

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SOĞAN VE SARIMSAK ATIKLARINDAN PEKTİN
İZOLASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMİNE ŞEN

DENİZLİ, MAYIS - 2023

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**SOĞAN VE SARIMSAK ATIKLARINDAN PEKTİN
İZOLASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMİNE ŞEN

DENİZLİ, MAYIS - 2023

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2021FEBE061 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

EMİNE ŞEN

ÖZET

**SOĞAN VE SARIMSAK ATIKLARINDAN PEKTİN İZOLASYONU VE
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
EMİNE ŞEN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ERDAL UĞUZDOĞAN)**

DENİZLİ, MAYIS - 2023

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ülkemizde büyük miktarlarda ortaya çıkan soğan ve sarımsak atıklarından sıcak asit, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleri ile ekstraktant olarak; 0,1 N sitrik (CA), asetik (AA), hidroklorik (HCl) ve sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltileri, ayrıca bu asitlerin ikili asit karışımları (CA-HCl, CA-H₂SO₄, CA-AA, AA-H₂SO₄, AA-HCl ve HCl-H₂SO₄) kullanılarak pektin ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen pektinlerin verimleri ve fizikokimyasal özellikleri (esterleşme derecesi, metoksil içeriği, galakturonik asit değeri, eşdeğer ağırlığı, FTIR spektrumu) belirlenerek ekstrakte edilen pektinlerin kalitesi ve ticari pektin özelliklerine yakınlığı belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları gerçekleştirilen ön deneme çalışmalarından sıcak asit ekstraksiyonu (SAE) için; 90°C ekstraksiyon sıcaklığı, 90 dk. ekstraksiyon süresi, 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı, mikrodalga destekli ekstraksiyon (MDE) için; 600 W mikrodalga gücü, 4 dk. ekstraksiyon süresi, 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı, ultrasonik destekli ekstraksiyon (UDE) için; %50 genlik değeri, 15 dk. ekstraksiyon süresi, puls (10 s-5 s on-off), 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Sarımsak atıklarından SAE ile %6,33-22,40, MDE ile %6,70-24,62 ve UDE ile 6,35-13,98; soğan atıklarından SAE ile %3,57-16,22 ve MDE ile %4,52-24,93 değerleri arasında değişen pektin verimleri elde edilmiştir. En yüksek pektin verimleri her iki ham maddede de mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Ekstraksiyon işlemleri sırasında organik ve inorganik asit karışımlarının ekstraktant olarak kullanılması istenilen fizikokimyasal özelliklerde pektinlerin elde edilmesini sağlamıştır. Ekstrakte edilen pektin örnekleri genellikle yüksek metoksilli pektinlerden oluşmakta olup, metoksil içeriklerinin ticari pektine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Soğan ve sarımsak atıklarından ekstrakte edilen örneklerin FTIR spektrum sonuçları, ticari pektinin FTIR spektrumuyla karşılaştırıldığında pektinin yapısı doğrulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Pektin, Asit Ekstraksiyonu, Soğan Atığı, Sarımsak Atığı, Galakturonik Asit

ABSTRACT

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF PECTIN FROM ONION AND GARLIC WASTES

MSC THESIS

EMİNE ŞEN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ERDAL UĞUZDOĞAN)

DENİZLİ, MAY 2023

In this master thesis, pectin was extracted from large amounts of onion and garlic waste generated in our country using hot acid, microwave, and ultrasonic-assisted extraction methods as extractants, as well as 0.1 N citric (CA), acetic (AA), hydrochloric (HCl), and sulfuric (H_2SO_4) acid solutions, and dual acid mixtures of these acids (CA-HCl, CA- H_2SO_4 , CA-AA, AA- H_2SO_4 , AA-HCl, and HCl- H_2SO_4). The yield and physicochemical properties (degree of esterification, methoxyl content, galacturonic acid value, equivalent weight, FTIR spectrum) of the extracted pectins were determined, and the quality and proximity of the extracted pectins to commercial pectin properties were assessed. The optimum extraction conditions were determined for the preliminary studies conducted. For the hot acid extraction method (HAE), the optimum extraction conditions were 90 °C extraction temperature, 90 min extraction duration, 1/30 (w/v) solid-liquid ratio, for the microwave-assisted extraction method (MWE), 600 W microwave power, 4 min extraction duration, 1/30 (w/v) solid-liquid ratio, for the ultrasonic-assisted extraction method (UAE), 50% amplitude, 15 min extraction duration, pulse (10 s-5 s on-off), 1/30 (w/v) solid-liquid ratio. From garlic wastes 6.33-22.40% with HAE, 6.70-24.62% with MWE, and 6.35-13.98% with UAE were obtained; from onion wastes, pectin yields ranging from 3.57-16.22% with HAE and 4.52-24.93% with MWE were obtained. The highest pectin yields were obtained using the microwave-assisted extraction method for both raw materials. The use of organic and inorganic acid mixtures as extractant during the extraction process resulted in obtaining pectins with desired physicochemical properties. The extracted pectin samples generally consisted of high methoxyl pectins, and their methoxyl content were observed to be close to those of commercial pectin. The FTIR spectrum results of the extracted samples from onion and garlic waste confirmed the structure of pectin when compared with the FTIR spectrum of commercial pectin.

KEYWORDS: Pectin, Acid Extraction, Onion Waste, Garlic Waste, Galacturonic Acid

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1 Pektin.....	4
2.1.1 Pektinin Tarihçesi	4
2.1.2 Pektinin Yapısı.....	5
2.1.3 Pektin Kaynakları	7
2.1.4 Pektinin Kullanım Alanları	8
2.1.5 Pektin Üretimi.....	9
2.2 Pektin Ekstraksiyonu	10
2.2.1 Sıcak Asit Ekstraksiyonu	11
2.2.2 Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon	12
2.2.3 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon.....	14
2.3 Pektin Ekstraksiyonunda Kullanılan Ham Maddeler	15
2.4 Literatür Özeti	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1 Materyal.....	20
3.2 Pektin Ekstraksiyon Yöntemleri.....	21
3.2.1 Sıcak Asit Ekstraksiyonu (SAE).....	21
3.2.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE).....	22
3.2.3 Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (UDE)	23
3.2.4 Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu (UD-SAE)	24
3.2.5 Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu (MD-SAE).....	25
3.3 Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılan Ham Maddelerin Analizi	27
3.3.1 Elek Analizi	27
3.3.2 Nem ve Kül Analizi	28
3.4 Pektin Verimi ve Pektinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	28
3.4.1 Pektin Verimi	28
3.4.2 pH Ölçümü.....	29
3.4.3 Viskozite Ölçümü	29
3.5 Elde Edilen Pektinlerin Karakterizasyonu.....	29
3.5.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	29
3.5.2 Galakturonik Asit Değerinin Belirlenmesi	29
3.5.3 Esterleşme Derecesi ve Metoksil İçeriğinin Belirlenmesi	30
3.5.4 Eşdeğer Ağırlık Değerinin Belirlenmesi.....	31
3.6 Ekstraksiyon İşlemleri Sırasında Tüketilen Enerjinin Belirlenmesi ..	31

4. BULGULAR	32
4.1 Elek Analizi Sonuçları.....	32
4.2 Sarımsak ve Soğan Atıklarının Nem ve Kül İçeriği.....	32
4.3 Sarımsak ve Soğan Atıklarından Ekstrakte Edilen Pektinlerin Verimleri	33
4.4 pH ve Viskozite Ölçüm Sonuçları.....	38
4.5 Üretilen Pektinlerin FTIR Spektrumları.....	39
4.6 Üretilen Pektinlerin Galakturonik Asit (Gal-A) Değerleri.....	41
4.7 Üretilen Pektinlerin Esterleşme Derecesi Değerleri.....	46
4.8 Üretilen Pektinlerin Metoksil İçeriği Değerleri.....	51
4.9 Üretilen Pektinlerin Eşdeğer Ağırlık Değerleri.....	55
4.10 Tüketilen Enerjinin Ölçüm Sonuçları.....	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	60
6. KAYNAKÇA	62
7. EKLER.....	76
8. ÖZGEÇMİŞ.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: (A) Bitkinin hücre duvarındaki pektin formu, (B) pektin yapısının şematik gösterimi	6
Şekil 2.2: (A) Düşük metoksilli, (B) yüksek metoksilli pektinlerin yapısı	7
Şekil 2.3: Sıcak asit ekstraksiyon yönteminde kullanılan çalkalamalı su banyosu cihazının şematik gösterimi	12
Şekil 2.4: Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi	13
Şekil 2.5: Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi	14
Şekil 3.1: Pektin ekstraksiyonunda kullanılan soğan ve sarımsak atıklarının kuru ve öğütülmüş halleri	20
Şekil 3.2: Sıcak asit ekstraksiyon yönteminin gerçekleştirildiği çalkalamalı su banyosu	22
Şekil 3.3: Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin gerçekleştirildiği ev tipi mikrodalga fırın	23
Şekil 3.4: Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi düzeneği ve ultrasonik homojenizatör cihazının ekstraksiyon koşulları	24
Şekil 3.5: (A) Soğan ve (B) sarımsak atıklarının ekstraksiyon sonrası ve etil alkol ile çöktürme işlemi sonrası görüntüleri	26
Şekil 3.6: (A) Soğan ve (B) sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin sırasıyla jel, kurutulmuş ve öğütülmüş haldeki görünüşleri	26
Şekil 3.7: Elek analizi düzeneği.	27
Şekil 4.1: Sarımsak ve soğan atıklarının elek analizi değerleri	32
Şekil 4.2: Farklı ekstraksiyon ortamlarında sarımsak atıkları kullanılarak ekstrakte edilmiş pektinlerin ve ticari pektinin (TP) FTIR spektrumları	40
Şekil 4.3: Farklı ekstraksiyon ortamlarında soğan atıkları kullanılarak ekstrakte edilmiş pektinlerin ve ticari pektinin (TP) FTIR spektrumları	41
Şekil 4.4: Soğan ve sarımsak atıklarından üretilen pektin örneklerinin sabunlaşma reaksiyonundaki görünüşleri	46

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Pektin kullanımının sektörlere göre dağılımı	9
Tablo 2.2: Türkiye’de 2018-2021 yılları arasındaki pektin ithalatı	10
Tablo 4.1: Soğan ve sarımsak atıklarının %nem ve kül içerikleri.	33
Tablo 4.2: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin yüzde verimleri.	35
Tablo 4.3: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması.	36
Tablo 4.4: Mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması.	36
Tablo 4.5: Mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması.	36
Tablo 4.6: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin galakturonik asit (Gal-A) değerleri.	43
Tablo 4.7: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin galakturonik asit (Gal-A) değerleri.	44
Tablo 4.8: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması.	45
Tablo 4.9: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması.	45
Tablo 4.10: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması.	46
Tablo 4.11: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin esterleşme derecesi (ED) değerleri.	48

Tablo 4.12: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin esterleşme derecesi (ED) değerleri.....	49
Tablo 4.13: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması.	50
Tablo 4.14: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması.	50
Tablo 4.15: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması.	51
Tablo 4.16: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin metoksil içeriği (Mİ) değerleri.....	52
Tablo 4.17: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin metoksil içeriği (Mİ) değerleri.....	53
Tablo 4.18: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması.	54
Tablo 4.19: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması.	54
Tablo 4.20: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması.	55
Tablo 4.21: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin eşdeğer ağırlık (EA) değerleri.	56
Tablo 4.22: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin eşdeğer ağırlık (EA) değerleri.....	57
Tablo 4.23: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması.	58
Tablo 4.24: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak	

atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması.	59
Tablo 4.25: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması.	59

SEMBOL LİSTESİ

AA	:	Asetik Asit (CH ₃ COOH)
CA	:	Sitrik Asit (C ₆ H ₈ O ₇)
cm	:	Santimetre
cP	:	Santipuaaz
dk.	:	Dakika
DM	:	Düşük Metoksilli
EA	:	Eşdeğer Ağırlık
ED	:	Esterleşme Derecesi
FAO	:	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	:	Gram
Gal-A	:	Galakturonik Asit
GHz	:	Gigahertz
ha	:	Hektar
HCl	:	Hidroklorik Asit
H₂SO₄	:	Sülfürik Asit
K_e	:	Esterleşmiş Karboksil Gruplarının Sayısı
K_f	:	Serbest Karboksilik Asit Gruplarının Sayısı
kHz	:	Kilohertz
kJ	:	Kilojoule
K_t	:	Toplam Karboksil Gruplarının Sayısı
M	:	Molarite
MDE	:	Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
MHz	:	Megahertz
Mİ	:	Metoksil İçeriği
mL	:	Mililitre
N	:	Normalite
NaCl	:	Sodyum Klorür
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
nm	:	Nanometre
PV	:	Pektin Verimi
rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı
SAE	:	Sıcak Asit Ekstraksiyonu
T	:	Sıcaklık
TP	:	Ticari Pektin
TÜBİTAK:	:	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TÜİK	:	Türkiye İstatistik Kurumu
UDE	:	Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon
UV	:	Ultraviyole
V	:	Hacim
w/v	:	Katı-Sıvı Oranı (g/mL)
YM	:	Yüksek Metoksilli
α	:	Alfa
µg	:	Mikrogram
µL	:	Mikrolitre
°C	:	Santigrat Derece

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez araştırmamda, deneysel çalışmaların yönlendirilmesinde, sonuçların değerlendirilmesinde ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erdal UğUZDOğAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmama sağladığı katkılarından dolayı Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ersen GÖKTÜRK'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Seher ARSLAN'a, Prof. Dr. Mehmet Fevzi KÖSEOğLU'na, Prof. Dr. Nazım USTA'ya, Arş. Gör. İnan AğİR'a, Arş. Gör. Fatih DEMİR YUğURAN'a, Öğr. Gör. Dr. Naime Nur BOZBEYOğLU KART'a, bölüm hocalarıma ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamı 2021FEBE061 numaralı proje ile destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine, atıkların tedarik edilmesinde yardımlarını esirgemeyen başta Gıda Mühendisi Serpil Saygın olmak üzere Pamukkale Üniversitesi Merkez Yemekhanesi personellerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden eksik etmeyen, her koşulda yanımda hissettiğim biricik aileme ve hayat arkadaşşıma teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Pektin, bitkilerin hücre duvarlarında ve hücreler arası bölgelerinde doğal olarak bulunan yapısal bir heteropolisakkarittir (Naqash ve diğ. 2017). Pıhtılaşmış anlamına gelen Yunanca 'pektikos' kelimesinden türetilen pektin, ilk olarak 1825 yılında Fransız kimyager Henri Braconnot tarafından keşfedilmiştir (Braconnot 1825).

Pektin; gıda, kozmetik, ilaç endüstrileri başta olmak üzere birçok sektörde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde; jelleştirici ve koyulaştırıcı özelliği, stabilizasyon yeteneği, dokusu ve reolojik özellikleri nedeniyle fonksiyonel bir bileşen olan pektin, çok çeşitli gıda ürünlerinin üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (May 1990, Voragen ve diğ. 2009). Pektinin doğal yapıda bir biyopolimer olması, viskoziteyi artırma, emülsiyonları kararlı hale getirebilme gibi özelliklere sahip olması onun kozmetik ve ilaç sektörlerindeki birçok ürüne belirli özellikler kazandırma yeteneğinden dolayı söz konusu sektörlerde de yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kanse ve diğ. 2017).

Pektin ekstraksiyonu; geleneksel sıcak asit, ultrasonik destekli, mikrodalga destekli, sub-kritik su ve enzimatik ekstraksiyon gibi yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Seçilen ekstraksiyon yöntemi, ham madde türü, ham maddenin partikül boyutu ve ekstraksiyon koşulları (ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon ortamının pH değeri, ekstraksiyon süresi ve katı-sıvı oranı gibi) elde edilecek pektinin verimine ve özelliklerine önemli ölçüde etki etmektedir. Ekstraksiyon sürecinde, esterifikasyon ve depolimerizasyon gibi bazı istenmeyen bozunma reaksiyonları meydana gelebileceğinden dolayı, istenen pektin kalitesine ulaşmak için ekstraksiyon koşullarının (sıcaklık, zaman, pH vb.) dikkatli şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir (Atalay ve diğ. 2018, Evranuz 1985, Naqash ve diğ. 2017).

