

Sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleriyle barbunya fasulyesi kabuklarından pektin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu

Pectin extraction and characterization from kidney bean hulls using hot acid and ultrasonic assisted extraction methods

Vugar HAJIYEV¹, Erdal UĞUZDOĞAN^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
vhajiyev17@posta.pau.edu.tr, erdal@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 24.10.2023
Kabul Tarihi/Accepted: 23.01.2024

Düzeltilme Tarihi/Revision: 26.12.2023

doi: 10.5505/pajes.2024.38768
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Barbunya fasulyesi kabuğunun değerlendirilmesi amacıyla sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleriyle pektin ekstraksiyonları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı organik ve inorganik asitlerin seyreltik çözeltileri ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılırken, ekstraksiyon şartlarından sıcaklık ve sürede değişiklikler yapılarak pektin verimine ve özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Her iki ekstraksiyon yönteminde de sıcaklığın yükselmesi, sürenin uzaması ve ortamın pH'ının düşmesi pektin verimlerini artırmıştır. İnorganik asitlerin ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanıldığı durumlarda ve ultrasonik ekstraksiyon yönteminde pektin verimleri daha yüksek değerlerde gerçekleşmiştir. Ekstrakte edilen pektinlerin tümü yüksek esterli pektin sınıfına girmektedir. Ekstrakte edilen pektinlerin ve ticari pektinin FTIR spektrumları birbirine oldukça benzerdir ve hemen hemen aynı titreşim frekanslarında pikler vermiştir.

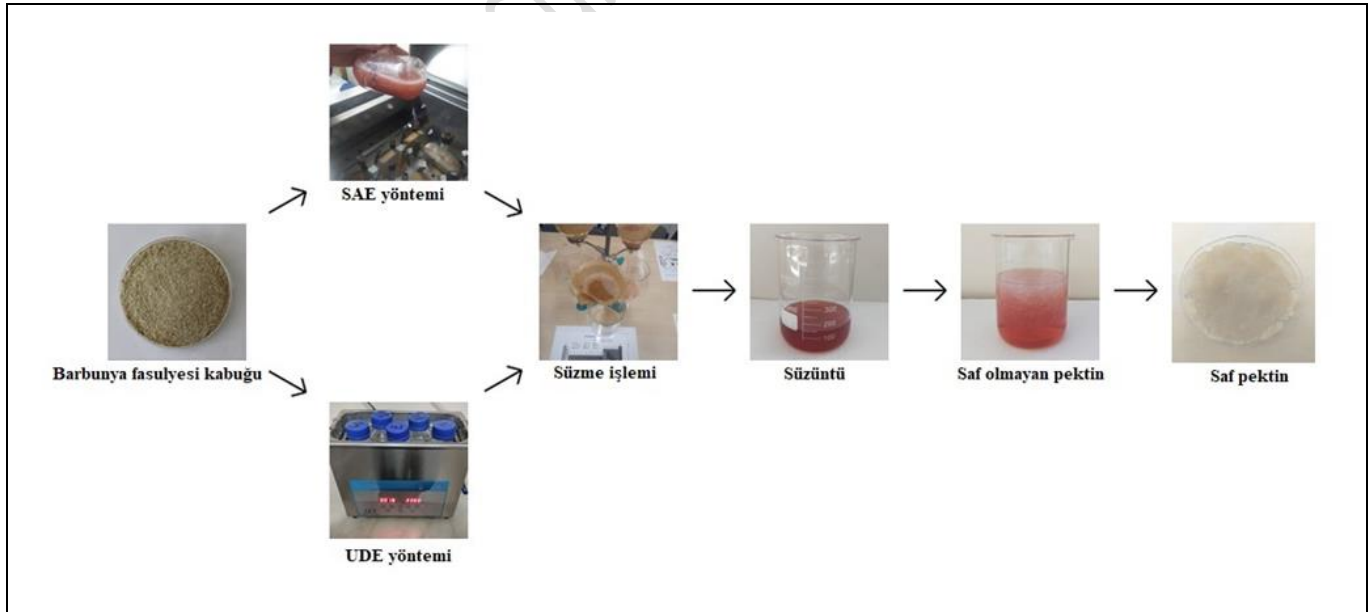
Anahtar kelimeler: Ultrasonik destekli ekstraksiyon, Sıcak asit ekstraksiyonu, Pektin özellikleri, Barbunya fasulyesi kabuğu

Abstract

In order to evaluate kidney bean husks, extraction of pectin from this waste was carried out under hot acid and ultrasonic assisted extraction methods. Dilute solutions of different organic and inorganic acids were used as extraction solutions, and their effects on the yields and properties of the extracted pectins were investigated by making changes in extraction conditions including temperature and time. Increasing extraction temperature, longer extraction time and decreasing the pH of the medium increased the pectin yields for both methods. Pectin yields were higher when inorganic acids were used as extraction media under ultrasonic assisted extraction method. All extracted pectins are in the class of high ester pectin. The FTIR spectra of the extracted pectins and commercial pectin were very similar to each other and gave similar vibration bands.

Keywords: Ultrasonic assisted extraction, Hot acid extraction, Pectin properties, Kidney bean hulls

Grafiksel Özet (Graphical Abstract)



*Yazışılan yazar/Corresponding author

1 Giriş

Nüfus artışı ve iklim değişikliğinin bir sonucu olan kaynak kısıtlılığı sebebiyle gıda tüketimi ve gıdaların işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıkların değerlendirilmesi gün geçtikçe daha da önemli hale gelmektedir. Kırsal alanlarda hayvan yemi veya gübre olarak değerlendirilen bu atıklar şehirlerde ise daha çok çöp toplama alanlarında depolanmaktadır. Olumsuz çevresel etkileri ve maddi kayıplara sebep olması nedeniyle dünyada ve Türkiye'de atıkların azaltılması veya değerlendirilmesi için birçok proje yürütülmektedir. Çevrenin korunması, gıda güvenliği ve kaynakların sürdürülebilirliğinin sağlanması için; Bilemiş Milletler 2030 yılına kadar tarımsal-endüstriyel atığın %50'sini azaltmak amacıyla sürdürülebilir kalkınma programı uygulamaktadır. Ayrıca atıkların değerlendirilmesi ve azaltılmasına yönelik olarak ülkemizde başlatılan sıfır atık projesi hızla yaygınlaşmakta ve küreselleşmektedir. Bitkisel kaynaklı organik atıklar; bol, yenilenebilir, biyobozunur olması ve toksik olmaması gibi önemli avantajlara sahiptirler. Bundan dolayı bu tür atıklar farklı amaçlar için değerli materyallere dönüştürülerek değerlendirilebilmektedir. Meyve ve sebze atıklarının değerli bir ürüne dönüştürülmesi yöntemlerinden biri de pektin üretimidir. Pektin; meyve ve sebzelerin kabuk, posa, çekirdek, yaprak ve sap kısımlarında bulunmaktadır. Pektin, değişik miktarlarda metil ester grupları ile D- α -(1,4) galakturonik asitten oluşan karmaşık ve uyarlanabilir bir heteropolisakarittir [1]. Gıda, şekerleme, süt, ilaç ve kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde geniş uygulama alanı olan pektinin küresel pazardaki önemi gittikçe artmaktadır [2]. Pektin hidrojel tipi yapıların oluşmasına yol açması yanında hücre büyümesini ve şeklini ayarlayabilen bir yapıştırıcı görevi de icra edebilmektedir [3],[4]. Benzer amaca yönelik sentetik polimerlere göre pektin toksik olmaması, daha iyi jelleşme özelliği, hidrofilik yapısı, biyouyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri gibi belli avantajlara sahiptir [5].

Ürün kodu E 440 olan pektin çeşitli sektörlerde jelleştirici, stabilizatör, kıvamlaştırıcı ve emülgatör olarak farklı amaçlar için kullanılabilir [6]-[8]. Reçellerde jelleştirici; şekerlemelerde, içeceklerde, gıda hidrokolloidlerinde ve süt ürünlerinde stabilizatör; salata soslarında ve dondurmada emülsifiye edici ajan, et ürünlerinde yağ yerine geçen katkı maddesi, gıda bileşenlerinin enkapsülasyonunda taşıyıcı olarak da pektin kullanılmaktadır [9],[10]. Kanın kolesterol ve glikoz düzeyini düşürücü, kanser önleyici, bağışıklık sistemini geliştirici, ilaç formülasyonlarında bağlayıcı özellikleriyle ilaç ve tıp alanlarında da kullanımı söz konusudur [7],[9],[11]-[14]. Pektinin sahip olduğu bazı eşsiz özellikler; onun kullanım alanlarını çeşitlendirmekte ve ona olan talebi artırmaktadır.

Meyve sebze atıklarının ham madde olarak kullanılmasıyla, farklı ekstraksiyon teknikleri ve ekstraksiyon koşullarında pektin ekstrakte edilebilmektedir [15]-[19]. Farklı fizikokimyasal özelliklere sahip pektinlerin kullanım alanları da farklılık gösterebilmektedir. Ekstrakte edilen pektin verimleri ve özellikleri birçok faktöre bağlıdır. Ham madde türü, olgunluk derecesi, saklanma koşulları, ekstraksiyon koşulları (katı-sıvı oranı, asit türü, pH, sıcaklık) ve ekstraksiyon yöntemleri bu faktörlerden bazılarıdır [2],[20].

Sıcak asit ekstraksiyon (SAE) yöntemi pektin ekstraksiyonunda kullanılan en eski ve en yaygın kullanılan yöntemdir. SAE'nin kullanılan çözücülerin çevreye zararlı etkisi ve yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajların giderilmesi,

pektin veriminin artırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla pektin ekstraksiyonunda farklı tekniklerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu yönetime alternatif olarak; ultrasonik destekli [21], mikrodalga destekli [22], enzimatik destekli [2] ve kritik altı su [23] ekstraksiyonu gibi yöntemlerle de çalışmalar yürütülmektedir.

