

Turunçgil Kabuklarından Elde Edilen Pektinlerin Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması

Melih Güzel¹, Özlem Akpınar²¹Gümüşhane Üniversitesi, Şiran Mustafa Beyaz Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Gümüşhane²Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat

Geliş Tarihi (Received): 12.01.2017, Kabul Tarihi (Accepted): 17.02.2017

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): melihguzel010@hotmail.com (M. Güzel)

☎ 0 456 233 10 00-36 08 📠 0 456 511 86 79

ÖZ

Pektin, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir polisakkarittir. Farklı metilasyon derecelerine sahip D-galakturonik asit moleküllerinin $\alpha(1,4)$ glikozidik bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla oluşan lineer bir polimerdir. Bu çalışmada limon, mandalina, portakal ve greylim turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin fizikokimyasal, yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Pektin üretimi için, turunçgil kabukları sitrik asit çözeltisinde (pH 1) ekstrakte edilmiş ve ekstrakte edilen pektin etanol ile çöktürülmüştür. Tüm pektin örneklerinin yüksek metoksilli pektin olduğu, limon ve portakal kabuklarından elde edilen pektinlerin diğer pektin örneklerinden daha iyi jel gücü ve sıvı tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Portakal kabuğundan elde edilen pektinin termal stabilitesi daha yüksek iken limon ve greylim kabuğundan elde edilen pektinlerin diğer pektinlere kıyasla daha organize bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kabuk, Karakterizasyon, Turunçgil, Pektin, Termal özellikler

Comparison and Characterization of Pectins Obtained From Citrus Peels

ABSTRACT

Pectin is a polysaccharide that is widely used in food industry. It is a linear polymer of $\alpha(1,4)$ linked D-galacturonic acid units with varying degrees of methylation. In the present study, the extraction characterization and comparison of some physicochemical, structural and thermal properties of pectins from lemon, mandarin, orange and grapefruit citrus peels were determined. For the production of pectin, citrus peels were extracted in a solution of citric acid (pH 1) and extracted pectins were precipitated with ethanol. All pectins were high methoxylated while lemon and orange peel pectin had better gel strength and liquid holding capacity than the others. Orange peel pectin had higher thermal stability while lemon peel and grapefruit pectins had a more organized structure than the other pectins.

Keywords: Characterization, Citrus, Pectin, Peel, Thermal properties

GİRİŞ

Pektin bitkilerin hücre duvarının en önemli bileşenidir ve tüm canlı bitkilerin hücre duvarında ve hücreler arasında bulunmaktadır. D-galakturonik asit birimlerinin $\alpha(1,4)$ glikozidik bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla oluşan doğrusal bir ana zincirden ve bu ana zincire glikozidik bağlarla bağlanmış ramnoz moleküllerinden

oluşmaktadır. Bazı pektinler arabinogalaktan ve/veya D-ksiloz birimlerinden oluşan kısa yan zincirler içerdiğinden, daha dallanmış bir yapıya sahiptir [1]. Gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan pektin; gıdalarda kıvam artırıcı, tekstüre, emülsifiye ve stabilize edici, jelleştirici ajan ve yağ ikamesi olarak kullanılmaktadır [2-4]. Aynı zamanda yara iyileştirici [5], lipaz aktivitesini azaltıcı [6], kanser

hücrelerinin gelişmesini ve metastazını inhibe edici, hücre apoptozunu uyarıcı [7, 8], kolesterol seviyesini azaltıcı, bağıışıklığı uyarıcı ve anti-ülser aktivite [9] gibi biyolojik aktivitelere de sahiptir.

Pektinin galakturonik asit üniterinden bir kısmı metanol ile esterleşmiş haldedir. Esterleşmiş galakturonik asit miktarının %50'nin altında ve üstünde olmasına göre pektin, düşük ve yüksek esterleşme dereceli pektin olarak sınıflandırılmaktadır. Pektinin sulu çözeltilerinin asit ve şeker ile jel oluşturma özelliği, esterleşme oranına bağımlı olarak değişmektedir. Esterleşme oranı arttıkça jelleşme için gerekli şeker miktarı ve pH seviyesi yükselmekte ve jelleşme için gerekli süre kısalmaktadır. Düşük esterleşme dereceli pektinler (esterleşme oranı %50'den az) belirli bir şeker konsantrasyonu gerektirmeden, ortamdaki divalent katyonlar (kalsiyum) varlığında jel oluşturmaktadır [1].

Pektin, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunan bir polimer olup her bitkiden ekonomik bir şekilde üretimi mümkün değildir. Bazı bitkisel dokularda ise fazla miktarda bulunmasına rağmen, elde edilen pektinin özellikleri her alanda kullanılmaya elverişli değildir [10]. Pektin ticari olarak sıvı veya kurutulmuş toz halde bulunmaktadır [11]. Farklı kaynaklar üzerinde çalışmalar yapılmasına rağmen, ticari olarak elma posası, turunçgil kabukları, ayçiçeği tablası ve şeker pancarı küspesinden üretilmektedir [12]. Pektin üretimi için turunçgil meyveleri içerisinde en fazla limon, portakal ve greylfurt kabukları kullanılmakta olup, bu materyaller %20-30 oranında pektin içermektedir [13].

Turunçgiller *Rutaceae* familyasının Aurantoideae alt-familiyasına ait bir meyve grubudur. Birçok türü olmasına rağmen, Dünya Tarım Örgütü verilerine göre ülkemizde en fazla tarımı yapılan turunçgiller sırasıyla, *Citrus limon* (limon), *Citrus sinensis* (portakal), *Citrus reticulata* (mandalina) ve *Citrus paradisi* (greylfurt)'dir [14]. TÜİK verilerine göre 2015 yılında Türkiye'de üretilen limon miktarı 750.550 ton, mandalina miktarı 1.156.365 ton, portakal miktarı 1.816.798 ton, greylfurt miktarı ise 250.025 tondur. Limon üretiminde Türkiye, dünyada 7., greylfurt üretiminde ise 6. sırada yer almaktadır [15]. Turunçgillerin yenilen kısmının haricinde meyve ağırlıklarının %30-60 oranında bulunan [21-23] kabukları acı lezzete sahip oldukları için çiğ olarak tüketilmese de; marmelat yapımında, çeşitli alkollü içeceklerin (limocello) üretiminde [16], Uzakdoğu'da çeşitli yemeklerde (chenpi: geleneksel Çin yemeği) [17], baharat olarak yiyecek, içecek ve şekerlemelerde, kurutulmuş halde pasta ve sütlü tatlılarda, uçucu yağ eldesinde ve ilaç yapımında da kullanılmaktadır [18]. Aynı zamanda halk arasında çeşitli hastalıkların tedavisinde (diyabet, yüksek tansiyon gibi) de kullanılmaktadır [19]. Bununla beraber kolloidal nitelikte bir karbonhidrat olan ve jel oluşturma özelliğinden yararlanan pektin bakımından oldukça zengin olduğundan, en rasyonel kullanımı pektin üretimi olarak kabul edilmektedir [20, 21].

Bu çalışmanın amacı, bazı turunçgil kabuklarının (portakal, mandalina, greylfurt, limon) pektin üretim kapasitelerini karşılaştırmalı olarak belirlemek ve elde

edilen pektin örneklerinin fiziksel, kimyasal, yapısal, termal ve jel oluşturma özelliklerini inceleyerek, birbirlerine karşı üstünlüklerini ortaya koymak, bu sayede farklı turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin daha doğru ve etkili kullanımı konusuna katkı sağlamaktır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan kabuklar, taze olarak ve farklı zamanlarda yerel marketlerden temin edilen turunçgil meyvelerinden elde edilmiştir. Limon (*Citrus limon*), portakal (*Citrus sinensis*), mandalina (*Citrus reticulata*) ve greylfurt (*Citrus paradisi*) meyvelerinin kabukları doğrayıcı vasıtasıyla parçalanıp, 60°C'de 48 saat etüvde kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Örnekler kullanılıncaya kadar +4°C'de cam kavanozlarda depolanmıştır.

