[33-37].

Pektinin ana zincirini oluşturan galaktronik asitlerin karboksil grupları, metil gruplarıyla kısmen esterleşmiş, kısmen katyonlarla nötralleşmiş ya da serbest halde bulunabilirler [38].

Pektik maddelerin birbirinden farkı, polimer zincirinde yer alan galaktronik asit birimlerinin kimyasal niteliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Pektik asit; metil ester grubu içermeyen poligalaktronik asitlerden oluşmaktadır. Pektik asitin tuzuna pektat denilmektedir. Pektinik asitte ise bazı karboksil grupları metil grupları ile esterleşmiştir. Pektinik asitin tuzlarına da pektinat denir. Pektinik asitler asit, şeker ve metoksil değeri düşük olanlarda metal iyonu ilavesiyle jel meydana getirirler. Pektin; değişik oranlarda metil ester grubu bulunduran, şeker ve asitle uygun koşullarda jel yapabilen ve suda çözünebilen pektinik asitlere denir. Protopektin; bitkilerde bulunan

ve soğuk suda çözünmeyen fakat sıcak su, asit veya tuz çözeltileri ile yapıdan ekstrakte olan pektik maddelerdir. Protopektin bitkisel hücrenin birinci duvarında zengin miktarda bulunur. Pektik maddelerin kimyasal değişikliğe uğraması meyvenin olgunlaşması sırasında meydana gelmektedir. Olgunlaşma ilerledikçe pektinik asit pektik aside hidrolize olmaktadır. Aşırı olgun meyvelerden yapılan reçel ve marmelatta zayıf bir jel yapısı oluşur [10],[2],[34],[36-37].

Pektin molekülündeki farklılıklar; esterleşme derecesi, poligalaktronik asit zinciri boyunca metil ester gruplarının dağılım şekli, polimerizasyon derecesi (molekül ağırlığı) ve pektin molekülüne bağlı nötral şekerlerin cins ve miktarından kaynaklanmaktadır [10],[33],[35],[39-40].

Pektinler saf su içerisinde çözünürler. Tek değerlikli tuz olan pektinik ve pektik asit genellikle suda çözünür. İki ve üç değerlikli katyon tuzları ise suyun içinde zayıf bir çözünürlük gösterirler ya da çözünmezler. Pektin tozu suyun içine eklendiği zaman hızlıca hidrate olur ve küme şeklini alır [10],[41].

Uygun konsantrasyonlarda çözündürülmüş pektin konsantrasyonları newtan tipi akış özelliğinde olup genel olarak pektinler newtan tipi olmayan akış gösterip pseudoplastik davranış gösterirler. Yani kayma hızı arttıkça viskoziteleri azalmaktadır.

Polimer zincirinin bir araya gelmesinin engellenmesi ile karboksil iyon arasında itme kuvveti oluşur. Buna ek olarak polimer zincirlerinin bir araya gelmemesi için her polimer zinciri ve özellikle her karboksil grubu yüksek derecede hidrate olacaktır. Pektinin tek değerlikli tuz solüsyonlarının her polimerinin uzun, hidrate ve bağımsız olması sebebiyle viskoziteleri stabildir [42].

2.3 Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri

2.3.1 Fiziksel Özellikleri

En iyi çözücüsü su olan pektin, açık renklidir. Pektinin iyi bir jel oluşturabilmesi için tamamen çözünmesi gerekmektedir. Pektin; formamid, dimetil sülfoksit, dimetil formamid ve sıcak gliserol hariç organik çözücülerde çözünmezler. Suda çözünmüş olan pektini çöktürmek için sulu çözeltilisine, metanol, etanol, propanol veya aseton gibi

suyla karışabilen çözücüler, Cu^{+2} , Al^{+3} gibi çok değerlikli katyonlar, setiltrimetil amonyum bromür, polietilenimin gibi suda çözünebilen polimerler ve kazein gibi bazı proteinler ilave edilir [2],[34],[43].

Pektinin bir erime noktası yoktur. Isıtıldığı zaman kömürleşir. Sıcaklığa en dayanıksız pektin pancar pektinidir [2],[44].

Pektinin ortalama molekül ağırlığı 10000-400000 Dalton arasında değişmektedir. Bu farklılığın sebebi ise; pektin türü, pektin hazırlama yöntemi ve ölçme yönteminden kaynaklanmaktadır. Molekül ağırlığı, esterleşme derecesi, elektrolitlerin varlığı, pH, sıcaklık ve konsantrasyon gibi faktörlere bağlı olarak pektinin vermiş olduğu viskozite değişmektedir. Molekül ağırlığının ve nötralizasyon derecesinin artmasıyla intrinsik viskozite artıyorken elektrolit ilavesiyle düşmektedir[2], [45-49].

2.3.2 Kimyasal Yapısı

Yaklaşık 200 yıl önce keşfedilen pektinin kompozisyonu ve yapısı hala tam olarak bilinmemektedir. Pektinin yapısını belirlemek oldukça zordur çünkü bitkiden izolasyonu, depolama ve bitkinin büyümesi sırasında pektin değişime uğramaktadır [50].

Pektin linear polisakkarittir. Diğer polisakkarit bitkilerine benzer özelliktedir. Diğer bitki polisakkaritleri gibi polidispers, polimoleküler ve kompozisyonu ekstraksiyon uygulama yöntemine ve elde edildiği kaynağa göre değişmektedir.

Pektin yapısında ki serbest karboksil grubundan dolayı sulu çözeltisi asidiktir. Yapısında ki karboksil grubu nötralleşmemiş pektinin %0,5-1'lik sulu çözeltisinin pH değeri 3,2-3,4 arasındadır. Pektinin galaktronik asitinin hidrolize olabilmesi için sıcak asitle muamele edilmesi gerekmektedir. Sıcak asitin konsantrasyonuna ve sıcaklığına bağlı olarak pektin galaktronik asitlerine hidrolize olur. Düşük sıcaklıkta uygulanan ekstraksiyonda asitler glikozid bağlarının hidrolizinden ziyade metil ester gruplarının hidrolizini gerçekleştirirler. Sıcaklıktaki bir derecelik artış bile glikozid bağlarını hidrolize eder ve pektinin molekül ağırlığının düşmesine neden olur. Molekül ağırlığının düşüşünü engellemek için pektin molekülü uygun koşullarda asitlerle deesterifikasyona tabi tutulur [2],[44].

Pektinin büyük bir kısmı D-galaktronik asit (GalA) ünitelerinden oluşmaktadır [16]. Galaktronik asit üniteleri birbirine α -(1-4) glikozidik bağıyla bağlanmaktadır. Bu üronik asitler karboksil grubu içerir. Bunlardan bazıları doğal olarak metil ester formunda bulunurken diğerleri ticari olarak karboksil amit grupları oluşturacak şekilde NH_2 ile ticari olarak muamele edilir.

Pektin yaklaşık 1000 şeker ünitesi içermektedir. Pektinin ortalama molekül ağırlığı değişkenlik göstermektedir. Molekül ağırlığının bu farklılığı örneklerden ve yapılarının farklılığında ve örneklerin elde edilme yöntemlerinin farklılığından kaynaklanmaktadır [11],[50-51],[16].

2.3.3 Esterifikasyon derecesi

Poligalaktronik asit zincirinin bir kısmı metil alkol grubu ile esterleşmiş haldedir ve serbest asit gruplarının bir kısmı amonyum iyonu, potasyum ya da sodyum ile tamamen ya da kısmen nötralize edilir. Pektin başlangıçta yüksek esterifikasyon derecesine sahiptir ve deesterifikasyon devam ettikçe, orta tabaka ve hücre duvarı içinde yer alması gerekir. Aynı zamanda olgunluk, doku ve türüne bağlı olarak pektinler geniş bir esterifikasyon derecesine sahiptirler. Genellikle dokudaki esterifikasyon %60-90 aralığındadır [22]. Pektinler deesterifikasyon derecesine göre düşük metoksilli ya da yüksek metoksilli pektin olarak ikiye ayrılırlar. Ticari HM (yüksek metoksilli pektin) pektinlerin genellikle deesterifikasyon derecesi %60-75 arasındayken bu oran LM (düşük metoksilli pektin) pektinlerde %20-40 arasındadır. Bu iki grup pektinin jel mekanizmaları birbirinden farklıdır. HM pektinin jel oluşturabilmesi için az miktarda pektin ve dar bir pH aralığı gerekmektedir. pH 3'lerde jel meydana getirir. HM pektin jelleri sıcaklıkla bozunabilir. Genellikle HM pektinler sıcak suda çözünür ve çözelti içerisinde topaklaşmayı önlemek için şeker gibi çözücü ajan kullanılır. LM pektinlerin jel oluşturması için kalsiyum gibi ortamda iki değerlikli iyonlara ihtiyaçları vardır. LM pektinler HM pektinler gibi pH'ya karşı duyarlı değildirler [11],[16],[50-51].

2.3.4 Pektinin Jelleşmesi ve Jel Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Değişik kaynaklardan elde edilen pektin, şeker ve asitlerle jel oluşturur. Oluşan jelin yapısı; galaktronik asit zincir boylarının, karboksil gruplarının metil grupları ile esterleşme derecelerinin ve uygulanan ekstraksiyon işlemine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Kıvamlı bir pektin jeli oluşumu için asit, şeker ve pektinin sudaki çözeltisi ısıtılıp soğutulur. Ana zincirdeki galaktronik asitte bulunan karboksilik asitlerle esterleşmiş metil grupları; jel oluşturma zamanını, kıvamını ve jel gücünü belirler. Jel oluşumu sırasında ortamdaki suyun miktarı azalmaktadır. Ortamın pH'sı, molekül ağırlığı, esterleşme derecesi, pektinin bileşimi ve cinsi, suda erime durumu, elektrolitlerin varlığı, şekerin cinsi ve miktarı jelin oluşumunu ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Pektin, asit ve şeker jelinin oluşumunda önemli olan faktör ortam pH sıdır. Asit miktarı az olan meyvelerden iyi bir jel meydana gelmez. Genellikle pH derecesi 3,5 in altına düşmeden iyi bir jel oluşmayacağı ifade edilmektedir. pH 2,8 in altında jel sulanır. En iyi jel oluşumu pH 2,8-3,2 arasında gerçekleşir. pH'nın jel oluşumuna olan bu etkisi, asitli ortamın pektin liflerine esneklik kazandırmasıyla açıklanmaktadır. pH 2,8-3,2 arasında mükemmel bir pektin ağı oluşuyorken pH 2,8'in altında gevşek bir ağ meydana gelir. Yüksek molekül ağırlıklı metil ester gruplarının oranı fazla olan yani düşük oranda serbest karboksil grupları içeren pektinler daha iyi jel oluşturmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı pektin yüksek oranda asetil grubu içerdiğinden dolayı stearik etkiyle düşük kıvam vermektedir. Ortamdaki stearik etkiyi kaldırmak için asitli ortamda ekstraksiyon yapılmaktadır. Asetil gruplarının deasetilasyonu ile meydana gelen kısmi hidroliz ile pektinin jelleşme gücü düzeltilmektedir.

Jel oluşumu; yüksek metoksilli pektinlerin serbest karboksil grupları ile komşu moleküllerin karboksil grupları arasında veya hidroksil grupları ile komşu moleküllerin hidroksil grupları arasında kurulan hidrojen bağlarıyla gerçekleşmektedir. Yüksek metoksilli pektinlerin karboksil grupları ortamdaki ayrılırsa elektrostatik itim çok güçlü olmaya başlar ve bu durumda da ikili ağ yapısı meydana gelmez. Asidik ortamda jel meydana gelmesinin sebeplerinden bir tanesi de budur. pH 2,3-2,6 da ortamda karboksil gruplarının ayrılması azalır.

Pektin jeli oluşumu sırasında metil ester gruplarının etkisinin hem ester gruplar arasındaki hidrofobik etkileşim hem de jel başlangıcının, CH₃ grupları arasındaki hidrofobik etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir [52],[10],[2],[8].

Yüksek metoksilli pektinin jel oluşturmaları için ortamda şeker bulunması istenmektedir. Jel oluşumu, pektin moleküllerinin lif şeklinde üç boyutlu bir ağ yapması ve şeker şurubunun bu ağın arasında tutulması şeklinde açıklanmaktadır. Şeker pektin çözeltisinde dehidrasyon etkisi yaparken asit ise pozitif yüklü hidrojen iyonları ile pektin molekülünün negatif yükünü azaltır. Bu etkiler sayesinde koloidal çözünmüş olan pektin çökelir ve üç boyutlu bir şeker pektin jeli oluşur [53-54].

Düşük metoksilli pektinlerin jel oluşturabilmeleri için ortamda kalsiyum iyonuna ihtiyaçları vardır. İki değerlikli katyonlar üç boyutlu ağın oluşması için pektin moleküllerini birbirine bağlamakta ve pektin karboksil grupları ile tuz oluşturmaktadır.

Pektinler; zincirdeki karboksil gruplarının esterleşme derecesine göre, yüksek metoksilli veya düşük metoksilli pektinler olarak ikiye ayrılmaktadır. Metilasyon derecesi; toplam galaktronik asit zincirindeki esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranı olarak ifade edilmektedir. Metoksil miktarı %16,32 olan pektinin tüm karboksil grupları esterleşmiştir. %3-7 arasındaki pektinler düşük metoksilli, %7-16,32 arasında olanlar ise yüksek metoksilli olarak sınıflandırılmaktadır. Yüksek metoksilli pektinlere örnek elma posası, narenciye kabukları ve şeker pancarından elde edilen pektinler örnek verilebilir. Bunların esterleşme dereceleri %50 den daha fazladır. Düşük metoksilli pektinlere örnek; ayçiçeği tablası verilebilir. Bunların esterleşme derecesi %50'den daha azdır. Pektik maddeler esterleşme derecesi ve jel yapma özelliğine göre tanımlanırlar [1-2],[34],[32],[43],[30].

2.4 Pektolitik Enzimler

Pektik mikroorganizmaların ana deposu topraktır. *Actinomyces*, fungus ve diğer bakteriler (*Micromonospora*, *Azotobacter* ve *Rhizobium*) bu mikroorganizmaların üç büyük grubunu oluşturmaktadır [47]. Pektinazlar koloidal olarak çözünmüş olan pektinleri hidrolize uğratıp pektin-protein komplekslerinin oluşturarak flokülasyona neden olurlar [55]. Pektinin en büyük doğal kaynağı metanol olup, mikroorganizmalar

pektin esterazı üretirken ortamdaki metanolü kullanmaktadır. Mikroorganizmalar enzim üretirken ortamda D-galakturonat, pektat ve pektin var ise üretim hızları artar [56].