Protein, vitamin, karbonhidrat, lif ve mineral kaynağı olan baklagiller yaygın olarak tüketilmektedir [24]. Baklagiller ailesine ait olan barbunya fasulyesi, (*Phaseolus vulgaris L Var.Pinto*) Fabaceae familyasına ait ılıman iklim koşullarında yetişen sebze türlerinden biridir [25]. İklimsel koşullara göre yıllık olarak değişen barbunya fasulyesi üretimi Türkiye İstatistik Kurumu 2019 yılı verilerine göre 89860 tondur [26]. Barbunya fasulyesinin yenmeyen kısmı olan kabuk kısmı yaş bazda toplam kütlenin yaklaşık %47'sini oluşturmaktadır. Barbunya fasulyesi kabuğu atıklarından pektin ekstraksiyonuna yönelik çalışmalar sınırlıdır [27].

Bu çalışmada, barbunya fasulyesi kabuklarından pektinin ekstraksiyonu ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Su, organik ve inorganik asitlerin çözeltileri kullanılarak, farklı yöntemlerle, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde, pektin ekstraksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen pektinlerin verimlerinin yanında esterleşme derecesi (ED), metoksil içeriği (Mİ) ve galakturonik asit içeriği (GA) gibi bazı fizikokimyasal özellikleri de belirlenmiştir.

2 Materyal ve Yöntem

2.1 Materyal

Ekstraksiyonlarda kullanılan barbunya fasulyesi kabukları yerel üreticilerden temin edilmiştir. Yabancı maddeler ayıklandıktan sonra; kabuklar 5 gün süreyle oda sıcaklığında kurutulurak ekstraksiyonun hızlı ve etkin şekilde gerçekleşmesi için değirmende öğütülmüştür. Öğütülen kabuklar etüvde 50 °C'de 36 sa. süreyle kurutulurak kullanılmaya kadar vakumlu plastik torbalarda buzdolabında tutulmuştur.

Kimyasallardan asetik asit (AA, CH₃COOH) Riedel-de Haen (ABD), sülfürik asit (H₂SO₄) Isolab (Almanya), sitrik asit (CA, C₆H₈O₇), hidroklorik asit (HCl) ve mutlak etil alkol (%99) Merck (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Pektinlerin karakterizasyonunda kullanılan ticari pektin Sigma Aldrich (USA), 3-fenilfenol (C₁₂H₁₀O), D-Galakturonik asit monohidrat (C₆H₁₀O₇H₂O), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum tetraborat (Na₂B₄O₇) ve sodyum klorür (NaCl) Sigma Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir. Saflaştırmada kullanılan etil alkol (C₂H₅OH, %96) Apeks (Türkiye) firmasından ve çalışmalar sırasındaki saf su ihtiyacı TKA-Pacific-UP/UPW (Almanya) marka cihazdan sağlanmıştır. Analitik tartımlarda SHIMADZU ATX224R (Japonya) marka hassas terazi, santrifüjleme işleminde ise Hermle Z 206 A (Almanya) marka cihaz kullanılmıştır. Belli aşamalarda Velp Scientifica (İtalya) marka çoklu manyetik karıştırıcı ve Velp ZX3 marka vorteks cihazı kullanılmıştır. Pektinlerin FTIR analizi Thermo Fisher Scientific-Nicolet/iS50 (ABD), DSC analizi TA Instruments Q20 DSC (ABD) ve TGA analizi ise TA Instruments SDT Q600 (ABD) markalı cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

2.2 Nem ve Kül Yüzdelerinin Belirlenmesi

Kabukların ve elde edilen bazı pektinlerin nem ve kül yüzdeleri Resmi Analitik Kimyacılar Derneğinin standartlaştırılmış yöntemi uygulanarak belirlenmiştir [28].

2.3 Ekstraksiyon Çalışmaları

Barbunya fasulyesi kabuklarından pektin ekstraksiyonu; sıcak asit (SAE) ve ultrasonik destekli ekstraksiyon (UDE) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çözeltisi olarak saf su, organik (AA ve CA) ve inorganik asitlerin (H₂SO₄ ve HCl) 0.1 N'lik çözeltileri kullanılmıştır. Ekstraksiyonlar; katı sıvı oranı (SLR) 1/30 (g/mL) değerinde sabitken; iki farklı sıcaklıkta (80 ve 90°C) ve dört farklı sürede (7.5, 15, 30 ve 90 dk.) gerçekleştirilmiştir.

SAE yönteminde kabuklar ve asit çözeltileri cam reaktörlerde bir araya getirilerek çalkalamalı su banyosuna yerleştirilir. Ekstraksiyonlar 250 rpm karıştırma hızında ve belirlenen ekstraksiyon şartlarında gerçekleştirilir. Süzme işlemiyle ekstrakte edilmiş kabuklar ve pektin içeren çözücü ayrılır. Ekstrakte pektinin jel formuna geçmesi için süzüntüye iki katı hacminde teknik etil alkol eklenir. Jel formuna geçişin tamamlanması için karışım buzdolabında 12 sa. bekletilir ve pektin süzme işlemi ile çözücünden ayrılır. Teknik etil alkol ve santrifüj cihazı kullanılarak ham pektindeki safsızlıklar yıkama ile uzaklaştırılır. Yıkama işleminde; 50 mL'lik deney tüplerine paylaştırılan jel formundaki pektinlerin üzerine yaklaşık 15 mL teknik etil alkol ilavesi yapılarak baget yardımıyla karıştırma yapılmış ve tüplerdeki pektinler 12 dk. süreyle 6000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Ham pektindeki safsızlıkların tam olarak giderilmesi için yıkama ardışık şekilde 4 kez tekrarlanmıştır. Safsızlıkları giderilen pektinler petrilere oda sıcaklığında kurutularak havanda öğütülür ve analizler için buzdolabında vakumlu kaplarda muhafaza edilir.

UDE yönteminde 40 kHz frekans, 180 W ultrasonik güç ve 150 W ısıtma gücü özelliklerindeki Weightlab WF-UD6 (Çin) marka ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Bu yöntemde; kabuklar, asit çözeltileri ile payreks şişelerde karıştırılarak belirlenen şartlarda ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında pektinlere uygulanan işlem basamakları SAE yönteminde verilenlerle bire bir aynıdır.

Ekstrakte edilen pektin verimleri (1) numaralı eşitlikte hesaplanır. Eşitlikte PA ekstrakte edilen pektin ağırlığını, HA ise kullanılan barbunya kabuğu ağırlığını göstermektedir.

$$\% Verim = \frac{PA (g)}{HA (g)} \times 100 \quad (1)$$

2.4 Esterleşme Dereceleri (ED) ve Metoksil İçeriklerinin (Mİ) Belirlenmesi

Metoksi grupları; pektinin sudaki çözünürlüğüne, jelleşme gücüne ve ağır metal iyonlarını soğurma kabiliyetine etki etmektedir. Pektinlerin metoksi gruplarının içeriği esterleşme derecesi (ED) ile karakterize edilir. Esterleşme derecesi toplam karboksil grup sayısı başına esterlenmiş karboksil gruplarının sayısıdır. ED değerleri Bocek ve arkadaşlarının [29] geliştirdiği potansiyometrik titrasyon yönteminde küçük değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Erlende 200 mg pektin birkaç damla etil alkol ile ıslatıldıktan sonra 20 mL saf su (40 °C'de) eklenmiş ve pektinin çözünmesi için çözelti 2 sa. 200 rpm'de karıştırılmıştır. Birkaç damla fenoltalein indikatörü ilavesi sonrasında çözelti 0.1 N NaOH ile titre edilerek sarf olunan NaOH'ın hacmi S₁ olarak kaydedilmiştir. Nötrale olan çözeltiye 10 mL 0.1 N NaOH eklenerek pektinin esterleşmiş karboksilik asit gruplarının sabunlaşması için 2 sa. karıştırıldıktan sonra 10 mL 0.1 N HCl ilave edilmiştir. HCl'in aşırısı için çözeltiye birkaç damla aynı indikatör damlatılarak 0.1 N NaOH ile ikinci titrasyon gerçekleştirilmiştir. Sarfedilen

NaOH çözeltisinin hacmi S₂ olarak kaydedilmiş ve titrasyonlarda sarfedilen NaOH hacimleri kullanılarak ED değerleri eşitlik (2) ile hesaplanmıştır.

$$\%ED = \frac{S_2}{S_1 + S_2} \times 100 \quad (2)$$

Ekstrakte pektinlerin metoksil içeriği ED değerleri yardımıyla denklem (3) ile belirlenmiştir. Denklemdeki 31 metoksilin, 176 ise uronik asidin bir biriminin molekül ağırlığıdır.

$$\%Mİ = \frac{ED \times 31 \times 100}{176 + (ED \times 14)} \quad (3)$$

2.5 Galakturonik Asit İçeriğinin (GA) Belirlenmesi

GA içeriği Blumenkrantz ve Asboe-Hansen'nin [30] geliştirdiği yöntemde küçük değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. 200 µg/mL pektin içeren çözeltiden 1 mL tüpe alınarak üzerine 0.0125 M sodyum tetra borat içeren 6 mL H₂SO₄ ilave edilmiştir. Tüpler su-buz banyosunda soğutulurarak vortekslenmiş ve reaksiyonun tamamlanması için tüplere 100 °C'de 5 dk. süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Tüpler tekrar su-buz banyosunda soğutulurak %0.15'lik meta-hidroksidifenil reaktifi içeren %0.5'lik NaOH çözeltisinden 20 µL ilave edilmiştir. Vortekslenmeyle homojen hale gelen çözeltinin absorpsanları 520 nm dalga boyunda spektrofotometrede okunmuştur. GA içeriği; absorpsan değerleri ve GA çözeltileriyle (0-250 µg/mL) oluşturulan kalibrasyon eğrisinden belirlenmiştir.