En eski pektin üretim yöntemi olan sıcak asit ekstraksiyonu basit ve etkin olduğundan günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıcak asit pektin ekstraksiyonu yöntemi; üretimin pratik ve yüksek verimlilikte olması gibi avantajlara sahiptir. Bununla beraber ekstraksiyon sonucunda açığa çıkan atıkların çevresel kirliliğe yol açması, ekstraksiyon süresinin uzun olması ve enerji tüketiminin fazla olması gibi bazı dezavantajlara da sahiptir (Adetunji ve diğ. 2017, Kurita ve diğ. 2008, Van Hung ve diğ. 2021).

Sıcak asit ekstraksiyonunun dezavantajlarının giderilmesi ve pektin üretiminin daha etkin olması amacıyla son yıllarda ultrasonik ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmektedir. Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi; ekstraksiyon süresini kısaltması, solventlerden kaynaklanan atıkları azaltması, ekstraksiyon verimini ve kalitesini arttırması gibi avantajlara sahipken, kullanılan ses dalgalarının bazı durumlarda polimerleri parçalaması, ultrasesin ulaşmadığı kör noktaların bulunması ve pahalı bir sistem olması gibi dezavantajlara sahiptir (Maran ve diğ. 2013, Naqash ve diğ. 2017, Zhu ve diğ. 2016).

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ise enerji maliyetinin düşük olması, homojen sıcaklık dağılımının sağlanması ve ekstraksiyon süresinin kısa olması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı son yıllarda pektin ekstraksiyonunda başvurulan diğer bir yöntemdir. Ancak büyük hacimlerde çalışamaması endüstriyel kullanımını sınırlandırmaktadır (Adetunji ve diğ. 2017, Mao ve diğ. 2019).

Meyve ve sebze atıkları pektin üretiminde önemli ham madde kaynaklarıdır. Bu atıklar değerlendirilip pektin gibi değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek küresel ekonomiye katkıda bulunmaktadır (Marić ve diğ. 2018). Soğan (*Allium cepa L.*) ve sarımsak (*Allium sativum*), *Allium* cinsinin en yaygın olarak yetiştirilen sebze türleridir. Gıda amaçlı kullanımlarının yanı sıra biyolojik özelliklerinden dolayı tıp dahil olmak üzere diğer alanlarda da kullanılmaktadır (Horita ve diğ. 2016, Pandey 2012, Kotenkova ve Kupaeva 2019). Soğan ve sarımsağın tüketimi sonucunda kabuk ve sap gibi kullanılmayan kısımlardan oluşan büyük miktarlarda atık ortaya çıkmaktadır. Dünya genelinde ve ülkemizde soğan ve sarımsak atıklarının değerlendirilmesi için çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen pektin üretiminde kullanılmasına yönelik literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Alexander ve Sulebele 1973).

Tez çalışmasının amacı: Ülkemizde büyük miktarlarda tüketilmesi sonucu ortaya çıkan soğan ve sarımsak atıklarının (evsel, yemekhane, restaurant ve lokanta atıklarında çokça bulunabilen) ham madde olarak kullanılmasıyla, kıymetli bir biyopolimer olan pektinin üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Elde edilen pektin verimlerinin yanında, fizikokimyasal özellikleri ticari pektinin özellikleri ile karşılaştırılarak elde edilen pektinlerin kalitesi belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında farklı ekstraksiyon yöntemleri (sıcak asit, mikrodalga destekli, ultrasonik destekli), farklı ekstraksiyon koşulları (ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı, ekstraktant türü) ile soğan ve sarımsak atıklarından pektin üretimi için uygun ekstraksiyon yöntemi ve optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen pektinlerin FTIR analizleri, pektin verimleri, fizikokimyasal özellikleri (esterleşme derecesi, metoksil içeriği, eşdeğer ağırlık ve galakturonik asit içeriği) yapılan analizler ile belirlenerek ticari narenciye pektinin aynı özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 Pektin

Pektin, yapısal çeşitliliği fazla olan doğadaki en kompleks makromoleküllerden biri olma özelliğine sahiptir. 20'den fazla farklı bağlantı içeren, 17 farklı monosakkaritten oluşmuş bir biyopolimerdir (Voragen ve diğ. 2009, Naqash ve diğ. 2017). Pektin, bitkisel dokuların hücre duvarlarında ve hücreler arası bölgelerinde doğal olarak bulunan yapısal bir heteropolisakkarittir. Pektinin bitkilerde hücre duvarının oluşmasını sağlamak, pH ve iyon dengesini sağlayarak hücre duvarını etkilemek, gözeneklilik sağlamak, bitkilerin savunma mekanizmasını aktifleştirmek vb. birçok görevi bulunmaktadır (Voragen ve diğ. 2009, Bagherian ve diğ. 2011).

Pektin doğal bir bileşen olması sebebiyle dünyadaki tüm gıda ürünlerinde kullanımına izin verilmiştir. FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) ortak kararıyla günlük tüketiminde herhangi bir sınırlaması bulunmayan, katkı maddesi olarak güvenli kabul edilen, Avrupa Birliği tarafından E440 olarak belirlenen kod ile gıda katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Abid ve diğ. 2016, Thakur ve diğ. 1997).

2.1.1 Pektinin Tarihçesi

Pektinin tarihsel gelişimine bakıldığında ilk olarak Fransız kimyager Louis Nicolas Vauquelin, 1790 yılında bazı meyve ve sebzelerin jel yapabilme özelliğinden bahsetmiştir (Vauquelin 1790). İlk bilimsel araştırma ise 1825 yılında, Fransız kimyager Henri Braconnot tarafından yapılarak pektinin yapısı bulunmuştur. Henri Braconnot pektin yapısını tanımlayarak, Yunancada "Pektikos" yani donmak kelimesinden türetilen "pektin" ismini vermiştir. Henri Braconnot pektini; "Pektin meyve yapısının önemli bir parçasını oluşturmaktadır ve pektinaz isimli enzim ile pektik aside dönüşmektedir. Bu kimyasal yıkım sırasında meyve, hücre duvarları bozuldukça yumuşar." şeklinde tanımlamıştır (Braconnot 1825).

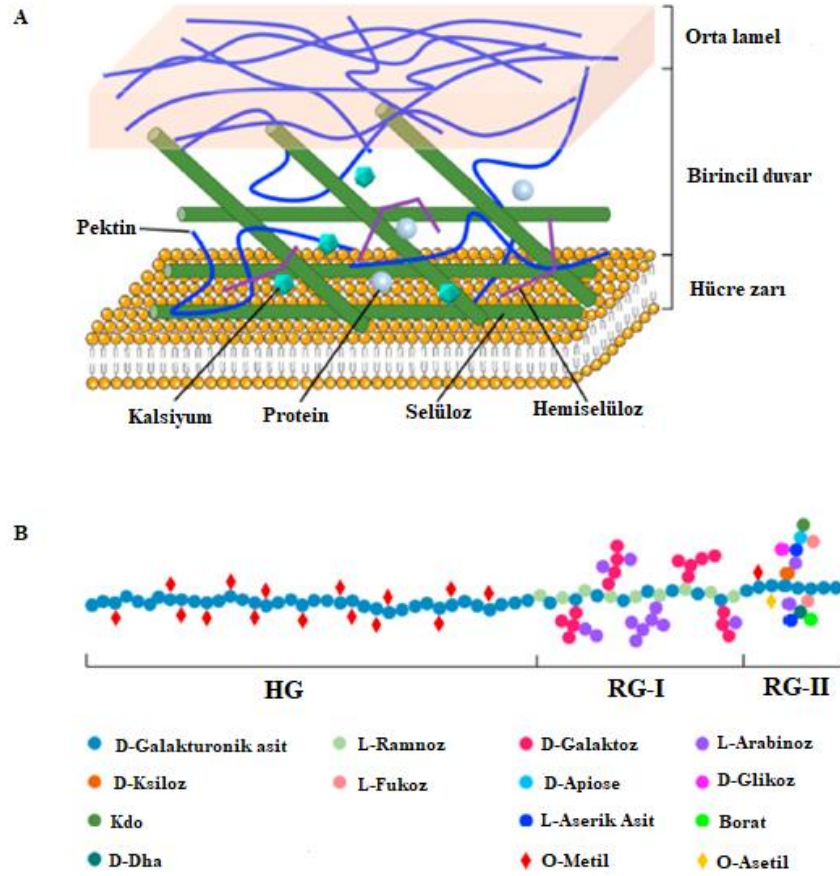
İlk ticari sıvı pektin üretimi 1900'lerin başında Almanya'da yapılmıştır. 1913 yılında Amerika Birleşik Devletleri tarafından patenti alınarak üretilmeye başlamıştır. Daha sonra narenciye üretimi gerçekleştirilen ülkelerde pektin büyük önem kazanmıştır (Herbstreith ve Fox 2009).

2.1.2 Pektinin Yapısı

Pektin, çoğu meyvede önemli bir biyoaktif bileşen olmasının yanında yapısal olarak da en karmaşık polisakarittir (Buggenhout ve diğ. 2009). Bitkinin birincil hücre duvarının kuru kütlelerinin %30'u ve orta lamelindeki ana makromolekül pektinden oluşmaktadır (Şekil 2.1A). Pektin, selüloz ve hemiselüloz arasındaki çoklu etkileşimlerden meydana gelmektedir (Dranca ve Oroian 2018, Ngou'emazong ve diğ. 2015). Pektin zincirleri ayrıca, bir dizi kovalent ve kovalent olmayan molekül içi veya moleküller arası bağlantı yoluyla birbirleriyle etkileşime girerek genellikle karmaşık ağlar oluştururlar (Christiaens ve diğ. 2016). Bitki dokusunun yapısında önemli bir rol oynayan pektin, hücreler arası yapışmanın yanında hücre duvarının bütünlüğüne ve sertliğine katkıda bulunmaktadır (Lara-Espinoza ve diğ. 2018).

Yapısal olarak pektin kompleks, heterojen bir polisakarittir. Esas olarak homogalakturonan (HG), rhamnogalakturonan I (RGI) ve rhamnogalakturonan II (RG-II) bölümlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1B). HG, C-6 karboksil gruplarında kısmen metil esterlenmiş 1,4-bağlı α -D-Galakturonik asit (α -D-Gal-A) birimlerinin lineer bir zinciridir (Mao ve diğ. 2019, Sengkhampan ve diğ. 2010). Bitki kaynağına bağlı olarak, HG bölgesinin, Gal-A birimlerinin C-3 veya C-2 bağlarına O-asetil grubu bağlanabilir. RG-I oldukça dallanmış bir pektik polisakarittir ve alternatif α -L-ramnoz (Rha) ve α -D-Gal-A birimlerinin omurgasına sahiptir. RG-II, farklı hetero-oligomerik yan zincirlerin kümeleri içeren yaklaşık dokuz 1,4-bağlı α -D-Gal-A birimlerinden oluşan bir HG omurgasını içermektedir (Khedmat ve diğ. 2020).

HG, RG-I ve RG-II'nin kimyasal bileşimleri ve yapıları her ne kadar açıklığa kavuşturulmuş olsa da bu malzemelerin farklı yapısal bölgelerinin tek bir makromoleküler yapıda birleştirildiğinde nasıl bir düzen oluşturdukları konusundaki belirsizlik devam etmektedir (Mellinas ve diğ., 2020).

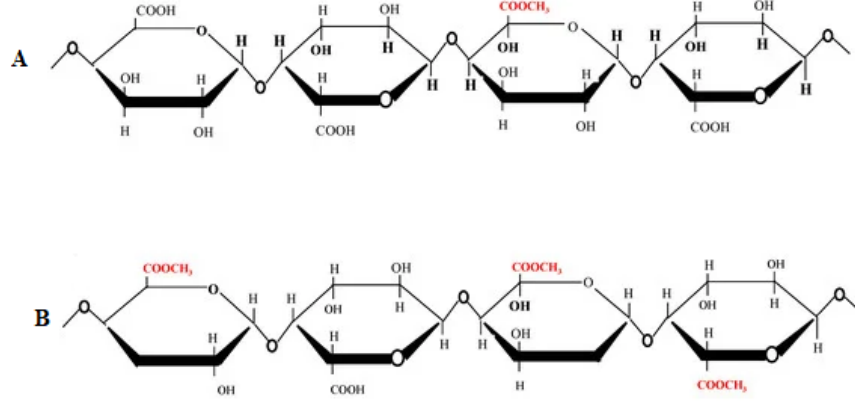


Şekil 2.1: (A) Bitkinin hücre duvarındaki pektin formu, (B) pektin yapısının şematik gösterimi (Cui ve diğ. 2021)

Bitkinin hücre duvarından pektinin ekstraksiyonu için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanıldığında, pektinin kimyasal yapısında değişimler görülmektedir. Bu nedenle, ekstraksiyon yöntemi ile izole edilmiş pektinin kimyasal yapısı arasındaki ilişkinin kapsamlı bir şekilde anlaşılması çok önemlidir (Dranca ve Oroian 2018).

Pektinin galakturonik asit ana zincirinde yer alan esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranı, esterleşme derecesi (ED) olarak tanımlanmaktadır (Sriamornsak 2003). Esterleşme derecesi %50'den fazla olan pektinler ($ED \geq \%50$) yüksek metoksilli (YM), %50'den az olan pektinler ($ED < \%50$) ise düşük metoksilli (DM) pektinler olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.2'de yüksek metoksilli ve düşük metoksilli pektinin yapısı görülmektedir. Esterleşme derecesi, pektinin jel yapabilme yeteneğini doğrudan etkileyen bir parametredir. Gıda sektöründe farklı uygulama alanlarında yüksek metoksilli pektin, pH 2-3,5 aralığında ve %55-75 şeker konsantrasyonunda jelleşebilirken, düşük metoksilli pektin ise geniş

pH aralığında ve Ca^{2+} gibi iyonların varlığında jelleşebilmektedir (El-Nawawi ve Heikel 1997, May 1990).



Şekil 2.2: (A) Düşük metoksilli, (B) yüksek metoksilli pektinlerin yapısı (Williams 2011)

2.1.3 Pektin Kaynakları

Gıda atıkları çoğunlukla doğrudan doğaya çöp olarak atılmaktadır veya gübre, hayvan yemi ve biyoenerji üretiminde kullanılarak değerlendirilmektedir. Son zamanlarda birçok sebep ve gereklilikten dolayı gıda atıklarının değerlendirilmesi veya onlardan daha değerli ürünlerin elde edilmesi üzerine çalışmalar giderek artış göstermektedir (Morris ve Binhamad 2020). Pektin değişen miktarlarda da olsa hemen hemen bütün sebze ve meyvelerin yapısında bulunmasına rağmen ticari pektin üretimi oldukça az sayıda kaynağın kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ticari amaçla kullanılan pektinlerin çoğu meyve suyu üretim tesislerinin yan ürünlerinden olan; turunçgil (limon, portakal, greyfurt, mandalina) kabukları ve posalarından (%85,5), elma posasından (%14,0) ve daha az oranda şeker pancarı posasından (%0,5) üretilmektedir (Chan ve diğ. 2017, May 1990).

Çeşitli endüstrilerde farklı amaçlarla her geçen yıl artan pektin kullanımı ve talebi nedeniyle pektin üretimi için farklı ham madde kaynaklarının bulunması büyük önem arz etmektedir ve buna yönelik araştırmalar artan şekilde devam etmektedir. Çeşitli sebze-meyve atıklarının ve tarımsal atıkların alternatif pektin kaynağı olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasına yönelik çalışmalardan bazıları; ay çekirdeği tablaları (Miyamoto ve Chang 1992), demlenmiş siyah çay atıkları (Sen ve Uguzdogan 2022), nohut kabukları (Urias-Orona ve diğ. 2010), yeşil fıstık kabukları (Chaharbaghi

ve diğ. 2017), bal kabağı kabukları (Şen ve diğ. 2021), havuç posası (Jafari ve diğ. 2017), domates atıkları (Grassino ve diğ. 2016), patates posası (Yang ve diğ. 2019) ve mango kabukları (Maran ve diğ. 2015) olarak sayılabilir.