Pektin Üretimi

Pektin ekstraksiyonu, Kliemann ve ark, [24]'a göre bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Pektin ekstraksiyonu için, 10 g kabuk 100 mL sitrik asit çözeltisi (pH 1) ile karıştırılmış ve karışım 80°C'de, 60 dakika karıştırıcı su banyosunda bekletilmiştir. Ekstraksiyon sonrası karışım kaba filtrede filtre edilmiş ve buz banyosunda 4°C'ye soğutulmuştur. Filtrata 100 mL %96'lık etanol ilave edilerek 12 saat 4°C'de bekletilmiş, bu sayede pektinin çökmesi sağlanmıştır. Çöken pektin filtrasyonla izole edildikten sonra, 20 mL %70 asidik etanol (%0.5 HCl) ile bir kez yıkanmış, nötralizasyon için 20 mL %70 ve en son 20 mL %96 etanol ile iki kez yıkanmıştır. Elde edilen pektin örnekleri 50°C'de etüvde kurutulmuş ve aşağıdaki formüle göre pektin verimi hesaplanmıştır. Pektin verimi en az 3 tekerrürün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pektin Verim} = A / B \times 100$$

Bu bağıntıda; A: Pektin miktarı, B: Kabuk miktarıdır.

Büyük ölçelerde her bir kabuktan üretilen pektinler, kaynaklarına göre birleştirilmiş, kullanılıncaya kadar cam kavanozlarda 4°C'de muhafaza edilmiş ve diğer analizler için kullanılmıştır.

Pektin Analizleri

Nem ve Kül Miktarlarının Belirlenmesi

Limon kabuğu pektini (LP), mandalina kabuğu pektini (MP), portakal kabuğu pektini (PP) ve greylfurt kabuğu pektininin (GP) kurumadde ve kül içerikleri gravimetrik olarak [25] belirlenmiştir. Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

Pektin Örneklerinin Esterifikasyon, Amidasyon ve Galakturonik Asit Oranlarının Belirlenmesi

Pektin örneklerinin esterifikasyon ve amidasyon derecesi, galakturonik asit oranları belirlenmiştir [26, 27].

5 g pektin, 100 mL %60'lık alkol ve 5 mL 2.7 M HCl çözeltisi ile karıştırılmış ve karışım süzülerek 15 mL aynı alkol-asit çözeltisinde 6 kez, sonra 20 mL %96'lık etanol ile yıkanmış ve 105°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örneğin net ağırlığının 1/10'una 2 mL etanol ve 100 mL su ilave edilerek, fenolfitaleyn eşliğinde 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyon için harcanan alkali hacmi (mL) V_1 olarak kaydedilmiştir. Karışıma, 20 mL 0.5 M NaOH ve 20 mL 0.5 M HCl eklenmiş, fenolfitaleyn ilavesinden sonra 0.1 M NaOH ile titre edilmiş, harcanan alkali hacmi (mL) de V_2 olarak kaydedilmiştir. Karışımın üzerine 20 mL %10 NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından Kjeldahl distilasyon balonuna aktararak (balonun ağzına takılı soğutucunun ucu, içinde 150 mL su ve 20 mL 0.1 M HCl bulunan erlenin içine daldırılmıştır) 120 mL distilat toplanana kadar distile edilmiş ve metil kırmızısı indikatörü eşliğinde 0.1 M NaOH ile titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı (mL) S olarak kaydedilmiştir. Kör titrasyon değeri için; 20 mL 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH ile titre edilmiş ve harcanan NaOH hacmi (mL) B olarak, B-S farkı (mL) V_3 olarak kaydedilmiştir. Kurutulmuş örneğin net ağırlığının 1/10'u 2 mL etanol ile karıştırılmış ve 25 mL 0.125 M'lık NaOH'da çözdürülmüştür. Örnekler saponifiye edildikten sonra hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 25 mL'si 20 mL Clark's çözeltisi ile karıştırılmış ve distilasyon gerçekleştirilmiştir. Distilasyonun ilk 15 mL mezür içinde toplanmış, sonra buharla 150 mL distilat toplanana kadar devam edilmiştir. Toplanan distilat 0.05 M NaOH ile pH 8.5 olana kadar titre edilmiş ve harcanan NaOH (mL) S olarak kaydedilmiş, kör için ise 20 mL distile su kullanılmıştır, harcanan hacim (mL) B olarak, S-B farkı ise mL V_4 olarak kaydedilmiştir. Esterleşme, amidasyon derecesi ve toplam galakturonik asit miktarı aşağıdaki formüllerden hesaplanmıştır. Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

% Esterleşme derecesi (w/w) = $[V_2 / (V_1 + V_2)] \times 100$
% Amidasyon derecesi (w/w) = $[V_3 / (V_1 + V_2 + V_3 - V_4)] \times 100$
Galakturonik asit miktarı (mg) = $(V_1 + V_2 + V_3 - V_4) \times 19.41$

Pektin Örneklerinin Jel Gücü Tayini

Turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin jel gücü tayini %65.0 çözünür kurumadde (şeker), %0.70 pektin ve pH 2.3 koşulları altında hazırlanan jellerin yer çekimi ile deformasyonunu belirlenerek hesaplanmıştır. Hazırlanan pektin jeli konik şekilli bardaklara aktarılmıştır. Her bir bardaktaki çözeltiliye belirli miktar %48.8'lik tartarik asit eklenerek jelin pH'sının 2.2-2.4 aralığında olması sağlanmıştır. Buharlaşmayı en aza indirmek için bardağın yüzeyi parafin kağıt ile kapatılmış ve 2 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 22 saat 30°C'de bekletilmiştir. Oluşan jel daha sonra dikkatli bir şekilde bardak ters çevrilerek cam plaka üzerine kalıptan çıkarılmıştır. 120 saniye bekledikten sonra jel yüksekliği ölçülmüş ve % çökme ve jel gücü aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır [27, 28]. Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

% Çökme = $(A - B) / A \times 100$

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

Bu bağtıda; A: Bardak yüksekliği, B: Jel yüksekliği ve W: Pektin miktarını (g) ifade etmektedir.

Sıvı Tutma Kapasitesi

Pektin örneklerinin sıvı tutma kapasitesinin belirlenmesi için; pektin (1 g) su, aseton, dimetil sülfoksit ve asetik asit (40 g) ile karıştırılmıştır. Süspansiyon 2 saat süre ile beklemeye bırakılmış ve daha sonra 30 dakika boyunca 3500 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra süpernatant uzaklaştırılmış ve çökelti halindeki ıslak numune tartılmıştır. Sonuçlar, % sıvı tutma kapasitesi olarak ifade edilmiş olup örneklerin sıvı tutma kapasitesi aşağıdaki bağtı ile hesaplanmıştır [29]. Sonuçlar 3 paralelin ortalaması alınarak, ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

Sıvı Tutma Kapasitesi (%) = $A / B \times 100$

Bu bağtıda; A: sıvı ağırlığını (g), B: pektin miktarını (g) ifade etmektedir.

Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektroskopisi

Pektin örnekleri KBr diskleri haline getirildikten sonra FTIR analizi (800-400 cm^{-1}) Jasco FT/IR-430 spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Pektin örneklerinin esterifikasyon derecesi (DE) serbest karboksil gruplarının (1630 cm^{-1}) ve esterleşmiş grupların (1740 cm^{-1}) pik alan değerleri ile aşağıdaki bağtı ile hesaplanmıştır [30].

DE = $124.7 \times R + 2.2013$
R = $A_{1740} / (A_{1740} + A_{1630}) \times 100$

Bu bağtıda A_{1740} ve A_{1630} metil esterlenmiş ve metil esterlenmemiş karboksil gruplarının sırasıyla 1740 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} 'de bantların absorpsiyon yoğunluklarını ifade etmektedir.

Termal Analiz (TG-DTA)

Pektin örneklerinin termal özellikleri; 10°/dakika ile 25-650°C arasında azot ortamında PRIS Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı ile belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Pektin örneklerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile görüntüleri alınarak yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. SEM analizleri QUANTA 450 Field Emission Gun (FEG) SEM Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

X-Ray Kırınımı (XRD) Analizi

Pektin örneklerinin kristal indeks değerini belirlenmesi ve X-Ray Diffraction (XRD) analizleri Panalytical Empyrean Yüksek Performans Difraktometre cihazında yapılmıştır. XRD analizlerinde Ni filtreli Cu X-ışın tüplü cihazlar ile 5°/min ile $2\theta = 10^\circ - 50^\circ$ aralığında taranmıştır.