2.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Pektinin yapısındaki fonksiyonel gruplar FTIR spektroskopisi ile analiz edilmektedir. FTIR spektrumları elmas ATR yöntemi ile spektrofotometrede; 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 400 cm⁻¹-4000 cm⁻¹ arasında kaydedilir.

2.7 Termal Analiz

Termal analiz; maddenin fiziksel özelliğinin, kontrollü bir sıcaklık programı uygulanarak ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknikleri kapsar. Sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişiklikler termo gravimetrik analiz (TGA) temelini oluşturur. [31]. Farklı ekstraksiyon çözeltileriyle, 90 °C'de ve 90 dk.'da elde edilen pektinlerin termal analizi, Khatkar ve arkadaşlarının [32] yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. TGA ile ısı kararlılığının belirlenmesi için 12 mg pektin örneği kullanılmıştır. 50 mL/dk. azot gazı akış hızı ve 10°C/dk. ısıtma hızı şartlarında 25-650 °C aralığında pektinlerin TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

3.1 Kabuğun ve Elde Edilen Pektinlerin Nem-Kül Yüzdeleri

Hammaddenin (Kabuk), TP'nin ve her iki ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen bazı pektinlerin (90 dk., 80 ve 90 °C) üç tekrarlı belirlenen nem ve kül içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Kabuğun nem içeriği %7.93±0.47 iken kül içeriği ise %4.93±0.35 değerlerindedir. Liu ve arkadaşları soya fasulyesi kabuğunun kül içeriğinin %5.13-4.01 arasında nem içeriğinin ise %7.67-9.14 arasında değiştiğini belirlemişlerdir [33].

Tablo 1. Barbunya fasulyesi kabuğu, TP ve ekstrakte edilen bazı pektinlerin nem ve kül içeriği
Table 1. Moisture and ash contents of kidney bean hulls, CP and some extracted pectins

	% Nem	% Kül
Kabuk	7.93±0.47	4.93±0.35
TP	8.43±0.23	2.22±0.15
Asit Tipi	Ekstrakte Edilen Pektinler (SAE-90 °C)	
AA	10.44±0.48	7.35±0.37
CA	10.53±0.53	6.23±0.41
H ₂ SO ₄	9.75±0.21	7.92±0.12
HCl	10.41±0.58	3.47±0.22
H ₂ O	11.49±0.37	5.69±0.17
Asit Tipi	Ekstrakte Edilen Pektinler (UDE-90 °C)	
AA	11.28±0.44	4.20±0.28
CA	11.13±0.16	3.04±0.12
H ₂ SO ₄	10.41±0.31	5.66±0.36
HCl	11.35±0.12	2.58±0.11
H ₂ O	10.90±0.25	5.30±0.24
Asit Tipi	Ekstrakte Edilen Pektinler (SAE-80 °C)	
AA	11.24±0.35	6.09±0.46
CA	11.55±0.38	5.40±0.31
H ₂ SO ₄	10.24±0.19	6.75±0.53
HCl	11.66±0.45	2.93±0.18
H ₂ O	11.93±0.45	6.89±0.37
Asit Tipi	Ekstrakte Edilen Pektinler (UDE-80 °C)	
AA	11.87±0.55	5.63±0.28
CA	11.94±0.48	4.33±0.18
H ₂ SO ₄	9.80±0.59	6.04±0.38
HCl	11.98±0.63	3.12±0.12
H ₂ O	11.84±0.71	6.17±0.30

Siyah fasulye kabuğu ile yapılan bir başka çalışmada kabuğun yüzde nem içeriği %6.78 bulunurken yüzde kül içeriği ise 4.59 olarak bulunmuştur [34] Barbunya fasulyesi kabuğunun nem ve kül içerikleri benzer ham maddelerin nem ve kül içerikleriyle uyumludur.

SAE ile elde edilen pektinlerin nem içerikleri en yüksek %11.93±0.45 (H₂O-80°C) iken en düşük ise %9.75±0.21 (H₂SO₄-90°C) değerlerindedir. UDE ile elde edilen pektinlerde ise en yüksek nem içeriği HCl (80°C) ile %11.98±0.63 en düşük nem içeriği ise H₂SO₄ (80°C) ile %9.80±0.59 değerlerindedir. Ticari pektin için bu değer %8.43±0.23 olarak belirlenmiştir. Düşük nem içeriği pektinin güvenli olarak depolanması ve mikroorganizmaların gelişiminin engellenmesi için gerekiyken, yüksek nem ise mikrobiyal aktiviteye duyarlı olan pektinin değerini azaltmaktadır [34],[35].

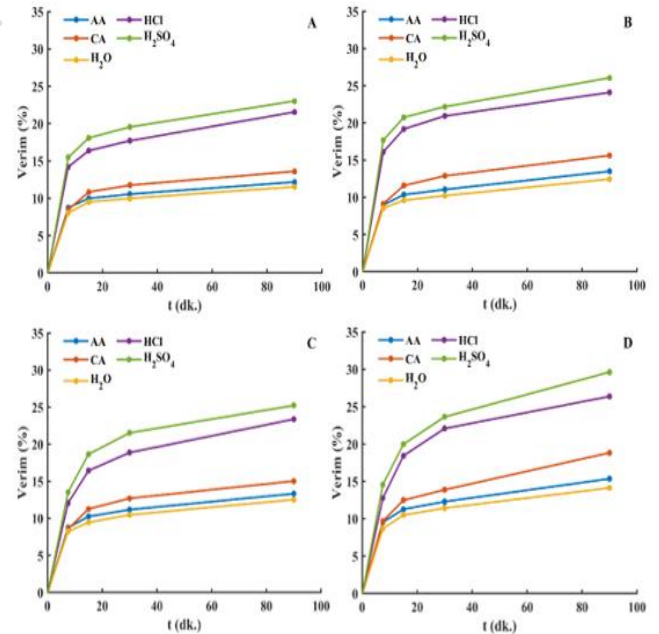
Pektinlerin kül içerikleri SAE yönteminde %2.93±0.18 (HCl-80°C)-%7.92±0.12 (H₂SO₄-90°C) değerleri arasındadır. SAE ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında; UDE ile elde edilen pektinlerin kül içerikleri (%2.58±0.11 (HCl-90°C)-%6.17±0.30 (H₂O-80°C)) daha düşüktür. Ticari pektinin kül içeriği ise %2.22±0.15 ile en düşük değerdedir. Ham maddedeki inorganik maddeler, ekstraksiyon ve saflaştırma yöntemleri pektinin kül içeriğini etkilemektedir. Pektinin saflık seviyesinin göstergesi olan kül içeriğinin Uluslararası Pektin Üreticileri Birliği (IPPA) standartlarına göre %10'dan düşük olması gerekmektedir. Pektinin gerekli olan saflık ve kalite standartlarını karşılaması onun güvenli şekilde gıda katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için önemlidir [36]. Kül içeriği belirlenen pektinler gerekli standartları karşılamaktadır. Karpuz kabuğundan ekstrakte edilen pektinin nemi %8.42, külü ise %5.10 değerlerindedir [37]. Koh ve diğerleri SAE ile elde ettikleri pektinlerin nem içeriğini %9.98, kül içeriğini ise

%8.18, mikrodalga destekli yöntemle ise pektinlerin nem içeriğini %5.26, kül içeriğini %7.48 olarak bulmuşlardır [38].

3.2 Elde Edilen Pektin Verimleri

SAE ve UDE ile farklı ekstraksiyon ortamlarında ve şartlarında gerçekleştirilen 80 adet ekstraksiyonla elde edilen pektin verimleri Şekil 1'de verilmiştir. SAE ile en yüksek pektin verimi %26.05 (H₂SO₄, 90 °C ve 90 dk.) iken, en düşük ise %8.05 (H₂O, 80 °C ve 7.5 dk.) olarak bulunmuştur. SAE yönteminde 90 °C sıcaklıkta 7.5 dakikalık ekstraksiyonlarda; 90 dk.'da elde edilen pektin veriminin %58.45 (CA, 90 °C)-%68.89'u (H₂O, 90 °C) elde edilmiştir. Aynı değerler 80 °C'deki ekstraksiyonlar için %62.35 (CA, 80 °C)-%71.90 (AA, 80 °C) aralığındadır. SAE ile tüm pektin verimleri hesaba katıldığında 90 dk.'da elde edilen pektin verimlerinin ortalama %66.55'i ekstraksiyonun ilk 7.5 dk.'sında elde edilmiştir. Organik asitler ve su ortamlarında 90 dk.'daki pektin verimleri karşılaştırıldığında; 80 °C'de %11.53 (H₂O)<%12.17 (AA)<%13.60 (CA) şeklindeken 90 °C sıcaklıkta %12.45 (H₂O)<%13.50 (AA)<%15.62 (CA) şeklindedir. H₂SO₄ ve HCl ortamları karşılaştırıldığında ise H₂SO₄ çözeltisi ile elde edilen pektin verimleri biraz daha yüksektir.