Bitki hücrelerinin orta lamelinin ve primer hücre duvarının yapısını oluşturan pektik asit ve pektini parçalayan bu enzimlere zincir kırıcı enzimler de denir. Bunlar bakteri, mantar, böcek, nematod ve protozoada bulunmaktadır [57].

Yüksek molekül ağırlıklı pektik asitleri tercih eden bitkisel kaynaklı pektik asitler pektatları indirgen olmayan uçlarına atak yaparak monogalakturonat oluştururlar. Pektik enzimler Ca^{+2} iyonu varlığında sitimüle olurlar. Pektatlar enzim ile tamamen hidroliz olmazlar bunun sebebi ise substratların yapılarındaki düzensizliktir [58].

Pektik maddekere etki eden çok sayıda enzim bulunmaktadır [59]. Enzimlerin etki mekanizmalarına ve pektin molekülünün galakturonan omurgasında olan etkilerine göre pektinesterazlar (ester bağına hidrolize edici enzimler) ve depolimerazlar (zincir kırıcı enzimler) olarak iki sınıfa ayrılmaktadırlar [57]. Depolimerazlar; poligalakturonaz (PG) olarak da adlandırılmaktadır. Bunlar endo ve ekzo poligalakturonaz olarak ikiye ayrılmaktadır. Ekzo-PG, substrata indirgen olmayan uçtan etki ederken Endo-PG ise rastgele etki etmektedir.

Pektik maddeler üzerinde iki farklı mekanizmayla çalışan depolimerazların birincisi glikozidik bağları hidroliz eden hidrolitik reaksiyon, ikincisi ise glikozidik bağları su katılması olmaksızın kıran trans eliminasyon reaksiyonudur. Bu farklı kırılma reaksiyonları pektinazların sınıflandırılmasında kullanılırken depolimerazların bu sınıfına liyazlar denilmektedir [60].

Pektin metilesteraz, zincirdeki metoksil gruplarını ayırarak, yüksek metoksilli pektinin düşük metoksilli pektine dönüşmesine sebebiyet vermektedir. Reaksiyonun ilerleyen aşamalarında ise zincirde metoksil grubu kalmamaktadır ve pektin sadece poligalaktronik aside dönüşmektedir [61].

Mikroorganizmal pektin yıkımı bitki patojenitesinde, simbiyotik yaşamda, bitkisel artıkların bozunumunda, bitkisel besinlerin sindiriminde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca meyve sularının berraklaştırılması ve pektinin uzaklaştırılması gibi pek çok endüstriyel amaçlar içinde kullanılmaktadırlar [57].

2.5 Pektin Kaynağı ve Üretimi

Kompleks polisakkarit olan pektin, yüksek bitkilerin kuru hücre duvarının üçte birini oluşturmaktadır. En yüksek pektin konsantrasyonu orta lamellada bulunuyorken plazma membranı ve birinci duvar da konsantrasyon azalmaktadır. Esterifikasyon derecesi ve molekül ağırlığına bağlı olarak pektinin jel oluşturma kabiliyeti değişmektedir. Pektin farklı kaynaklarda aynı jel özelliği göstermez ve bu durum birçok faktöre bağlıdır. Meyvenin yapısında yüksek oranda pektin olması onun ticari pektin kaynağı olduğu anlamına gelmez [62]. Ticari pektin kaynakları olarak turunçgil kabukları ve elma posası kullanılmaktadır. Kuru elma posasında %10-15 oranında pektin bulunuyorken, turunçgil kabuğu tozunda %20-30 oranında bulunmaktadır. Turunçgil pektini açık krem ya da açık karamel rengine olup elma pektini genellikle koyu renklidir. Bunlara alternatif kaynak olarak şeker üretim artıkları olan şeker pancarı atıkları, ayçiçeği tablası ve mango atıkları kullanılmaktadır [11]. Ticari olarak pektin ekstraksiyonu katı materyalden pH'sı yaklaşık 2 olan sıcak asitli ortamda yapılmaktadır. Sıcak pektin ekstraktından katı atıklar ayrılmaktadır. Bu katı atıkları ayırmak kolay değildir çünkü hem yumuşak hem de sıvı faz viskozudur. Pektin konsantrasyonu ve molekül ağırlığı sıvı fazın viskozitesini artırmaktadır. Pektin ekstraktını durultmak için filtre yardımıyla filtrasyonu yapılır. Berraklaştırılan ekstrakt vakum altında konsantre edilir. Elma ya da turunçgillerden birinin konsantre ekstraktı alkol ile karışım yapılır. Alkol ilave edildikten sonra oluşan güçlü jelatinli kütle pektini oluşturmaktadır. Bu yapı ayrılıp yıkandıktan sonra kurutulup toz haline getirilir ve depolanır [63].

2.6. Pektinin Kullanım Alanları

Pektinin kullanıldığı birçok alan bulunmaktadır. Bunlar; gıda, kozmetik, ilaç endüstrisi, olarak sıralanabilir. Süt endüstrisinde stabilizatör olarak kullanılan pektin, düşük pH'lı süt ürünlerinde kazein ile kompleks oluşturarak koruyucu hidrokolloid olarak görev yapmaktadır [30].

Pektinin gıda endüstrisinde kıvam artırıcı ve jelleştirici olarak kullanılabilmesi için bazı teknolojik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; pektinin jel oluşturma

derecesi veya kapasitesi, pektinin kıvamlaşma süresi ve en iyi derecede çözünmesi şeklinde sıralanabilir. Gıda alanında kullanılan pektinin jel oluşturma özelliği şeker ve asitlerle mümkün olmaktadır. Pektinler gıda ürünlerinde stabil katı formda jel meydana getirir. Pektin; meyve ve sebze sularında, reçel, pasta jölesi, marmelat, şekerleme, karbonatlı ve sade meşrubat, meyveli krema ve süt ürünlerinde jel yapıcı, kıvam verici, emülgatör ve stabilizatör özelliğinden dolayı kullanılır. Düşük metoksilli pektinler; moleküler yapısına ve ortamda bulunan kalsiyum iyonlarının varlığına bağlı olarak jel oluşturur ve kıvam verir. Düşük metoksilli pektinler şekerless ortamda jel oluşturabilmektedirler ve bu özelliklerinden dolayı et ve balık ürünlerinde kullanılabilirler. Şeker endüstrisinde yavaş sertleşen pektinler kullanılırken reçel endüstrisinde hızlı sertleşen pektinler kullanılmaktadır. Pektin ilaç sanayisinde diyareye karşı üretilen bazı ilaçların formülasyonuna katılmaktadır. Toksik etkiyi giderici rolü olan pektinin aynı zamanda yatıştırıcı özelliği de vardır. Kağıt ve tekstil sanayisinde; göstermiş olduğu su-yag emülsiyonlarında emülsiyon tutucu ve ince bir tabaka haline getirilebilme özelliğinden dolayı kullanılmaktadır [2],[8],[30-31],[20].

2.7 Pektin ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Alexander vd. [64] tarafından yapılan bir çalışmada, şeker pancarı posasından elde edilen pektinin enzimatik modifikasyonu yapılmıştır. Şeker pancarı pektininin yapısını oluşturan ramnogalaktronanlar ve arabinanların fizikokimyasal özellikleri enzim kullanılarak modifiye edilmiştir. Kullanılan enzimler; arabinofruktaz, endoarabinaz + arabinofuranosidase, ramnogalaktronaz + rhamnogalakuronan asetil esteraz ve poligalakuronaz+pektin metil esteraz şeklindedir. Enzimlerle muamele edilen şeker pancarı pektininin gerçek viskozitesi, görünür viskozitesi, molekül ağırlığı ve polarize ışığı döndürme yarıçapı özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen verilere göre gerçek viskozitede önemli düzeyde düşme meydana gelmiş, diğer fizikokimyasal özellikler de değişmiştir.

Hans Christian vd. [65]'nin yapmış oldukları çalışmada; şeker pancarı pektininin kimyasal ve enzimatik yollarla modifiye edilerek özelliklerinde meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Çalışmada şeker pancarı pektini şeker pancarı posasından

ekstrakte edilip bitkisel ve mantar kaynaklı pektin esteraz ile enzimatik modifikasyon gerçekleştirilirken asitli metanol ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen şeker pancarı pektininin karakterizasyonun yapılması için kimyasal analizler, makromoleküler ve reolojik özellikler, kapiler elektroforez yapılmıştır. Kimyasal yöntemle modifiye edilen pektinde arabinoz şeker hariç doğal şeker içeriğinde ve molar ağırlığında bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ferulik asit içeriği ise hemen hemen aynı kalmıştır.

Gulillermo vd. [1]'in yapmış oldukları çalışmada; olgunlaşmış kavun meyvesinden izole edilen pektinin metil esterifikasyon derecesinin (MED) FT-IR spektroskopisiyle belirlenmiştir. Üç farklı olgunluk derecesindeki kavun örneklerinden izole edilen pektinlerin metilasyon derecelerine bakılmıştır. Bütün örneklerin ölçümleri katı durumda yapılmıştır. MED dereceleri örneklerin $1630-1745\text{ cm}^{-1}$ magnetik absorbands bölgesini kapsayan spektrum absorbandslarından hesaplanmış olup var olan deney koşulları altında bantlar metil esterin ve galaktronik asitin karboksil grupları için stratejik frekanslar vermiştir.

Lin vd. [66]'nin yapmış oldukları çalışmada; kara duttan farklı esterifikasyon derecelerinde pektin ekstraksiyonu yapılmıştır. İpekböceği endüstrisi tarafından üretilen kara duttan pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Birinci faktör olarak optimizasyonda üretim şartları alınmıştır. Optimum koşullar altında glaktronik asit verimi üst tabakası varken ve yokken sırasıyla $61,73 \pm 1,39\%$, ve $35,12 \pm 0,24\%$ şeklinde bulunmuştur.

Steve vd. [67]'un yapmış oldukları çalışmada; kabaktan enzimatik yöntemle ekstrakte edilen pektinin yapısal ve emülsifiye edici özellikleri incelenmiştir. Kabak pektin fraksiyonu A, alfa amilaz ve selülaz enzimi kullanılarak enzimatik yolla ham kabaktan ekstrakte edilmiştir. Protein içeriğini azaltmak için pronaz ile A fraksiyonu muamele edilerek B fraksiyonu elde edilmiştir. Bulgulara göre (protein içeriği, galaktronik asit içeriği, doğal şeker kompozisyonu ve moleküler ağırlık) pronase ile muamele edilen örnekte moleküler özellikler ve herhangi bir diğer kimyasal etkisi olmadan önemli derecede protein içeriğini düşürmüştür. Ek olarak B fraksiyonunun proteinlerinin ortadan kalkması düşük emülsifiye özellik göstermesine karşı A fraksiyonu yağ ve su

karşında emülsifiye özellik sergilemektedir. FT-IR ve 1D NMR analizleri ile alfa 1-2 bağlı çapraz bağ boyunca linear bölgeleri içeren bazı L-ramnoz ve metil ester gruplarını ve alfa 1-4 D galaktronik asit ünitelerine bakılmıştır.

Sen vd. [68]'in yapmış olduğu çalışmada; şeker pancarı posasından pektinin karakterizasyonu ve verimi üzerine sitrik asit, malik asit ve laktik asitin farklı pH (1,5-2) ve sürelerde (1-2) etkisi hesaplanmıştır. Sonuçlara göre pektinin verimi reaksiyon sıcaklığı artması ve pH'nın azalmasıyla direkt ilişkilidir. pH 1,5 ve 2 saatlik ekstraksiyonda verim %17,2 bulunmuştur. Dahası pektinin fizikokimyasal karakteristiğini asit tipi de etkilemektedir. Özellikle esterifikasyon derecesini (42-71, galaktronik asit içeriğini (% 60,2-77,8) emülsiyon aktivitesi (%35,2-40,1) ve emülsiyon stabilitesini (% 62,1-79,4) etkilediği bildirilmiştir.

Caroline vd. [69]'in yapmış olduğu çalışmada; saf HM, LM ve bunların karışımlarının reolojik özellikleri ve mikroyapıları araştırılmıştır. HM, LM ve bunların karışımları Ca^{+2} ve şeker tarafından jel miksi oluşturulmuştur. Mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu, ışık mikroskobu ve ayna odaklı lazer tarama mikroskobu ile karakterize edilmiştir. HM ve LM pektin jelleri benzer karakterin ağ yapısı ve 500 nm civarında geniş pores ile kümelenmiş ağ göstermiştir. LM pektin kalsiyumun yokluğunda %60 şeker konsantrasyonunda zayıf jel oluşturmuştur. Yüksek homojen olmayan karışım jel yapısı %60 şeker ve Ca^{+2} varlığında reolojik özelliklerinin sinerjik etkisi gözlemlenmiş olup saf jellerinde benzer şekilde davranışları gözlemlenmiştir. Sadece %60 şeker varlığında güzel pektin ağı oluşmuştur ancak yapı zayıftır.

Tillmann vd. [70]'nin yapmış oldukları çalışmada; üç ticari pektin ile yeni modifiye edilmiş pektinin interaksiyonu ve onların kimyasal o-acetilated deesterifiye pektinler araştırılmıştır. Bu çalışma sadece substrat gibi davranan pektin yeteneği üzerine odaklanmayıp aynı zamanda modifikasyonun pektinin viskozitesi ve moleküler ağırlığı üzerine olan etkisine odaklanmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki pektinin modifikasyonu oldukça spesifiktir. Pektinin yan zincirinde meydana gelen değişimler kalsiyum yokluğunda viskoziteyi oldukça düşürmektedir. Bunun aksine ortamda kalsiyum var ise pektin solüsyonun viskozitesi artmaktadır. Modifikasyon işleminden sonra G' elastik modül değeri düşmektedir.

3.1 Materyal

Şeker pancarı posası, Konya şeker fabrikasından satın alınmış olup elma ve portakal İstanbul'da yerel bir marketten satın alınmıştır. Analizlerde pektinaz (*Aspergillus aculeatus*, sigma-aldrich), selüloz (*Trichoderma reesei* atcc sigma), D-(+)-Galakturonik asid monohidrat (fluka) kullanılmıştır.