İstatistiksel Analiz

SPSS istatistiksel bilgisayar programı sonuçları analiz etmek amacıyla kullanılmış ve (SPSS, Inc., Chicago, IL, USA) analiz sonuçlarının varyans analizleri (ANOVA) yapılarak, gruplar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile istatistiksel olarak %95 güven aralığında değerlendirilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Fizikokimyasal Özellikler

Turunçgil kabuklarından elde edilen pektin verimleri ve elde edilen pektinlerin kurumadde ve kül içerikleri Tablo 1'de sunulmuştur. Pektin ekstraksiyon verimi düşük pH ve yüksek sıcaklıkla arttığından [31], bu çalışmada pektin verimini artırmak için pH değeri 1'e ayarlı sitrik asit çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda (70, 80 ve 90°C) ve farklı sürelerde (10, 30 ve 60 dakika) ön denemeler yapılmış ve bu denemeler sonunda en yüksek verim 80°C'de 60 dakika olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında (80°C'de, 60 dakika pH 1 sitrik asit çözeltisi) yapılan ekstraksiyon sonucu en yüksek pektin verimine, %22.09 ile greyfurt kabuğunun sahip olduğu bunu sırasıyla limon, mandalina ve portakal kabuklarının takip ettiği belirlenmiştir (Tablo 1). Literatür çalışmalarında, pektin ekstraksiyonu için mineral asitlerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Çalışmamızda ise pektin ekstraksiyonu için organik bir asit olan sitrik asit kullanılmıştır. Çevresel faydalarının yanı sıra sitrik asidin, ekstraksiyon verimi ve elde edilen pektinin fizikokimyasal özellikleri üzerine mineral asitlerden daha etkili olduğu ifade edilmektedir [24, 31-33]. Sitrik asidin ekstraksiyonu ile elde edilen pektinlerin daha iyi fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir

[33]. Daha önce farklı asitlerle (sitrik, fosforik, malik, tartarik, hidroklorik, sülfürik ve nitrik asit) yapılan çalışmalar incelendiğinde, sitrik asidin diğer asitlere göre pektin verimini artırdığı tespit edilmiştir [34]. Bu çalışma portakal, greyfurt ve limon kabuklarından elde edilen pektin verimlerinin literatürde nitrik asit ile gerçekleştirilen ekstraksiyona (sırasıyla %8.15, %6.35 ve %11) [35] göre daha yüksek, greyfurt kabuğundan elde edilen pektin veriminin hidroklorik asit ekstraksiyonu ile elde edilen pektin verimine [36] ise yakın olduğu (%22.55) bulunmuştur. Kar [37] tarafından portakal kabuğu ile yapılan bir başka çalışmada ise; 90°C'de, 90 dakika da pH'sı 2,50 olan HCl ile yapılan pektin ekstraksiyonu yapılmış ve verim bu çalışmada bulunan sonuçlardan daha yüksek (%29.58) bulunmuştur. Kullanılan yüksek sıcaklık ve süre düşünüldüğünde pektin verimini artırmasının rasyonel olduğu ancak bu koşullar pektin üretim maliyetlerini de artırma olasılığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 1 incelendiğinde, pektin örneklerinin kurumadde içeriklerinin %89.82-83.75 arasında değiştiği ve en yüksek kurumadde içeriğine PP'nin sahip olduğu gözlenmiştir. Kül miktarı bir gıdada mineral maddenin bir göstergesidir [38] ve düşük kül içeriği pektinin saflığı için önemli bir kriterdir [39]. Kül oranının pektin örneklerinde %1.17-1.19 arasında olduğu ve istatistiki olarak birbirinden farklı olmadığı saptanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde pektinlerin kül içeriklerinin elde edildiği kaynağa göre değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin; elma püresi pektininin %1.84 [40], mandalina püresi pektininin %0.45, mandalina kabuğu pektininin %0.50 [41], limon pektininin %0.70 [42], kivi pektininin %1.05 [43] kül içeriğine sahip olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 1. Turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin kurumadde ve kül içerikleri*

Parametre	Limon Kabuğu Pektini	Mandalina Kabuğu Pektini	Portakal Kabuğu Pektini	Greyfurt Kabuğu Pektini
Kurumadde (%)	83.75±0.58 ^c	87.18±0.63 ^b	89.82±1.14 ^a	86.80±0.28 ^b
Kül (%)	1.18±0 ^a	1.18±0 ^a	1.19±0.06 ^a	1.17±0.03 ^a
Pektin verimleri (%)	16.45±0.05 ^b	15.53±0.15 ^c	11.46±0.14 ^d	22.09±0.41 ^a

*Her bir değer, 3 paralelin ortalamasıdır. a, b, c, d Aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır (P<0.05)

Pektin örneklerinin esterifikasyon ve amidasyon dereceleri ve galakturonik asit miktarları Tablo 2'de verilmiştir. Pektin molekülündeki her 100 galakturonik asit ünitesinin esterleşmiş olanının miktarı pektinin esterleşme derecesini vermekte, [44] ve pektin molekülündeki esterleşme derecesi %50'den fazla ise yüksek metoksilli pektin (YMP), %50'nin altında ise düşük metoksilli pektin (DMP) olarak adlandırılmaktadır [45-49]. Elde edilen tüm pektinlerin YMP olduğu tespit edilmiştir. Turunçgil kabuklarının esterifikasyon dereceleri kıyaslandığında en yüksek esterleşme derecesine %79.54 ile LP'nin sahip olduğu, diğer pektinlerin ise bunu izlediği ve istatistiki olarak birbirinden farklı olmadıkları, esterleşme derecelerinin %70-73 arasında değiştiği saptanmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda da, turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin YMP olduğu [37, 50-53] ve meyvenin olgunlaşması ile esterleşme derecesinin azaldığı rapor

edilmiştir [50]. Çalışmada kullanılan pektin örneklerin amidasyon derecesi %0.65 ile %9.08 arasında bulunmuş ve en yüksek amidasyon derecesine ise LP'nin sahip olduğu tespit edilmiştir. En yüksek galakturonik asit içeriğine %61.52 ile PP'nin sahip olduğu, bunu GP, MP ve LP'nin takip ettiği belirlenmiştir.

Farklı kaynaklardan elde edilen pektinlerin, esterleşme dereceleri farklı olduğundan şeker ve asitler ile farklı özellikte jeller meydana getirebilmektedir [54, 55]. Elde edilen turunçgil kabuk pektinlerinin şeker ve asit ile oluşturdukları jellerin, yer çekimi ile deformasyonunu belirlenmiş ve buradan oluşturdukları jelin gücü hesaplanarak Tablo 2'de sunulmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında pektin örnekleri arasında en yüksek jel gücüne PP'nin sahip olduğu, MP ve GP'nin ise en düşük jel gücüne sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Pektin örneklerinin kimyasal ve jel özellikleri*

Parametre	Limon Kabuğu Pektini	Mandalina Kabuğu Pektini	Portakal Kabuğu Pektini	Greylfurt Kabuğu Pektini
Esterleşme (%)	79.54±1.33 ^a	73.30±2.10 ^b	69.67±3.35 ^b	73.28±0.43 ^b
Amidasyon (%)	9.08±0.63 ^a	3.66±0.17 ^b	0.65±0.02 ^d	2.59±0.17 ^c
Galakturonik Asit (%)	65.52±0.43 ^d	85.79±2.14 ^b	76.32±1.68 ^c	95.31±0.63 ^a
Çökme (%)	17.22±0.15 ^b	22.47±0.58 ^a	16.39±0.44 ^b	22.58±0.44 ^a
Jel Gücü (%)	111.46±0.55 ^a	91.79±2.18 ^b	114.55±1.64 ^a	91.40±1.64 ^b

* Her bir değer, 3 paralelin ortalamasıdır. ^{a, b, c, d} Aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır (P<0.05)