2.1.4 Pektinin Kullanım Alanları

Genellikle sebze ve meyve atıklarından elde edilen pektin, sahip olduğu eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ticari değeri yüksek olan fonksiyonel bir biyopolimerdir. Söz konusu bu biyopolimer; gıda, kozmetik, ilaç endüstrileri başta olmak üzere birçok sektörde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Gıda endüstrisinde; jelleştirici ve koyulaştırıcı özelliği, stabilizasyon yeteneği, dokusu ve reolojik özellikleri nedeniyle çok çeşitli gıda ürünlerinin üretiminde katkı maddesi olarak pektin kullanılmaktadır. Jölelerin, reçellerin, meyve sularının hazırlanmasında ve gıda endüstrisinin diğer dallarında pektinin yaygın kullanılmasının sebebi hidrofilik bir yapıya sahip olmasıdır (Voragen ve diğ. 2009).

Polisakkarit yapıda olması ve su tutma kapasitesinin yüksek olması nedenleriyle ilaç sektöründe ishali iyileştirmek için üretilen bazı ilaçların bileşiminde pektin kullanılmaktadır. Pektin ince bağırsaktan sindirilmeden geçtiği için diyet lifi görevi de görmektedir. Diğer bir özelliği ise kandaki kolesterol oranını düşürmesidir. Ayrıca safra asidi metabolizmasına, plazma glikoz seviyelerine ve ateroskleroz (damar sertliği) mekanizmalarına olumlu bir etkisi olduğu da yapılan çalışmalarla bildirilmektedir. Su ile etkileşime girme yeteneğinden dolayı obezite rahatsızlıklarının tedavisinde de kullanılabilir (Pinheiro ve diğ. 2008, Silva ve diğ. 2011, Srivastava ve Malviya 2011).

Pektin metal iyonlarına olan ilgisinden dolayı biyosorbent olarak kullanılabilirliğinin yanında, pektin bazlı hidrojeller de sulu çözelti kirleticilerinin temizlenmesinde kullanılmaktadır (Annadurai ve diğ. 2003, Kumar ve diğ. 2009). Bunların yanında pektin biyobozunur filmlerde, yapıştırıcılarda, köpük, tutkal ve plastikleştirici gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (Mohnen 2008, Freitas ve diğ. 2020). Pektinin su-yağ emülsiyonlarında emülsiyon tutucu ve ince tabaka haline

gelebilme özelliği sebebiyle kozmetik, kâğıt ve tekstil endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Srivastava ve Malviya 2011).

Dünyada pektin satışlarının sektörel dağılımı ele alındığında, pektine yönelik talebin %94'ü gıda sanayisinden, %5'i ilaç sektöründen ve %1'i de diğer sanayilerden (kâğıt, tekstil vb.) oluştuğu görülmektedir. Pektinin sektörler bazında dünya pazarındaki kullanım oranları Tablo 2.1'de verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı üzere, pektin yoğun olarak gıda sanayisinde ham madde olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayisinde satışların %53'ü reçel (fırıncılıkta kullanılanlar dâhil) ve marmelat sektörüne yapılırken, %15'i asitli-sütlü içecekler sektörüne yapılmaktadır (Mevlâna Kalkınma Ajansı 2021).

Tablo 2.1: Pektin kullanımının sektörler göre dağılımı (Mevlâna Kalkınma Ajansı 2021)

Sektör	Dağılım (%)
Yüksek şeker içerikli reçeller	30
Asitli-sütlü içecekler	15
Düşük şeker içerikli reçeller	14
Fırıncılıkta kullanılan reçeller/dolgu maddeleri	9
Yoğurt meyve karışımları	8
Meyveli içecekler	8
Şekerleme	8
İlaç Endüstrisi	5
Süt ürünleri	2
Diğer	1

2.1.5 Pektin Üretimi

Ülkemizde ticari olarak pektin üretimi yapılmamaktadır. Bununla birlikte; Kayseri Şeker Fabrikası bünyesinde kurulan AR-GE (Araştırma-Geliştirme) Merkezi Pilot Pektin Üretim Tesisinde pektin üretimi konusunda 2016 yılında TÜBİTAK desteğiyle pancar küspesinin işlenmesi ve ticari pektin üretilmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar sonucunda laboratuvar testlerinin olumlu sonuçlanması sonrasında iç pazardaki firmalara gönderilen pektin numunelerinin olumlu sonuçlar aldığı bildirilmiştir (Mevlâna Kalkınma Ajansı 2021). Ülkemizde ihtiyaç duyulan pektin ithalat yoluyla sağlanmaktadır. 2021 yılı TÜİK verilerine göre

Türkiye'nin başta Almanya olmak üzere çeşitli ülkelerden pektin ithalatı yaklaşık 685 ton iken bunun ekonomik maliyeti yaklaşık 7817000 dolardır. Ülkemizin 2018-2021 yılları arasındaki pektinin ithalat miktarları Tablo 2.2’de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi 2019 yılında bir önceki yıla göre pektin ithalatında %18,09 oranında bir artış gerçekleşirken 2020 yılında ise bir önceki yıla göre %8,85 oranında düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 2.2: Türkiye’de 2018-2021 yılları arasındaki pektin ithalatı (TÜİK 2021)

Yıllar	İthalat Miktarı (kg)	Miktar Değişim (%)
2018	562306	-
2019	664014	18,09
2020	605279	-8,85
2021	684773	13,13

2.2 Pektin Ekstraksiyonu

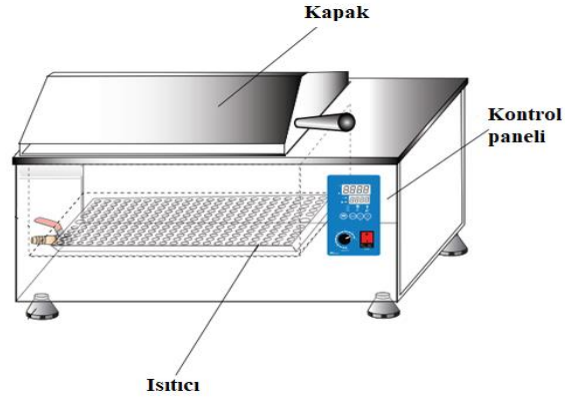
Sıcaklık, pH ve ekstraksiyon süresi gibi farklı faktörlerin etkisi altında bitki dokularından pektin makromoleküllerinin fiziksel-kimyasal hidrolizini ve ekstraksiyonunu içeren işlem “pektin ekstraksiyonu” olarak adlandırılmaktadır (Morris ve Binhamad 2020).

Pektinin meyve ve sebze atıklarından ekstraksiyonunda farklı yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemlerde; ham maddenin kurutulması ve öğütülmesi, ham maddenin karakterizasyonu (nem, kül içeriklerinin ve partikül boyutunun belirlenmesi vb.), ekstraktant olarak asit çözeltisi kullanılması, ekstraktın süzülmesi, pektinin alkol ile çöktürülmesinin ardından alkolle yıkanarak saflaştırılması, ekstrakte edilen pektinlerin kurutularak öğütülmesi ve karakterizasyon işlemlerinin yapılması gibi ortak aşamalar bulunmaktadır (Naqash ve diğ. 2017, Srivastava ve Malviya 2011). Pektin ekstraksiyonunda farklı yöntemler kullanılmasının amacı pektin verimini ve kalitesini arttırmaktır. Ekstraksiyon işleminde; pH, süre, sıcaklık, katı-sıvı oranı, ekstraktantın türü (organik/inorganik asit çözeltileri), ham madde türü, ham maddenin partikül boyutu gibi değişkenler de pektin kalitesine ve verimine etki eden önemli parametrelerdendir (Adetunji ve diğ. 2017, Evranuz 1958).

Pektin ekstraksiyonunda kullanılan en yaygın ve en eski yöntem sıcak asit ekstraksiyonu (SAE) yöntemidir (Kurita ve diğ. 2008, Van Hung ve diğ. 2021). Sıcak asit ekstraksiyon yönteminin, üretimin pratik ve yüksek verimlilikte olması gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak bu yöntemin; ekstraksiyon süresinin uzun olması, enerji tüketiminin fazla olması ve atıkların çevresel problemlere sebep olması gibi dezavantajları vardır. Bundan dolayı pektin ekstraksiyonunda yeni ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmektedir ve bu alanda araştırmalar artarak devam etmektedir. Bu araştırmalarla; çevreye daha az zararlı, daha kısa sürede gerçekleştirilebilen, daha az enerji tüketen, yüksek pektin kalitesi ve verimi sağlayan pektin ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Sıcak asit ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak pektin ekstraksiyonunda; bazı avantaj ve dezavantajlara sahip olan ultrasonik destekli (Moorthy ve diğ. 2017, Rutkowska ve diğ. 2017), mikrodalga destekli (Maran ve diğ. 2015, Hosseini ve diğ. 2016), sub-kritik su (Liew ve diğ. 2018, Muñoz-Almagro ve diğ. 2019) ve enzimatik (Dominiak ve diğ. 2014, Sabater ve diğ. 2018) ekstraksiyon yöntemleri ile pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilebilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır ve bu yönde çalışmalar halen devam etmektedir.

2.2.1 Sıcak Asit Ekstraksiyonu

Sıcak asit ekstraksiyonu, geleneksel sıcak asit ekstraksiyonu olarak da bilinen bu yöntem pratik ve yüksek verimlilikte olmasından dolayı pektin üretiminde başvurulan en yaygın ve en eski yöntemdir (Maran ve diğ. 2013, Naqash ve diğ. 2017). Bu yöntemde çözücü olarak genellikle çeşitli derişimlerde hidroklorik (HCl), sülfürik (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3) gibi inorganik (mineral) asit; asetik ($C_2H_4O_2$), sitrik ($C_6H_8O_7$), tartarik ($C_4H_6O_6$) ve okzalik asit ($C_2H_2O_4$) gibi organik asit çözeltileri kullanılarak, yüksek sıcaklıklarda (80-90°C) ve uzun sürelerde (1-3 saat) pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmektedir (Pasandide ve diğ. 2017, Naqash ve diğ. 2017). Sıcak asit ekstraksiyon yönteminde yaygın olarak kullanılan çalkalamalı su banyosu cihazının şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Sıcak asit ekstraksiyon yönteminde kullanılan çalkalamalı su banyosu cihazının şematik gösterimi

Sıcak asit pektin ekstraksiyonu yöntemi, yüksek verimler elde edilmesi ve büyük ölçeklerde çalışılması gibi avantajlara sahiptir. Bununla beraber ekstraksiyon sonucunda açığa çıkan atıkların çevresel kirliliğine yol açması, ekstraksiyon süresinin uzun olması, enerji tüketiminin fazla olması ve ekstraksiyon şartlarına bağlı olarak bazı bileşenlerin bozulmasından kaynaklanan pektin kalitesindeki düşüş gibi dezavantajları bulunmaktadır (Adetunji ve diğ. 2017, Naqash ve diğ. 2017).

2.2.2 Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon

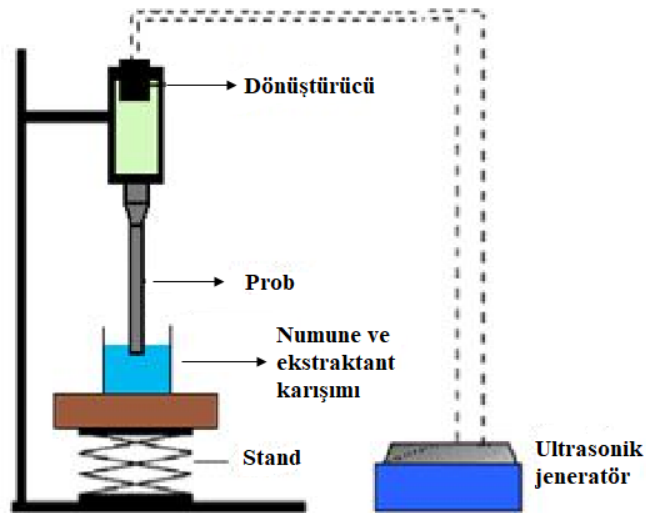
Son yıllarda pektin ekstraksiyonu çalışmalarında; ekstraksiyon süresini kısaltması, solventlerden kaynaklanan atıkları azaltması, ekstraksiyon verimini ve kalitesini arttırması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı ultrasonik destekli ekstraksiyon (UDE) yaygın olarak kullanılmaktadır (Maran ve diğ. 2013, Naqash ve diğ. 2017).

Ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde; ultrases dalgasının genliği, frekansı ve gücü, dalga boyu, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve sonikasyon süresi gibi etmenler ekstraksiyon verimini etkilemektedir (Pingret ve diğ. 2013, Adetunji ve diğ. 2017). Ultrases, polimerleri parçalamasından dolayı jelleşmeyi olumsuz olarak etkileyerek pektinin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilmektedir. Ultrases gücü ve süresi arttıkça, pektinin jelleşme hızı azalmaktadır (Naqash ve diğ. 2017). Ultrasonik ekstraksiyon yönteminin, ekstraksiyon süresini kısaltması, yüksek ekstraksiyon sıcaklığı gerektirmemesi, enerji tüketiminin düşük olması ve etkin

karıştırma sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Pahalı bir sistem olması ve ultrasesin ulaşamadığı kör noktaların bulunması gibi de dezavantajlara sahiptir (Adetunji ve diğ. 2017, Zhu ve diğ. 2016).

Ultrases, insan kulağının işitme üst sınırı olan 20 kHz'in üzerindeki ses dalgalarıdır (Jambrak ve Herceg 2015). Ultrasonik yöntemde örneğe 20 kHz ile 10 MHz frekansları arasında akustik titreşimler uygulanmaktadır (Pingret ve diğ. 2012). Ultrases dalgaları bir ortam içine yayıldığında, moleküller arasında sıkışmaya ve boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Tekrarlı bir şekilde mikro kabarcıkların oluşması ve çökmesi "kavitasyon" olarak adlandırılmaktadır. Kavitasyon çözücü ve katı madde arasında sıvı akımları üreterek kütle transferini arttırmaktadır. Kavitasyon oluşumu ve etkileri ultrases frekans ve şiddetine, ortam özelliklerine (viskozite, yüzey gerilimi vb.) ve ortam koşullarına (sıcaklık, basınç vb.) bağlıdır (Tiwari 2015).

Ultrases, ultrasonik banyo olarak adlandırılan tank sistemleri ve ultrasonik prob (uç) sistemleri ile uygulanabilmektedir (Feng ve Yang 2011). Ultrasonik prob sisteminde küçük uç yüzeyden yayılan ultrases, ultrasonik banyo sisteminde yayılan ultrasese göre daha güçlüdür. Prob sistemleri ultrasonik gücü direkt olarak örneğe iletmelerinden dolayı daha yaygın kullanılmaktadır (Rombaut ve diğ. 2014) Ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.4'te görülmektedir.



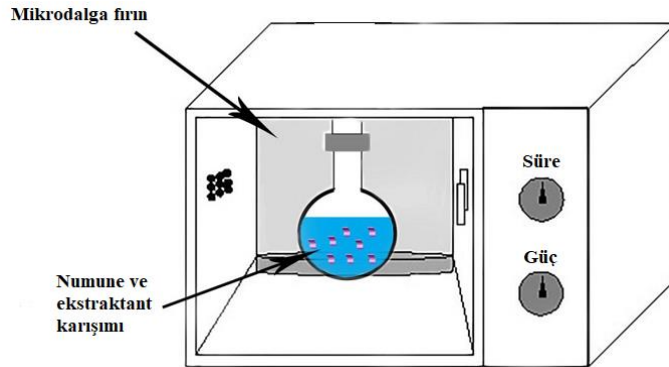
Şekil 2.4: Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi (Gupta ve diğ. 2012)

2.2.3 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Günümüzde pektin ekstraksiyonunda mikrodalga kullanımı üzerine yapılan çalışmalar yaygınlaşmıştır. Kapalı ekstraksiyon kapları ile özelleştirilmiş mikrodalga ve ev tipi mikrodalga fırınlar pektin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır (Adetunji ve diğ. 2017).