3.2 Metod

3.2.1 Pektin veriminin optimize edilmesi

Pektin üretim şartları, yanıt yüzey metodu kullanılarak pektin verimi dikkate alınarak optimize edilmiştir. Bu amaçla her bir örnek için (şeker pancarı, elma ve portakal posası) üç faktörlü (pH, sıcaklık ve süre) deneme dizaynı kullanılmıştır. Deneme dizaynında şeker pancarı posası için pH 1,2-1,8 ; sıcaklık 70-90 °C ve süre 2-5 saat aralığında belirlenmiştir. Elma posası için pH 1,5-4,5 ; sıcaklık 60-90°C'de ve süre 1-3 saat arasında belirlenmiştir. Portakal posası için ise pH 1,5-6 ; sıcaklık 30-90 °C , süre 0,5-5 saat arasında belirlenmiştir. Bu üç faktörün çeşitli kombinasyonlarından oluşan deneme noktaları ,şeker panarı posası için Çizelge 4.1'de, elma posası için Çizelge 4.2'de, portakal posası için ise Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Optimizasyon Design Expert programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçların modellenmesinde modifiye model kullanılmış olup backward eliminasyon yöntemiyle önemsiz bulunan terimler

modelden çıkarılmıştır. Elde edilen modellere ait 3D grafikler, Design Expert yazılımı kullanılarak çizilmiştir.

3.2.2 Pektin üretimi

Pektin ekstraksiyonu, Kliemann vd. [71]'ün uyguladıkları yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metotta bazı değişiklikler yapılmıştır. Şeker pancarı posası 60°C de bir gece bekletilerek kurutulmuş olup elma ve portakalların suyu sıkıldıktan sonra benzer şekilde kurutulmuştur. Yanıt yüzey metodu kullanılarak yapılan optimizasyonda en yüksek verim sağlayan faktörler (pH, sıcaklık, süre) belirlenerek pektin eldesi gerçekleştirilmiştir. Şeker pancarı, elma ve portakal posaları pH'ları sırasıyla 1,20, 1,55, 1,52'e ayarlanmış distile suya 1:25 oranı elde edilecek şekilde eklenerek manyetik karıştırıcıda (IKA C-MAG HS 7, Almanya) sırasıyla 80 ,89, 89 °C ye ısıtılıp yine sırasıyla 5, 2 saat 12 dakika, 3 saat 45 dakika ekstraksiyonları yapılmıştır. Ekstrakt 40°C ye soğutulduktan sonra 10.000 rpm de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Süzüntü kısmı boş bir beherin içine alınarak hacminin dört katı kadar %96'lık etil alkol ilave edilmiştir. Çöken pektin cendere beziyle süzülükten sonra % 96'lık etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra 60°C de etüvde bir gece bekletilerek kurutulup öğütücüde toz haline getirilmiştir. Pektin eldesi akım şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Pektin eldesi akım şeması

3.2.3 Pektinin karakterizasyonu

3.2.3.1 Pektin ve türevlerinin FT-IR analizinin yapılması

Analizler, ATR-FTIR spektrofotometre (Bruker,Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin her biri havaya göre background alınarak yapılmıştır. Çözünürlük değeri 4 cm^{-1} 'dir. Numuneye ilişkin ölçümler cihazın sahip olduğu kütüphaneye kontrol edilmiş olup çıkan sonuçlar pektin ile eşleştirilmiştir.

3.2.3.2 Pektin ve türevlerinin galakturonik asit içeriğinin belirlenmesi

Pektinlerde bulunan galakturonik asit miktarı Monsoor vd. [72] tarafından uygulanan metotta bazı modifikasyonlar yapılarak belirlenmiştir. 12 ml 0,1 N NaOH'a 30 mg pektin ilave edilip 2 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından karışımın pH'sı 0,1 N NaOH ile 4,2 ye ayarlanıp 1 mg pektinaz enzimi ve 25 mg selüloz enzimi ilave edilmiştir. Enzimatik aktivite için ağzı kapalı olan cam şişe alüminyum folyo ile sarılarak karanlık ortam oluşturulmuş olup çalkalamalı inkübatörde 55 °C de 25 saat inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyondan sonra örnekler kaba filtre kağıdıyla ardından 0,45 µl şırınga filtre ile süzülüp HPLC'de (HPLC-RID-10A, Shimadzu, Japonya) galakturonik asit içeriği belirlenmiştir. Analizde C18 kolon (partikül boyutu 5 µm) ve PDA (fotodiyot) dedektör kullanılmıştır. Mobil faz olarak kullanılan ultra saf suyun pH'sı 0,1 N HCl ile 2,2 ye ayarlanmıştır. Akış hızı 0,6 ml/dk olarak ayarlanmış olup, dalga sayısı 200 nm olarak belirlenmiştir.

3.2.4 Pektinin enzimatik yolla modifiye edilmesi

Elde edilen her bir pektin örneğinin modifiye edilmesi için, Buchholt vd. [65]'nin uyguladıkları metot temel alınmış olup bu metotta bazı değişiklikler yapılmıştır. 10 g pektin 320 ml saf suda çözündürülmüştür. Örneğin pH'sı %5 lik NaOH ile 4,2 ye ayarlanmıştır. 80 µl pektinaz enzimi ilave edilerek 45°C de manyetik karıştırıcıda 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. 24 saat sonra enzim inaktivasyonu için sıcaklık 75°C'ye ve pH 5,5'e yükseltilmiştir. Karışımın sıcaklığı 40 °C ye düşürüldükten sonra karışım

hacminin dört katı kadar etanol ilave edilerek pektin çöktürülmüştür. Daha sonra cendere bezi ile süzülen modifiye pektin 60 °C de bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Pektin modifikasyonunun akış şeması (Şekil 3.1) de verilmiştir.

3.2.5 Pektin ve türevlerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi

3.2.5.1 Örneklerin Hazırlanması

pH sı 0,1 N HCl ile 3 e getirilmiş 100 ml saf suyun içerisine 3 g örnek ve 10 g şeker yavaş yavaş ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla hızlıca karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım kaynadıktan sonra 30 g daha şeker ilave edilip tekrar kaynaması beklenmiştir. Daha sonra soğuk manyetik karıştırıcı üzerine alınmış olup 1 saat homojen olarak karışması sağlanmıştır. Bu aşamaların hepsi ŞPPP, EPP ve PPP'ne ayrı ayrı uygulanmıştır.

3.2.5.2 Yatışkan faz reolojik analizi

%3 ü pektin olan solüsyonlarının analizi kesme kontrollü ve peltier sistemli bir reometre (Anton Paar, MCR 302, Avusturya) kullanılarak belirlenmiştir. Sabit kesme analizleri 1-100 s⁻¹ kesme hızı aralığında 25°C de gerçekleştirilmiştir. Prob olarak PP50 kullanılmıştır. Elde edilen reolojik verilerin hesaplanmasında, ŞPPP, EPP, PPP, EPMP ve PPMP'i için Herschel-Bulkley model (Eşitlik 3.1) olup ŞPPMP için Oswald de Waele modeli (Eşitlik 3.2) kullanılmıştır.

Herschel-Bulkley model:

$$\sigma = \sigma_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (3.1)$$

Burada σ kayma gerilimini (Pa), σ_0 akma gerilimini (Pa), K kıvam katsayısını (Pa sⁿ), $\dot{\gamma}$ kesme hızını (s⁻¹) ve n akış davranış indeksini ifade etmektedir.

Oswald de Waele model:

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \quad (3.2)$$

Burada σ kayma gerilimini (Pa), K kıvam katsayısını (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ kesme hızını (s^{-1}) ve n akış davranış indeksini ifade etmektedir.

Daha sonra örneklerin, 50 s^{-1} kesme hızında $5-70^\circ\text{C}$ aralığında viskozitenin sıcaklığa bağlı değişimi belirlenmiştir. Ürünlerin görünür vizkozite değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Arrhenius model (Eşitlik 3) ile tanımlanmıştır.

$$\eta_{70} = \eta_0 e^{(E_a/R(T+273.2))} \quad (3.3)$$

burada η_{70} görünür vizkozite (Pa s), η_0 Arrhenius eşitliği sabiti (Pa s), E_a aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), R evrensel gaz sabiti ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve T ise sıcaklıktır (K).

3.2.5.3 Frekans Tarama Testi

Frekans tarama testi analizini gerçekleştirmek için herbir pektin solüsyonu $0,1-100 \text{ Pa}$ aralığında ve 25°C de sabit 10 rad/s açısal hızda strese maruz bırakılmış ve örneklerde meydana gelen deformasyon incelenmiştir. Böylelikle örneklere ait doğrusal vizkoelastik bölge belirlenerek frekans tarama testinin gerçekleştirildiği strain (gerilim) değeri tespit edilmiştir.

Bu test 25°C 'de $0,1-100 \text{ rad/s}$ aralığında, $\%0,5$ strain değerinde gerçekleştirilmiştir. Örneklere ait G' elastik modül, G'' viskoz modül, G^* kompleks modül ve η^* kompleks viskozite değerleri belirlenmiştir

Elde edilen viskoelastik model parametreleri, Power law model (Eşitlik 3.4, 3.5, 3.6) kullanılarak modellenmiştir.

Power-law model:

$$G' = K'(\omega)^{n'} \quad (3.4)$$

$$G'' = K''(\omega)^{n''} \quad (3.5)$$

$$\eta^* = K^*(\omega)^{n^*-1} \quad (3.6)$$

Vizkoelastik parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimini belirleyebilmek için $\% 1$ strain ve $5-70^\circ\text{C}$ aralığında sıcaklık tarama testi gerçekleştirilmiştir. Sonuçların modellenmesi için eşitlik 3.3 kullanılmıştır.

3.2.6 İstatistiksel Analizler

Deneyler sonucunda toplanan datalar, JMP 6 programı kullanılarak gruplar arasında fark olup olmadığı tek faktör ANOVA ile test edilmiş ve %99 güven aralığında ($p < 0,01$) test parametresi kullanılarak belirlenmiştir. Box Behnken deneme tasarımı kullanarak



4.1. Pektin veriminin optimizasyonu

Uygulanan üç faktörlü deneme dizaynı sonucunda, ŞPPP için en yüksek verim 80 °C de pH 1,20 de 5 saat süreyle yapılan ekstraksiyonda elde edilmiş, verim % 19,63 (100 g kurutulmuş şeker pancarı posasında) olarak bulunmuştur. En düşük verim ise 80 °C de pH 1,8 de 2 saatlik ekstraksiyon sonucunda % 3,49 şeklinde bulunmuştur. EPP için en yüksek verim 89 °C'de pH 1,5 de 2 saatlik ekstraksiyon da % 11,36 olarak bulunmuş olup, en düşük verim 65 °C'de pH 3,67 de 2 saatlik ekstraksiyonda %5,21 olarak bulunmuştur. PPP'de ise en yüksek verim 89 °C'de pH 1,88 de 5 saatlik ekstraksiyonda % 28,44 olup en düşük verim 50 °C'de pH 5 de 2 saatlik ekstraksiyonda % 0,58 olarak bulunmuştur. Elde edilen model eşitliğine göre sıcaklık ve süre arttıkça ve pH düştükçe pektin ekstraksiyon verimi artmaktadır. Yapı ve ark., [73]'ün yapmış olduğu çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. Sıcaklık, süre ve pH'nın verim üzerine olan etkilerinin üç boyutlu çizimleri Şekil 4.1-4.2-4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 ŞPPP ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizayn

Deneme Noktaları	Kodlu Değerler			Gerçek Değerler			Sonuçlar
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Verim(%)
1	0	0	0	80,00	3,50	1,50	7,18
2	-1	1	0	70,00	5,00	1,50	6,18
3	0	0	0	80,00	3,50	1,50	8,10
4	-1	-1	0	70,00	2,00	1,50	4,42
5	0	0	0	80,00	3,50	1,50	7,26
6	1	0	1	90,00	3,50	1,80	5,10
7	0	-1	1	80,00	2,00	1,80	3,49
8	-1	0	1	70,00	3,50	1,80	4,60
9	0	-1	-1	80,00	2,00	1,20	11,4
10	1	0	-1	90,00	3,50	1,20	18,6
11	1	-1	0	90,00	2,00	1,50	9,97
12	-1	0	-1	70,00	3,50	1,20	8,43
13	1	1	0	90,00	5,00	1,50	11,5
14	0	1	1	80,00	5,00	1,80	5,72
15	0	1	-1	80,00	5,00	1,20	19,6

X₁, Sıcaklık (°C); X₂, Süre (saat); X₃ pH

Çizelge 4.2 ŞPPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri

Regresyon	SD	F değeri
Model	6	36,31 [*]
X ₁	1	39,62 [*]
X ₂	1	16,30 [*]
X ₃	1	131,24 [*]
X ₁ *X ₃	1	15,93 [*]
X ₂ *X ₃	1	6,33 ^{**}
X ₃ ²	1	8,43 ^{**}
Residual	8	
Uyum eksikliği	6	7,04
Pure Hata	2	
Toplam	14	

X₁, Sıcaklık (°C); X₂, Süre (saat); X₃ pH

*p<0,01

**p>0,01

Varyans analizi tablosuna göre (Çizelge 4.2) model 0.01 anlamlılık düzeyinde önemli bulunmuş ($P<0.01$) ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.9646 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenlerden dolayı elde edilen veriler ile modelin oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 EPP'nin ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizaynı

Deneme Noktaları	Kodlu Değerler			Gerçek Değerler			Sonuçlar
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Verim (%)
1	0	-1	1	75,00	1,00	4,50	5,6288
2	0	-1	-1	75,00	1,00	1,50	10,9313
3	0	1	-1	75,00	3,00	1,50	11,3488
4	1	0	-1	90,00	2,00	1,50	11,2788
5	0	1	1	75,00	3,00	4,50	8,4636
6	1	-1	0	90,00	1,00	3,00	7,6188
7	-1	-1	0	60,00	1,00	3,00	6,5988
8	-1	0	1	60,00	2,00	4,50	5,3083
9	0	0	0	75,00	2,00	3,00	6,7650
10	-1	0	-1	60,00	2,00	1,50	8,4833
11	1	0	1	90,00	2,00	4,50	7,7913
12	0	0	0	75,00	2,00	3,00	7,2725
13	-1	1	0	60,00	3,00	3,00	5,4788
14	0	0	0	75,00	2,00	3,00	6,4275
15	0	0	0	75,00	2,00	3,00	6,2275
16	1	1	0	90,00	3,00	3,00	10,5475
17	0	0	0	75,00	2,00	3,00	7,0300

X₁, Sıcaklık (°C); X₂, Süre (saat); X₃ pH

Çizelge 4.4 EPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri

Regresyon	SD	F değeri
Model	7	60,70*
X_1	1	104,56*
X_2	1	20,73*
X_3	1	178,46*
$X_1 * X_2$	1	26,53*
$X_2 * X_3$	1	9,46*
X_2^2	1	19,54*
X_3^2	1	61,49*
Residual	9	
Uyum eksikliği	5	0,6389
Pure Hata	4	
Toplam	16	