Sıvı tutma kapasitesi bir polimerin, viskoz çözelti oluşturmak için sıvıyı absorblamak ve muhafaza etmek ile ilgili bir özelliğidir. Yüksek sıvı tutma kapasitesine sahip bir polimer; kullanıldığı gıdanın hacmini artırabilme, kalorisini ise azaltabilme fonksiyonuna sahiptir. Ayrıca gıdanın tekstür ve viskozitesini doğrudan etkilemekte olup, bu gibi nedenlerle sıvı tutma kapasitesi hem fizyolojik hem de teknolojik açıdan önemli bir

özelliğidir [56]. Turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin farklı sıvıları tutma kapasiteleri Tablo 3'te verilmiştir. Genel olarak, bütün pektinlerin su ve dimetil sülfoksiti tutma kapasitelerinin daha fazla olduğu, en düşük asetonu tuttuğu görülmüştür. Elde edilen pektinler arasında ise PP'nin en fazla su tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Turunçgil kabuklardan elde edilen pektinlerin sıvı tutma kapasiteleri*

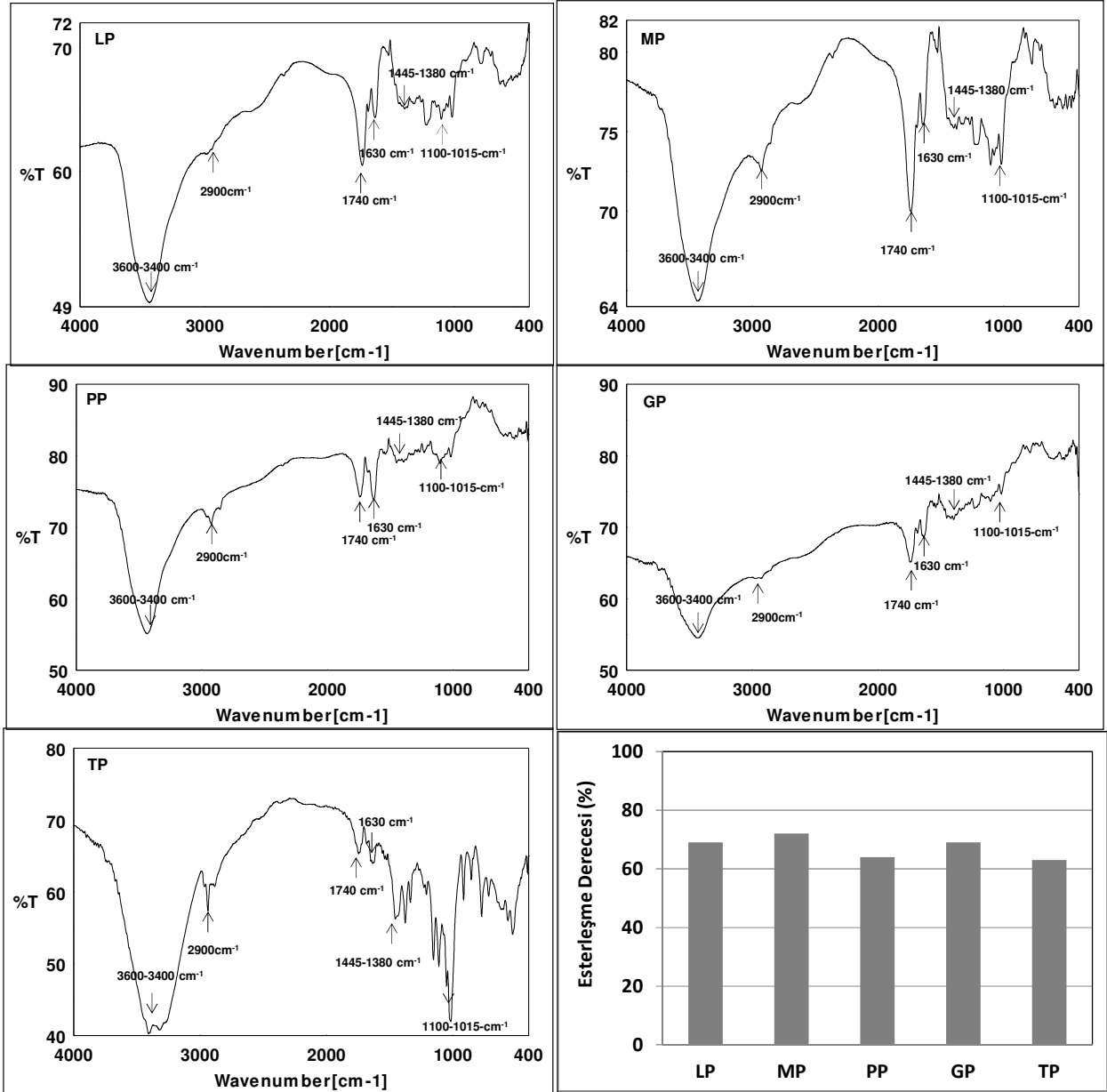
% Sıvı Tutma (g sıvı/100 g P.)	Su	Aseton	Dimetil Sülfoksit	Asetik Asit
Limon Kabuğu Pektini	392.59±3.52 ^{bA}	65.91±2.98 ^{aD}	346.63±3.56 ^{bB}	145.58±0.70 ^{bC}
Mandalina Kabuğu Pektini	291.18±1.13 ^{cB}	63.56±3.62 ^{aD}	336.58±2.23 ^{cA}	138.00±3.33 ^{cC}
Portakal Kabuğu Pektini	491.32±1.07 ^{aA}	65.11±2.20 ^{aD}	419.39±1.93 ^{aB}	151.95±1.42 ^{aC}
Greylfurt Kabuğu Pektini	221.98±2.80 ^{dB}	43.86±0.84 ^{bD}	342.72±2.44 ^{bC}	114.48±0.87 ^{dC}

* Her bir değer, 3 paralelin ortalamasıdır. ^{a, b, c, d} Aynı sütunda, ^{A, B, C, D} aynı satırda farklı harfle işaretlenmiş ortalamalar istatistiki olarak Duncan testine göre birbirinden farklıdır (P<0.05)

FT-IR Analizi

Şekil 1'de turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin FTIR spektrumları verilmiş olup sonuçlar ticari pektin örneği ile karşılaştırılmıştır. Bu yöntem ile organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenmektedir [57]. IR spektrumları pektin örneklerinde bulunan fonksiyonel grupların belirgin piklerini vermektedir. 800 ve 1200 cm⁻¹ dalga aralığında bulunan absorpsiyonlar karbonhidratlar için parmak izi bölgesi olarak düşünülmekte ve bu bantların konumu ve yoğunluğu her polisakkarit için spesifik olup polisakkaritlerde önemli kimyasal grupların tanımlanmasına olanak sağlamaktadır [58, 59]. Şekil 1'de sunulan tüm pektinlerin IR spektrumlarında 3600-3400 cm⁻¹'de asosiy olmamış O-H pikleri görülmektedir. Bunlar polihidroksi bileşiklerde görülen karakteristik piklerdir ve pektin molekülünde çok sayıda OH grubunun bulunduğunu göstergesidir. Yaklaşık 2900 cm⁻¹'deki absorpsiyon galakturonik asidin metil esterleri olan -CH₂

-CH₂ ve -CH₃ gerilmelerine aittir. 1740 cm⁻¹ pik esterlerde görülen C=O gerilmesi olup pektinde asetil (COCH₃) gruplarından ileri gelmektedir. 1630 cm⁻¹ pik -OH gerilme titreşim bandını, 1380-1445 cm⁻¹'deki bantlar ise -CH₃ grubunun varlığını göstermektedir. 1015-1100 cm⁻¹ bantları C-O eğilme veya gerilme titreşimlerinden oluşmaktadır. Bu bantların varlığı pektindeki metil esterlerinin varlığını desteklemektedir [60, 61]. Turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin FTIR spektrumlarının dalga boyu ve yoğunlukları pektine ait karakteristik piklere sahip olması [58, 62, 63] ve spektrumlarında ticari pektinin spektrumuna benzer olması, elde edilen polisakkaritlerin pektin olduğunu doğrulamaktadır. Pektin örneklerinin FT-IR spektrumunda bulunan 1740 cm⁻¹'deki 1630 cm⁻¹'den piklerin alanları esterifikasyon dereceleri hesaplanmış ve esterifikasyon dereceleri de Şekil 1'de sunulmuştur. Sonuçlar tüm pektinlerin yüksek esterifikasyona (DE>50) sahip olduğunu göstermektedir ve titrasyon yönteminde bulunan sonuçlarla da uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 1. Meyve-sebze kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin FTIR spektrumları ve esterleşme dereceleri (LP: limon kabuğu pektini, MP: mandalina kabuğu pektini, PP: portakal kabuğu pektini, GP: greyfurt kabuğu pektini, TP: ticari pektin)