UDE yöntemi ile elde edilen pektin verimleri SAE ile elde edilenlerden daha yüksektir. UDE ile 90 dk.'da elde edilen pektin verimlerinin %48.35 (H₂SO₄, 90 °C)-65.68 (H₂O, 80 °C) oranları ekstraksiyonun ilk 7.5 dakikasında elde edilmiştir. UDE ile elde edilen tüm verimler hesaba katıldığında 90 dk.'da verimlerin ortalama %56.59'u ilk 7.5 dk.'da elde edilmiştir. Bu değer SAE'nun aynı değeriyle karşılaştırıldığında yaklaşık %10 daha düşüktür. 7.5 dk.'lık ekstraksiyon süresi dikkate alındığında SAE ile ekstraksiyon daha hızlıdır.



Şekil 1. SAE ve UDE ile elde edilen pektin verimleri: A: SAE-80 °C, B: SAE-90 °C, C: UAE-80 °C, D: UAE 90 °C

Figure 1. Pectin yields obtained by HAE and UAE: A: HAE-80 °C, B: HAE-90 °C, C: UAE-80 °C, D: UAE 90 °C

Yüksek sıcaklıklar pektinin ve pektik bileşenlerin bitki hücrelerinden parçalanarak ayrılması ve çözünmesi sebebiyle verimi artırırken, düşük sıcaklıklar ise protopektin gibi pektinin çözünmeyen formunun yetersiz oranda hidroliz olması sebebiyle pektin verimlerini düşürebilir [16],[39],[40].

Her iki yöntemde de sıcaklığın 80°C'den 90 °C'ye yükseltilmesiyle daha yüksek pektin verimleri elde edilmiştir. Literatürde kakao, mango ve bakla kabuklarından pektin ekstraksiyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle daha yüksek pektin verimlerinin elde edildiği bildirilmiştir [41],[43].

SAE ve UDE yöntemlerinde artan ekstraksiyon süresiyle pektin verimleri artmıştır. Üzüm posasından UDE ile pektin eldesinde 75 °C'de süre 20 dk.'dan 60 dk.'ya çıkarıldığında pektin verimi %16'dan %28'e yükselmiş ve 55 °C'nin altındaki sıcaklıklarda artan süreyle verimdeki artış daha düşük kalmıştır [21]. Çarkafelek meyvesi kabuğundan pektin eldesinde verim 30 dk.'da %5.59'dan 60 dk.'da %9.06'ya, aynı ham madde ile bir başka çalışmada ise 10 dk.'da %7.48 olan pektin verimi 60 dk.'da %10.90 değerine çıkmıştır [44],[45]. Jafari ve arkadaşları 90 dk'ya kadar ekstraksiyon süresinde ham maddeden çözeltiye pektin kütle transferinin artmasıyla verimin arttığını bu sürenin aşılmasıyla verimlerde görülen azalmanın ise pektinin glikozit ve ester bağlarını yok eden asit etkisinden kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir [46].

Pektin verimine ortamın pH'ı ve kullanılan asit türü de çok fazla etki etmektedir. Gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda ortamın pH'ının daha düşük olmasından dolayı inorganik asitlerle (pH_{HCl}:1.06, pH_{H₂SO₄}:1.35, pH_{CA}:2.35, pH_{AA}:2.94 ve pH_{H₂O}:5.40) daha yüksek pektin verimleri elde edilmiştir. Üzüm posasından pektin eldesinde en düşük pH'da en yüksek verim (pH:3-%6.14, pH:2-%7.56 ve pH:2-%12.43) gerçekleşmiştir [47]. Yapı ve arkadaşları şeker pancarı posasından pektin ekstraksiyonunda pH 1.5'teki verimlerin pH 2.0'dekilerden daha yüksek olduğunu ve pH'nın düşmesinin veya asit kuvvetinin artmasının verimi yükselttiğini rapor etmişlerdir [48]. Muz kabuğundan ve limon kabuğundan pektin ekstraksiyonu çalışmalarında organik asit ile karşılaştırıldığında inorganik asit çözeltileri ile daha yüksek pektin verimleri elde edilmiştir [49],[50]. İnorganik asit kullanımının bitkisel materyalin hücre duvarını parçalayarak yapısında bulunan pektinin daha fazla salınmasına neden olması daha yüksek verimlerin sebebi olabilir. Organik asitler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise organik asidin yapısındaki karboksil gruplarının artması pektin verimlerinde düşüşe sebep olabilir [51]. Pektin ekstraksiyonu için yapılan bazı çalışmalarda pH 1.75-2.00 aralığında en yüksek verim elde edildiği rapor edilmiştir. Buna sebep olarak da bu pH aralıklarında çok miktarda hidrojen iyonunu varlığının pektin molekülleri ve hücre duvarı arasındaki glikozidik bağlarını kırarak polisakkaritin hidrolizini tetiklemesi olarak gösterilmektedir [27],[35],[52],[53].

Gak meyvesi posasından pektinin ekstraksiyonu için UDE ve SAE ile yürütülen çalışmada UDE ile pektin veriminin (%53.8) SAE ile ekstrakte edilen pektin veriminden (%42.97) daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [54]. UDE ve SAE ile greyfurt kabuğundan pektin ekstraksiyonunda; UDE ile (66.7 °C ve 56 dk.) %27.3 verim elde edilirken SAE (90 dk. ve 80 °C) ile %23.50 verim elde edilmiştir [55]. Elde edilen pektin verimlerinin ekstraksiyon yöntem ve şartlarına bağlı olarak değişimi literatürdeki çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur.

3.3 Esterleşme Derecesi (ED) ve Metoksil İçeriği (Mİ)

Esterleşme derecesi (ED) pektinin endüstriyel uygulama alanlarının belirlenmesinde önemli özelliklerinden biridir. ED pektinin yapısındaki esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranıdır ve pektinler esterleşme derecelerine göre ED<%50 ise düşük esterli pektin (DEP) ve ED≥%50 yüksek esterli pektin (YEP) olarak sınıflandırılır [56].

Elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin (TP) esterleşme dereceleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. SAE ve UDE ile elde edilen pektinlerin ED değerleri
Table 2. DE values of pectins obtained by HAE and UAE

t (dk.)	7.5	15	30	90	
TP		83.07			
Asit Tipi	T (°C)	ED (%)-SAE			
AA	90	75.10	73.85	70.64	67.72
CA		74.25	73.40	71.18	62.50
H ₂ SO ₄		61.84	60.46	58.28	52.78
HCl		66.18	66.58	63.93	51.25
H ₂ O		80.46	78.51	78.43	77.13
AA	80	80.23	78.51	75.35	70.53
CA		78.31	75.54	74.83	64.71
H ₂ SO ₄		66.36	64.08	61.54	58.51
HCl		69.40	67.48	66.11	60.90
H ₂ O		80.81	78.47	82.31	82.50
Asit Tipi	T (°C)	ED (%)-UDE			
AA	90	80.43	76.35	72.00	68.82
CA		78.66	76.57	74.35	70.73
H ₂ SO ₄		68.75	60.00	57.14	50.25
HCl		70.58	66.23	64.28	56.11
H ₂ O		75.00	77.50	81.71	82.88
AA	80	78.61	74.71	72.33	66.47
CA		74.73	72.42	70.83	68.75
H ₂ SO ₄		66.66	64.70	62.65	51.94
HCl		65.52	64.28	60.66	53.82
H ₂ O		80.50	80.93	81.80	81.89

Ekstrakte edilen pektinlerin ED değerleri, %83.07 olan ticari pektinin ED değerinden düşüktür. Ekstrakte edilen pektinler; ED değerleri baz alınarak yapılan sınıflandırmaya göre YEP sınıfındadır. SAE ile pektinlerin ED değerleri %51.25-%82.50 aralığındayken, UDE ile pektinlerin ED'leri %50.25-%82.88 aralığındadır. Organik asitler ve su ile ekstrakte edilen pektinlerin ED'leri daha yüksektir. SAE ile AA ve CA ortamında (90 °C, 7.5 dk.) ED değerleri sırasıyla %75.10 ve %74.25 iken aynı şartlarda HCl ve H₂SO₄ ile ekstrakte edilen pektinlerin ED'leri %66.18 ve %61.84 değerlerindedir. UDE ile AA ve CA ortamında (90 °C, 90 dk.) ED'leri sırasıyla %68.82 ve %70.73 iken, aynı şartlarda HCl ve H₂SO₄ ile ekstrakte edilen pektinler için ED'leri sırasıyla %56.11 ve %50.25 değerlerindedir. Ekstraksiyon süresindeki artış genellikle ED'de düşüşe yol açmıştır. SAE ile AA ortamında 90 °C'de 7.5 dk.'daki pektinlerin ED %75.10 iken, süre 90 dk.'ya çıkarıldığında %67.72'ye, aynı şartlarda ve zaman aralığında HCl ile ekstraksiyonunda ise pektinlerin ED'leri %66.18'den %51.25'e düşmüştür. UDE ile 80 °C sıcaklıkta CA ile 7.5 dk.'da ekstrakte edilen pektinin ED'si %74.73 iken 90 dk.'da %68.75'e, aynı şartlarda H₂SO₄ ile bu süre artışında %66.66'dan %51.94'e düşmüştür.