X_1 , Sıcaklık(°C); X_2 , Süre (Saat); X_3 , pH

* $p < 0,01$

$p^{**} > 0,01$

Varyans analizi tablosuna göre (Çizelge 4.4) model 0.01 anlamlılık düzeyinde önemli bulunmuş ($P < 0.01$) ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.9793 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenlerden dolayı elde edilen veriler ile modelin oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 PPP ekstraksiyon koşullarının optimizasyonunda kullanılan Box-Behnken deneme dizaynı

Deneme Noktaları	Kodlu Değerler			Gerçek Değerler			Sonuçlar
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Verim (%)
1	0	0	0	60,00	2,75	3,75	3,2800
2	0	1	1	60,00	5,00	6,00	4,6500
3	0	0	0	60,00	2,75	3,75	3,4000
4	-1	0	1	30,00	2,75	6,00	3,9338
5	1	0	1	90,00	2,75	6,00	8,1338
6	1	1	0	90,00	5,00	3,75	15,1863
7	0	-1	1	60,00	0,50	6,00	0,6725
8	0	1	-1	60,00	5,00	1,50	21,5150
9	-1	-1	0	30,00	0,50	3,75	2,5363
10	1	-1	0	90,00	0,50	3,75	12,5263
11	1	0	-1	90,00	2,75	1,50	28,1737
12	-1	1	0	30,00	5,00	3,75	4,2838
13	-1	0	-1	30,00	2,75	1,50	9,8750
14	0	0	0	60,00	2,75	3,75	4,7225
15	0	-1	-1	60,00	0,50	1,50	11,9575
16	0	0	0	60,00	2,75	3,75	3,2800

X₁, Sıcaklık(°C); X₂, Süre (saat); X₃, pH

Çizelge 4.6 PPP ekstraksiyonuna yönelik oluşturulan modele ait F ve serbestlik derecesi (SD) değerleri

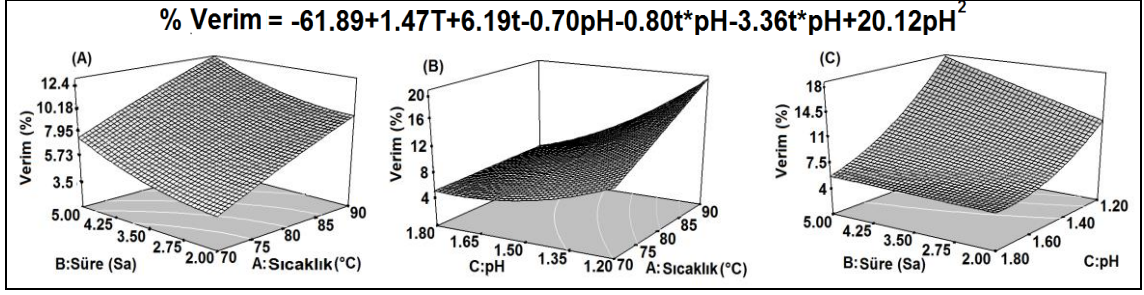
Regresyon	SD	F değeri
Model	9	45,07*
X_1	1	77,49*
X_2	1	13,25*
X_3	1	120,60*
$X_1 * X_3$	1	16,36*
X_1^2	1	17,24*
X_3^2	1	28,41*
Residual	3.04	
Uyum eksikliği	6	5,99
Pure Hata	2	
Toplam	14	

X_1 , Sıcaklık(°C); X_2 , Süre (saat); X_3 , pH

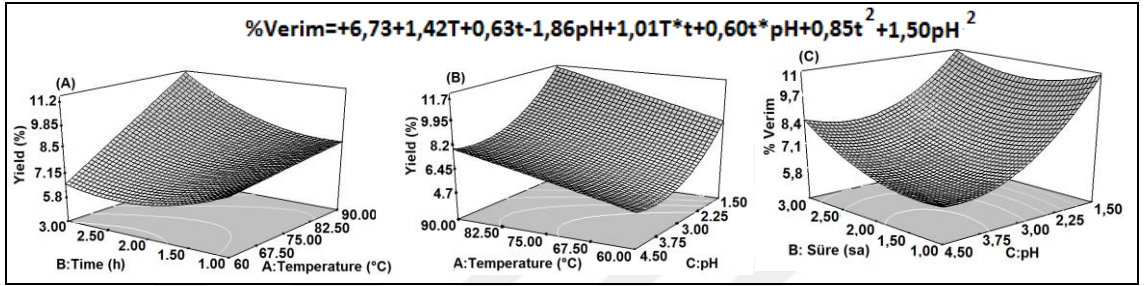
* $P < 0,01$

** $P > 0,01$

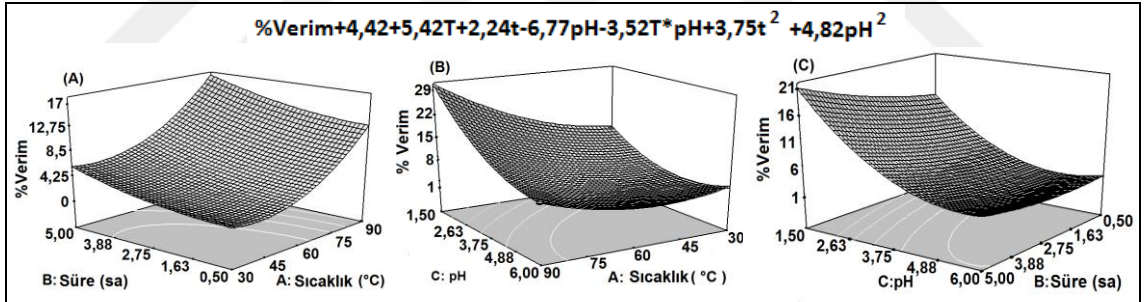
Varyans analizi tablosuna göre (Çizelge 4.6) model 0.01 anlamlılık düzeyinde önemli bulunmuş ($P < 0.01$) ve determinasyon katsayısı (R^2) 0.9851 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenlerden dolayı elde edilen veriler ile modelin oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Sıcaklık, pH ve sürenin ŞPPP ekstraksiyon verimi üzerine etkisi



Şekil 4.2 Sıcaklık, pH ve sürenin EPP ekstraksiyon verimi üzerine etkisi



Şekil 4.3 Sıcaklık, pH ve sürenin PPP ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

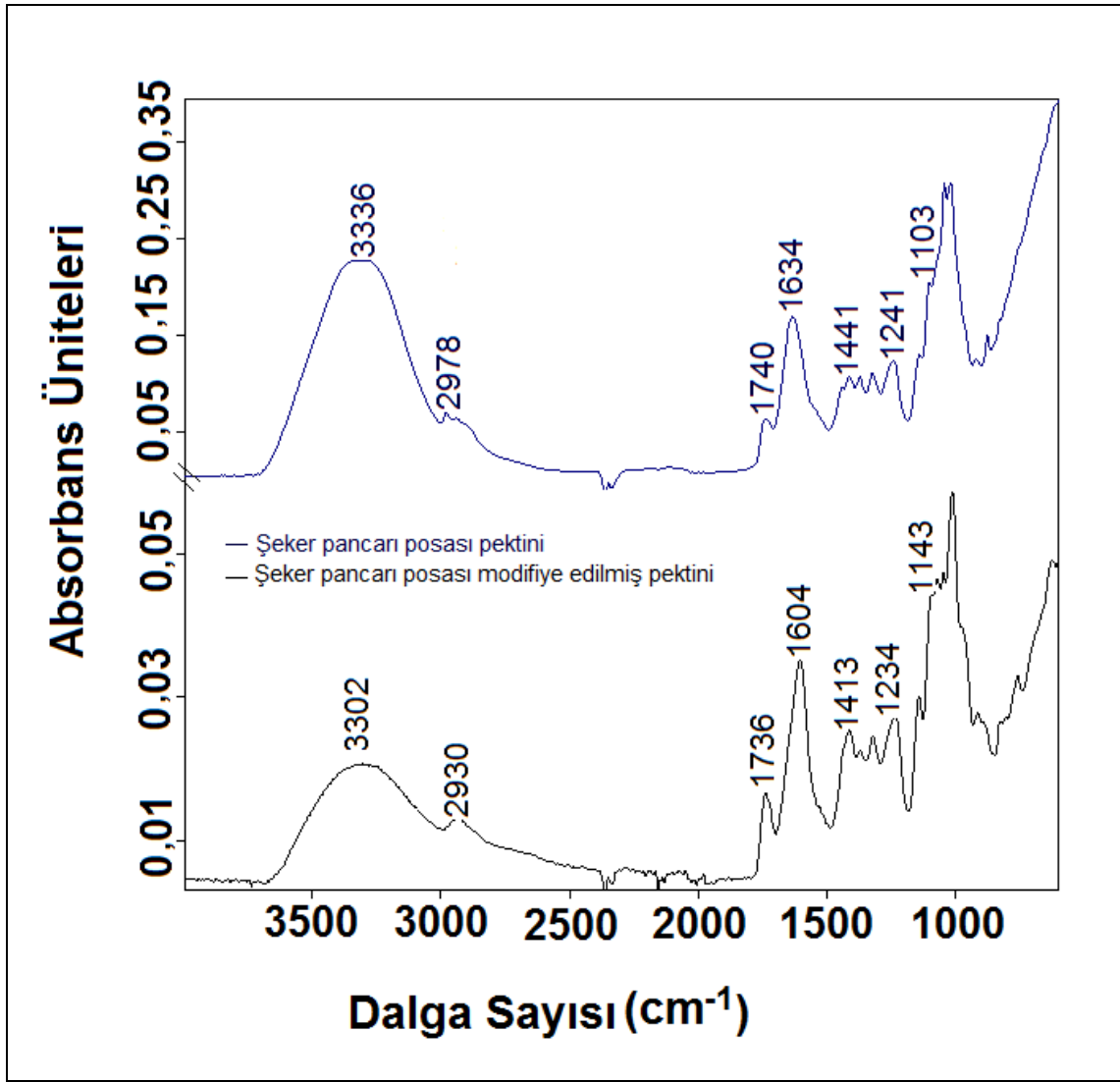
4.2. Moleküler karakterizasyon

Şekil 4.4'de ŞPPP ve modifiye pektinine ait FT-IR spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.5'da EPP ve EPMP'ne ait FT-IR spektrumları, Şekil 4.6'de de PPP ve PPMP ait FT-IR spektrumları yer almaktadır. 1000-1150 cm⁻¹ arası C-OH ve C-O-H gruplarını göstermektedir. 1100-1200 cm⁻¹ arasındaki absorpsiyon bantları, pektinin halka yapısında bulunan C-C ve R-O-R eter gruplarını göstermektedir. 1600-1800 cm⁻¹ arasındaki bölge pektinin spesifik bölgesi olup pektinin tanımlanmasında ve kalitesinin

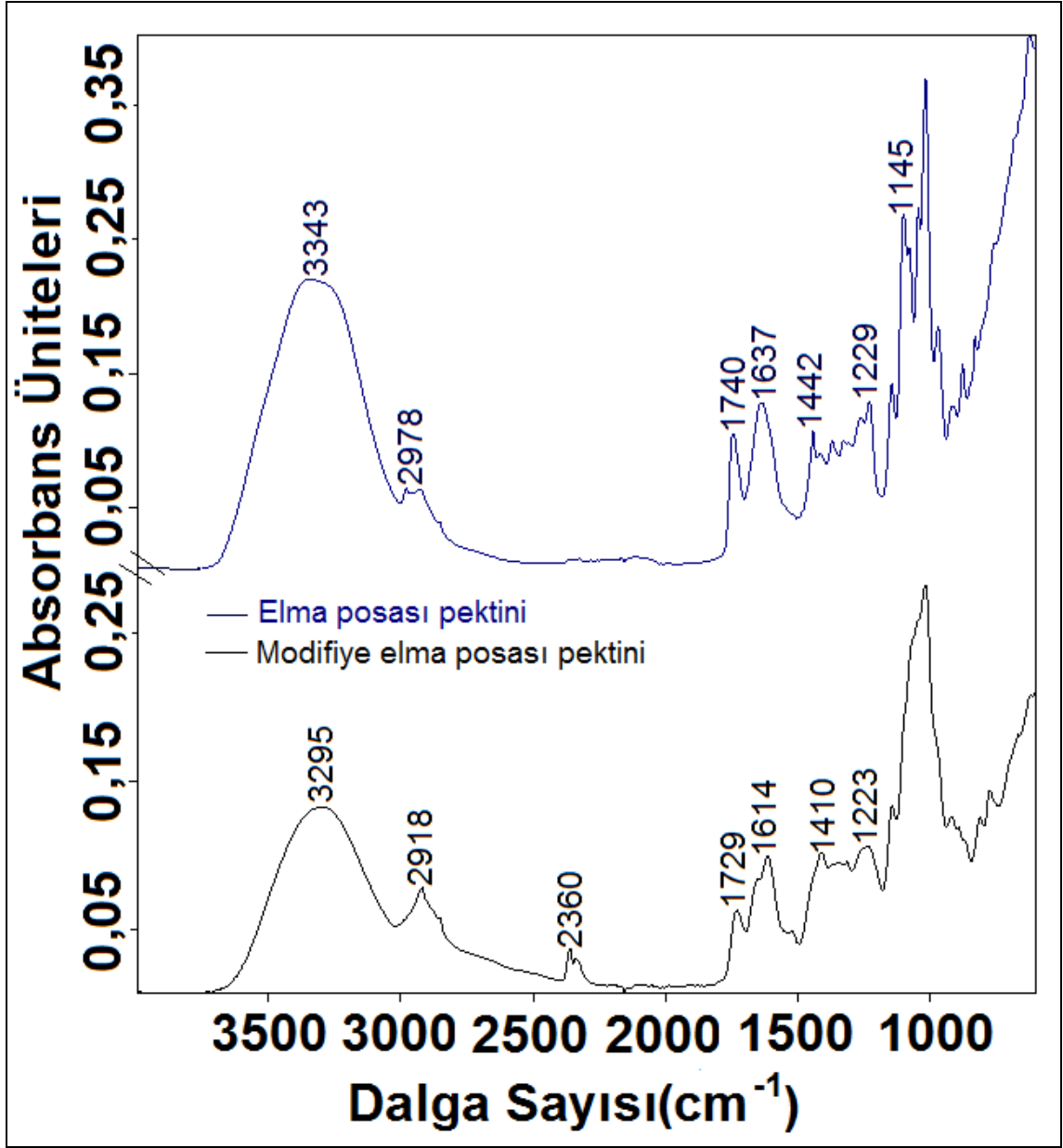
belirlenmesinde kullanılan bölgedir. 1643 cm^{-1} ve 1742 cm^{-1} bantları pektinin serbest ve esterleşmiş karboksil gruplarını göstermektedir. 2930 cm^{-1} bantı galakturonik asitin yapısında bulunan metil esterlerin metil grubunu göstermektedir. 3421 cm^{-1} bantı pektinde bulunan hidroksil gruplarını göstermektedir [66]. Pektin ve modifiye edilmiş pektin arasında meydana gelen farklılıklar FT-IR analizi ile gözlemlenmiştir. Modifikasyon sonrasında; ŞPPP ve ŞPPMP dalga sayıları sırasıyla; hidroksil gruplarının dalga sayısı 3336 cm^{-1} dan 3302 cm^{-1} e, ester gruplarının dalga sayısı 2978 cm^{-1} 'den 2930 cm^{-1} e, 1740 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1} esterleşmiş karboksil gruplarının dalga sayısı ise sırasıyla 1736 cm^{-1} ve 1604 cm^{-1} şeklinde değişim göstermiştir.