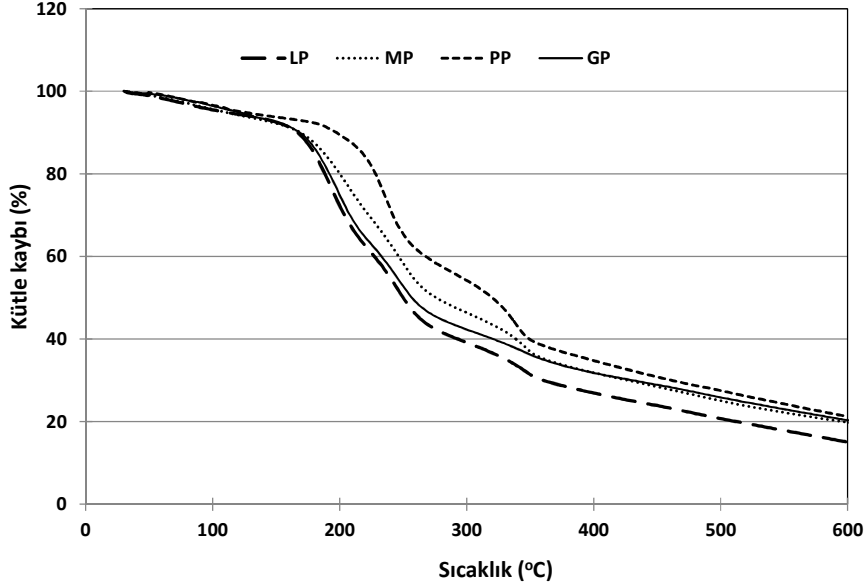
Termogravimetrik Analiz

Elde edilen pektinlerin, termogravimetrik analizleri (TGA) ile sıcaklık değişimine karşı kütledeki azalma ölçülmüş ve elde edilen eğriler Şekil 2'de ve pektin örneklerinin TGA değerlerine ilişkin sıcaklık ve % kütle kaybı değerleri Tablo 4'te sunulmuştur. TGA, incelenen maddelerin termokimyasal dönüşüm esnasında yarı kantitatif olarak ısıl bozunma süreçlerinin anlaşılmasını sağlamaktadır [64]. Tüm pektin örneklerinin sıcaklıkla bozunma eğrilerinin benzer şekilli olduğu ve sonuçların literatürde bulunan diğer çalışmalarda da bildirilen [65-70] 30-190°C, 190-400°C ve 400-600°C olmak üzere üç bölgeye sahip olduğu belirlenmiştir. İlk bölgede (30-190°C) sıcaklık artışına bağlı olarak örneklerde absorbe

suyun buharlaşması nedeniyle hafif bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. LP'nin su içeriğinin PP, GP ve MP'den biraz daha düşük olduğu gözükmemektedir. İkinci bölgede (190-400°C) polisakaritlerin pirolitik ayrışmasından kaynaklanan hızlı bir kütle kaybı (~%50) meydana gelmiştir. Bu aralıkta örneklerin hızlı bir şekilde ağırlık kaybına uğradığı ve toplam ağırlıklarının yaklaşık %65-75'ini kaybettiği belirlenmiştir. Üçüncü bölgede (400-600°C) ise daha yavaş bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Yapılan literatür taramalarında, ikinci bölgedeki ağırlık kaybının, hidroksil ve metoksil gruplar gibi küçük moleküler yapıların, üçüncü bölgedeki ağırlık kaybının ise polimerik zincirler ve piran yapıların parçalanmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. İkinci bölgede (190-400°C) galakturonik asit zincirleri yoğun

bir şekilde termal bozulmaya uğramakta, daha sonra yan grupların ve halkadaki karbonların dekarboksilasyonu ile gaz çıkışı ve katı "char" (odun kömürüne benzer katı kalıntı) oluşumu meydana

gelmektedir. Üçüncü bölgede (400-600°C) katı charın termal parçalanması ve daha sıkı bir şekilde birleşmesi ile daha yavaş kütle kaybı meydana gelmektedir [68, 70].



Şekil 2. Turunçgil kabuklarından elde edilen pektinlerin TGA eğrisi (LP: limon kabuğu pektini, MP: mandalina kabuğu pektini, PP: portakal kabuğu pektini, GP: greylfurt kabuğu pektini).

DTG_{max} ayrışma esnasında en keskin ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık değerini ifade etmekte olup pektin örnekleri için bu değer 236-244°C arasında

değiştirdiği belirlenmiştir. Pektin örnekleri için 600°C'deki % kütle kayıplarının 80-85 arasında değiştiği saptanmıştır (Tablo 4).

Tablo 4. Pektin örneklerinin TGA değerlerine ilişkin sıcaklık değerleri

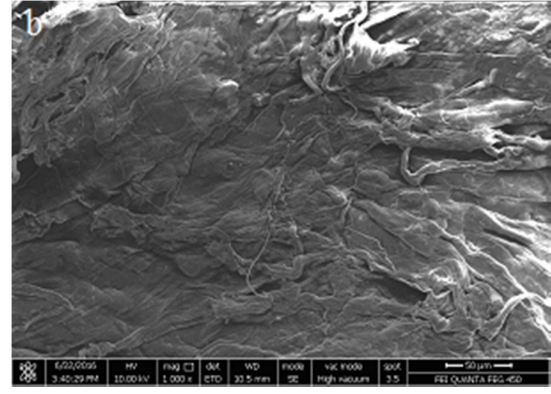
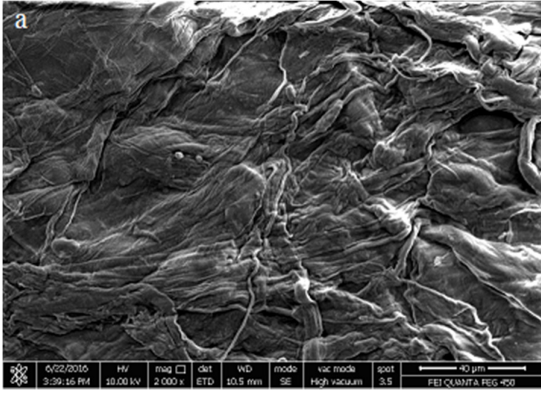
Pektin Kaynağı	T _{%50} (°C)	DTG _{max} (°C)	(%) Kütle Kaybı (600 °C)
Limon Kabuğu	248	244	85
Mandalina Kabuğu	271	244	80
Portakal Kabuğu	319	236	80
Greylfurt Kabuğu	254	243	80

Sem Analizi

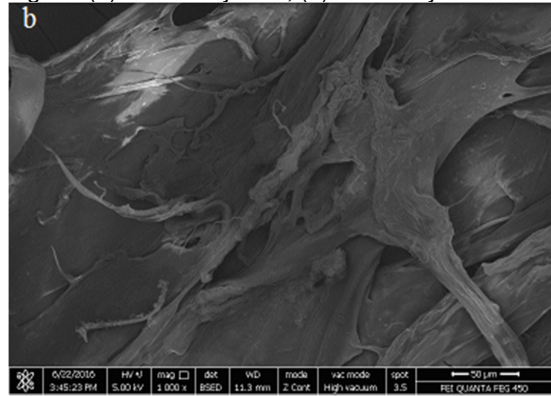
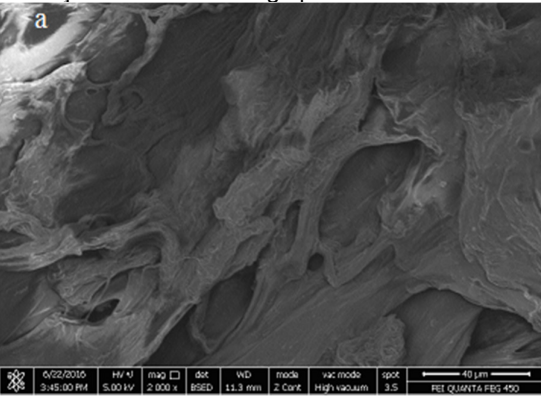
Turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin görsel yüzey morfolojisi özellikleri, farklı büyütme değerlerine sahip taramalı elektron mikroskop ile incelenmiş (SEM) ve görüntüleri Şekil 3, 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde farklı kaynaklardan izole edilen pektin örneklerinin morfolojik yapılarının benzer olduğu söylenebilir. Örneklerin SEM görüntüleri birbirleri ve literatür çalışmaları ile uyum göstermektedir [71-74].