Mikrodalga, 1 nm ile 30 cm dalga boyu aralığında ve 300 MHz-300 GHz frekans aralığında değişebilen elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalgalar elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürmektedir (Adetunji ve diğ. 2017, Okolie ve diğ. 2019). Ticari mikrodalga cihazlarında en sık kullanılan frekans 2450 MHz'dir ve bu 600-700 W güç sağlanmasına karşılık gelmektedir. Mikrodalga yönteminde, enerji taşıyan dalgalar doğrudan malzemeye etki eder ve malzeme elektromanyetik enerjinin bir kısmını absorbe ederek ısıya dönüştürür. Hızlı ısı üretimi sayesinde konveksiyonel ısıtma teknikleri ile karşılaştırıldığında mikrodalga oldukça etkili bir yöntemdir (Adetunji ve diğ. 2017, Kingston ve Jassie 1988).

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, mikrodalganın sebep olduğu ısı enerjisi ham maddenin hücre duvarını tahrip ederek ekstrakte edilmek istenen pektinin ekstraktanta geçmesini sağlamaktadır (Chemat ve diğ. 2019). Mikrodalga ile pektin ekstraksiyonu işleminde; mikrodalganın gücü, ekstraktant türü, katı-sıvı oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı pektin verimine etki etmektedir (Thirugnanasambandham ve diğ. 2015). Şekil 2.5'te mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.5: Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi (Doulabi ve diğ. 2020)

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi; enerji maliyetinin düşük olması, homojen ısı dağılımının sağlanması, ekstraksiyon süresinin kısa olması ve bazı durumlarda daha yüksek verimler elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak büyük hacimlerde çalışılmasının zorlukları nedeni ile endüstride kullanımı kısıtlıdır (Adetunji ve diğ. 2017, Mao ve diğ. 2019).

2.3 Pektin Ekstraksiyonunda Kullanılan Ham Maddeler

Soğan (*Allium cepa L.*), aynı zamanda kuru soğan olarak da bilinen *Allium* cinsinin en yaygın olarak yetiştirilen bir sebze türüdür. Taze veya kuru olarak tüketildiği gibi son yıllarda kurutma sanayisinde işlenerek bazı yiyeceklerin hazırlanmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. FAO verilerine göre dünyada 2021 yılında 5,8 milyon ha alanda, 106,6 milyon ton kuru soğan üretilmiştir. Türkiye, dünya kuru soğan ekim alanında 12'nci, üretiminde ise 5'inci sırada yer almıştır (FAO 2021). TÜİK verilerine göre Türkiye'de 2022 yılında 57630 ha alanda ekilmiş ve 2,4 milyon ton kuru soğan üretimi gerçekleştirilmiştir (TÜİK 2022). Araştırmalara göre yıllık üretilen kuru soğan miktarının %2'sini kabuk kısmı oluşturmaktadır (Özçelik 2019). Bu ise ülkemizde 2022 yılında yaklaşık olarak 48 bin ton soğan atığına karşılık gelmektedir. 2021 yılı TÜİK verilerine göre ülkemizde 271371 ton kuru soğan ihraç edilirken, 210 ton kuru soğan ithal edilmiştir.

Sarımsak (*Allium sativum*), *Amaryllidaceae* familyasına dahil olan *Allium* cinsinden, soğanlı bir bitki türüdür. Yakın akrabaları arasında soğan, arpacık soğanı, pırasa, Frenk soğanı ve Çin soğanı bulunmaktadır. Sarımsak hem besleyici değerleri hem de tıbbi özelliklerinden dolayı oldukça talep gören bir sebze türüdür. FAO verilerine göre dünyada 2021 yılında 1,7 milyon ha alanda, 28,2 milyon ton kuru sarımsak üretimi gerçekleştirilmiştir. TÜİK verilerine göre ise Türkiye'de 2022 yılında 13963 ha alanda ekilmiş ve 140464 ton sarımsak üretilmiştir. Araştırmalara göre üretilen sarımsağın yaklaşık %8,6'sı kullanılmayan kabuk ve sap kısmını oluşturmaktadır (Özçelik 2019). TÜİK verilerine göre 2021 yılında ülkemizde 2270 ton kuru sarımsak ihraç edilirken, 4302 ton sarımsak ithal edilmiştir.

Taze, kızartılmış, sotelenmiş, haşlanmış, tuzlanmış, marine edilmiş soğan ve sarımsak; gıda endüstrisinde konserve et, baharatlı soslar ve garnitürler için tariflerde

ve ayrıca balık, sosis ve salamura peynir işlemlerinde kullanılmaktadır (Kotenkova ve Kupaeva 2019). Soğan ve sarımsak, gıda amaçlı kullanımının yanı sıra antibakteriyel, antikanser, hipoglisemik, hipolipidemik, antiplatelet agregasyon ve antioksidan aktiviteleri gibi biyolojik özelliklerinden dolayı tıp dâhil olmak üzere diğer alanlarda da kullanılmaktadır (Horita ve diğ. 2016, Pandey 2012).

Dünya genelinde ve ülkemizde büyük miktarlarda oluşan soğan ve sarımsak atıklarının değerlendirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Soğan ve sarımsak atıklarının; toplam antioksidan kapasitesinin (TAC) incelenmesi (Kotenkova ve Kupaeva 2019, Munir ve diğ. 2018), selüloz mikroliflerinin ekstraksiyonunun ve karakterizasyonunun incelenmesi (Reddy ve Rhim 2018), ağır metallerin biyosorpsiyonunda kullanılması (Chowdhury ve diğ. 2012, Hameed ve Ahmad 2009, Negi ve diğ. 2012, Prajapati ve Mondal 2019), sürdürülebilir çok işlevli biyopolimer filmlerin geliştirilmesi (Hernández-Varela ve diğ. 2021, Chaudhary ve diğ. 2021), gıda bileşen kaynağı (diyet lifi vb.) olarak kullanılması (Benítez ve diğ. 2011), söğüt ekstraktı mordanlı elyaf ve ahşap numunelerinin boyama özelliklerinin incelenmesi (Seyfikli 2009), gökkuşağı alabalıklarında (*Oncorhynchus Mykiss*) mantar hastalığının önlenmesinde kullanılabilirliği (Özçelik 2019) vb. gibi literatürde birçok araştırma bulunmaktadır.

2.4 Literatür Özeti

Alexander ve Sulebele (1973) sarımsak, kırmızı ve beyaz soğan kabuklarını ham madde olarak kullanarak, 95°C ekstraksiyon sıcaklığında, 30 dk. ekstraksiyon süresinde amonyum okzalat çözeltisinin ekstraktant olarak kullanılmasıyla pektin ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Pektin verimlerinin %11,00-12,00 arasında değiştiğini ve sarımsak kabuğundan elde edilen pektinlerin, soğan kabuğundan elde edilen pektinlere göre bazı özelliklerde farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir.

Van Hung ve diğ. (2021), farklı pomelo çeşitlerinin kabuklarını kullanarak 90°C ekstraksiyon sıcaklığında, 90 dk. ekstraksiyon süresinde, 1/30 katı-sıvı (w/v) oranında sitrik asit, asetik asit ve laktik asit çözeltilerini kullanarak pektin ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş ve kullanılan asitlerin pektin verimine etkilerini araştırmışlardır. Sitrik asit kullanılarak ekstrakte edilen pektinin verimleri %6,5-9,0

arasında, asetik asit %6,2-8,2 arasında ve laktik asit %6,1-8,0 arasında değiştiği bildirilmiştir. Ekstrakte edilen tüm pektinlerin, yüksek metoksilli pektinler olduğu gözlemlenmiştir.

Xu ve diğ. (2017) tarafından acı biber atıklarından, ekstraktant olarak HCl ve H₂SO₄ kullanılarak ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Maksimum acı biber pektin verimi (%14,63) geleneksel sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle, ekstraksiyon ortamının pH değerı 1, ekstraksiyon sıcaklığı 90°C, ekstraksiyon süresi 2 saat ve katı-sıvı oranı 20 g/L olduğu durumda elde edilmiştir. Acı biber pektininin verim ve fizikokimyasal özelliklerine dayanarak, acı biber atıklarının yeni bir pektin kaynağı olarak tercih edilebileceği bildirilmiştir.

Güzel ve diğ. (2019) elma posası, portakal, kavun, kivi ve nar kabuklarını kullanarak sıcak asit ekstraksiyon yöntemi ile 80°C ekstraksiyon sıcaklığında, 60 dk. ekstraksiyon süresinde, sitrik asit zltisi varlığında pektin ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmanın sonucunda kivi kabuğunun yüksek pektin verimi, esterleşme derecesi, termal stabilitesi ve su tutma kapasitesi nedeniyle ticari pektin üretimi açısından avantajlara sahip olduğu görülmüştür.

Kazemi ve diğ. (2019), patlıcan kabuğu ultrasonik yöntemle pektin ekstraksiyonu için yeni bir kaynak olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir ve en uygun koşullar altında (50 W ultrasonik güç, 30 dk. ekstraksiyon süresi ve pH 1,5) pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Patlıcan kabuğu pektini fizikokimyasal, fonksiyonel ve yapısal özellikler açısından incelenmiştir. Patlıcan kabuğu pektininin galakturonik asit içeriği (%66,08), esterleşme derecesi (%61,22) ve toplam fenolik içeriği açısından yüksek, kül ve protein içeriği açısından düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Ponmurugan ve diğ. (2017), atık ay çekirdeği tablalarını kullanarak ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle pektin ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Optimal koşullarda ekstrakte edilen pektinler ile ticari pektinin karakterizasyonu karşılaştırılmıştır. Ekstre edilmiş pektinlerin kimyasal bileşim ve FTIR analizlerinin, ticari pektin analizleri ile önemli bir fark göstermediği bildirilmiştir.

Wang ve diğ. (2015), geleneksel sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemleri ile greylfurt kabuklarından üretilen pektinlerin verimleri karşılaştırılmıştır. Pektin ekstraksiyonunun ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi ile daha verimli, daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca yapılan analizlerle ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi ile üretilen pektinlerin özelliklerinin de daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Rodsamran ve Sothornvit (2019), tarafından farklı asit çözeltileri (HCl ve C₆H₈O₇) ve farklı katı-sıvı oranları (1:20 ve 1:40 g/mL) kullanılarak limon kabuklarından pektin ekstraksiyonu için mikrodalga destekli ve geleneksel sıcak asit ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemde de yüksek pektin verimi HCl çözeltisinin ekstraktant olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Pektinlerin metoksil ve galakturonik asit içerikleri sırasıyla 8,74–10,51 ve %79,29–95,93 aralığında bulunmuştur. Limon kabuğu pektinlerinin hızlı sertleşen bir jel oluşumuna sahip yüksek metoksilli pektin olarak sınıflandırılabilceği bildirilmiştir.

Yang ve diğ. (2019), patates posası kullanılarak ultrasonik ve mikrodalga destekli ekstraksiyon koşullarını optimize etmiştir. Ekstraksiyon ortamında ekstraktant olarak HCl kullanılarak, ekstraksiyon sıcaklığının (87-90-93°C), pH (1-2) ve sürenin (30-50 dk.) verim üzerindeki etkileri değerlendirilip, optimum koşullar altında ekstrakte edilen pektinlerin yapısal özellikleri belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları, 93°C ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon ortamının pH: 2 ve 50 dk. ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiş ve bu koşullarda elde edilen pektin verimi %22,86 olarak bildirilmiştir.

Taşan ve Akpınar (2020) greylfurt kabukları kullanılarak mikrodalga destekli ekstraksiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları 360 W mikrodalga gücü, 30 mL/g katı-sıvı oranı, 90 s ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon ortamının pH değeri 1 olarak belirlenmiştir. Bu ekstraksiyon koşulları altında pektin verimi %20,93 olarak bulunmuştur. Elde edilen pektinlerin yüksek esterleşme derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bagherian ve diğ. (2011) greylfurt kabuklarını ham madde olarak kullanarak pektin eldesi için geleneksel sıcak asit, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemlerini karşılaştırmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde

mikrodalga gücünün ve ısıtma süresinin, ultrason destekli ekstraksiyon yönteminde ise ekstraksiyon süresinin pektin verimine ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, geleneksel yöntem kullanıldığında biraz daha yüksek pektin verimi elde edildiği, bununla birlikte ultrasonik destekli ekstraksiyon süresinin, geleneksel sıcak asit ekstraksiyon süresinden 3 kat daha hızlı olduğu bildirilmiştir.

Xu ve diğ. (2018) geleneksel sıcak asit, ultrasonik-mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemleri ile jak meyvesi kabuklarından üretilen pektin örneklerini verim, kimyasal ve biyolojik özellikler bakımından karşılaştırmıştır. Optimum sonuçlara ultrasonik-mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde ulaşılmış ve antioksidan özelliklerin geleneksel sıcak asit ekstraksiyon yöntemi kullanılarak üretilen pektinlerde daha güçlü olduğu görülmüştür.

Dranca ve diğ. (2020), geleneksel olmayan ekstraksiyon yöntemleri ile (mikrodalga, ultrasonik ve enzim destekli ekstraksiyon) geleneksel sıcak asit ekstraksiyon yöntemi elma posasından pektin elde etmek için uygulanmış, elde edilen pektinlerin verimleri ve fizikokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak en yüksek pektin verimi elde edilirken bunun yanında elde edilen pektin örnekleri, ticari elma ve narenciye pektiniyle karşılaştırılabilir renk parametreleri göstermiştir. Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilen pektinin yüksek moleküler ağırlığa, esterleşme derecesine ve galakturonik asit içeriğine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Spinei ve Oroian (2022), farklı üzüm türlerinin posasından ekstraktant olarak sitrik asit kullanarak, farklı ekstraksiyon yöntemleri (geleneksel, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyon) ile pektin ekstrakte etmiş ve en yüksek pektin verimini mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde etmiştir. Çalışmada kullanılan farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen pektinlerin farklı yapısal özelliklerinin bulunduğunu ve bu özellikleri göz önünde bulundurarak pektinin farklı uygulamalarda kullanılabileceğini bildirmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Pektin ekstraksiyonu için ham madde olarak kullanılan sarımsak ve soğan atıkları Pamukkale Üniversitesi Merkez Yemekhanesinden temin edilmiştir. Alınan tartımlar ve yapılan kurutma işlemi sonrasında sarımsağın yaş ağırlık olarak %13,48'i, kuru ağırlık olarak %8,23'ünün atık olarak atıldığı; soğanın ise yaş ağırlık olarak %8,28'inin kuru ağırlık %1,40'ının kullanılmadığı ve atık olarak atıldığı belirlenmiştir.

Ekstraksiyon işleminde ham madde olarak kullanılacak olan soğan ve sarımsak atıkları öncelikle laboratuvar ortamında bir süre kurutulmuş daha sonra 50°C etüvde (JSR JSON-100, Kore) kurutulup, Retsch S/S Cross Beater Hammer Mill Sk1 (Almanya) marka değirmen ile öğütülerek boyutları küçültülmüştür. Pektin ekstraksiyonu için ham madde olarak kullanılacak olan soğan ve sarımsak atıkları kurutulup öğütüldükten sonra buzdolabında 4°C sıcaklıkta vakumlu plastik kaplarda muhafaza edilmiştir. Kullanılan atıkların kuru ve öğütülmüş görünüşleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Pektin ekstraksiyonunda kullanılan soğan ve sarımsak atıklarının kuru ve öğütülmüş halleri

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan kimyasallardan olan sitrik asit, hidroklorik asit ve etil alkol (%99) Merck (Almanya), narenciye kabuğundan pektin, sodyum hidroksit, sodyum klorür, 3-fenilfenol Sigma Aldrich (Almanya), asetik asit Riedel-de Haen (ABD) ve sülfürik asit Isolab (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Ekstrakte edilen pektinin çöktürülmesi ve yıkanması aşamalarında piyasadan temin edilen teknik etil alkol (%96) kullanılmıştır. Diğer tüm kimyasallar ve reaktifler, aksi belirtilmedikçe analitik saflıktadır ve tüm deneylerde distile saf su kullanılmıştır.