EPP ve EPMP'nin dalga sayısı sırasıyla; hidroksil gruplarının dalga sayısı 3343 cm^{-1} den 3295 cm^{-1} e , ester gruplarının dalga sayısı 2978 cm^{-1} den 2918 cm^{-1} e, 1740 cm^{-1} ve 1729 cm^{-1} ,esterleşmiş karboksil gruplarının dalga sayıları ise sırasıyla 1637 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} şeklinde değişim göstermiştir.

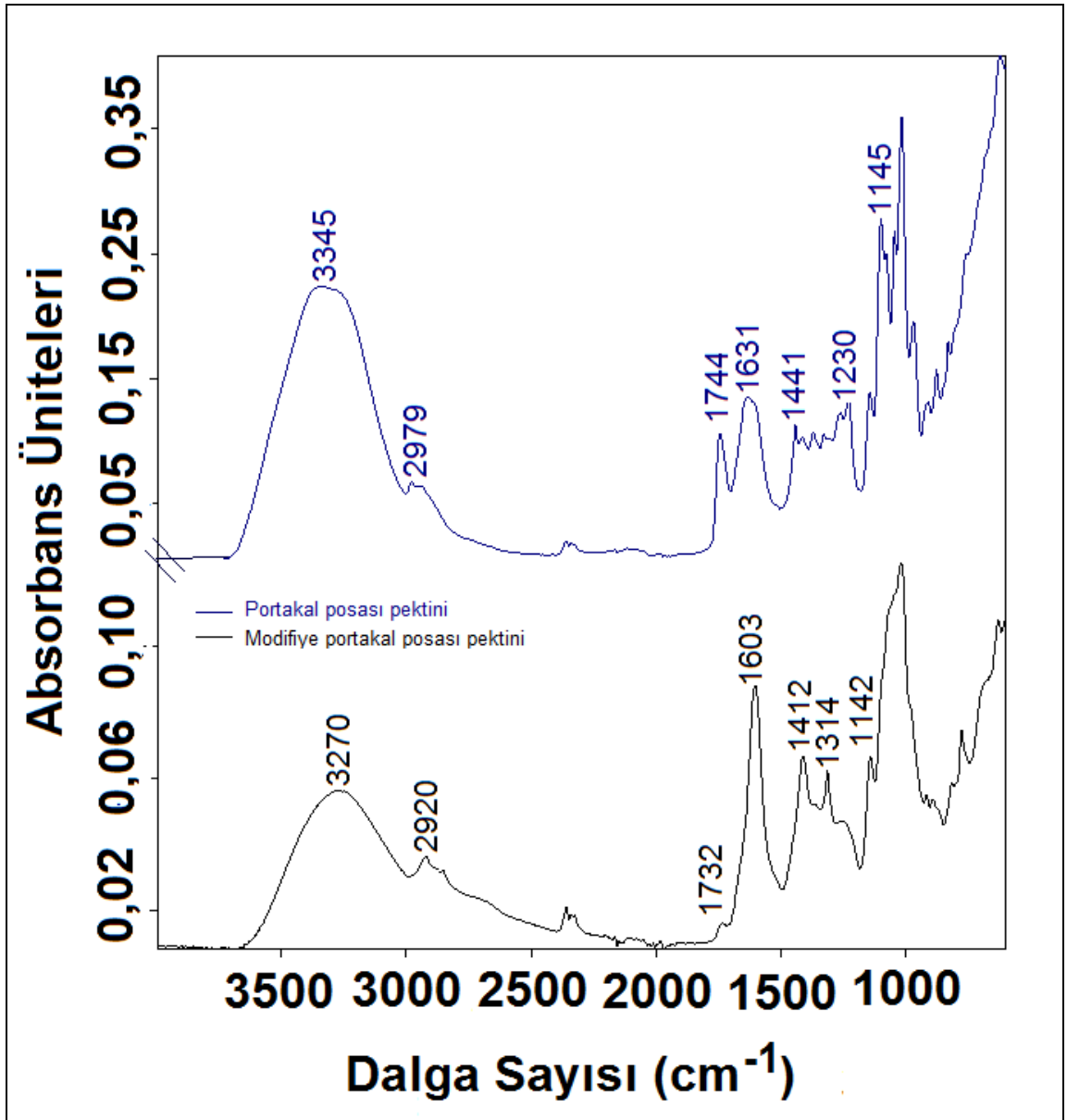
PPP ve PPMP'nin dalga sayıları sırasıyla; hidroksil gruplarının dalga boyu 3345 cm^{-1} den 3270 cm^{-1} e, ester gruplarının dalga sayısı 2979 cm^{-1} 'den 2920 cm^{-1} e, 1744 cm^{-1} ve 1732 cm^{-1} esterleşmiş karboksil gruplarının dalga sayıları ise sırasıyla 1631 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} şeklinde değişim göstermiştir.



Şekil 4.4 ŞPPP ile ŞPPMP'nine ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.5 EPP ile EPMP'ne ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.6 PPP ile PPMP'ne ait FT-IR spektrumu

4.3. Galakturonik asit miktarı

Galakturonik asit içeriği ŞPPP'nin de 356,109 mg/ g kuru pektin, ŞPPMP'nin de ise 413,66 mg/g kuru pektin şeklinde bulunmuştur. EPP'nin galakturonik asit içeriği 367,446 mg/g kuru pektin, EPMP'nin 394,614 mg/g kuru pektin olarak bulunmuş olup PPP 406,4407 mg/g toz pektin, PPMP'de ise 465,336 mg/g kuru pektin şeklinde bulunmuştur.

Galakturonik asit içeriği Uçan vd. [74]'nin yapmış olduğu çalışmada ki galakturonik asit içeriğine uygun bulunmuştur. Buchholt vd. [65]'in yapmış oldukları çalışmada; şeker pancarı posasının galakturonik asit içeriğini 548 mg/g kuru pektin, şeker pancarı posasının modifiye edilmiş pektinin içeriğini ise 567 mg/ g kuru pektin şeklinde bulmuşlardır. Galakturonik asit içeriğinin modifikasyon sonrasında artış gösterdiği bu çalışma ile de desteklenmiştir.

4.4. Yatışkan faz reolojik özellikleri

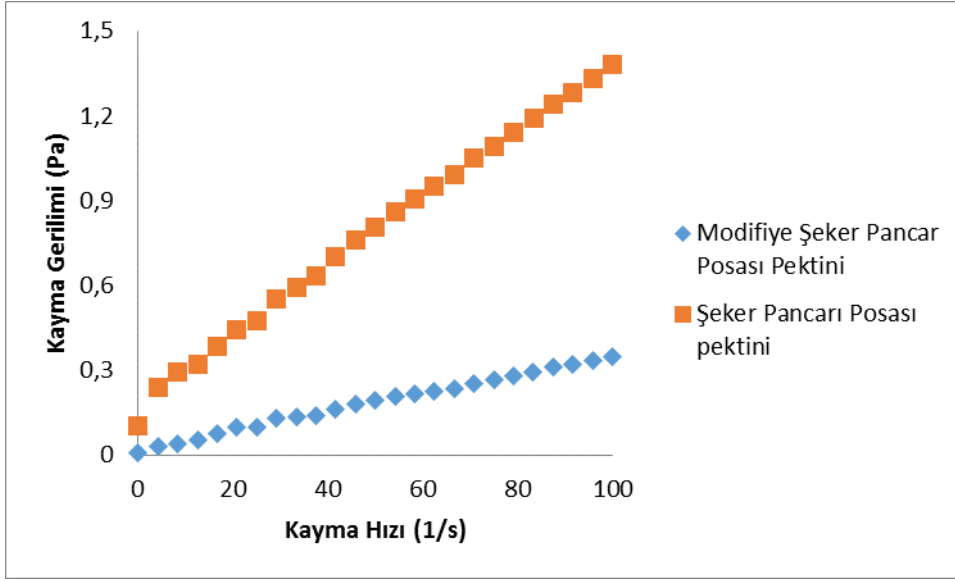
% 3'lük pektin solüsyonlarında yapılan analizden elde edilen sonuca göre kesme hızına karşılık elde edilen kesme basıncı grafiği, pektinlere ait akışın newton tipi olmayan olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7-4.8-4.9). Benzer sonuçlar Raj vd. [75] tarafından da belirtilmiştir. ŞPPP, EPP, PPP, EPMP, PPMP'nin sonuçları Herschel-Bulkley modele (Eşitlik 3.1) göre hesaplanmış olup R^2 (determinasyon katsayısı) sırasıyla 0,9994, 0,9999 , 0,9999, 0,9951, 0,9976 şeklinde bulunmuştur. ŞPPMP'nin de sonuçları Oswald de Waele model (Eşitlik 3.2) ile hesaplanmış olup R^2 (determinasyon katsayısı) 0,9964 olarak bulunmuştur. ŞPPP'nin K , τ_o (Pa) ve n değerleri sırasıyla 0,0251 (Pa.sⁿ), 0,1188 (Pa), 0,8572 olarak bulunmuş olup ŞPPMP'de K ve n değerleri sırasıyla 0,0062 (Pa.sⁿ), 0,8732 şeklinde bulunmuştur. EPP'nin K , τ_o (Pa) ve n değerleri sırasıyla 0,0974 (Pa.sⁿ), 0,0550 (Pa), 0,9030 şeklinde bulunmuş olup EPMP'nin K , τ_o (Pa) ve n değerleri sırasıyla 0,0038 (Pa.sⁿ), 0,0052 (Pa), 0,9951 şeklinde bulunmuştur. PPP'nin K , τ_o (Pa) ve n değerleri sırasıyla 0,0559 (Pa.sⁿ), 0,0979 (Pa), 0,8424 şeklinde bulunmuş olup, PPMP'nin K , τ_o (Pa) ve n değerleri sırasıyla 0,0046 (Pa.sⁿ), 0,0063 (Pa) , 0,9282 şeklinde bulunmuştur (Çizelge 4.7). n değerinin 1'den küçük olması da newton tipi olmayan akış davranışının göstergesidir [75]. Yani kesme hızı arttıkça örneklerin viskozitesi azalmaktadır. Uçan ve Akyıldız [74]'nin yapmış oldukları çalışmada pektin metil esteraz enziminin pektin zincirindeki metoksil gruplarını ayırarak pektinin esterleşme derecesini düşürerek yüksek metoksilli pektini düşük metoksilli pektine dönüştürdüğü ifade edilmiştir. Reaksiyon ilerledikçe zincirdeki metoksil grupları temizlenerek pektin poligalakturonik aside dönüşmektedir. Aynı çalışmada modifikasyon sırasında pektin metil esteraz enzimi pektini su eşliğinde pektinik asit ve metanole parçalamaktadır. Ayrıca, Maraş vd. [76]'in yapmış oldukları çalışmaya göre; pektinazlar substrattaki

glikozidik bağları kopararak çözeltinin viskozitesini hızlı bir şekilde düşürmüştür. Aynı çalışmada; glikozidik bağlarının % 2 kadarının hidrolize olmasıyla viskozite % 50 oranında düşmektedir. Schmelter vd. [70]'nin yapmış oldukları çalışmada; ticari elma ve portakal pektinin modifiye edildikten sonra viskozitelerinde düşme olduğu gözlemlenmiştir. Pektinin reolojik özellikleri asetillenme derecesi ve yan zincirlerinin uzunluğuna göre değişmektedir [77].