XRD Analizi

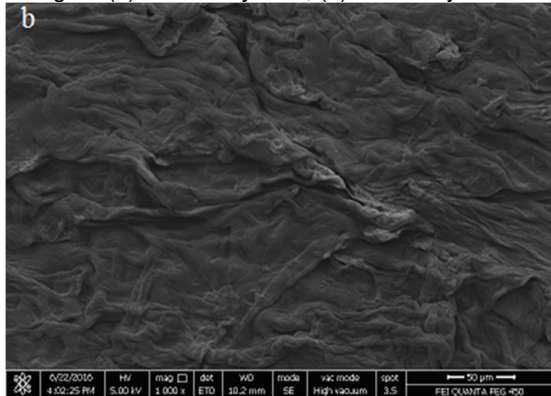
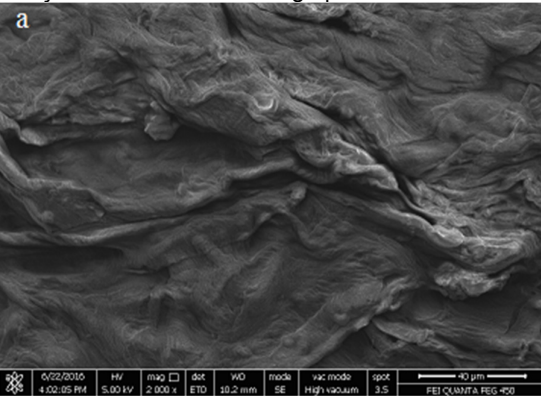
XRD polimerlerin yapısının amorf ya da kristal olması hakkında daha fazla bilgi sunması için kullanılmaktadır [68]. Şekil 7'de turunçgil kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin X-ışını difraktogramları verilmiştir. Pektin örneklerinin XRD difraktogramlarında, 12.5° ve 21-22° civarında geniş piklerin olması, bu örneklerin amorf polimerler olduğunu göstermektedir. LP ve GP'nin kromatogramında daha fazla keskin piklerin olması, diğer örneklerle kıyasla daha düzenli bir yapıya işaret etmektedir. Daha önceki çalışmalarda da pektinin X-ışını difraktogramında 13.56° ve 22.56° [75] ve 9°, 12.7°, 18.42°, 28.22° ve 40.14°(2θ)'de [76] karakteristik piklere sahip olduğu rapor edilmiş olup bu çalışmada bulunan sonuçlar da literatürle uyumludur.



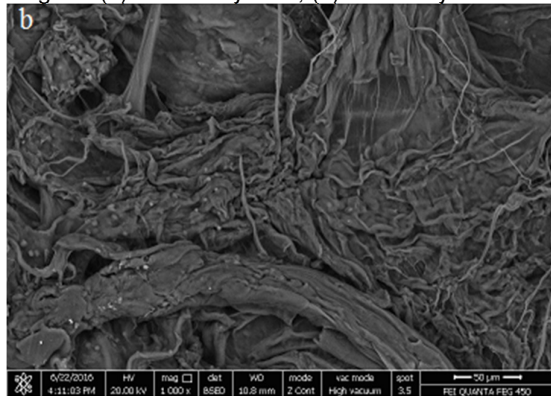
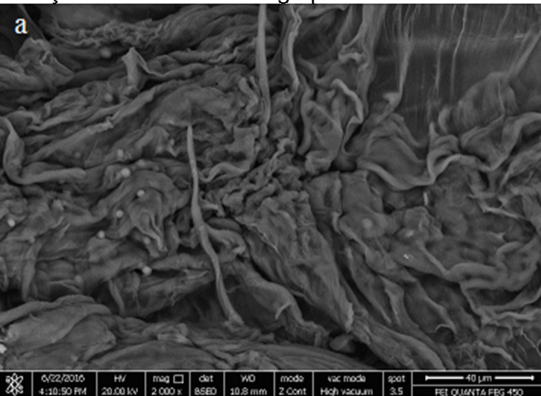
Şekil 3. Limon kabuğu pektininin taramalı elektron mikrofrafı. (a) 2000x büyütme, (b)1000x büyütme



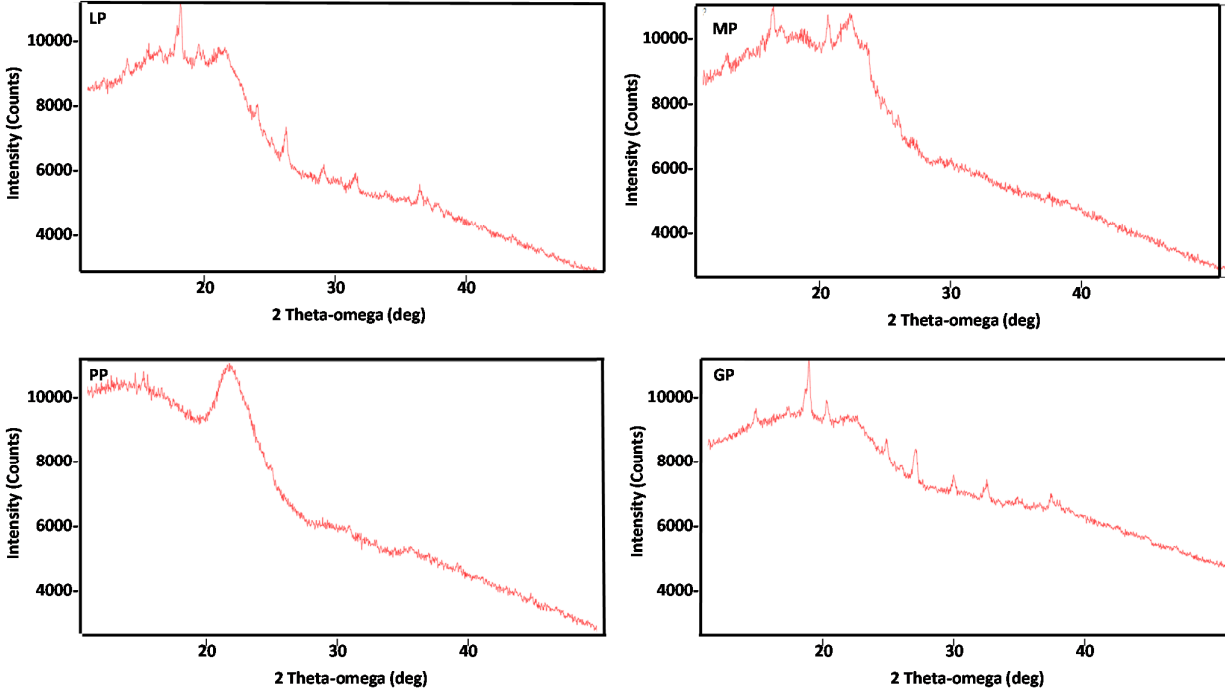
Şekil 4. Mandalina kabuğu pektininin taramalı elektron mikrofrafı. (a) 2000x büyütme, (b)1000x büyütme



Şekil 5. Portakal kabuğu pektininin taramalı elektron mikrofrafı. (a) 2000x büyütme, (b)1000x büyütme



Şekil 6. Greyfurt kabuğu pektininin taramalı elektron mikrofrafı. (a) 2000x büyütme, (b)1000x büyütme



Şekil 7. Meyve-sebze kabuklarından elde edilen pektin örneklerinin XRD analiz grafikleri (LP: limon kabuğu pektini, MP: mandalina kabuğu pektini, PP: portakal kabuğu pektini, GP: greyturt kabuğu pektini).