Analitik tartımlar için RADWAG AS 220.R2 (Polonya) marka terazi kullanılmış ve gerektiğinde karıştırma işlemleri Velp (İtalya) marka çoklu manyetik karıştırıcı ve Velp ZX3 (İtalya) vortex cihazı ile yapılmıştır. Sıcak asit ekstraksiyon yöntemi Termal-H11900 (Türkiye) çalkalamalı su banyosunda, ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi Bandelin HD-4100 Prob:TS113 (Almanya) marka ultrasonik homojenizatör cihazında ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi Samsung MS23F300EEW (Güney Kore) marka ev tipi mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir.

3.2 Pektin Ekstraksiyon Yöntemleri

3.2.1 Sıcak Asit Ekstraksiyonu (SAE)

Ekstraksiyonda sarımsak ve soğan atıkları kurutma ve boyut küçültmesi gibi ön işlemler sonrasında pektin ekstraksiyonu için ham madde olarak kullanılmıştır. Literatür araştırması ve gerçekleştirilen ön deney çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde SAE için optimum ekstraksiyon koşulları; 90°C ekstraksiyon sıcaklığı, 90 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen pektin ekstraksiyonu işlemlerinde saf su (H₂O), asetik (AA) ve sitrik asit (CA) olmak üzere iki organik, hidroklorik (HCl) ve sülfürik asit (H₂SO₄) olmak üzere iki de inorganik asitlerin 0,1 N derişimdeki sulu çözeltileri ve bu asit çözeltilerinin ikili karışımları (CA-AA, CA-HCl, CA-H₂SO₄, AA-HCl, AA-H₂SO₄, HCl-H₂SO₄) ekstraktant olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri belirlenen optimum ekstraksiyon koşullarında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Ekstraksiyon işleminden sonra, çökelti ve süzüntüyü

ayırmak için karışım filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzöntüde bulunan ekstrakte edilmiş pektin, yaklaşık süzöntü hacminin iki katı teknik etil alkol ilavesi ile çöktürölmüştür. Çöktürme işlemi, alkol ilavesi sonrası numune 4°C sıcaklıkta bir gece buzdolabında bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Çöktürölen pektin, süzme işlemi sonrasında etil alkol ile tekrarlı ve ardışık şekilde gerçekleştirilen yıkama ve santrifüj işlemleriyle (Nüve NF400, Türkiye) safsızlıklarından arındırılmıştır. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen jel halindeki pektin, petri kaplarında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan pektin örneklerinin verim değerleri belirlenerek öğütölecek toz haline getirilmiş ve 4°C sıcaklıkta buzdolabında sonraki analizlerde kullanılması için muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2: Sıcak asit ekstraksiyon yönteminin gerçekleştirildiği çalkalamalı su banyosu

3.2.2 Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MDE)

Sarımsak ve soğan atıkları kullanılarak gerçekleştirilen pektin ekstraksiyonu işlemlerinde ikinci olarak mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle (MDE) pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Literatürde yer alan aynı yöntemle gerçekleştirilen benzer çalışmaların sonuçları ve tarafımızdan gerçekleştirilen ön deneme çalışmaları sonucu MDE için optimum ekstraksiyon koşulları; 600 W mikrodalga gücü, 4 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı olarak belirlenmiş ve bu yöntemdeki ekstraksiyonlar bu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminde sıcak asit yönteminde olduğu gibi ekstraktant olarak saf su ve farklı organik ve inorganik (H₂O, AA, CA, HCl, H₂SO₄) asitlerin 0,1 N derişimdeki sulu çözeltileri ve bu asit

çözeltilerinin ikili karışımları (CA-AA, CA-HCl, CA-H₂SO₄, AA-HCl, AA-H₂SO₄, HCl-H₂SO₄) kullanılmıştır. Bu yöntemde ekstraksiyon işlemi, payreks şişelerde yukarıda belirtilen ekstraksiyon koşulları altında ev tipi mikrodalga fırın kullanılarak 2450 MHz çalışma frekansta gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstrakte edilen pektinin ayrılması ve saflaştırması aşamaları sıcak asit ekstraksiyon yönteminde bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

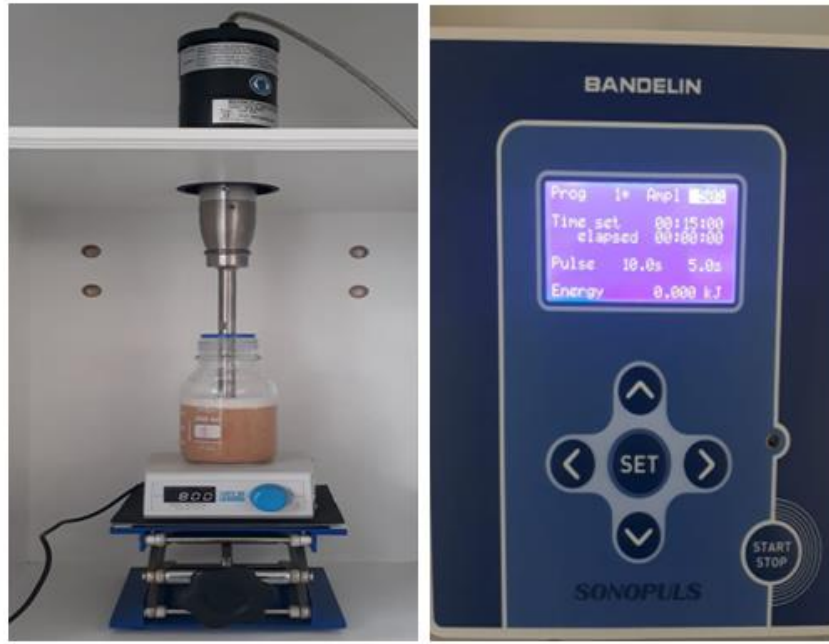


Şekil 3.3: Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin gerçekleştirildiği ev tipi mikrodalga fırın

3.2.3 Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon (UDE)

Sarımsak atıklarının ham madde olarak kullanılması ile pektin ekstraksiyonu çalışmasında diğer bir ekstraksiyon yöntemi olan UDE ile pektin ekstraksiyonu çalışmaları da ayrıca gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalar ve gerçekleştirilen ön deneme çalışmaları sonucu bu yöntem için optimum ekstraksiyon koşulları; oda sıcaklığında (~21-25°C), %50 ultrasonik genlik değeri (30-150 W ultrasonik güç, 20 kHz frekans), puls açık (puls döngüsü 10 s açık-5 s kapalı), 15 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Bu ekstraksiyon yönteminde de sıcak asit yönteminde olduğu gibi ekstraktant olarak saf su ve yukarıda diğer ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan seyreltik asit çözeltileri (0,1 N) ve bu asit çözeltilerinin ikili karışımları kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri, payreks şişelerde belirtilen ekstraksiyon koşullarında karışımın tam sağlanması için manyetik karıştırıcı kullanılarak (800 rpm'de) ultrasonik homojenizatör cihazında gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi düzeneği ve ultrasonik homojenizatör cihazı Şekil 3.4'te görülmektedir. Ultrasonik destekli ekstraksiyon işlemi başlangıcındaki (T₁) ile bitişindeki (T₂) sıcaklık değerleri ve 15 dk. ekstraksiyon süresi sonunda tüketilen enerji miktarları belirlenerek not edilmiş ve bu değerler EKLER bölümünde Tablo C.1'de verilmiştir. Gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminden sonra ham maddelerden ekstrakte edilen pektinin ayrılması ve saflaştırması için yapılması gereken işlem basamakları sıcak asit ekstraksiyon yönteminde bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi düzeneği ve ultrasonik homojenizatör cihazının ekstraksiyon koşulları

3.2.4 Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu (UD-SAE)

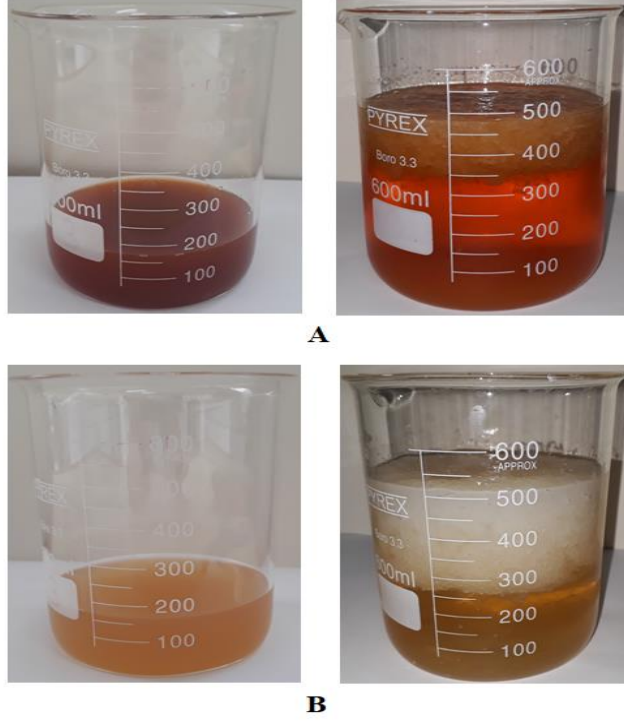
İlk olarak sarımsak atıklarından UDE ile optimum ekstraksiyon koşullarında (%50 ultrasonik genlik değeri, puls 10 s-5 s (on-off), 15 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı), ekstraktant olarak farklı seyreltik asit (AA, CA, HCl ve H₂SO₄) çözeltileri ve saf su kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. UDE ile birinci ekstraksiyon işlemine tabi tutulan numuneler ikinci olarak SAE ile ikinci ekstraksiyon işlemi için çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek 90°C ekstraksiyon sıcaklığında 75 dk. ekstraksiyon süresince ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı ekstraksiyon işlemlerinin ardışık olarak gerçekleştirilmesi

sonrasında elde edilen pektinin ayrılması ve saflaştırması için yapılması gereken işlemler sıcak asit ekstraksiyon yönteminde bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

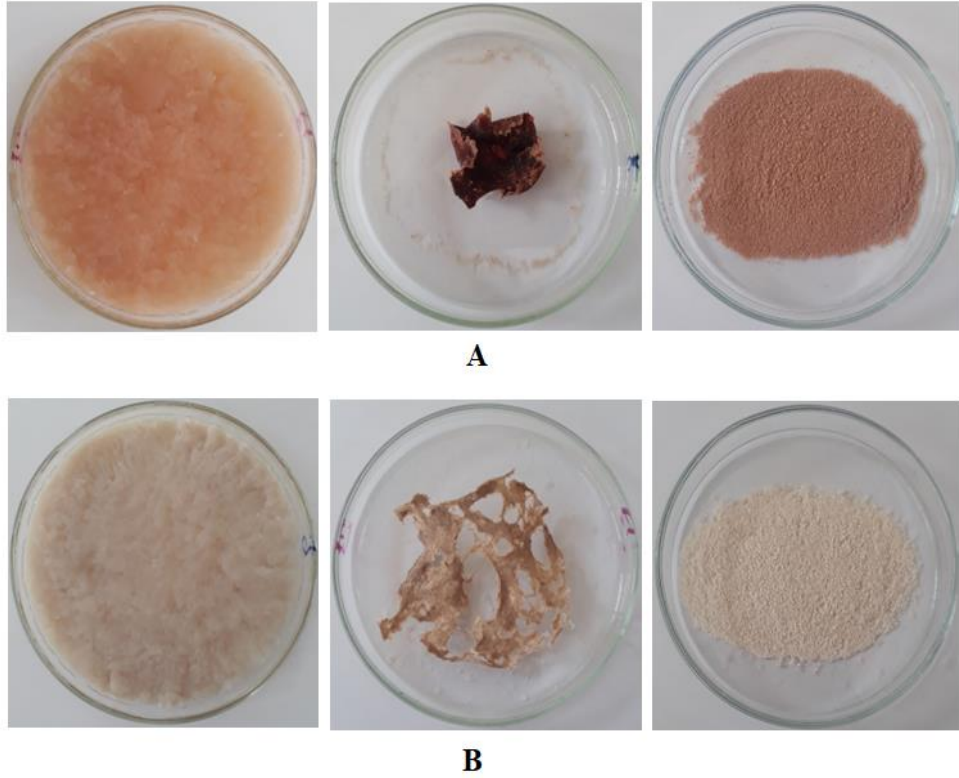
3.2.5 Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu (MD-SAE)

İlk olarak soğan ve sarımsak atıklarından mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, optimum ekstraksiyon koşullarında (600 W mikrodalga gücü, 4 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı), ekstraktant olarak saf su ve farklı seyreltik asit çözeltileri (AA, CA, HCl ve H₂SO₄) kullanılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında, süzme işleminden elde edilen katı organik atığa 1/30 (w/v) katı-sıvı oranında saf su ve seyreltik asit çözeltileri (0,1 N) eklendikten sonra numuneler ikinci kez sıcak asit ekstraksiyon yönteminde ekstraksiyona tabi tutulmuştur. SAE için çalkalamalı su banyosuna yerleştirilen numuneler için 90°C ekstraksiyon sıcaklığında, 75 dk. ekstraksiyon süresi ile ikinci kez ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen pektinin ayrılması ve saflaştırması için yapılması gereken işlemler sıcak asit ekstraksiyon yönteminde bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Soğan ve sarımsak atıklarının ekstraksiyon işlemleri ve etil alkol ile çöktürme işlemleri sonrasındaki görüntüleri Şekil 3.5'te, elde edilen pektinlerin jel, kurutulmuş ve öğütülmüş haldeki görüntüleri ise sırasıyla Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.5: (A) Soğan ve (B) sarımsak atıklarının ekstraksiyon sonrası ve etil alkol ile çöktürme işlemi sonrası görüntüleri



Şekil 3.6: (A) Soğan ve (B) sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin sırasıyla jel, kurutulmuş ve öğütülmüş haldeki görüntüleri

3.3 Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılan Ham Maddelerin Analizi

3.3.1 Elek Analizi

Ekstraksiyon işlemlerinde partikül boyutu önemli bir parametre olduğu için pektin ekstraksiyonu için kullanılan öğütülmüş ham maddelerin partikül boyutları belirlenmiştir. Bu amaçla kurutulmuş ve değirmende öğütülmüş olan sarımsak ve soğan atıklarının elek analizleri, 63-850 µm değerleri arasında değişen (63, 90, 125, 180, 250, 355, 500 ve 850 µm) elek açıklığına sahip 8 adet elek kullanılarak Fritsch-Analysette 3 Spartan (Almanya) marka elek cihazında (Şekil 3.7) yapılmıştır. Öğütülmüş soğan ve sarımsak atıklarının kütle ortalamalı partikül boyutları Fellows (2017) tarafından önerilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d_m = \frac{\sum d}{\sum m} \quad (3.1)$$

Denklemden d_m : kütle ortalamalı partikül çapını, d : ortalama çapı, m : elek üzerinde tutulan kütleyi ifade etmektedir.