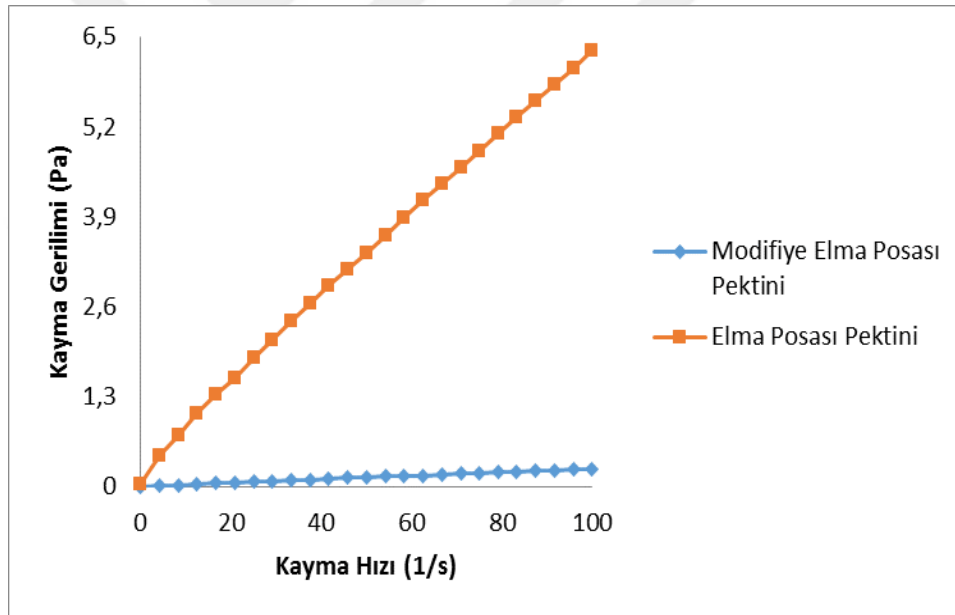
Çizelge 4.7 Herschel-Bulkley ve Oswald de Waele modeline göre belirlenen determinasyon katsayısı, akma gerilimi, kıvam katsayısı ve akış davranış indeksi değerleri

Örnek Adı	R^2	τ_o (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n
ŞPPP	0,9994	0,1188	0,0251 ^c	0,8572
EPP	0,9999	0,0550	0,0974 ^a	0,9030
PPP	0,9999	0,0979	0,0559 ^b	0,8424
ŞPPMP	0,9964		0,0062 ^d	0,8732
EPMP	0,9951	0,0052	0,0038 ^d	0,9214
PPMP	0,9976	0,0063	0,0046 ^d	0,9282

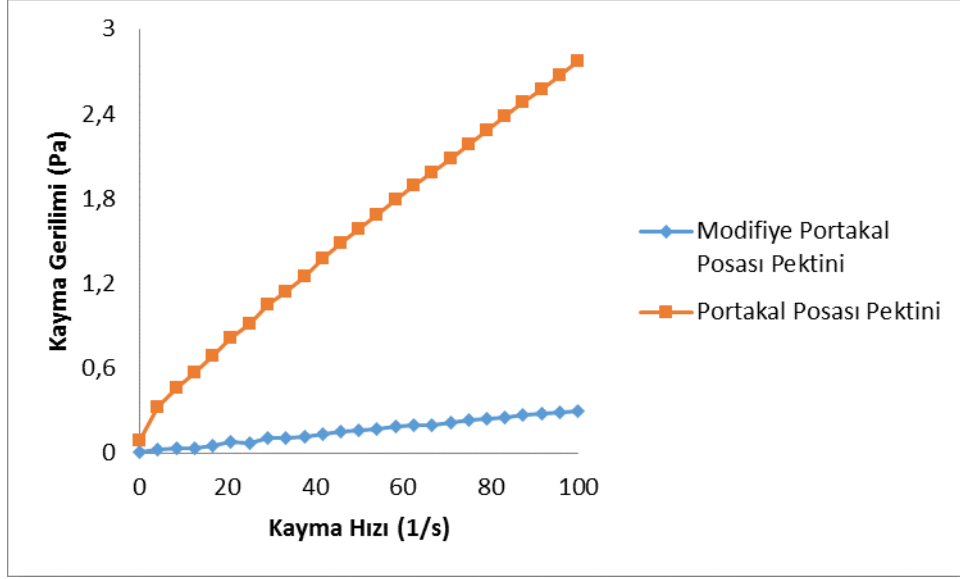
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda 0,05 anlamlılık düzeyinde ŞPPP, EPP ve PPP'nin kıvam katsayıları arasında istatistiksel olarak bir fark olduğu tespit edilmiş olup modifikasyon işleminden sonra bu fark ortadan kalkmıştır.



Şekil 4.7 ŞPPP ve ŞPPMP'nin 25 °C deki akış davranışı



Şekil 4.8 EPP ve EPMP'nin 25 °C deki akış davranışı



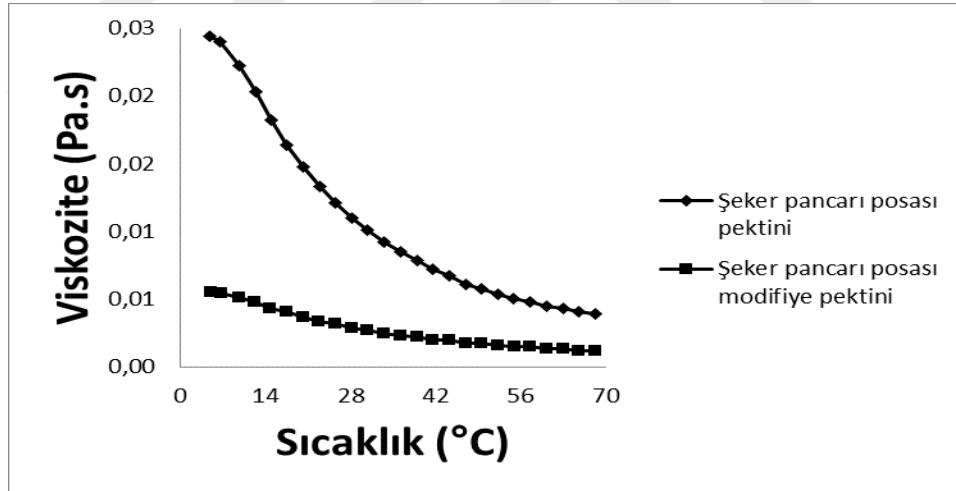
Şekil 4.9 PPP ve PPMP'nin 25 °C'deki akış davranışı

Sıcaklık tarama testinde, sıcaklık arttıkça pektin örneklerinde ve modifiye edilmiş hallerinde viskozitenin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.10-4.11-4.12). Elde edilen veriler Arrhenius modele (Eşitlik 3.3) uyarlanmış olup R^2 determinasyon katsayısı ŞPPP, EPP, EPP ve bunların modifiye edilmiş hallerinde sırasıyla 0,9947, 0,9974, 0,9974, 0,9947, 0,9911, 0,9961 bulunmuştur. E_a (kJ/mol) değeri sırasıyla 25,239, 27,5151, 27,4556, 20,1826, 8,4141, 19,170 olarak bulunmuş olup A° değeri yine sırasıyla de sırasıyla 5×10^{-8} , 1×10^{-7} , 4×10^{-8} , 9×10^{-8} , 6×10^{-6} , 6×10^{-6} olarak belirlenmiştir. (Çizelge 4.8).

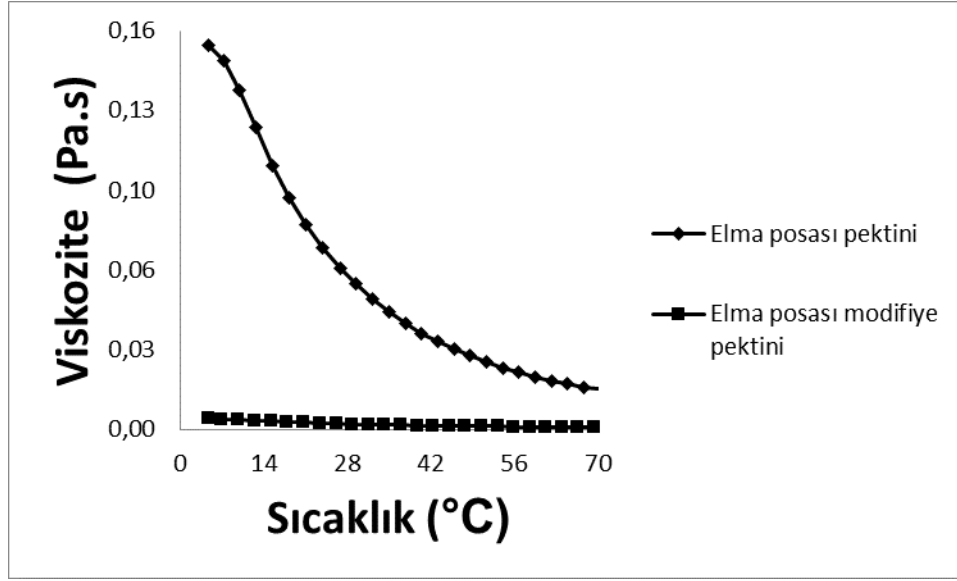
Çizelge 4.8 Arrhenius modeline göre belirlenen determinasyon katsayısı, arrhenius eşitliği sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri

Örnek Adı	R^2	A°	E_a (kJ/mol)
ŞPPP	0,9947	5×10^8	25,3295 ^b
EPP	0,9974	1×10^7	27,5151 ^a
PPP	0,9974	4×10^8	27,4556 ^a
ŞPPMP	0,9981	9×10^8	20,1826 ^c
EPMP	0,9911	6×10^6	18,4141 ^d
PPMP	0,9961	6×10^6	19,170 ^d

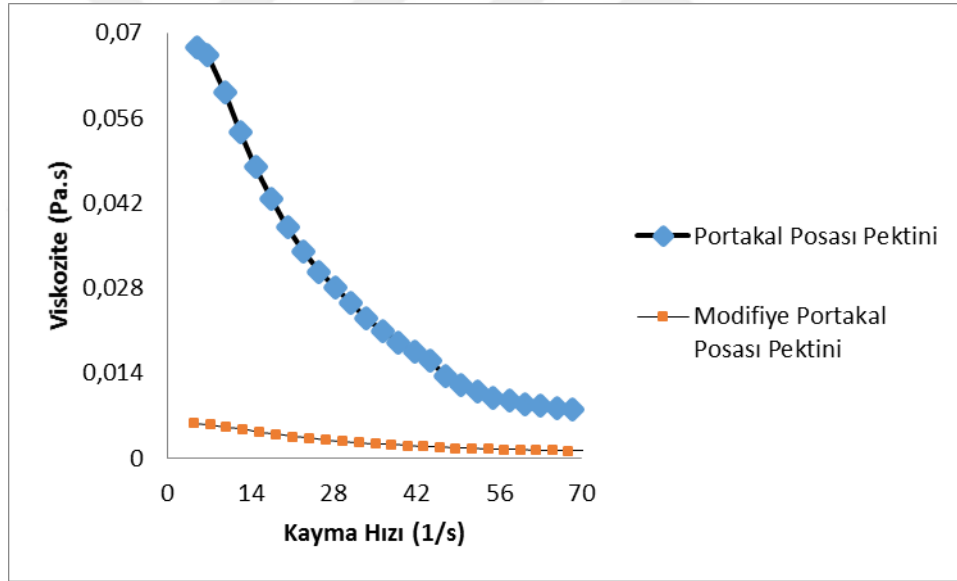
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda 0,05 anlamlılık düzeyinde E_a (aktivasyon enerjisi) değeri EPP ve PPP'nin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde PPMP ve EPMP'nin E_a değerleri istatistiksel olarak birbirine yakın olduğu belirlenmiş olup ancak diğer örnekler arasında fark olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 ŞPPP ve ŞPPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.2 EPP ve EPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.3 PPP ve PPMP'nin görünür viskozite değerinin (η_{70}) sıcaklıkla değişimi

4.5. Vizkoelastik özellikler

% 3 lük pektin kullanılarak hazırlanan solüsyonların viskoelastik özelliği frekans tarama testinde % 0.5 strain altında ölçülmüş olup G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlı değişimi Şekil 4.13-4.14-4.15'da verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen veriler Power-law modele (Eşitlik 3.4-3.5-3.6) uyarlanmıştır. $K' > K''$ olduğu için pektin örneklerinin elastik özelliği daha baskın bulunmuştur. Modifiye edilmiş pektin solüsyonlarının viskozitesinde yüksek oranda düşme görüldüğünden dolayı vizkoelastik özellikleri gözlemlenmemiştir. ŞPPP solüsyonunun R^2 determinasyon katsayısı G' , G'' ve G^* değerlerinde sırasıyla 0,9835, 0,9920 ve 0,9996 şeklinde bulunmuştur. K değerleri sırasıyla 1,0800, 0,4975, 3,5650 (Pa.sⁿ) olarak bulunmuş olup n değerleri ise sırasıyla 0,2500, 0,2525 ve 0,1997 şeklinde bulunmuştur .

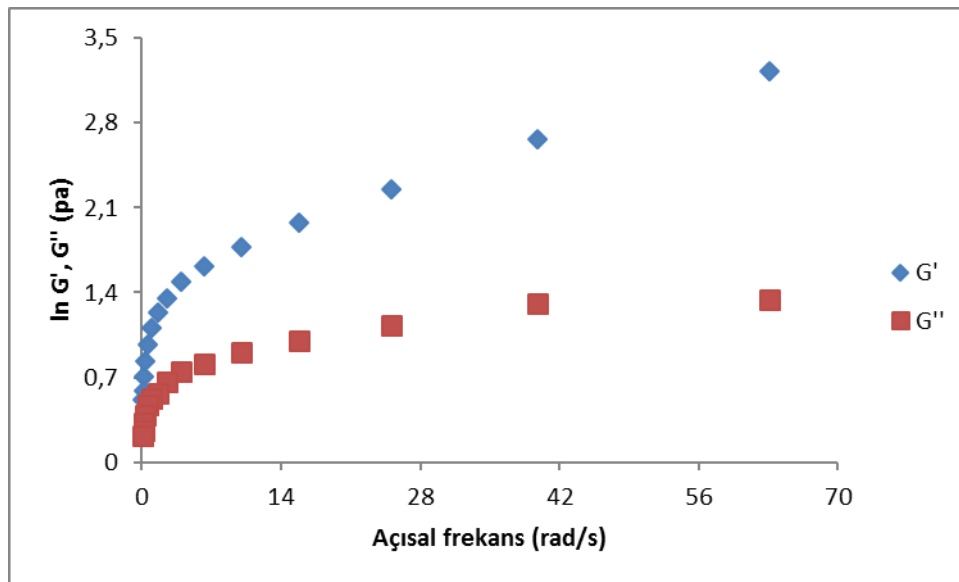
EPP solüsyonunun R^2 determinasyon katsayısı G' , G'' ve G^* değerlerinde sırasıyla 0,9708, 0,9790, 0,9987 şeklinde bulunmuştur. K değerleri sırasıyla 1,4647, 0,7928, 1,2938 (Pa.sⁿ) olarak bulunmuş olup n değerleri ise sırasıyla 0,3262, 0,7928, 0,1574 şeklinde bulunmuştur .

PPP solüsyonunun R^2 determinasyon katsayısı G' , G'' ve G^* parametreleri için sırasıyla 0,9393, 0,9649, 0,9995 şeklinde bulunmuştur. K değerleri sırasıyla 1,6460, 1,1806, 2,5142 (Pa.sⁿ) olarak bulunmuş olup n değerleri ise sırasıyla 0,4220, 0,2750, 0,1520 şeklinde bulunmuştur (Çizelge 4.9).