Duryan meyvesi kabuğundan pektin ekstraksiyonunda sıcaklıktaki yükselmenin ve süredeki kısalmanın elde edilen pektinlerin ED'lerini yükselttiği belirtilmiştir. Çalışmada; yüksek sıcaklık-kısa süre, yüksek pH-düşük sıcaklık, yüksek pH-kısa süre gibi kombinasyonların bu çalışmada bulunan sonuçlarda olduğu gibi ED değerini artırdığı da rapor edilmiştir [57]. Kakao kabuğundan pektin ekstraksiyonunda sıcaklığın 50 °C'den 95 °C'ye yükseltilmesiyle daha yüksek ED'li pektinlerin ekstrakte edildiği ve suyla ekstrakte edilen pektinlerin HCl ile ekstrakte edilenlerden daha yüksek ED değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir [41]. Muz, limon ve çarkafelek kabuklarından pektin ekstrakte edilen çalışmalarda organik asitlerle ekstrakte edilen pektinler, inorganik asitlerle elde

edilenlere göre daha yüksek ED değerlerine sahiptirler [49],[50],[58]. İnorganik ve organik asitlerle gerçekleştirilen ekstraksiyon koşullarında ortamların pH'ları aynı olduğunda ED değerleri birbirine yakın değerlerdedir [59]. Çarkifelek meyvesi kabuğundan pektin ekstraksiyonunda pH 1.0'den 2.0'ye çıktığında ED değeri %30.88'den %82.98'e yükselmiş ve süre 10 dk.'dan 60 dk.'ya çıktığında ise ED %92.76'dan %86.75'e düşmüştür [45]. İnorganik asitlerle ED'deki düşüşler; yüksek sıcaklık, uzun süre ve düşük pH koşullarının poligalakturonik asit zincirlerindeki deesterifikasyonu artırmasından ve daha güçlü asit koşullarının hidrolizi desteklemesinden kaynaklanıyor olabilir [45],[46], [49]. Ejder meyvesinden UDE ile pektin eldesinde; AA ile ED 30 dk.'da %70.9'dan 90 dk.'da %83.7'ye, HCl ile 90 dk.'da %63.6'dan aynı sürede AA ile %85.1'e yükselmiştir [60]. Domates atıklarından UDE ile pektin eldesinde 15 dk.'da pektinin ED'si %82.44 iken 90 dk.'da %76.92'ye düşmüştür [9].

Pektinlerin sertleşme süresini, jel oluşturma yeteneğini, jel mukavemetini, çözeltilerinin fonksiyonel özelliklerini, metalik iyonlara duyarlılığını kontrol etmede metoksil içeriği (Mİ) önemlidir. Metillenmiş D-galakturonik asit gruplarının toplam D-galakturonik asit gruplarına oranı Mİ olarak tanımlanır [61]. Pektinlerin metil esterleşme derecesi %14 metoksil eşdeğerine ulaşabilir bu da YEP için %50 ila %80 arasındaki ED'leri anlamına gelirken, %50'nin altındaki ED'sine karşılık gelen %7'nin altında metoksil içeriğine sahip pektinler ise DEP olarak da sınıflandırılabilir [62]. Elde edilen pektinlerin ve TP'nin metoksil içerikleri (Mİ) Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. SAE ve UDE ile elde edilen pektinlerin Mİ değerleri

Table 3. MeO values of pectins obtained by HAE and UAE

t (dk.)		7.5	15	30	90
TP					
13.72					
Asit Tipi	T (°C)	Mİ(%) -SAE			
AA	90	12.48	12.29	11.78	11.32
CA		12.35	12.22	11.87	10.49
H ₂ SO ₄		10.38	10.16	9.81	8.92
HCl		11.07	11.14	10.72	8.67
H ₂ O		13.32	13.02	13.00	12.80
AA		80	13.28	13.02	12.52
CA	12.98		12.55	12.44	10.84
H ₂ SO ₄	11.10		10.74	10.33	9.85
HCl	11.58		11.28	11.06	10.23
H ₂ O	13.37		13.01	13.61	13.64
Asit Tipi	T (°C)		Mİ (%) -UDE		
AA	90	13.31	12.68	11.99	11.49
CA		13.04	12.71	12.36	11.79
H ₂ SO ₄		11.48	10.09	9.63	8.51
HCl		11.77	11.08	10.77	9.46
H ₂ O		12.47	12.86	13.51	13.70
AA		80	13.03	12.42	12.05
CA	12.42		12.06	11.81	11.48
H ₂ SO ₄	11.15		10.84	10.51	8.79
HCl	10.97		10.77	10.19	9.09
H ₂ O	13.33		13.39	13.53	13.54

Pektinlerin Mİ'leri ED değerleri ile belirlendiğinden; bu değerdeki değişimler ED değişimleri ile paraleldir. SAE ile ekstrakte edilen pektinlerde en yüksek Mİ %13.64, en düşük ise %8.67 değerlerindedir. UDE ile ekstrakte edilen pektinlerde ise en yüksek Mİ %13.70, en düşük Mİ %8.51 değerlerindedir. ED değerlerinde olduğu gibi artan ekstraksiyon süresi Mİ'lerinde de düşüşlere yol açmıştır. Genellikle aynı ekstraksiyon

şartlarında organik asitler ile elde edilen pektinlerin Mİ'leri daha yüksektir.

3.4 Galakturonik Asit İçeriği (GA)

GA içeriği meyve ve sebzelerin hücre duvarlarında büyük miktarda bulunan pektin polisakarit ramnogalakturonan'ın önemli bir bileşenidir ve üronik asit olarak da bilinir. Pektinin kimyasal yapısı D-galakturonik asit birimlerinden oluşmaktadır ve D-galakturonik asit içeriği yüksekse pektinin jel oluşturma yeteneği de yüksektir [45]. Tablo 4'te elde edilen pektinlerin GA içeriği verilmektedir.

SAE ile organik ve inorganik asitler kullanılarak ekstrakte edilen pektinlerin GA'leri yükselen sıcaklıkla artmaktadır. CA ile 7.5 dk.'da; 80 °C'de %53.51 olan GA, 90 °C sıcaklıkta %60.70'e, H₂SO₄ ile 90 dk.'da ise aynı sıcaklık artışında %65.88'den %69.48'e yükselmiştir. SAE ile inorganik asitlerle elde edilen pektinler genellikle yüksek GA değerlerine sahiptirler. SAE ile pektinlerin GA'ları artan süreyle yükselmektedir. Patates kabuklarından SAE ile ekstrakte edilen pektinlerde; 95 °C, 120 dk. ve pH 1.0'de GA en yüksek %36.37 olarak bulunurken; 65 °C, 40 dk. ve pH 3.0'de GA en düşük %14.45 olarak belirlenmiştir [63].

Tablo 4. SAE ve UDE ile elde edilen pektinlerin GA içeriği

Table 4. GA contents of pectins obtained by HAE and UAE

t (dk.)		7.5	15	30	90
TP					
76.68					
Asit Tipi	T (°C)	GA (%) -SAE			
AA	90	55.00	56.13	60.71	65.01
CA		60.70	62.31	65.15	67.01
H ₂ SO ₄		57.80	60.40	66.17	69.48
HCl		59.13	61.22	68.48	72.21
H ₂ O		46.52	54.83	56.88	49.35
AA		80	52.27	55.92	58.08
CA	53.51		56.04	59.88	65.41
H ₂ SO ₄	54.22		57.62	60.75	65.88
HCl	58.68		60.13	62.82	69.35
H ₂ O	48.57		47.72	46.83	49.88
Asit Tipi	T (°C)		GA (%) -UDE		
AA	90	55.68	45.35	44.28	42.88
CA		56.68	48.81	48.28	45.11
H ₂ SO ₄		53.08	48.68	45.21	43.61
HCl		62.55	59.75	57.21	47.48
H ₂ O		42.41	38.28	36.61	35.61
AA		80	60.28	58.68	57.75
CA	72.01		71.08	66.22	57.08
H ₂ SO ₄	57.48		56.61	53.75	51.48
HCl	68.01		67.48	66.95	63.61
H ₂ O	42.22		40.82	40.55	38.63

Üzüm posasından pektin ekstraksiyonunda pektinin özelliklerine şartların etkisi Spinei ve Oroian tarafından araştırılmıştır. Pektinlerin GA'ları H₂SO₄ için %31.45, HNO₃ için %38.95 ve CA için %52.01 ve pH 1.0, 2.0 ve 3.0 için pektinin GA'larının sırasıyla %39.40, %61.67 ve %45.57 olduğunu belirlemişlerdir. Aynı çalışmada GA'lar 60, 120 ve 180 dk. için sırasıyla %33.69, %39.04 ve 46.98, ve 70°C'de %39.16, 80°C'de %51.14 ve 90 °C ise %62.21 olarak bulunmuştur [47]. Şeker pancarı posasından pektin ekstraksiyonunda H₂SO₄ ile ekstrakte pektinlerin CA ile karşılaştırıldığında GA'ları daha yüksektir [64]. Kakao kabuklarından ve elma posasından pektin ekstraksiyonunda sıcaklığın yükseltilmesi GA'ları yükseltmiştir [41],[65]. SAE ile GA içeriğinin; yüksek

sıcaklıklar, uzun süreler ve düşük pH'larda artması ramnogalakturnonik bölgelerde bulunan pektin nötr şekerlerinin hidrolizinin bir sonucu olabilir [48]. SAE ile elde edilenlerin tersine, UDE ile pektinlerin GA içerikleri sıcaklığın düşmesiyle yükselmiştir. 90 °C'de CA ile ekstrakte edilen pektinin GA'si %56.68 iken 80 °C'de %72.01'e yükselmiştir. HCl ile 7.5 dk.'da 90 °C'de pektinin %62.55 olan GA değeri, 80 °C'de %68.01'e yükselmiştir. Pektinlerin GA değerleri artan süreyle düşüşler göstermiştir. Ekstraksiyon süresi 7.5 dk.'dan 90 dk.'ya çıkarıldığında AA ile pektinin GA'sı %55.68'den %42.88'e düşmüştür. H₂SO₄ ile 80 °C'de; 7.5 dk.'da pektinin %57.48 olan GA değeri, süre 90 dk.'ya çıkarıldığında pektinin GA'sı %51.48'e düşmüştür. Kırmızı ejderha meyvesi atıklarından UDE ile pektin eldesinde; HCl ile artan süreyle GA artmış, AA ile ise artan süre pektinin GA'sını değiştirmemiştir [60]. UDE ile çarkıfelek meyvesi kabuğundan pektin eldesinde sıcaklık 45 °C'den 85 °C'ye çıkarıldığında pektinin GA'sı %74.18'den %66.65'e düşmüştür [45]. Domates atıklarından UDE ile pektin ekstraksiyonunda süre 15 dk.'dan 90 dk.'ya çıktığında pektinin GA'sı %37.55'den %31.36'ya düşmüştür. 80 °C sıcaklıkta 15 dk.'da GA %32.99'dan süre 90 dk.'ya çıktığında %26.96'ya düşmüştür [9].