Şekil 3.7: Elek analizi düzeneği

3.3.2 Nem ve Kül Analizi

Pektin ekstraksiyonu için ham madde olarak kullanılacak olan sarımsak ve soğan atıklarının yüzde nem ve kül içerikleri Association of Official Analytical Chemists yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır (AOAC 1995). Krozenin etüvde 100-105°C'de sabit ağırlığa gelmesi sağlanmıştır. Sabit tartıma gelen kroze (W) 1 g örnek konulmuş (W₁) ve 100-105°C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Sabit tartıma gelen kroze etüvden çıkarılarak desikatörde oda sıcaklığına soğutulmuş ve krozenin son tartımı (W₂) alınmıştır. Örneklerin %nem içeriği aşağıdaki (3.2) eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{W_2 - W}{W_1 - W} \times 100 \quad (3.2)$$

Nemi giderilmiş olan atık örneği içeren kroze, 600°C'de 6 saat kül fırınında (Protherm PLF 110/8, Almanya) yakılmıştır. Süre sonunda desikatöre alınarak soğutulan krozelerin tartımı (W₃) alınmıştır. Örneklerin %kül içeriği aşağıdaki (3.3) eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \frac{W_3 - W}{W_2 - W} \times 100 \quad (3.3)$$

3.4 Pektin Verimi ve Pektinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.4.1 Pektin Verimi

Sarımsak ve soğan atıklarından SAE, MDE ve UDE gibi farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak ekstrakte edilen pektin verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Verim = \frac{Kuru\ pektin\ ağırlığı\ (g)}{Kuru\ atık\ ağırlığı\ (g)} \times 100 \quad (3.4)$$

3.4.2 pH Ölçümü

Tüm ekstraksiyon işlemlerinde pektin ekstraksiyonunda önemli bir parametre olan pH değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla ekstraksiyon ortamı olarak kullanılan seyreltik asit çözeltilerinin (ekstraktantların) ve ekstraksiyon işlemi sonrası ekstraktın pH değerleri Hanna-HI 83141 (ABD) marka pH metre ile ölçülmüştür.

3.4.3 Viskozite Ölçümü

Pektin ekstraksiyonu sonucu ekstraktlarda gerçekleşen viskozite artışları ile pektin verimi arasında lineer bir ilişkinin kurulup kurulamayacağını tespiti amacıyla viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümleri tüm ekstraksiyon işlemlerinde hazırlanan ekstraktantların ve ekstraksiyon işlemi sonrası ekstraktlar için yapılmıştır. Viskozite ölçümleri için AND Vibro SV-10 (Japonya) marka viskozimetre kullanılmıştır.

3.5 Elde Edilen Pektinlerin Karakterizasyonu

3.5.1 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektin örneklerinin fonksiyonel gruplarının araştırılması ve pektinlerin yapısındaki farklılıkların belirlenmesi amacıyla Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemi kullanılmıştır. FTIR spektrumları, ATR yöntemi ile Thermo Fisher Scientific-Nicolet/iS50 (ABD) marka infrared spektrofotometre cihazında 4 cm^{-1} çözünürlükte, 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

3.5.2 Galakturonik Asit Değerinin Belirlenmesi

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinin galakturonik asit (Gal-A) değerleri Blumenkrantz ve Asboe-Hansen (1973) tarafından önerilen

kolorimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan yöntemde pektinde bulunan galakturonik asit bir reaktif malzeme olan 3-fenilfenol ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu gerçekleşen renk değişimiyle ekstrakte edilen pektinin Gal-A değeri, bir spektrofotometrik yöntemle belirlenmektedir. Bu yöntemde öncelikle 0,5-20 µg Gal-A içeren 0,2 mL numune hazırlandı. Numunelere 1,2 mL sülfürik asit/tetraborat çözeltisi eklenmesi sonrasında numuneler kırılmış buz içinde soğutma işlemine tabi tutuldu. Karışım devamlı şekilde çalkalandı ve numuneler 100°C sıcaklıktaki su banyosunda 5 dk. ısıtıldı. Bu işlem sonrasında numunelerin sıcaklığı tekrar su-buz banyosunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutma işlemi sonrasında numunelere 20 µL 3-fenilfenol eklendi. Numuneler çalkalanarak homojen karışım haline getirildikten sonra 3-10 dk. içinde bir UV spektrofotometrede 525 nm dalga boyunda absorbans ölçümleri yapıldı. Standart D-galakturonik asit çözeltisi (0-200 µg/mL) kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisi EKLER bölümünde Şekil D.1’de verilmiştir.

3.5.3 Esterleşme Derecesi ve Metoksil İçeriğinin Belirlenmesi

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektin numunelerinin esterleşme derecesi ve metoksil içeriği değerleri Bocek ve diğ. (2001) tarafından önerilen titrasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Ekstrakte edilen pektin numunesinden 0,2 g (W) erlene alınarak etil alkol ile ıslatılmıştır. Üzerine 20 mL 40°C saf su eklenerek pektinin çözünmesi için 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti 3 damla fenolftalein indikatörü kullanılarak 0,1 N NaOH ile titre edilip sarfiyat V_1 (mL) olarak kaydedilmiştir. Titrasyon sonrasında karışıma 10 mL 0,1 N NaOH eklenip pektinin esterleşmiş karboksilik asit gruplarının sabunlaşması için oda sıcaklığında 2 saat 300 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 10 mL 0,1 N HCl eklenip tekrar 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir ve sarfiyat V_2 (mL) olarak kaydedilmiştir. Titrasyonlardaki sarfiyatlar kullanılarak esterleşme derecesi (%ED) ve metoksil içeriği (Mİ) sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

$$K_f = \frac{N_{NaOH} \times V_1 \times 0,045}{W} \times 100 \quad (3.5)$$

$$K_e = \frac{N_{NaOH} \times V_2 \times 0,045}{W} \times 100 \quad (3.6)$$

$$K_t = K_f + K_e \quad (3.7)$$

$$\%ED = \frac{K_e}{K_t} \times 100 \quad (3.8)$$

$$MI = \frac{\%ED \times 31}{176 + (ED \times 14)} \quad (3.9)$$

Denklemlerde K_f : Serbest karboksilik asit gruplarının sayısını, K_e : Esterleşmiş karboksil gruplarının sayısını, K_t : Toplam karboksil gruplarının sayısını ifade etmektedir.

3.5.4 Eşdeğer Ağırlık Değerinin Belirlenmesi

Pektin örneklerinin eşdeğer ağırlık değerleri Ranganna (2008) tarafından önerilen titrimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Etil alkolle ıslatılan 0,5 g pektin (W) numunesi, 100 mL saf suda 1 g NaCl çözdürülerek hazırlanan çözeltiliye eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında tam çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır. 3 damla fenol kırmızısı indikatörü ilave edilen çözelti 0,1 N NaOH'e karşı titrasyon işlemine tabi tutulup sarfiyat V (mL) olarak not edilmiştir. Titrasyon işlemindeki değerler kullanılarak pektin örneğinin eşdeğer ağırlık (EA) değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$EA = \frac{W \times 1000}{V \times N_{NaOH}} \quad (3.10)$$

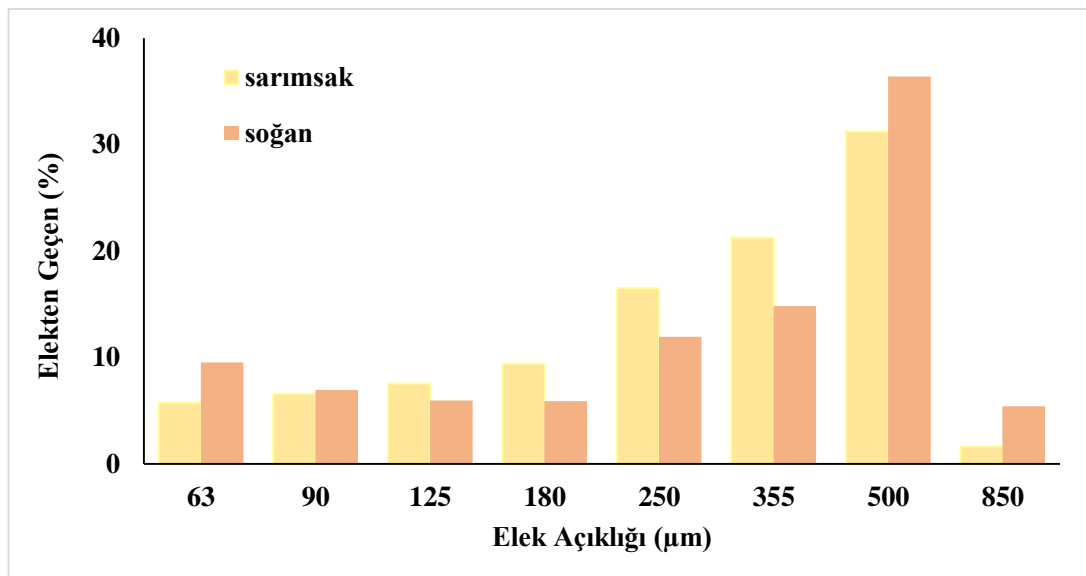
3.6 Ekstraksiyon İşlemleri Sırasında Tüketilen Enerjinin Belirlenmesi

Sarımsak ve soğan atıklarından pektin elde etmek için kullanılan sıcak asit, ultrasonik ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemlerini enerji maliyeti açısından da kabaca karşılaştırmak amacıyla ekstraksiyon işlemleri sırasında tüketilen enerji değerleri REV Ritter GmbH Tip: 9162 (Almanya) enerji ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

4. BULGULAR

4.1 Elek Analizi Sonuçları

Sarımsak ve soğan atıklarının elek analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Elek analizi sonucunda, Fellows (2017) tarafından önerilen eşitlik yardımıyla öğütülmüş sarımsak atıklarının kütle ortalamalı partikül boyutu 323,08 µm, soğan atıklarının ise 356,05 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1: Sarımsak ve soğan atıklarının elek analizi değerleri

4.2 Sarımsak ve Soğan Atıklarının Nem ve Kül İçeriği

Pektin ekstraksiyonunda ham madde olarak kullanılan soğan ve sarımsak atıklarının yüzde nem ve kül içerikleri üçer kez yapılan deneylerle belirlenmiş ve değerler ortalama \pm standart sapma olarak Tablo 4.1'de verilmiştir. Sarımsak ve soğan atıklarının nem ve kül içerikleri tablodaki veriler kullanılarak karşılaştırıldığında, en yüksek nem içeriği %10,97 ile soğan atığında, en yüksek kül içeriği ise %10,40 ile sarımsak atığında bulunmuştur.

Tablo 4.1: Soğan ve sarımsak atıklarının %nem ve kül içerikleri

Numune	%Nem	%Kül
Soğan atığı	10,97±0,21	7,86±0,10
Sarımsak atığı	9,33±0,15	10,40±0,27

Cağlar ve Aydınli (2018) çalışmasında sarımsak kabuklarının %12,85 nem ve %9,76 kül içeriğine, Zhivkova (2021) %7,37 kül içeriğine, Bedrníček ve diğ. (2020) çalışmasında soğan kabuklarının %8,06 kül içeriğine, Beatrice (2017) %9,98 nem içeriğine sahip olduğunu bildirmiştir. Elde edilen nem ve kül içerikleri yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında genel olarak birbirine yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

4.3 Sarımsak ve Soğan Atıklarından Ekstrakte Edilen Pektinlerin Verimleri

Sarımsak ve soğan atıklarının ham madde olarak kullanıldığı pektin ekstraksiyonu için literatürdeki çalışmalarda elde edilen sonuçlar (Van Hung ve diğ. 2021, Pasandide ve diğ. 2017) ve yapılan ön deneme çalışma sonuçları dikkate alınarak SAE için 90°C ekstraksiyon sıcaklığı, 90 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı optimum ekstraksiyon koşulları olarak belirlenip ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aynı değerlendirmeler sonucunda MDE için; 600 W mikrodalga gücü, 4 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı (Sarah ve diğ. 2020, Taşan ve Akpınar 2020) gibi şartlarda ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bir başka ekstraksiyon yöntemi olan UDE için; %50 ultrasonik genlik değeri, 15 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı (Shivamathi ve diğ. 2019, Wang ve diğ. 2015) optimum ekstraksiyon koşulları olarak belirlenip ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin verimleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere sarımsak atıklarından SAE ile %6,33-22,40, MDE ile %6,70-24,62 ve UDE ile 6,35-13,98; soğan atıklarından SAE ile %3,57-16,22 ve MDE ile %4,52-24,93 değerleri arasında

değişen pektin verimleri elde edilmiştir. En yüksek pektin verimleri MDE ile elde edilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde; mikrodalga radyasyonunun hücre duvarı matrisini gevşeterek hücrelerin parçalanmasını kolaylaştırması, bitki hücresiyle ekstraktant arasındaki etkileşimi arttırması, enerji taşıyan dalgaların doğrudan ham maddeye ve ekstraktanta etki etmesi vb. sebepler yüksek pektin verimlerine yol açmıştır (Dranca ve Oroian 2018, Kratchanova ve diğ. 2004).

Alexander ve Sulebele (1973), amonyum okzalat çözeltisinin ekstraktant olarak kullanılmasıyla sarımsak, beyaz ve kırmızı soğan atıklarından sırasıyla %7,80, 9,2 ve 7,1 pektin verimi elde ettiğini bildirmiştir. Tablo 4.2 incelendiğinde, ikili asit karışımları altında sarımsak ve soğan atıklarının ekstraksiyonuyla elde edilen pektin verimlerinin çoğunlukla rapor edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Her iki ham maddede de artan inorganik asit (HCl ve H₂SO₄) içerikli ekstraksiyon ortamının artan asitliği nedeniyle pektin veriminin artmasına sebep olmuştur. Bu sonuç, pH değeri arttıkça ekstrakte edilen pektin veriminin azaldığını bildiren literatürdeki çalışma ile benzerlik göstermektedir (Liu ve diğ. 2006). Yukarıda bahsedildiği gibi, yüksek pH koşullarında daha düşük verim değerleri elde edilmiştir (Ekstraksiyon ortamlarının belirlenen pH değerleri EKLER bölümünde Tablo A.1 ve A.2'de sunulmuştur). Organik asitlerin (AA ve CA) kullanıldığı ekstraksiyon koşulları, inorganik asitlerin (HCl ve H₂SO₄) kullanıldığı ekstraksiyon koşulları ile karşılaştırıldığında, organik asitlerin asidik zayıflığından dolayı pektin verimi çok daha düşük değerlerle sonuçlanmıştır. AA-CA karışımlarının ve saf suyun pH değerleri yüksek olduğundan en düşük pektin verimleri bu çözeltilerin ekstraktant olarak kullanıldığı ekstraksiyon işlemlerinde elde edilmiştir. En yüksek pektin verimleri HCl-H₂SO₄ ikili asit karışımlarının ve H₂SO₄ çözeltisinin ekstraktant olarak kullanılmasıyla elde edildiği gözlenmiştir. Çalışmada H₂SO₄ içeren organik-inorganik asit karışımlarının ekstraktant olarak kullanıldığı ekstraksiyon işlemlerinde, HCl içeren organik-inorganik asit karışımları kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerine kıyasla daha yüksek pektin verimleri gerçekleşmiştir. Sonuç olarak çalışmada kullanılan sarımsak ve soğan atıklarının pektin üretimi için uygun bir kaynak olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin yüzde verimleri

Ekstraktant	Sarımsak Atığı %PV			Soğan Atığı %PV	
	SAE	MDE	UDE	SAE	MDE
H ₂ O	7,37	8,00	8,82	3,57	4,52
CA	8,13	9,55	7,48	4,53	6,60
AA	6,33	7,22	7,60	3,57	5,05
H ₂ SO ₄	22,08	24,62	13,70	16,22	24,93
HCl	15,73	19,53	9,78	10,56	16,47
Hacim Oranı (V1/V2)	CA-HCl				
3/1	8,65	10,48	7,08	5,52	9,00
1/1	12,23	18,58	8,92	8,48	15,52
1/3	14,95	19,83	9,27	9,62	16,45
	CA-H₂SO₄				
3/1	11,82	13,47	10,13	8,22	11,38
1/1	17,12	19,12	12,00	12,55	16,07
1/3	19,63	22,77	12,97	15,78	20,83
	AA-CA				
3/1	6,80	6,70	7,38	3,83	5,07
1/1	7,50	7,62	7,32	4,03	5,93
1/3	7,60	7,80	7,26	4,48	7,52
	AA-H₂SO₄				
3/1	10,00	11,17	9,87	6,93	10,22
1/1	16,22	17,90	11,98	11,11	16,63
1/3	20,57	22,83	12,77	15,97	21,88
	AA-HCl				
3/1	6,58	7,93	6,35	4,73	7,03
1/1	12,10	17,37	8,62	9,30	15,35
1/3	15,77	18,27	8,93	10,55	16,42
	HCl-H₂SO₄				
3/1	19,98	20,35	11,42	13,03	18,90
1/1	21,45	21,90	13,68	14,13	20,52
1/3	22,40	23,36	13,98	15,07	21,25

*PV: Pektin Verimi, SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Tablo 4.3'te ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektin örneklerinin verimleri sunulmuştur. SAE ve UDE ile karşılaştırıldığında iki yöntemden de daha yüksek pektin verimlerinin elde edildiği ilgili tablo incelendiğinde görülmektedir.