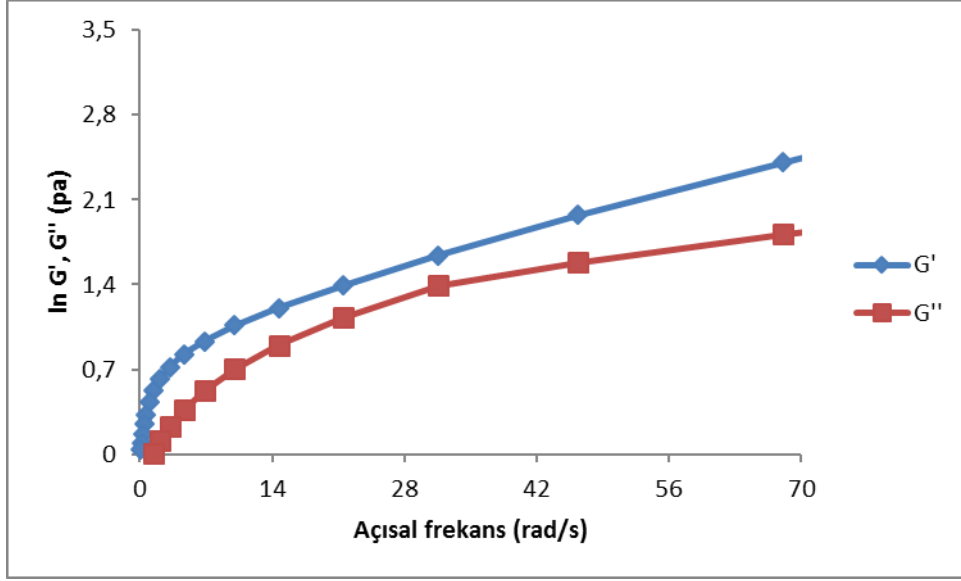
Çizelge 4.9 Power-law modelden elde edilen elastik, viskoz modül ve kompleks viskoz değerleri

Örnek Adı	ŞPPP	EPP	PPP
R^2	0,9835	0,9708	0,9393
K'	1,0800 ^b	1,4647 ^a	1,6460 ^a
n'	0,25	0,3262	0,422
R^2	0,992	0,979	0,9649
K''	0,4975 ^c	0,7928 ^b	1,1806 ^a
n''	0,2525	0,7928	0,275
R^{2*}	0,9996	0,9987	0,9995
K^*	3,5650 ^a	1,2938 ^c	2,5142 ^b
n^*	0,1997	0,1574	0,152

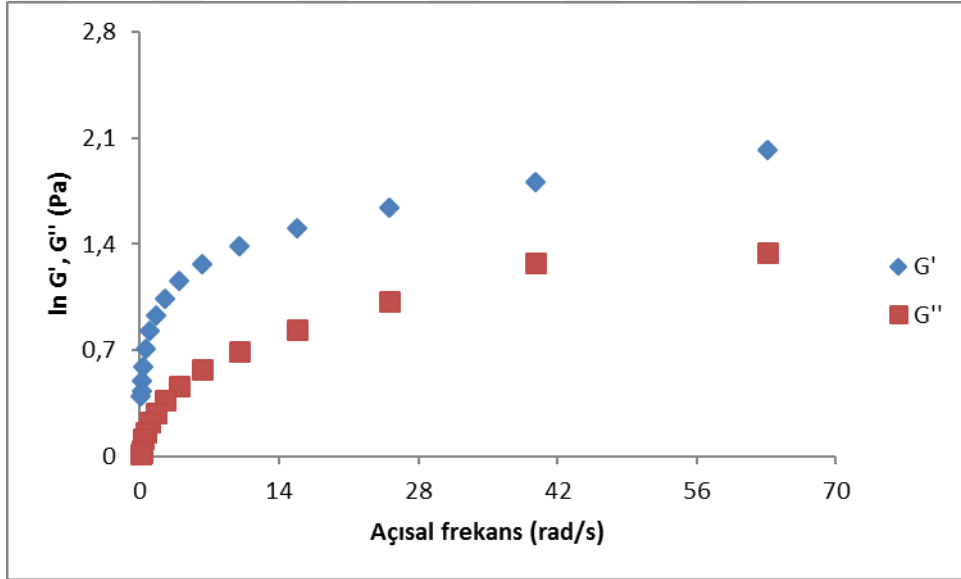
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda 0,05 anlamlılık düzeyinde örneklerin K' değerlerinde EPP ve PPP'de istatistiksel olarak bir fark olmayıp ŞPPP'de istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmiştir. K'' değerinde istatistiksel olarak birbirinden tamamen farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca K^* değerleri de istatistiksel olarak birbirinden farklıdır.



Şekil 4.4 ŞPPP'nin frekansa bağlı olarak G' ve G'' değerleri



Şekil 4.5 EPP'nin frekansa bağlı olarak G' ve G'' değerleri



Şekil 4.6 PPP'nin frekansa bağlı olarak G' ve G'' değerleri

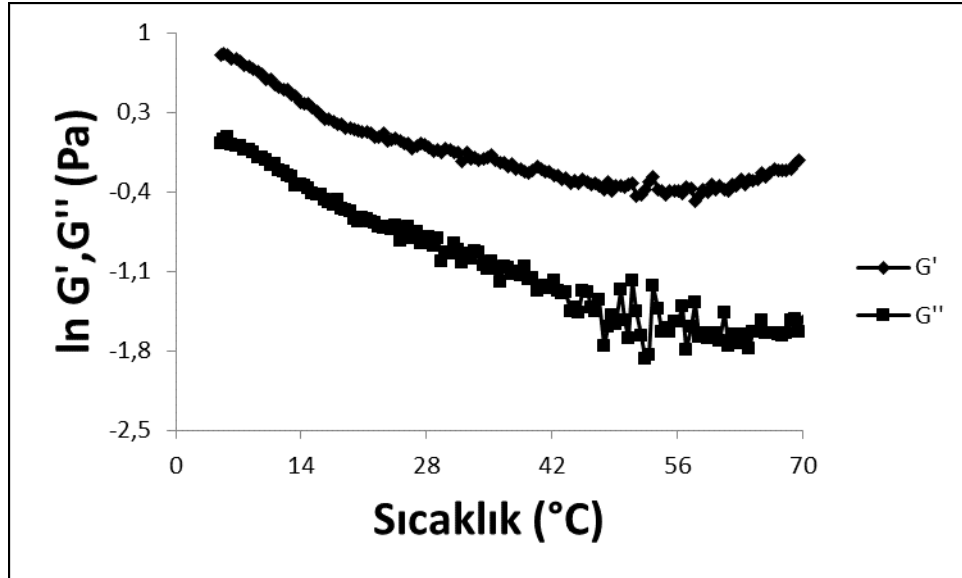
Sıcaklık tarama testi sonuçları Arrhenius modeline (Eşitlik 3.3) uyarlanmış ve gerekli model parametreleri hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla elastik özellik de azalmaktadır (Şekil 16-17-18). Bu modele göre ŞPPP'nin G' ve G'' sonuçları için R^2 değeri sırasıyla 0,9831 ve 0,9910 şeklinde bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi yine sırasıyla (E_a) 28.3825, 29.3920 şeklinde bulunmuştur. $A^{0'}$, $A^{0''}$ değeri ise sırasıyla 45×10^{-7} , $54 \cdot 10^{-7}$ şeklinde hesaplanmıştır. EPP'nin G' ve G'' sonuçları için R^2 değeri sırasıyla 0,9558, 0,9965 Aktivasyon enerjisi yine sırasıyla (E_a) 31,0438, 31,4874 şeklinde bulunmuştur.

$A^{0'}$, $A^{0''}$ değeri ise sırasıyla 86×10^{-8} , 34×10^{-8} şeklinde bulunmuştur. PPP'nin G' ve G'' sonuçları için R^2 değeri sırasıyla 0,9718 ve 0,9807 şeklinde bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi sırasıyla (E_a) 27.6413, 26,929 şeklinde belirlenmiştir. $A^{0'}$, $A^{0''}$ değeri ise sırasıyla 54×10^{-7} , 5.10^{-6} şeklinde bulunmuştur (Çizelge 4.10).

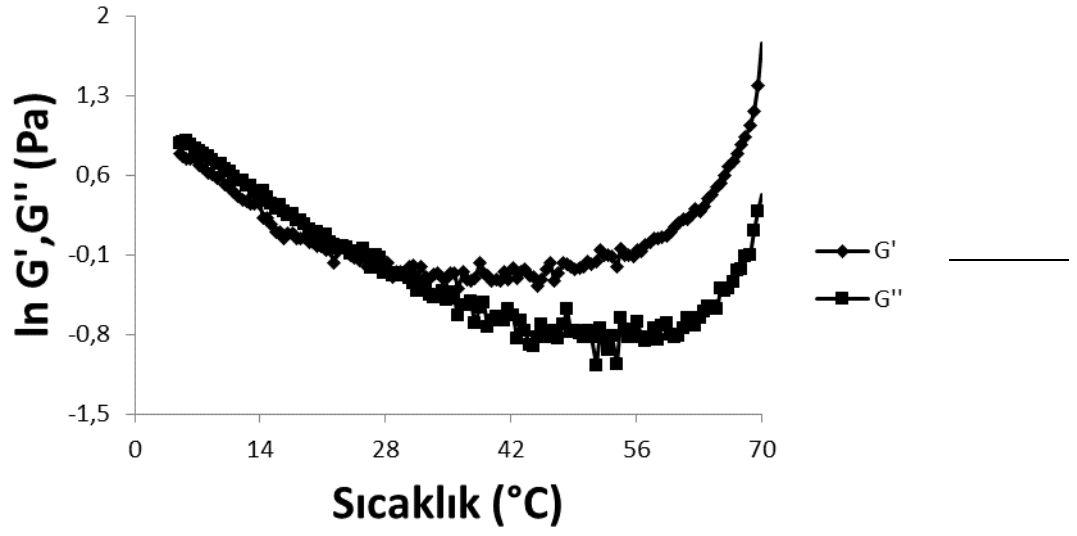
Çizelge 4.10 Arrhenius modelinden elde edilen determinasyon katsayısı, arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri

Örnek Adı	ŞPPP	EPP	PPP
R^2	0,9831	0,9558	0,9718
$A^{0'}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$8,610^{-7}$	$5,4 \times 10^{-6}$
$E_a' (kJ/mol)$	28,3825 ^a	31,0438 ^a	27,6413 ^a
R^2	0,9910	0,9965	0,9807
$A^{0''}$	6×10^{-6}	4×10^{-7}	5×10^{-6}
$E_a'' (kJ/mol)$	29,3920 ^a	31,4874 ^a	26,9299 ^a

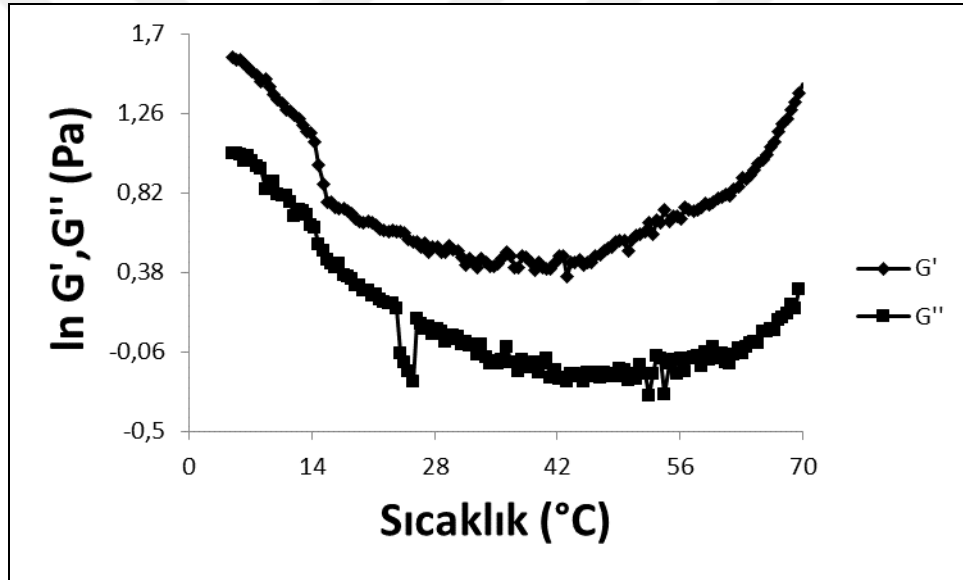
Yapılan istatistiksel analiz sonucunda 0,05 anlamlılık düzeyinde E_a' ve E_a'' (aktivasyon enerjisi) değerlerinde istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.7 ŞPPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.8 EPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.9 PPP'nin G' ve G'' değerlerinin sıcaklıkla değişimi

BÖLÜM 5

ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ; şeker sanayisinin önemli atığı olan şeker pancarı posalarından aynı zamanda meyve suyu sanayisinin önemli atıkları olan portakal ve elma posalarından optimum pH, sıcaklık ve sürede pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda sıcaklı ve süre arttıkça verimin arttığı pH'da ise tam tersinin olduğu belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen pektini karakterize etmek için FT-IR' da pektinin spesifik bölgesi olan, tanımlanmasında ve kalitesinin belirlenmesinde kullanılan bölgelere bakılmıştır. 1643 cm^{-1} ve 1742 cm^{-1} bantları pektinin serbest ve esterleşmiş karboksil gruplarını, 2930 cm^{-1} bantı galakturonik asitin yapısında bulunan metil esterlerin metil grubunu, 3421 cm^{-1} pektinde bulunan hidroksil gruplarını göstermektedir. Pektinaz enzimiyle pektinde modifikasyon gerçekleştirilerek yukarıdaki verilen gruplarda meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Ayrıca galakturonik asit yapısında meydana gelen değişim HPLC ile de belirlenmiştir. Modifikasyondan sonra galakturonik asit miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarına ilave olarak kontrol ve modifiye pektinin yatışkan faz, frekans tarama özellikleri ve görünür viskozite ve G' ve G'' değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. Modifiye edilen şeker pancarında enzim ester bağlarını parçaladığı için modifiye edilmemiş pektine göre viskozitesinde düşme görülmüş olup akış davranışı değişmiştir.