SONUÇ

Bu çalışmada turuncgil kabuklarından yüksek verim ve esterleşme derecelerine sahip pektinler elde edilmiştir. İncelenen kabuklar arasında en fazla pektin verimi, greyturt kabuğundan elde edilmiştir. Elde edilen pektinlerin tamamı yüksek esterleşme oranı, yüksek su tutma kapasitesi ve jel özelliklerinin iyi olması nedeniyle, ticari olarak gıdalarda kullanım potansiyeline sahiptir. Portakal ve limon kabuğundan elde edilen pektinlerin jel özelliklerin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, portakal kabuğu pektininin su tutma kapasitesi ve termal kararlılığının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Limon kabuğu pektininin ise termal olarak diğer pektinlere göre daha çabuk bozunduğu ancak greyturt kabuğu pektini ile beraber daha düzenli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu proje Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Proje No:2015/128) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Saldamlı, İ., Acar, J., Altuğ, T., Kayahan, M., Temiz, A., Us, F., Köksel, H., Sağlam, F., Uygun, Ü., Elmacı Y., 2005. Gıda Kimyası. (Editör: Saldamlı, İ.), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye, 61-63 p.
- [2] Thakur, B.R., Singh, R.K., Handa, A.K., Rao, M.A., 1997. Chemistry and uses of pectin – A review.

Critical Reviews in Food Science and Nutrition 37(1): 47-73.

- [3] Liu L.S., Kende M., Ruthel G., Fishman M.L., Hicks, K.B., 2006. Pectin/Zein beads for potential colon-specific drug delivery: synthesis and in vitro evaluation. *Drug Delivery* 13(6): 417-423.
- [4] Zouambia, Y., Moulai-Mostefa, N., Krea, M., 2009. Structural characterization and surface activity of hydrophobically functionalized extracted pectins. *Carbohydrate Polymer* 78(4): 841-846.
- [5] Hokputsa, S., Gerddit, W., Pongsamart, S., Inngjerdigen, K., Heinze, T., Koschella, A., Harding, S. E., Paulsen, B.S., 2004. Water-soluble polysaccharides with pharmaceutical importance from Durian rinds (*Durio zibethinus* Murr.): isolation, fractionation, characterisation and bioactivity. *Carbohydrate Polymer* 56(4): 471-481.
- [6] Edashige, Y., Murakami, N., Tsujita, T., 2008. Inhibitory effect of pectin from the segment membrane of citrus fruits on lipase activity. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* 54(5): 409-415.
- [7] Nangia-Makker, P., Hogan, V., Honjo, Y., Baccarini, S., Tait, L., Bresalier, R., Raz, A., 2002. Inhibition of human cancer cell growth and metastasis in nude mice by oral intake of modified citrus pectin. *Journal of the National Cancer Institute* 94(24):1854-1862.
- [8] Jackson, C.L., Dreaden, T.M., Theobald, L.K., Tran, N.M., Beal, T.L., Eid, M., Gao, M.Y., Shirley, R.B., Stoffel, M.T., Kumar, M.V., Mohnen, D., 2007. Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells: correlation of apoptotic function with pectin structure. *Glycobiology* 17(8): 805-819.

- [9] Yamada, H., 1996. Contribution of pectins on health care. *Progress in Biotechnology* 14: 173–190.
- [10] Cemeroğlu, B., Acar, J., 1986. Meyve Sebze İşleme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara.
- [11] Gökmen, V., Acar, J., 2004. Fumaric acid in apple juice – A potential indicator of microbial spoilage of apples used as raw material, *Food and Contaminants* 21(7): 626-631.
- [12] Ranganna, S., 2008. Pectin, Handbook Of Analysis And Quality Control For Fruit and Vegetable Products, Tata McGraw Hill, New Delhi, India, 31-66p.
- [13] May, C.D., 1990. Industrial pectins: Sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers* 12: 79-99.
- [14] Anonymus, 2016. Agriculture Production Data. <http://faostat.fao.org>. Erişim Tarihi: 12 Ağustos 2016.
- [15] Anonymus, 2015. Bitkisel Üretim İstatistikleri. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18706>. Erişim Tarihi: 16.Ağustos 2016.
- [16] Crupi, M.L., Costa, R., Dugo, P., Dugo, G., Mondello, L., 2007. A comprehensive study on the chemical composition and aromatic characteristics of lemon liquor. *Food Chemical* 105(2): 771–783.
- [17] Anonymus, 2014. Peel (fruit). [http://en.wikipedia.org/wiki/Peel_\(fruit\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Peel_(fruit)). Erişim Tarihi: 18Ekim 2016.
- [18] Başer, H.C., 1997. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin İlaç ve Alkollü İçki Sanayilerinde Kullanımı, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul, 113 s.
- [19] Oboh, G., Ademosun, A.O., 2012. Characterization of the antioxidant properties of phenolic extracts from some citrus peels. *J. Food Sci. Technol.* 49(6): 729–736.
- [20] Marin, F.R., Soler-Rivas, C., Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Perez-Alvarez, J.A., 2007. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry* 100(2): 736–741.
- [21] Turhan, İ., Tetik, N., Karhan, M., 2006. Turuncgil kabuk yağlarının elde edilmesi ve gıda endüstrisinde kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 3: 71-77.
- [22] Yaman, K., 2012. Bitkisel atıkların değerlendirilmesi ve ekonomik önemi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* 12(2): 339-348.
- [23] Pinzon, K.M., Rodriguez, M.C., Sandova, E.R., 2013. Effect of drying conditions on the physical properties of impregnated orange peel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 30(3): 667-676.
- [24] Kliemann, E., Simas, K.N., Amante, E.R., Prudencio, E.S., Teofilo, R.F., Ferreira, M.C., Renata Amboni, D.M.C., 2009. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology* 44(3): 476–483.
- [25] AOAC, 1989. Officials Methods of Analysis, 72(3): 481-483.
- [26] Food Chemical Codex, 1996. National Academy Press, Washington, USA, 283-286 p.
- [27] Açıkgoz, Ç., Poyraz, Z., 2006. Extraction and characterization of pectin obtained from quince (*Cydonia vulgaris pers.*). *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 12: 27-34.
- [28] IFT, 1959. Committee on Pectin Standardization. Final report of the IFT Committee. *Food Technol.* 13: 496 – 500.
- [29] Tappi, 1991. Tappi useful method UM256. Water retention value (WRV), Tappi Useful Methods, Tappi Press, Atlanta, USA.
- [30] Pappas, C.S., Malovikova, A., Hromadkova, Z., Tarantilis, P.A., Ebringerova, A., Polissiou, M., 2004. Determination of the degree of esterification of pectinates with decyl and benzyl ester groups by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and curve-fitting deconvolution method. *Carbohydrate Polymers* 56(4): 465–469.
- [31] Vriesmann, L.C., Teófilo, R.F., Petkowicz, C.L.O., 2011. Optimization of nitric acid mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 84(4): 1230-1236.
- [32] Virk, B.S., Sogi, D.S., 2004. Extraction and characterization of pectin from apple (*Malus pumila* Cv Amri) peel waste. *International Journal of Food Properties* 3(3): 693-703.
- [33] Yapó, B.M., 2009. Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(4): 1572-1578.
- [34] Canteri, M.H., Fertonani, H.C.R., Waszczynskij, N., Wosiacki, G., 2005. Extraction of pectin from apple pomace. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 48(2): 259-266.
- [35] Rouse, A.H., Crandall, P.G., 1976. Nitric acid extraction of pectin from citrus peel. *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 89: 166-168.
- [36] Khan, A.A., Butt, M.S., Randhawa, M.A., Karim, R., Sultan, M.T., Ahmed, W., 2014. Extraction and characterization of pectin from grapefruit (Duncan cultivar) and its utilization as gelling agent. *International Food Research Journal* 21(6): 2195-2199.
- [37] Kar, F., 1998. Portakal Kabuğu Pektinin Fizikokimyasal Özellikleri ve Pektin Ekstraktının Sabit Basınç Filtrasyonu. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [38] Acquistucci, R., Bucci, R., Magri, A.D., Magri, A.R., 1991. Evaluation of the moisture and ash contents in wheat mills by multistep programmed thermogravimetry. *Thermochimica Acta* 188(1): 51-62.
- [39] Miyamoto, A., Chang, K.C., 1992. Extraction and physicochemical characterization of pectin from sunflower head residues. *J. Food Sci.* 57(6): 1439-1443.
- [40] Johar, D.S., Krishnamurthy, G.V., Bhatia, B.S., 1960. Utilization of apple pomace. *Food Science* 9: 82–84.