Tablo 4.3: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%Verim UDE	%Verim SAE	%Verim UD-SAE
H ₂ O	8,82	7,37	9,07
CA	7,48	8,13	9,85
AA	7,60	6,33	7,93
H ₂ SO ₄	13,70	22,08	24,92
HCl	9,78	15,73	22,53

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.4 ve 4.5'te mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin verim değerleri verilmiştir. MD-SAE toplam pektin verim değerleri MDE ve SAE ile karşılaştırıldığında iki yöntemden de daha yüksek pektin verimlerinin elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.4: Mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması

Ekstraktan t	%Verim MDE	%Verim SAE II	Toplam %Verim MD-SAE	%Verim SAE
H ₂ O	8,00	3,27	11,27	7,37
CA	9,55	5,57	15,12	8,13
AA	7,22	1,78	9,00	6,33
H ₂ SO ₄	24,62	3,37	27,99	22,08
HCl	19,53	1,85	21,38	15,73

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.5: Mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektin verimlerinin karşılaştırılması

Ekstraktan t	%Verim MDE	%Verim SAE II	Toplam %Verim MD-SAE	%Verim SAE
H ₂ O	4,52	2,08	6,60	3,57
CA	6,60	4,60	11,20	4,53
AA	5,05	2,95	8,00	3,57
H ₂ SO ₄	24,93	3,50	28,43	16,22
HCl	16,47	2,80	19,27	10,56

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Ekstraksiyon yöntemlerini karşılaştırmak amacıyla Dranca ve diğ. (2020) ile Spinei ve Oroian (2022) sıcak asit, ultrasonik ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemlerini kullanarak pektin ekstrakte etmişlerdir. Her iki çalışmada da en yüksek pektin verimi mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde elde ederken, en düşük

pektin verimi ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde elde edilmiştir. Yapılan çalışmada soğan ve sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin verimleri ekstraksiyon yöntemleri açısından karşılaştırıldığında literatürle uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Yapılan benzer sıcak asit pektin ekstraksiyonu çalışmalarında; ekstraktant olarak AA kullandıklarında Van Hung ve diğ. (2021) pomelo meyvelerinin kabuklarından %6,20-8,20; CA kullandıklarında Liew ve diğ. (2018) %4,47-39,57, Rodsamran ve Sothornvit (2019) lime (misket limonu) kabuklarından %16,12-19,63, Van Hung ve diğ. (2021) pomelo meyvelerinin kabuklarından %6,50-9,00, Li ve diğ. (2019) şeker pancarı posasından %6,79-18,25, Sen ve Uguzdogan (2022) siyah çay atıklarından %3,18-10,75; HCl kullandıklarında Rodsamran ve Sothornvit (2019) lime (misket limonu) kabuklarından %23,32-23,59, Gazala ve diğ. (2017) elma posasından %12,00, Xu ve diğ. (2017) acı biber atıklarından %9,64-15,62, Sen ve Uguzdogan (2022) siyah çay atıklarından %4,20-8,01; H₂SO₄ kullandıklarında ise Gazala ve diğ. (2017) elma posasından %12,60, Li ve diğ. (2019) şeker pancarı posasından %5,23-22,24 aralığında pektin verimi elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminin kullanıldığı pektin ekstraksiyonu çalışmalarında, ekstraksiyon ortamında CA varlığında Rodsamran ve Sothornvit (2019) lime kabuklarından %5,20-9,65, Sarah ve diğ. (2020) kakao posasından %12,00-47,00, Dranca ve diğ. (2020) elma posasından %23,32, Syetkhajy (2017) turunçgil kabuklarından %4,30-29,90; AA varlığında Sari ve diğ. (2018) karpuz atıklarından %3,93-5,77, Syetkhajy (2017) turunçgil kabuklarından %4,60-10,10; HCl varlığında Rodsamran ve Sothornvit (2019) lime kabuklarından %14,13-15,91; H₂SO₄ varlığında Maran ve diğ. (2013) portakal kabuklarından %7,42-19,24, Taşan ve Akpınar (2020) greyfurt kabuklarından %5,19-21,88 aralığında pektin verimi elde etmiştir.

Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yapılan pektin ekstraksiyonu çalışmalarında, ekstraksiyon ortamı olarak AA kullanıldığında Syetkhajy (2017) turunçgil kabuklarından %1,60-9,90; CA kullanıldığında Ponmurugan ve diğ. (2017) ay çekirdeği tablalarından %6,39-8,91, Dranca ve Oroian (2019) elma posasından %1,68-9,18, Syetkhajy (2017) turunçgil kabuklarından %2,70-28,10; HCl kullanıldığında Shivamathi ve diğ. (2019) şeker elma

kabuklarından %6,52-9,21 aralığında pektin verimleri elde etmişlerdir. Yapılan pektin ekstraksiyonu çalışmalarında genellikle ekstraktant olarak AA ve CA çözeltileri ekstraktant olarak kullanıldığında düşük pektin verimleri, HCl ve H₂SO₄ kullanıldığında ise yüksek pektin verimleri elde edilmiştir. Genel olarak farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak soğan ve sarımsak atıklarından ekstrakte edilen pektin verimleri literatürdeki yapılan çalışmaların sonuçları ile paralellik göstermektedir.

4.4 pH ve Viskozite Ölçüm Sonuçları

Sarımsak ve soğan atıklarının ham madde olarak kullanılması ile gerçekleştirilen farklı pektin ekstraksiyon yöntemlerinin, ekstraksiyon başlangıcındaki ekstraktantın ve ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstraktın pH ve viskozite ölçüm sonuçları EKLER bölümünde (Tablo A.1 ve A.2, Tablo B.1 ve B.2'de) sunulmuştur. İlgili tablolar incelendiğinde ekstraksiyon ortamı olarak kullanılan 0,1 N derişimdeki asit çözeltilerinin (ekstraktantların) pH değerleri 1,03-5,44 arasında değişirken, ekstraksiyon süresi sonunda ekstraktların pH değerleri 1,19-5,94 aralığındaki pH değerlerine yükseldiği görülebilmektedir. Aynı şekilde ekstraksiyon ortamı olarak kullanılan 0,1 N derişimdeki asit çözeltilerinin 21,5°C sıcaklıktaki viskozite değerleri 0,78-0,84 cP arasında değişirken, ekstraksiyon sonrası ekstraktların viskozite değerleri 1,00-4,77 cP aralığındaki değerlere yükselmiştir.

Sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektinlerin verimleriyle pH ve viskozite arasındaki ilişkiyi belirlemek için, tüm deney koşullarında ekstraktantın ve ekstraktın viskozite ve pH ölçümleri yapılmıştır. Tablo A.1 ve A.2'deki ekstraktant ve ekstraktın pH değerleri karşılaştırıldığında, tüm ekstraktların pH değerlerinin ekstraktantlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo B.1 ve B.2'den görüldüğü gibi artan pektin verimleri ile viskozite hızla artmakta ve ekstraksiyon ortamının viskozite değerleri ile pektin verimleri arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenmektedir. Viskozite ve pH değerlerindeki bu yükseliş, bitkisel kaynaklı ham maddenin yapısındaki pektinin başarılı şekilde izole edildiğinin ve ekstraksiyon ortamına geçtiğinin bir başka göstergesidir. Düşük pH koşullarının pektin verimini arttırmada daha etkili olduğu yine ilgili tabloda görülmektedir. Literatüre göre, pektinin daha

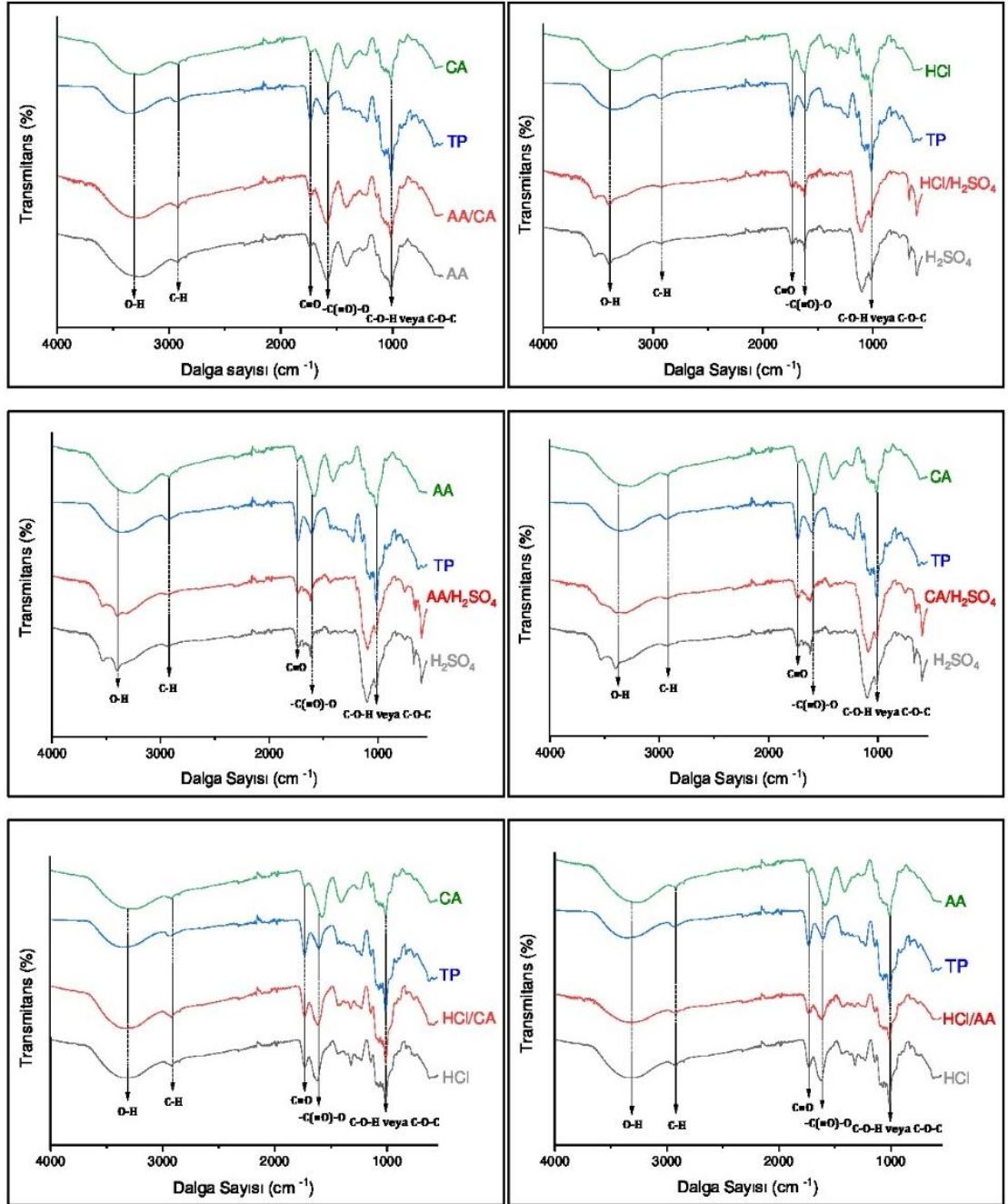
asidik koşullarda artan çözünürlüğü nedeniyle daha düşük pH değerlerinde daha yüksek pektin verimleri elde edilmiştir (Ferda Sarı 2020).

4.5 Üretilen Pektinlerin FTIR Spektrumları

Soğan ve sarımsak atıklarından sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin fonksiyonel gruplarını tanımlamak için FTIR spektrumları belirlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda farklı ekstraksiyon yöntemlerinden elde edilen pektinlerin FTIR spektrumlarında farklılıklar gözlemlenmemiştir (Spinei ve Oroian 2022, Dranca ve diğ. 2020). Bu nedenle diğer ekstraksiyon yöntemlerinin FTIR analizleri yerine farklı asit çözeltilerinin ve ikili karışımlarının (1/1 V/V) ekstraksiyon ortamı olarak kullanılmasıyla ekstrakte edilen pektinlerin ve ticari pektininin (TP) FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizinde belirlenen spektrumlar Şekil 4.2 ve 4.3'te görülmektedir.

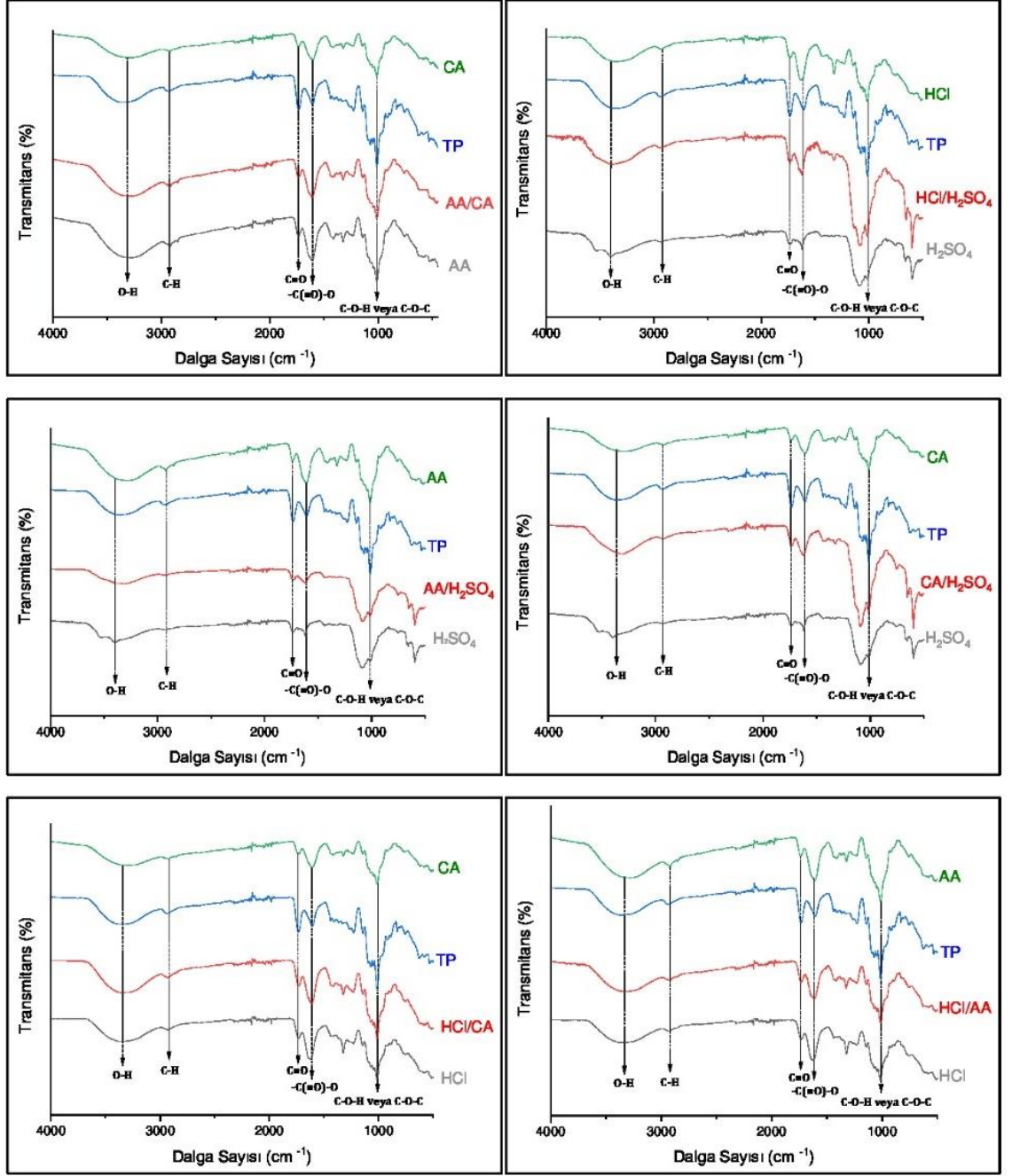
Ekstrakte edilen pektin örneklerinde 3400 cm^{-1} civarındaki karakteristik geniş bantlar, polisakkaritler veya fenollerdeki hidroksil grubunun -OH gerilme titreşimini göstermektedir. Yaklaşık olarak $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, galakturonik asitin alkil gruplarının (CH, CH₂, CH₃) C-H gerilmesine karşılık gelmektedir (Yapo ve diğ. 2007).