Pektinin enzimatik modifikasyonu, sahip olduğu kıvam arttırıcı özelliğini düşürdüğünden dolayı kıvam arttırıcı olarak kullanıldığı alanlar için bu yöntem önerilmemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gulillermo D.M., ve Franco M.L., (2002). " FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit Postharvest", *Biology and Technology* 25:99-107.
- [2] Kirk, D.E., ve Othmer, D.F.(a) (1967). "Pectin Substances, Encyclopedia of Chemical", *Tecnology*, 14: 636-651.
- [3] Lee, F.A., (1938). "Basic Food Chemistry 2th Edition" New York, The Avi Publishing Company.
- [4] Willants, W.G., Mc Cartney, L., Mackie, W. Ve Knox, J.P., (2001). "Pectin: cell biology and structural prospects for functional analysis", *Plant Molecular Biology*, 47 (1-2), 9-27.
- [5] Alkorta, I., Garbisu, C., Llama, M.J., ve Serra, J.L., (1997). "Industrial applications of pectic enzymes", *Process Biochem*, 33: 21-28.
- [6] Kilara, A., (1982). "Enzymes and their uses in the processed apple industry", *Process Biochem*, 17 (4): 35-41.
- [7] Paoletti, S., (1986). "In Chemistry and function of pectins, eds. M.L. Fishman and J.J. Jen. Washigton DC: American Chemical Society.
- [8] Saldamlı, I., (1985). "Gıda Katkı Maddeleri ve İngrediyenler", Ankara.
- [9] Alimardani-Theuil, P., Gainvors-Claisse, A., ve Duchiron, F., (2011). "Yeasts: An attractive source of pectinases-from gene expression to potential applications", *Process Biochem*, 46:1525-1537.
- [10] McCready, R.M., (1966). "Polysaccharides of Sugar Beet Pulp, A Review of Their Chemistry", *Journal American Sugar Beet Teknoloji*, 14: 261-270.
- [11] Rolin, C., (1993). "Pectin In Industrial gums" Whistler RL, BeMiller JN (eds), (3rd edn), New York: Academic Press.
- [12] Dickinson, E., (2003). "Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems", *Food hydrocolloid*, 17 (1): 25-39.
- [13] Acar, J., ve Gökmen, V., (2000). *Meyve ve sebze işleme Teknolojisi*. Cilt 1- Meyve ve Sebze Suyu Üretim Teknolojisi. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No:48, Ankara, Türkiye, 81-85: 109-123
- [14] Goodban, A.E., ve Owens, H.S., (1958). "İsolation and Properties of Sugar Beet Araban", *Journal of the American Society Sugar Beet Teknoloji*, 2:129-132.
- [15] Özbek, S., (1977). Genel Meyvecilik. Ç.Ü. Ziraat Fak. Yayınları: 111, Ders Kitabı: 6, Adana, 386.
- [16] Mukhiddinov, Z.K., Khalikov, D.K., ve Abdusamiev, F.T., ve Avloev, C.C., (2000). "Isolation and structural characterization of a pectin homo and ramnogalacturonan", *Talanta*, 53: 171-176.

- [17] Anonim (2002). Devlet İstatistikleri Enstitüsü 2000 yılı Verileri.
- [18] Anonim (1990a). Tarımsal Yapı ve Üretim, DİE, Ankara.
- [19] Anonim (1993a). Tarımsal Yapı ve Üretim. DİE, Ankara.
- [20] Anonim (1995a). Tarımsal Yapı ve Üretim. DİE, Ankara.
- [21] Anonim (1999). Tarımsal Yapı ve Üretim. DİE, Ankara.
- [22] Anonim (2000a). Tarımsal Yapı ve Üretim. DİE, Ankara.
- [23] Anonim (2004). Bitkisel Üretim İstatistikleri. www.tuik.gov.tr.
- [24] Anonim (1990b). Türkiye İstatistik Yıllığı. DİE, Ankara.
- [25] Anonim (1993b). Türkiye İstatistik Yıllığı. DİE, Ankara.
- [26] Anonim (1995b). Türkiye İstatistik Yıllığı. DİE, Ankara.
- [27] Anonim (2000b). Türkiye İstatistik Yıllığı. DİE, Ankara.
- [28] Anonim (2000c). Devlet Planlama Teşkilatı. Ankara.
- [29] Gee, M., McComb, E.A., ve McCready, R.M., (1958). "A method for the Characterization of Pectin in Some Fruit and Sugar-Beet Marce", Food Research, 23, 341-349.
- [30] Gregory, D.J.H., (1986). "The Functional Properties of Pectin in Various Food Systems, In " Interaction of Food Components", Elsevier Applied Science Publishers, London, 211-240.
- [31] Gürbüz, Ü., ve Tekinşen, O.C., (1993). "Besin Endüstrisinde Kullanılan Stabilizatörler ve Emülgatörler", Türk Vet. Hek. Dergisi, 5(2): 39-43.
- [32] Keskin, H., (1981). Besin Kimyası Cilt 1, İstanbul Üni, Yayın no: 2888.
- [33] Klavons, J.A., ve Benett, R.D., (1986). Determination of Methanol Using Alchol Oksidase and its Application to Methyl Ester Content Of Pectins, J.Agric.Food Chem,34:597-599.
- [34] Yiğit, V., (1975). Türkiye'de Çeşitli Hammaddelerde Bulunan Pektin Miktarları e Pektin Üretimi Olanakları. Tübitak MBEAE Beslenme ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın no: 7.
- [35] Thibault, J.F., (1983). "Enzymatic degradation and β -elimination of the pectic Substances in Cherry Fruits", Phytochemistry, 22(7): 1567-1571.
- [36] Whitaker, J.R., (1984). "Pectic Substances, Pectic Enzymes and Haze Formation in Fruit Juices, Enzyme and Microb" ,Technology, 6(8): 341-349.
- [37] Cemeroğlu, B., ve Acar, J., (1986). Meyve ve Sebza İşleme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın no:6, Ankara.
- [38] McComb, E.A., ve McCready, R.M., (1957). "Determination of Acetyl in Pectin and Acetylated Corbohydrate Polymers", Anal. Chem., 29: 819-821.
- [39] Rombouts, F.M., ve Thibault, J.F., (a)(1986). "Enzymic and Chemical Degradation and the Fine Structure of Pectins from Sugar Beet Pulp",

Carbohydrate Research, 154: 189-203.

- [40] Kujwsi, M., ve Tuszynski, T., (1967). "A Comparison of Some Methods for the Determination of Methoxyl Groups in Commercial Pectin Preparations", Die Nahrung, 31 (3): 233-238.
- [41] Hercules I., (1999). Food gum products description: General description of pectin.
- [42] Plashchina, I.G., Braudo, E.E., ve Tolstoguzov, V.B., (1978). "Circular-dichroism studies of pectin solutions", Carbohyd Res, 60: 1-8.
- [43] Evranuz, Ö., (1985). Ayçiçeği Tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu ile İlgili Teknolojik Öneriler, Tübitak MBEAE ve Gıda Tek. Bölümü, Yayın no :92.
- [44] Bozok, O., (1971). (Schneider.F. dan çeviri) Şekerin Teknolojisi Cilt 1, Türkiye Şeker Fab. A.Ş. Yayınları, Sayı: 168.
- [45] Chen, T.S., ve Joslyn, M., (1967). "The Effect of Sugar on Viscosity of Pectin Solutions 11. Comparison of Dextrose, Maltose and Dextrin", Journal Colloid Interface Science, 25: 346-352.
- [46] Herp, A., Rickards, T., Matsumura, G., Jakosalem, L.B., and Pigman, W., (1967). "Depolymerization of Some Polysaccharides and Synthetic Polymers by L-Ascorbic Acid", Carbonhydrate Research, 63-71.
- [47] Romboutz, F.M., ve Pilnik, W., (1980). Pectic Enzymes, Economic Microbiology, A. H. Rose (Eds.), Academic Press, London, 33: 227-382.
- [48] Thibault, J.F., ve Rombouts, F.M., (1986). "Effects of some Oxidising Agents, Especially Ammonium peroxydisulfate, on Sugar-Beet Pectins", Carbohydr. Res., 154: 205-215.
- [49] Tanglertpalbul, T., ve Rao, M.A., (1987). "Intrinsic Viscosity of Tomato Serum as Affected by Methods of Determination and Methods of Processing Concentrates", Journal of Food Science, 52 (6): 1642-1645.
- [50] Novosel'skaya, I.L., Voropaeva, N.L., Semenova, S., ve Rashidova, S.S., (2000). "Trends in the science and applications of pectins", Chem Nat Compd, 36: 1-10.
- [51] DeVries, J.A., Hansen, M., Söderberg, J., Glahn, P.E., ve Pedersen, J.K., (1986). "Distribution of methoxyl groups in pectins", Carbohyd Polym, 6: 165-176.
- [52] Pippen, E.L., McCready, R.M., ve Owens, H.S., (1950). "Gelation Properties of Partially Acetylated Pectins", American Chemical Society, 72: 813-816.
- [53] Hamm, R., (1963). The Water Imbibing Power of Foods. In "Recent Advances in Food Science-3" Eds. Leitch. J.M ve Dhodes. D.N., London, 218-229.
- [54] Chang, K.C., ve Miyamoto, A., (1992). "Gelling Characteristics of Pectin", Food Science, 57 (6).

- [55] Heerd, D., Yegin, S., Tari, C., ve Fernandez-Lahore, M., (2012). "Pectinase enzyme-complex production by *Aspergillus* spp. In solid-state fermentation: A comparative study", *Food bioprod process*, 90: 102-110.
- [56] Bonnin, E., Le Goff, A., Korner, R., Vigouroux, J., Roepstorff, P. ve Thibault, J. F., (2002). "Hydrolysis of pectins with different degrees and patterns of methylation by the endopolygalacturonase of *Fusarium moliniforme*", *Biochimica et Biophysica Acta*, 1596(1), 83-94.
- [57] Aksöz, E., ve Aksöz, N., (1985). "Pektik enzimler (derleme)", *Biyokimya Dergisi*, 10(1): 38-51.
- [58] Federici, L., Caprari, C., Mattei, B., ve Savino, C., (2001). "structural requirements of endopolygalacturonase for the interaction with PGIP", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(23): 13425-13430.
- [59] Yang, J., Luo, H., Li J., Wang, K., Cheng, H., Bai, Y., Yuan, T., Fan, Y, ve Yao, B., (2011)."Cloning, expression and characterization of an acidic endopolygalacturonase from *Bispora* sp. MEY-1 and its potential application in juice clarification", *Process Biochem*, 46: 272-277.
- [60] Soares, M.M.C.N., Silva, R., ve Gomes, E., (1999). "Screening of Bacterial Strains for Pectinolytic Activity: Characterization of the Polygalacturonase Produced by *Bacillus* sp.", *Revista de Microbiologia*, 30: 299-303.
- [61] Jacob, N., ve Prema, P., (2006). "Influence of mode of fermentation on production of polygalacturonase by a novel strain of *Streptomyces lydicus*", *Food Technol Biotechnol*, 44 (2): 263-267.
- [62] Thakur, B.R., Singh, R.K., ve Handa, A.K., (1997). "Chemistry and uses of pectin-a review", *Crit Rev Food Sci Nutr*, 37: 47-73.
- [63] May C.D., (1990) Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydr Polym* 12: 79-99.
- [64] Oosterveld, A., Beldman, G., Voragen A.G. J., (2002). "Enzymatic modification of pectin polysaccharides obtained from sugar beet pulp", *Carbohydrate Polymers*, 48: 73-81.
- [65] Bucholt, H.C., Christensen, T.M.I.E., Fallesen, B., Ralet, M.C., ve Thibault, J. F., (2004)." Preparation and properties of enzymatically and chemically modified sugar beet pectins" ,*Carbohydrate*, 58: 149-161.
- [66] Lin, L., Cao, J., Huang, J., Cai, Y., ve Yao, J., (2010). "Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark", *Bioresource Technology*, 101: 3268-3273
- [67] Steve W.C., ve Yoon H.C.B., (2014). "Emulsifying and structural properties of pectin enzymatically extracted from pumpkin LWT", *Food Science and Technology*, 58: 396 403
- [68] Sen, M.B., Shu-juan Y., Xue-ling Z., Xiao-xi W., Qing-dan B., ve Xiao-ming G., (2013). " Extraction, characterization and spontaneous emulsifying properties of pectin from sugar beet pulp", *Carbohydrate Polymers*, 98: 750– 753.

- [69] Lo fgren, C., Walkenstro, P., and Hermansson, A.M., (2002). "Microstructure and Rheological Behavior of Pure and Mixed Pectin Gels", *Biomacromolecules*, 3: 1144-1153.
- [70] Schmelter, T., Wientjes, R., Vreeker, R., ve Klaffke, W., (2002). "Enzymatic modifications of pectins and the impact on their rheological properties", *Carbohydrate polymers*, 47: 99-108.
- [71] Kliemann, E., Simas, D.N.K., Amante, R.E., Prudencio, E. S., Teofilo, F. R., Ferreira, M.M.C., ve Amboni, R.D.M.C., (2009). "Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit pell(*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology", *International Journal of Food Science and tecnology*, 44: 476-483.
- [72] Monsoor, M.A., Kalapathy, U., Proctor, A., (2001)." Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy", *Food Chemistry*, 74: 233-238.
- [73] Yapo, B.M., Robert, C.I., Etienme, B., ve Wathelet, M.P., (2007). "Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts", *Food Chemistry*, 100: 1356-1364.
- [74] Uçan, F., ve Akyıldız, A. (2012). Meyve Suyu Sanayiinde Enzimatik uygulamalar. *Gıda Dergisi* 37 (6): 363-370.
- [75] Sundar Raj, S.A.A., Rubila, S., Jayabalan, R., ve Ranganathan, T.V., (2012). "A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses", *Open access scientific reports*, 550: 1-2.
- [76] Maraş, M., Aksöz, K. E., ve Kırındı, T., (2004). "Pektin, poligalakturonik asit ve liyofilize pektinaz enziminin yapısal analizi", *itü dergisi/c,:cilt2*, 1: 3-10.
- [77] Matthew, J.A., Howson, S. J., Keenan, M.H.J., ve Belton, P.S., (1990). "Improvement of the gelation properties of sugar beet pectin following treatment with an enzyme preparation derived from *aspergillus niger* – comparison with a chemical modification" ,*Carbohydrate Polymers*, 12: 295-306 preparation derived from *aspergillus niger* –comparison with a chemical modification. *Carbohydrate Polymers*. 12: 295-306.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aslı MUSLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 07/04/1990 – ÜMRANIYE
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aasli.muslu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Gıda Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Gıda Mühendisliği	Erciyes Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Ümraniye Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016- Devam	TUBİTAK	Proje asistanlığı
2014-Devam	Yıldız Teknik Üniversitesi	Proje asistanlığı
2013-2014	Erciyes Üniversitesi	Kısmi zamanlı öğrenci asistanlığı

YAYINLARI

Makale

1. Yılmaz M.T., Muslu A., Dertli E., Toker O.S., (2016) Şeker pancarı posasından elde edilen pektinin modifiye edilerek karakterize edilmesi, moleküler ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 13 (02).

Bildiri

1. Yılmaz M.T., Muslu A., Dertli E., Çebi N., Kara H.H, Bozkurt F., 'Bayburt'un değişik bölgelerinden elde edilen balların bazı fizikokimyasal ve termal özelliklerinin değerlendirilmesi' Kovandan sofraya,İnternitional Honey Conent 2015.
2. Muslu A., Yılmaz M.T., Toker O.S., Dertli Enes 'Optimization of pectin extraction conditions from sugar beet pulp: Response syrface methodology approach' The 3rd International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to Caucasus, Sarajevo,Bosnia and Herzegovina 2015.

Proje

1. Gıda atıklarından geri kazanılan modifiye pektinin fonksiyonel ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi
(TAGEM/ 14 / AR-GE / 22)