Mango kabuklarından SAE ve UDE ile 80 °C'de pektinlerin GA'ları 20 °C'de elde edilenlere kıyasla daha yüksektir [66]. Literatürde UDE'da ultra sonikasyonun kaviteasyon etkisinin daha hızlı ekstraksiyona neden olduğu ve biyoaktif bileşiklerin kalitelerinin bozulmadan ekstraksiyonu için sürenin kısa tutulması gerektiği belirtilmiştir. Süre artışının daha düşük GA'lı pektinlerin ekstrakte edilmesine neden olacağı için 15-30 dk.'lık ekstraksiyon süresinin yeterli olabileceği rapor edilmiştir [9],[66],[67]. Ekstrakte edilen pektinlerin GA değerleri ticari pektininkine (GA değeri %76.68) kıyasla düşük kalmıştır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü ticari pektinin GA içeriğinin en az %65 olması gerektiğini tavsiye etmektedir [68]. Ekstrakte pektinlerin bazıları bu sınırı aşarken çoğunun GA değeri bu sınırın altında kalmaktadır.

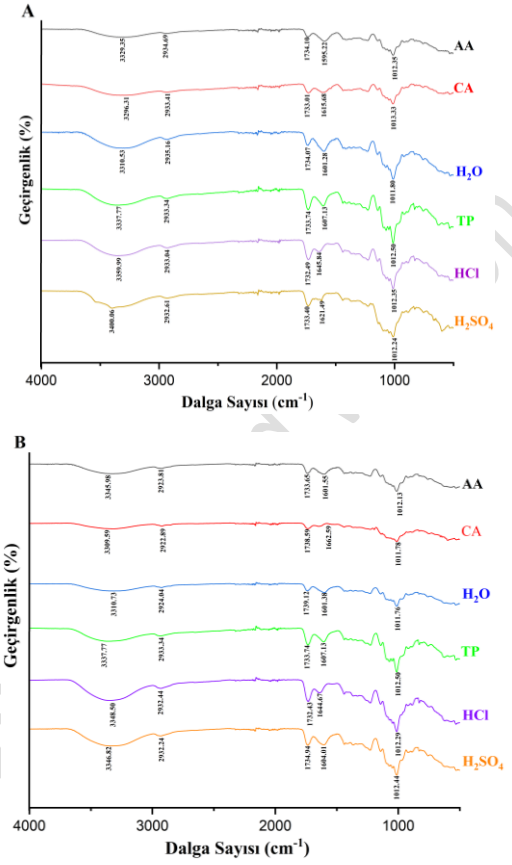
3.5 FTIR Analizi

Farklı ekstraksiyon ortamlarında, 90 dk. ve 90 °C'deki ekstraksiyon şartlarında her iki ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilen pektinlerin FTIR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. FTIR spektrumları ekstrakte edilen pektinlerin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesine olanak sağlamıştır. FTIR spektrumlarında 3450-3300 cm⁻¹ arasındaki karakteristik geniş bant pektinin yapısında ve fenollerde bulunan hidroksil grubunun -OH gerilmesinden kaynaklanır [16]. 2950-2920 cm⁻¹ arasındaki absorpsiyon bandı alkil gruplarının C-H gerilme titreşimini işaret etmektedir [69].

1600-1800 cm⁻¹ arasındaki bölge pektin türlerini kıyaslamak için yapısal bilgiler sağladığından özel bir öneme sahiptir [70]. 1590-1650 cm⁻¹ ve 1730-1750 cm⁻¹ arasındaki karbonil absorpsiyon bantları serbest (-COO-) ve esterleşmiş (-COOR) karboksil gruplarını işaret etmektedir [71]. 800-1200 cm⁻¹ arasındaki bantlar parmak izi bölgesidir [46]. 1100-1200 cm⁻¹ arasındaki bantlar pektin molekülündeki eter (R-O-R) ve halkalı yapıdaki C-C bağlarının etkisi ile meydana gelmektedir [72]. 1000-1150 cm⁻¹ arasındaki absorpsiyon bandı C-OH yan gruplarının ve C-O-C glikozidik bağının germe titreşimine denk gelmektedir [70].

Ekstrakte pektinlerin ve ticari pektinin FTIR spektrumları birbirine oldukça benzerdir ve hemen hemen aynı dalga boylarında pikler vermiştir. FTIR spektrumlarının bu benzerliği

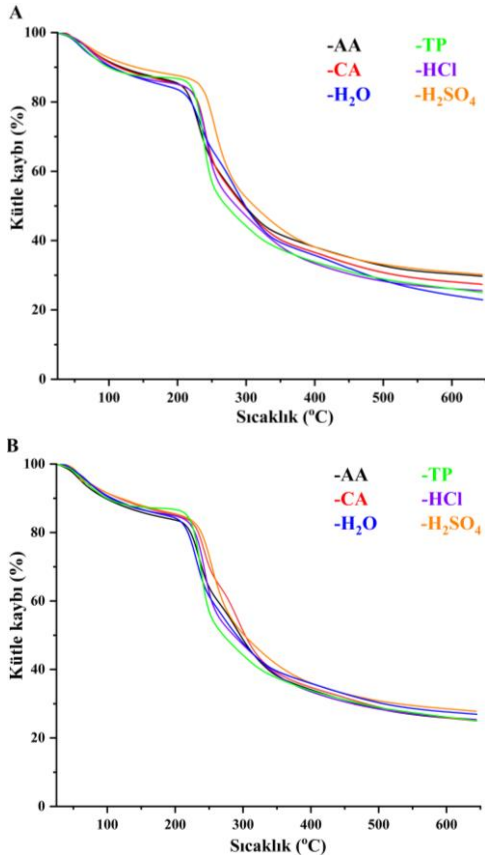
ekstrakte edilen maddelerin pektin yapısında olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 2. Farklı ekstraksiyon ortamlarında ekstrakte edilen pektinlerin FTIR spektrumları (A) SAE, (B) UDE
Figure 2. FTIR spectra of pectins extracted in different extraction media: (A) HAE, (B) UAE

3.6 Termal Analiz

Pektinlerin sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kütle azalmalarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen termal analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi termal analizi yapılan pektinlerin termogravimetrik eğrileri birbirine oldukça benzerdir ve üç ana bölgesi (50-190 °C, 190-400 °C ve 400-650 °C) görülmektedir.



Şekil 3: Farklı ekstraksiyon ortamlarında ekstrakte edilen pektinlerin TGA analizi (A) SAE (B) UDE

Figure 3. TGA analysis of pectins extracted in different extraction media (A) HAE (B) UAE

İlk bölgede artan sıcaklıkla pektindeki serbest ve absorbe olan suyun buharlaşmasından dolayı hafif bir kütle kaybı görülmektedir [73]. UDE ile ekstrakte edilen pektinlerin kütle kaybı bu bölgede SAE ile ekstrakte edilen pektinlere göre biraz daha yüksektir. Bu bölgede ekstrakte edilen pektinlerde en yüksek kütle kaybı %16.5 değerindeyken, ticari pektinde de değer yaklaşık %16.0 değerindedir. Panwar ve diğerleri de bu bölgede ekstrakte ettikleri pektinin kütle kaybının ticari pektininkinden daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir [74].

İkinci bölge; polisakarit zincirlerinin pirolitik ayrışması ve hidrojen bağlarının parçalanması sonucu büyük miktarda kütle kaybına işaret eder. Ekstrakte edilen pektinlerde bu bölgede en fazla kütle kaybı %52-55 olarak gözlemlenmiştir. Ticari pektinde bu bölgedeki kütle kaybı %52 olarak tespit edilmiştir. Bu bölgedeki süreç; galakturonik asit zincirlerinin termal bozunmaya başladığı, ardından dekarboksillenmiş asit yan grubunun ve halkadaki karbonların farklı gaz ürünlerini oluşturması ve bununla beraber katı kömür oluşumu olarak açıklanabilir [74],[75],[76]. Üçüncü bölgede ise kömürün termal olarak ayrışması nedeni ile küçük bir kütle kaybı olmaktadır [66]. Bu bölgede ekstrakte edilen pektinlerin en fazla kütle kaybı %10 olarak gözlemlenmiştir. Ticari pektinde ise bu bölgedeki kütle kaybı yaklaşık %9 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak en yüksek kütle kaybı SAE ile su ortamında ekstrakte edilen pektinde %77, UDE ile CA ortamında ekstrakte edilen pektinde %76 ve ticari pektinde %74 değerindedir. Ekstrakte edilen pektinlerin termal kararlılığı ticari pektinle benzerdir.