- [41] Pruthi, J.S. Parekh, C.M. Lal, G., 1961. An integrated process for the recovery of essential oil and pectin from Mandarin orange waste. *Food Science* 10(11): 372–378.
- [42] Dang, R.L., 1968. Better utilization of galgal. *Indian Food Packer* 22(6): 16–24.
- [43] Yuliarti, O., Goh, K.K.T., Matia-Merino, L., Mawson, J., Brennan, C., 2015. Extraction and characterization of pomace pectin from gold kiwifruit (*Actinidia chinensis*). *Food Chemistry* 187: 290–296.
- [44] Cemeröglü B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Başkent Klîşe Matbaacılık, 628s. Ankara.
- [45] Morris, G.A., Foster, T.J., Harding, S.E., 2000. The effect of the degree of esterification on the hydrodynamic properties of citrus pectin. *Food Hydrocolloids* 14(3): 227-235.
- [46] Fu, J.T., Rao, M.A. 2001. Rheology and structure development during gelation of low-methoxyl pectin gels: the effect of sucrose. *Food Hydrocolloids* 15(1): 93-100.
- [47] Girard, M., Turgeon, S.L., Gauthier, S.F., 2002. Interbiopolymer complexing between [beta]-lactoglobulin and low- and high-methylated pectin measured by potentiometric titration and ultrafiltration. *Food Hydrocolloids* 16(6): 585–591.
- [48] Torralbo, D.F., Batista, K.A., Di-Medeiros, M.C.B., Fernandes, K.F., 2012. Extraction and partial characterization of *Solanum lycocarpum* pectin. *Food Hydrocolloids* 27(2): 378-383.
- [49] Yapo, B.M., Koffi, K.L., 2013. Extraction and characterization of gelling and emulsifying pectin fractions from cacao pod husk. *Journal of Food and Nutrition Research* 1(4): 46-51.
- [50] Azad, A.K.M., Ali, M.A., Akter, S., Rahman, J., Ahmed, M., 2014. Isolation and characterization of pectin extracted from lemon pomace during ripening. *Journal of Food and Nutrition Sciences* 2(2): 30-35.
- [51] Gama, B., De Farias Silva, C.E., Oliveira Da Silva, L.M., Abud, A.K.S., 2015. Extraction and characterization of pectin from citric waste. *Chemical Engineering Transactions* 44: 259-264.
- [52] Mohamed, H. A., Mohamed, B. E. W., 2015. Fractionation and physicochemical properties of pectic substances extracted from grapefruit peels. *J. Food Process Technol* 6(8): 473.
- [53] Venzon, S.S., Canteri, M.H.G., Granato, D., Junior, B.D., Maciel, G. M., Stafussa, A.P., Haminiuk, C.W.I., 2015. Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. *J Food Sci Technol* 52(7): 4102–4112.
- [54] Mcready, R.M., 1966. Polysaccharides of sugar beet pulp, a review of their chemistry. *Journal American Sugar Beet Technology* 14(3): 260-270.
- [55] Johnson, R.M., Breene, W.M., 1988. Pektin gel strength measurement. *Food Technology* 14: 636-651.
- [56] Rodriguez, R., Jiménez, R., Fernández-Bolaños, J., Guillén, R., Heredia, A., 2006. Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients, *Trends in Food Science and Technology* 17(1): 3-15.
- [57] Fabio, P.G., Nuno, H.C.S., Trovatti, E., Serafim, L.S., Duarte, M.F., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Carmen S.R.F., 2013. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. *Biomass and Bioenergy* 55: 205-211.
- [58] Nestic, A.R., Trifunovic, S.S., Grujic, A.S., Velickovic, S.J., Antonovic, D.G., 2011. Complexation of amidated pectin with poly(itaconic acid) as a polycarboxylic polymer model compound. *Carbohydr. Res.* 346(15): 2463-2468.
- [59] Sivam, A.S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C.O., Waterhouse, G.I.N., 2012. Exploring the interactions between blackcurrant polyphenols, pectin and wheat biopolymers in model breads; a FTIR and HPLC investigation. *Food Chemistry* 131(3): 802-810.
- [60] 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.
- [61] Ferreira, D., Barros, A., Coimbra, M.A., Delgado, I., 2001. Use of FT-IR spectroscopy to follow the effect of the processing in cell wall polysaccharide extracts of the sun dried pear. *Carbohydrate Polymers* 45(2): 175-182.
- [62] Liu, L., Cao, J., Huang, J., Cai, Y., Yao, J., 2010. Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark. *Bioresource. Technol.* 101(9): 3268-3273.
- [63] Fajardo, A.R., Lopes, L.C., Pereira, A.G.B., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2012. Polyelectrolyte complexes based on pectin-NH₂ and chondroitin sulfate. *Carbohydr Polym* 87(3): 1950-1955.
- [64] Aydınçak, K., 2012. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [65] Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D., 2002. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62(2): 331-349.
- [66] Mangiacapra, P., Gorras, G., Sorrentino, A., Vittoria, V., 2006. Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites. *Carbohydrate Polymers* 64(4): 516-523.
- [67] Stoll, U.E., Kunzek, H., Dongowski, G., 2007. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. *Food Hydrocolloids* 21(7): 1101-1112.
- [68] Zhou, H.Y., Zhang, Y.P., Zhang, W.F., Chen, X.G., 2011. Biocompatibility and characteristics of injectable chitosan-based thermosensitive hydrogel for drug delivery. *Carbohydrate Polymers* 83(4): 1643-1651.
- [69] Combo, A.M.M., Aguedo, M., Quiévy, N., Danthine, S., Goffin, D., Jacquet, N., Blecker, C., Devaux, J., Paquot, M., 2013. Characterization of sugar beet pectic-derived oligosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis. *International Journal of Biological Macromolecules* 52: 148-156.

- [70] Wang, M., Huang, B., Fan, C., Zhao, K., Hu, H., Xu, X., Pan, S., Liu, F., 2016. Characterization and functional properties of mango peel pectin extracted by ultrasound assisted citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules* 91: 794-803.
- [71] Fishman, M.L., Coffin, D.R., Onwulata, C.I., Konstance, R.P., 2004. Extrusion of pectin and glycerol with various combinations of orange albedo and starch. *Carbohydrate Polymers* 57(4): 401-413.
- [72] Zhongdong, L., Guohua, W., Yunchang, G., Kennedy, J.F., 2006. Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave. *Carbohydrate Polymers* 64(4): 548-552.
- [73] Jiang, Y., Du, Y., Zhu, X., Xiong, H., Woo, M.W., Hu, J., 2012. Physicochemical and comparative properties of pectins extracted from *Akebia trifoliata* var. australis peel. *Carbohydrate Polymers* 87(2): 1663-1669.
- [74] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Ye, X., Liu, D., 2015. Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chemistry* 178: 106-114.
- [75] Sharma, R., Ahuja, M., 2011. Thiolated pectin: Synthesis, characterization and evaluation as a mucoadhesive polymer. *Carbohydrate Polymers* 85(3): 658-663.
- [76] Mishra, R.K., Datt, M., Banthia, A.K., 2008. Synthesis and characterization of pectin/pVP hydrogel membranes for drug delivery system. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 9(2): 395-403.
-