3 Sonuçlar

Barbunya fasulyesi kabuklarının pektin eldesinde kullanılması amacıyla SAE ve UDE yöntemleriyle farklı koşullarda ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon şartlarından ekstraksiyon çözücüsü, sıcaklık ve süre değiştirilerek bu değişikliklerin pektin verimine ve özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bazı ekstrakte edilen pektinler için alınan FTIR spektrumlarının ticari pektinin spektrumlarıyla olan benzerliği ekstrakte edilen maddenin pektin yapısında olduğunu doğrulamıştır. UDE yönteminin kullanımı, inorganik asit çözeltilerinin ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılması, sıcaklığın yükseltilmesi ve ekstraksiyon süresinin uzaması ekstrakte edilen pektin verimlerini yükseltmiştir. Ekstraksiyon sonucu elde edilen pektinler yüksek esterli pektin sınıfına girmektedir. Ekstrakte edilen pektinlerin metoksil içeriklerinin ekstraksiyon şartlarına göre değişimleri esterleşme derecelerinin değişimiyle paraleldir. Sonraki çalışmalarda aynı veya benzeri ham maddeler ile mikrodalga destekli ekstraksiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilecek ekstraksiyonlar ve ileri karakterizasyonlar için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar yol gösterici olabilir.

4 Conclusions

In order to obtain pectin from kidney bean husks, extractions were carried out using SAE and UDE methods under different conditions. The effects of different extraction solutions, extraction methods, temperature and time on the yield and properties of pectin were investigated. The similar vibration bands of extracted pectin samples with commercial pectin samples from the FTIR spectra results confirmed the structure of pectin for the extracted products. Utilization of UDE method, the use of inorganic acid solutions as extraction medium, increasing extraction temperature and longer extraction time increased the extracted pectin yields. Obtained pectins are in the class of high ester pectin. The changes in the methoxyl contents of the extracted pectins according to the extraction conditions are directly proportional to the changes in the esterification degrees. In the future studies, different extraction methods such as microwave-assisted extraction with the same or similar raw materials and advanced characterization techniques to the extracted pectin samples should be carried out.

5 Teşekkür

Yazarlar, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne "Sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleri ile Barbunya (*Phaseolus vulgaris*) kabuğu atıklarından pektin ekstraksiyonu" isimli yüksek lisans projesine 2022FEBE043 Proje Numarası ile verdikleri maddi destek için ve grafiklerin oluşturulmasındaki destekleri için Dr. Öğr. Üyesi Adem Ükte'ye teşekkür ederler.

6 Yazar Katkı Beyanı

Yazar 1 deney ve analizlerin yapılması, literatür taraması, sonuçlardan grafik ve tabloların oluşturulması; Yazar 2 ise literatür taraması, araştırmanın planlanması, deneysel çalışmaların tasarımı ve yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, kaynak ve malzemenin temini, makalenin yazılması gibi başlıklarda katkı sunmuşlardır.

7 Etik Kurul Onayı ve Çıkar Çatışması Beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.
Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Kamal MM, Akhtaruzzaman M, Sharmin T, Rahman M, Mondal SC. "Optimization of extraction parameters for pectin from guava pomace using response surface methodology". *Journal of Agriculture and Food Research*, 11, 1-7 (100530), 2023.
- [2] Atalay D, Türken T, Erge HS. "Pektin; kaynakları ve ekstraksiyon yöntemleri". *The Journal of Food*, 43(6), 1002-1018, 2018.
- [3] Freitas CMP, Coimbra JSR, Souza VGL, Sousa RCS. "Structure and applications of pectin in food, biomedical, and pharmaceutical industry: A review". *Coatings*, 11(8), 1-22 (922), 2021.
- [4] Ciriminna R, Fidalgo A, Scurria A, Ilharco LM, Pagliaro M. "Pectin: New science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid". *Food Hydrocolloids*, 127, 1-8 (107483), 2022.
- [5] Chen J, Mei MS, Xu Y, Shi S, Wang S, Wang H. "Versatile functionalization of pectic conjugate: From design to biomedical applications". *Carbohydrate Polymers*, 306, 1-24 (120605), 2023.
- [6] May CD. "Industrial pectins: Sources, production and applications". *Carbohydrate Polymers*, 12(1), 79-99, 1990.
- [7] Umoren SA, Eduok UM. "Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review". *Carbohydrate Polymers*, 140, 314-341, 2016.
- [8] Morales-Contreras BE, Rosas-Flores W, Contreras-Esquivel JC, Wicker L, Morales-Castro J. "Pectin from Husk Tomato (*Physalis ixocarpa Brot.*): Rheological behavior at different extraction conditions". *Carbohydrate Polymers*, 179, 282-289, 2018.
- [9] Grassino AN, Brnčić M, Vikić-Topić D, Roca S, Dent M, Brnčić SR. "Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste". *Food Chemistry*, 198, 93-100, 2016.
- [10] Mungure TE, Roohinejad S, Bekhit AED, Greiner R, Mallikarjunan K. "Potential application of pectin for the stabilization of nanoemulsions". *Current Opinion in Food Science*, 19, 72-76, 2018.
- [11] Abid M, Renard C M, Watrelot AA, Fendri I, Attia H, Ayadi M A. "Yield and composition of pectin extracted from Tunisian pomegranate peel". *International Journal of Biological Macromolecules*, 93(A), 186-194, 2016.
- [12] Pasandide B, Khodaiyan F, Mousavi ZE, Hosseini SS. "Optimization of aqueous pectin extraction from Citrus medica peel". *Carbohydrate Polymers*, 178, 27-33, 2017.
- [13] Raji Z, Khodaiyan F, Rezaei K, Kiani H, Hosseini SS. "Extraction optimization and physicochemical properties of pectin from melon peel". *International Journal of Biological Macromolecules*, 98, 709-716, 2017.
- [14] Baldino N, Mileti O, Lupi FR, Gabriele D. "Rheological surface properties of commercial citrus pectins at different pH and concentration". *LWT*, 93, 124-130, 2018.
- [15] Sen E, Ozdemir S, Uguzdogan E. "Extraction and characterization of pectin from waste of fruit peels". *Pamukkale University Journal of Engineering Science*, 27(7), 863-872, 2021.
- [16] [16] Sen E, Uguzdogan E. "Brewed black tea waste (*Camellia sinensis L.*) as alternative pectin source". *Journal of Food Measurement Characterization*, 16, 4110-4120, 2022.
- [17] Sen E, Gokturk E, Uguzdogan E. "Pectin Extraction from Garlic Waste Under Dual Acid Condition". *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(12), 1-9 (e17150), 2022.
- [18] Kamberoğlu N, Ölçer CB, Düzyol F, Cücen Z, Hajiyev V, Uğuzdoğan E. "Extraction of pectin from rosehip (*Rosa canina L.*) fruit and waste". *Pamukkale University Journal of Engineering Science*, 2022. 10.5505/pajes.2023.03271
- [19] Şen E, Gökürk E, Hajiyev V, Uğuzdoğan E. "Comparisons of pulsed ultrasound-assisted and hot-acid extraction methods for pectin extraction under dual acid mixtures from onion (*Allium cepa L.*) waste". *Food Science & Nutrition*, 11, 7320-7329, 2023.
- [20] Lara-Espinoza C, Carvajal-Millán E, Balandrán-Quintana R, López-Franco Y, Rascón-Chu A. "Pectin and pectin-based composite materials: Beyond food texture". *Molecules*, 23(4), 1-35 (942), 2018.
- [21] Minjares-Fuentes R, Femenia A, Garau MC, Meza-Velázquez JA, Simal S, Rosselló C. "Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach". *Carbohydrate Polymers*, 106, 179-189, 2014.
- [22] Bagherian H, Ashtiani FZ, Fouladitajar A, Mohtashamy M. "Comparisons between conventional, microwave-and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit". *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 50(11-12), 1237-1243, 2011.
- [23] Muñoz-Almagro N, Valadez-Carmona L, Mendiola JA, Ibáñez E, Villamiel M. "Structural characterisation of pectin obtained from cacao pod husk. Comparison of conventional and subcritical water extraction". *Carbohydrate Polymers*, 217, 69-78, 2019.
- [24] Njoroge DM, Kinyanjui PK, Makokha AO, Christiaens S, Shpigelman A, Sila DN, Hendrickx ME. "Extraction and characterization of pectic polysaccharides from easy-and hard-to-cook common beans (*Phaseolus Vulgaris*)". *Food Research International*, 64, 314-322, 2014.
- [25] Boyacı S. Barbunya (*Phaseolus Vulgaris L.*) ve bezelye (*Pisum Sativum L.*) iç ve kabuklarından nişastaca zengin toz ürün elde edilmesi ve elde edilen ürünün kek üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Türkiye, 2021.
- [26] TÜİK, Türkiye İstatistik Dış Ticaret İstatistikleri, <https://rapory.tuik.gov.tr/16-10-2023-15:09:18-209689945267851142826711265.html>, (12.08.2023).
- [27] Kamarudin F, Gan CY. "Molecular structure, chemical properties and biological activities of Pinto bean pod polysaccharide". *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, 280-287, 2016.
- [28] Horwitz W, Latimer G. Official Methods of Analysis of AOAC International 2000, Gaithersburg, USA, 2007.
- [29] Boček AM, Zabivalova NM, Petropavlovskii GA. "Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 796-799, 2011.

- [30] Blumenkrantz N, Asboe-Hansen A. "New method for quantitative determination of uronic acids". *Analytical Biochemistry*, 54(2), 484-489, 1973.
- [31] Ruano P, Delgado LL, Picco S, Villegas L, Tonelli F, Merlo MEA, Rigau J, Diaz D, Masuelli M. *Extraction and characterization of pectins from peels of criolla oranges (Citrus sinensis): Experimental reviews*. Masuelli M, Blumenberg M. Pectins-Extraction, Purification, Characterization and Applications, 1-45, London, UK, IntechOpen, 2020.
- [32] Khatkar BS, Barak S, Mudgil D. "Effects of gliadin addition on the rheological, microscopic and thermal characteristics of wheat gluten". *International Journal of Biological Macromolecules*, 53, 38-41, 2013.
- [33] Liu SX, Chen D, Plumier B, Berhow M, Xu J, Byars JA. "Impact of particle size fractions on composition, antioxidant activities, and functional properties of soybean hulls". *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15, 1547-1562, 2021.
- [34] Machado-Velarde LX, Dávila-Vega JP, Gutiérrez-Urbe J, Espinosa-Ramírez J, Martínez-Ávila M, Guajardo-Flores D, Chuck-Hernández C. "Black bean hulls as a byproduct of an extraction process to enhance nutraceutical and glycemic-related properties of nixtamalized maize tostadas". *Foods*, 12(9), 1-15 (1915), 2023.
- [35] Mada T, Duraisamy R, Guesh F. "Optimization and characterization of pectin extracted from banana and papaya mixed peels using response surface methodology". *Food Science & Nutrition*, 10(4), 1222-1238, 2022.
- [36] Puspitasari DJ, Damayanti NS, Nuryanti S. "Extraction pectin from squash (*Sechium edule sw*) peels". *In Journal of Physics: Conference Series*, 1763, 1-6 (012037), 2021.
- [37] Mamiru D, Gonfa G. "Extraction and characterization of pectin from watermelon rind using acetic acid". *Heliyon*, 9(2), 1-12 (e13525), 2023.
- [38] Koh PC, Leong CM, Noranizan MA. "Microwave-assisted extraction of pectin from jackfruit rinds using different power levels". *International Food Research Journal*, 21(5), 2091-2097, 2014.
- [39] Yu M, Xia Y, Zhou M, Guo Y, Zheng J, Zhang Y. "Effects of different extraction methods on structural and physicochemical properties of pectins from finger citron pomace". *Carbohydrate Polymers*, 258, 1-9 (117662), 2021.
- [40] El-Nawawi SA, Shehata FR. "Extraction of pectin from Egyptian orange peel. Factors affecting the extraction". *Biological Wastes*, 20(4), 281-290, 1987.
- [41] Chan SY, Choo WS. "Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks". *Food Chemistry*, 141(4), 3752-3758, 2013.
- [42] Sayed MA, Kumar J, Rahman MR, Noor F, Alam MA. "Effect of extraction parameters on the yield and quality of pectin from mango (*Mangifera indica L.*) peels". *Discover Food*, 2(28), 1-17, 2022.
- [43] Korish M. "Faba bean hulls as a potential source of pectin". *Journal of Food Science and Technology*, 52(9), 6061-6066, 2015.
- [44] Kulkarni SG, Vijayanand P. "Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*passiflora edulis f. flavicarpa L.*)". *LWT-Food Science and Technology*, 43(7), 1026-1031, 2010.
- [45] De Oliveira CF, Giordani D, Gurak PD, Cladera-Olivera F, Marczak LDF. "Extraction of pectin from passion fruit peel using moderate electric field and conventional heating extraction methods". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 29, 201-208, 2015.
- [46] Jafari F, Khodaiyan F, Kiani H, Hosseini SS. "Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties". *Carbohydrate Polymers*, 157, 1315-1322, 2017.
- [47] Spinei M, Oroian M. "The influence of extraction conditions on the yield and physico-chemical parameters of pectin from grape pomace". *Polymers*, 14(7), 1-18 (1378), 2022.
- [48] Yapo BM, Robert C, Etienne I, Wathélet B, Paquot M. "Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts". *Food Chemistry*, 100(4), 1356-1364, 2007.
- [49] Arias D, Rodríguez J, López B, Méndez P. "Evaluation of the physicochemical properties of pectin extracted from Musa paradisiaca banana peels at different pH conditions in the formation of nanoparticles". *Heliyon*, 7(1), 1-7 (e06059), 2021.
- [50] Rodsamran P, Sothornvit R. "Microwave heating extraction of pectin from lime peel: Characterization and properties compared with the conventional heating method". *Food Chemistry*, 278, 364-372, 2019.
- [51] Ma S, Yu SJ, Zheng XL, Wang XX, Bao QD, Guo XM. "Extraction, characterization and spontaneous emulsifying properties of pectin from sugar beet pulp". *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 750-753, 2013.
- [52] Karbuz P, Tugrul N. "Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel". *Journal of Food Science and Technology*, 58(2), 641-650, 2021.
- [53] Sharma H, Bhatia S, Alam MS. "Studies on pectin extraction from kinnow peel and pomace". *Journal Research Punjab Agricultural University*, 50(3-4), 128-130, 2013.
- [54] Tran TTB, Saifullah M, Nguyen NH, Nguyen MH, Vuong QV. "Comparison of ultrasound-assisted and conventional extraction for recovery of pectin from Gac (*Momordica cochinchinensis*) pulp". *Future Foods*, 4, 1-10 (100074), 2021.
- [55] Wang W, Ma X, Xu Y, Cao Y, Jiang Z, Ding T, Ye X, Liu D. "Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method". *Food Chemistry*, 178, 106-114, 2015.
- [56] Einhorn-Stoll U, Archut A, Eichhorn M, Kastner H. "Pectin-Plant protein systems and their application". *Food Hydrocolloids*, 118, 1-11 (106783), 2021.
- [57] Wai WW, Alkarkhi AFM, Easa AM. "Effect of extraction conditions on yield and degree of esterification of durian rind pectin: An experimental design". *Food and Bioproducts Processing*, 88(2-3), 209-214, 2010.
- [58] Yapo BM. "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, 2009.
- [59] J. Luo J, Xu Y, Fan Y. "Upgrading pectin production from apple pomace by acetic acid extraction". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 187, 1300-1311, 2019.

- [60] Lindriati T, Belgis M, Fauzi M, Juwita QE, Sakinah S. "Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from red dragon fruit (*Hylocereus Polyrhizus*) Peels". *Journal of Applied Agricultural Science and Technology*, 7(2), 91-99, 2023.
- [61] Nguyen BMN, Pirak T. "Physicochemical properties and antioxidant activities of white dragon fruit peel pectin extracted with conventional and ultrasound-assisted extraction". *Cogent Food & Agriculture*, 5(1), 1-14 (1633076), 2019.
- [62] Pereira PHF, Oliveira TIS, Rosa MF, Cavalcante FL, Moates GK, Wellner N, Waldron KW, Azeredo HMC. "Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid". *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, 373-379, 2016.
- [63] Kashani A, Hasani M, Nateghi L, Asadollahzadeh MJ, Kashani P. "Optimization of the conditions of process of production of pectin extracted from the waste of potato peel". *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(4), 1288-1304, 2022.
- [64] Li J, Zhang L, Li JF, Li DQ. "Comparative studies of combined influence of variables on the esterification degree of pectin extracted by sulphuric acid and citric acid". *Advances in Polymer Technology*, 2019, 1-9 (6313241), 2019.
- [65] Garna H, Mabon N, Robert C, Cornet C, Nott K, Legros H, Wathelet B, Paquot M. "Effect of extraction conditions on the yield and purity of apple pomace pectin precipitated but not washed by alcohol". *Journal of Food Science*, 72(1), 1-9, 2007.
- [66] Wang M, Huang B, Fan C, Zhao K, Hu H, Xu X, Pan S, Liu F. "Characterization and functional properties of mango peel pectin extracted by ultrasound assisted citric acid". *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 794-803, 2016.
- [67] Bhadange YA, Saharan VK. "Optimization and kinetic studies of d-galacturonic acid extraction from basil seed using different extraction techniques". *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33, 1-15 (101080), 2023.
- [68] Khodaiyan F, Parastouei K. "Co-optimization of pectin and polyphenols extraction from black mulberry pomace using an eco-friendly technique: Simultaneous recovery and characterization of products". *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 1025-1036, 2020.
- [69] Safaryan MJ, Ganjloo A, Bimakr M, Zarringhalami S. "Optimization of ultrasound-assisted extraction, preliminary characterization and in vitro antioxidant activity of polysaccharides from green pea pods". *Foods*, 5(4), 1-15 (78), 2016.
- [70] Monsoor M A. "Effect of drying methods on the functional properties of soy hull pectin". *Carbohydrate Polymers*, 61(3), 362-367, 2005.
- [71] Wang C, Li J, Cao Y, Huang J, Lin H, Zhao T, Liu L, Shen P, McClements DJ, Chen J, Liu C, Liu J, Li Q. "Extraction and characterization of pectic polysaccharides from *Choerospondias axillaris* peels: Comparison of hot water and ultrasound-assisted extraction methods". *Food Chemistry*, 401, 1-9 (134156), 2023.
- [72] Kalapathy U, Proctor A. "Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin". *Food Chemistry*, 73(4), 393-396, 2001.
- [73] Güzel M, Akpınar Ö. "Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels". *Food and Bioproducts Processing*, 115, 126-133, 2019.
- [74] Panwar D, Panesar PS, Chopra HK. "Ultrasound-assisted extraction of pectin from Citrus limetta peels: Optimization, characterization, and its comparison with commercial pectin". *Food Bioscience*, 51, 1-14 (102231), 2023.
- [75] Jong SH, Abdullah N, Muhammad N. "Optimization of low-methoxyl pectin extraction from durian rinds and its physicochemical characterization". *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 1-13 (100263), 2023.
- [76] Al-Amoudi RH, Taylan O, Kutlu G, Can AM, Sagdic O, Dertli E, Yilmaz MT. "Characterization of chemical, molecular, thermal and rheological properties of medlar pectin extracted at optimum conditions as determined by Box-Behnken and ANFIS models". *Food Chemistry*, 271, 650-662, 2019.