1730 cm^{-1} ve $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarındaki absorpsiyon bantları sırasıyla, esterleşmiş karbonil gruplarının C=O ve serbest karbonil gruplarının C=O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Wang ve diğ. 2015). Genellikle $950\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bantları karbonhidratlar için "parmak izi" bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Çünkü bantların konumu ve yoğunluğu pektine özgüdür ve yorumlanması zordur (Urias-Orona ve diğ. 2010, Chargot ve diğ. 2013).



Şekil 4.2: Farklı ekstraksiyon ortamlarında sarımsak atıkları kullanılarak ekstrakte edilmiş pektinlerin ve ticari pektinin (TP) FTIR spektrumları

1000-1150 cm^{-1} arasındaki bölge, C-O-H yan gruplarının gerilme titreşimlerine ve C-O-C glikozidik bağ titreşimine karşılık gelmektedir (Santos ve diğ. 2013). Sonuç olarak yapılan FTIR spektrumu analizi farklı organik-inorganik asitlerden veya asit karışımlarından ekstrakte edilen pektin örneklerinin spektrumlarının ticari pektinin spektrumu ile neredeyse bire bir uyumlu absorpsiyon bantlarına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3: Farklı ekstraksiyon ortamlarında soğan atıkları kullanılarak ekstrakte edilmiş pektinlerin ve ticari pektinin (TP) FTIR spektrumları

4.6 Üretilen Pektinlerin Galakturonik Asit (Gal-A) Değerleri

Galakturonik asit pektinin kalitesinin ve kullanım alanlarının belirlenmesi için önemli bir pektin özelliğidir. Bu özelliğin belirlenmesi pektinin fizikokimyasal analizinde önemli bir aşamadır (Broxterman ve diğ. 2017). FAO Ortak Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi ve Avrupa Komisyonu'nun saflık özelliklerine ilişkin

spesifikasyonlarına göre, pektinin %65'ten daha az galakturonik asit içermemesi gerekmektedir (Khodaiyan ve Parastouei 2020, Müller-Maatsch ve diğ. 2016). Gerçekleştirilen çalışmada ekstrakte edilen pektinlerin Gal-A değerleri Blumenkrantz ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde küçük modifikasyonlar yapılarak belirlenmiştir (Blumenkrantz ve Asboe-Hansen 1973).

Tablo 4.6'da sarımsak atıklarından, Tablo 4.7'de soğan atıklarından elde edilen pektinlerin Gal-A içeriği değerleri verilmektedir. Tablolardan da görüleceği üzere sarımsak atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri %28,99-58,76, MDE ile %30,79-67,15 ve UDE ile %29,43-64,97; soğan atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri %34,21-55,12 ve MDE ile %30,69-64,75 değerleri arasında değişmektedir. Genel olarak en yüksek Gal-A değerleri mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük Gal-A değerleri sıcak asit ekstraksiyon yönteminde elde edilmiştir. Ticari narenciye pektininin Gal-A değeri %80,10 olarak belirlenmiştir. Ekstrakte edilen pektin örneklerinin Gal-A değerlerinin yer aldığı tablolar incelendiğinde bu değerlerin ticari pektinin Gal-A değerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

FAO Ortak Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi ve Avrupa Komisyonuna göre, pektinin Gal-A değerinin %65'ten yüksek olması gerekmektedir. Ancak elde edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri çoğunlukla %65'in altında bulunmuştur. Bu nedenle, elde edilen pektin örneklerinin bu standardı karşılaması için daha ileri saflaştırma işlemlerinin uygulanmasının gerekli olduğu düşünülmektedir (He ve diğ. 2021). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde daha düşük pH koşullarında (ekstraktant olarak inorganik asit çözeltilerinin kullanıldığı durumlarda), daha yüksek Gal-A değerleri elde edilmiştir. Bunun sebebi muhtemelen pektin şekerlerinin hidrolizidir (Pereira ve diğ. 2016). Ekstraksiyon ortamına ikinci asidin eklenmesi organik ve inorganik asit için de Gal-A değerlerinin iyileşmesine sebep olmuştur. Her iki ham maddede de en düşük Gal-A değerleri, ekstraktant olarak AA ve H₂O kullanılmasıyla elde edilen pektin numunelerinde gözlemlenmiştir.

Tablo 4.6: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin galakturonik asit (Gal-A) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	%Gal-A SAE	%Gal-A MDE	%Gal-A UDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>		80,10		
H ₂ O	-	48,62	30,79	29,43
CA	-	32,98	49,96	38,22
AA	-	28,99	44,85	29,70
H ₂ SO ₄	-	40,86	63,92	56,46
HCl	-	57,44	67,15	64,97
CA-HCl	3/1	46,31	55,38	42,57
CA-HCl	1/1	58,72	59,13	45,98
CA-HCl	1/3	58,76	61,21	51,76
CA-H ₂ SO ₄	3/1	35,99	55,54	42,96
CA-H ₂ SO ₄	1/1	39,41	58,25	46,49
CA-H ₂ SO ₄	1/3	46,69	61,42	50,06
AA-CA	3/1	32,77	44,96	31,11
AA-CA	1/1	41,85	47,04	34,84
AA-CA	1/3	33,24	50,06	37,26
AA-H ₂ SO ₄	3/1	32,90	47,88	36,78
AA-H ₂ SO ₄	1/1	34,10	60,48	42,89
AA-H ₂ SO ₄	1/3	39,38	61,21	50,03
AA-HCl	3/1	44,05	54,85	38,63
AA-HCl	1/1	54,20	59,54	46,89
AA-HCl	1/3	61,38	63,71	51,19
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	35,99	66,50	62,65
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	39,41	65,03	60,43
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	46,69	64,50	58,94

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Dranca ve diğ. (2020) üç ekstraksiyon yönteminin karşılaştırılmasında en yüksek Gal-A değerini ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde bulurken en düşük Gal-A değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde, Spinei ve Oroian (2022) ise en yüksek Gal-A değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde bulduklarını bildirmiştir. Jafarzadeh-Moghaddam ve diğ. (2021) ile Wang ve diğ. (2015) iki ekstraksiyon yöntemin karşılaştırılmasında ise en yüksek Gal-A değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde bulurken en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde, Rodsamran ve Sothornvit (2019) en yüksek Gal-A değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde, en düşük mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde elde ettiklerini bildirmiştir.

Tablo 4.7: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin galakturonik asit (Gal-A) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	%Gal-A SAE	%Gal-A MDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>		<i>80,10</i>	
H ₂ O	-	38,97	30,69
CA	-	37,82	40,58
AA	-	34,21	38,19
H ₂ SO ₄	-	43,85	62,46
HCl	-	55,12	64,75
CA-HCl	3/1	42,51	50,38
CA-HCl	1/1	49,38	55,38
CA-HCl	1/3	54,07	59,96
CA-H ₂ SO ₄	3/1	38,82	46,00
CA-H ₂ SO ₄	1/1	40,81	58,81
CA-H ₂ SO ₄	1/3	42,90	60,17
AA-CA	3/1	35,69	39,13
AA-CA	1/1	36,21	39,75
AA-CA	1/3	37,55	40,48
AA-H ₂ SO ₄	3/1	35,56	45,38
AA-H ₂ SO ₄	1/1	36,73	55,90
AA-H ₂ SO ₄	1/3	41,68	59,02
AA-HCl	3/1	40,95	48,60
AA-HCl	1/1	51,38	52,25
AA-HCl	1/3	54,79	58,29
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	49,38	63,92
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	47,71	63,40
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	44,08	62,77

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikroalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Sarımsak atıklarından ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin ve karşılaştırılması için sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri Tablo 4.8’de sunulmuştur. Genel olarak ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Gal-A değerlerindeki bu artış UD-SAE ile ekstrakte edilen pektinlerin karakterizasyonlarındaki iyileşmenin bir göstergesidir.

Tablo 4.8: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%Gal-A UDE	%Gal-A SAE	%Gal-A UD-SAE
H ₂ O	29,43	48,62	33,08
CA	38,22	32,98	50,38
AA	29,70	28,99	46,05
H ₂ SO ₄	56,46	40,86	60,51
HCl	64,97	57,44	73,08

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.9 ve 4.10’da sarımsak ve soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin ve karşılaştırılması için sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri verilmiştir. Genel olarak mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin Gal-A değerleri diğer yöntemlere göre daha yüksek değerler bulunmuştur. Bu da mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yönteminin diğer ikili yöntemde olduğu gibi ekstrakte edilen pektinlerin karakterizasyonlarındaki iyileşmenin bir göstergesidir.

Tablo 4.9: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%Gal-A MDE	%Gal-A SAE	%Gal-A MD-SAE
H ₂ O	30,79	48,62	44,65
CA	49,96	32,98	63,60
AA	44,85	28,99	46,94
H ₂ SO ₄	63,92	40,86	61,42
HCl	67,15	57,44	67,35

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.10: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %Gal-A değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%Gal-A MDE	%Gal-A SAE	%Gal-A MD-SAE
H ₂ O	30,69	38,97	33,50
CA	40,58	37,82	45,06
AA	38,19	34,21	40,27
H ₂ SO ₄	62,46	43,85	63,60
HCl	64,75	55,12	67,04

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

4.7 Üretilen Pektinlerin Esterleşme Derecesi Değerleri

Esterleşme derecesi (ED), esterleşmiş karboksil gruplarının toplam karboksil gruplarına oranıyla tanımlanmaktadır. ED değeri %50'den fazla olan pektinler ($ED \geq 50$) yüksek metoksilli (YM), %50'den az olan pektinler ise ($ED < 50$) düşük metoksilli (DM) pektinler olarak sınıflandırılmaktadır (Sriamornsak 2003). Esterleşme derecesi; pektinin yapısında, morfolojik ve fonksiyonel özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir (Liang ve diğ. 2022). ED değerleri pektin numunelerinin jelleşme özelliklerini etkilemektedir. Daha yüksek ED değeri, pektinin jelleşme kapasitesinde artışa sebep olmaktadır (Wongkaew ve diğ. 2021). Şekil 4.4'te esterleşme derecesi belirlenen pektin örneklerinin sabunlaşma reaksiyonundaki görünümleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4: Soğan ve sarımsak atıklarından üretilen pektin örneklerinin sabunlaşma reaksiyonundaki görünümleri

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin ED değerleri Tablo 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Sarımsak atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektinlerin ED değerleri %43,70-72,41, MDE ile %40,00-75,00 ve UDE ile %33,33-63,16; soğan atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektinlerin ED değerleri %42,86-62,96 ve MDE ile %46,15-66,67 değerleri arasında değişmektedir. Sarımsak atıklarından elde edilen pektin örneklerinin üç ekstraksiyon yönteminde de en düşük ED değerleri ekstraktant olarak HCl, en yüksek ED değerleri ekstraktant olarak AA ve H₂O kullanılmasıyla elde edilmiştir. Soğan atıklarından elde edilen pektin örneklerinde ise en düşük ED değerleri ekstraktant olarak H₂O ve H₂SO₄, en yüksek ED değerleri ekstraktant olarak AA kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Ticari pektininin ED değeri %73,20 olarak belirlenmiştir ve genel olarak ekstrakte edilen pektin örneklerinin ED değerleri ticari pektinden daha düşük değerlerde olduğu ilgili tablolar incelendiğinde görülmektedir. Sarımsak atıklarından elde edilen pektin numunelerinin ED değerleri, soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ED değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektin örneklerinin esterleşme dereceleri karşılaştırıldığında, organik-organik ve organik-inorganik asit karışımlarının ekstraktant olarak kullanılmasıyla ekstrakte edilen pektinlerin genellikle yüksek metoksilli (ED \geq 50), inorganik-inorganik asit karışımlarının ekstraktant olarak kullanılmasıyla elde edilen pektinlerin ise düşük metoksilli (ED<50) pektinler olduğu ilgili tablodaki ED değerleri incelendiğinde görülmektedir. İkili asit karışımlarında ekstraksiyon ortamına inorganik asit (HCl veya H₂SO₄) eklenmesi genel olarak ED değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Bu gözlem muhtemelen, ekstraksiyon ortamına inorganik asidin eklenmesiyle pektik asit zincirlerinin demetilasyonunun ve bozunmasının sonucudur (Tang ve diğ. 2011).

Alexander ve Sulebele (1973), amonyum okzalat çözeltisinin ekstraktant olarak kullanılmasıyla sarımsak atıklarından elde ettiği pektinin ED değerini %51,30, beyaz ve kırmızı soğan atıklarından elde ettiği pektinlerin ED değerlerini ise sırasıyla %59,70 ve 60,20 olarak bildirmiştir. Tablo 4.11 ve 4.12 incelendiğinde, sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektinlerin çoğunlukla rapor edilen değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin esterleşme derecesi (ED) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	%ED SAE	%ED MDE	%ED UDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>			73,20	
H ₂ O	-	72,41	75,00	52,94
CA	-	60,32	58,33	54,55
AA	-	70,18	75,00	63,16
H ₂ SO ₄	-	49,28	43,67	43,48
HCl	-	43,70	40,00	33,33
CA-HCl	3/1	59,18	58,16	47,37
CA-HCl	1/1	53,85	46,67	39,46
CA-HCl	1/3	48,39	45,45	38,46
CA-H ₂ SO ₄	3/1	62,16	54,55	49,37
CA-H ₂ SO ₄	1/1	54,26	47,15	47,82
CA-H ₂ SO ₄	1/3	47,83	45,16	46,15
AA-CA	3/1	64,13	71,43	62,64
AA-CA	1/1	61,90	65,64	61,90
AA-CA	1/3	58,66	62,50	58,33
AA-H ₂ SO ₄	3/1	69,32	70,00	60,00
AA-H ₂ SO ₄	1/1	57,89	53,85	48,45
AA-H ₂ SO ₄	1/3	48,00	50,00	44,63
AA-HCl	3/1	71,68	68,00	58,33
AA-HCl	1/1	57,69	55,52	46,15
AA-HCl	1/3	50,82	51,35	41,75
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	44,86	40,74	35,74
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	45,84	41,86	38,46
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	49,07	42,86	42,00

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Üç ekstraksiyon yönteminin karşılaştırılmasında Dranca ve diğ. (2020) en yüksek ED değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde elde ederken, en düşük ED değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde; Spinei ve Oroian (2022) ise en yüksek ED değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde elde ettiklerini bildirmiştir. İki yöntemin karşılaştırılmasında ise Wang ve diğ. (2015) en yüksek ED değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde, en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde elde ederken, Rodsamran ve Sothornvit (2019) en yüksek mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük sıcak asit ekstraksiyon yönteminde elde etmiştir. Sarımsak atıklarından elde edilen pektin numunelerinin ED değerleri karşılaştırıldığında Spinei ve Oroian'ın (2022), soğan atıklarında ise Rodsamran ve Sothornvit'in (2019) çalışmasına paralel sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Tablo 4.12: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin esterleşme derecesi (ED) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	%ED SAE	%ED MDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>		<i>73,20</i>	
H ₂ O	-	42,86	52,94
CA	-	60,32	66,67
AA	-	62,96	63,50
H ₂ SO ₄	-	47,06	46,15
HCl	-	48,14	51,52
CA-HCl	3/1	56,16	62,96
CA-HCl	1/1	52,55	56,52
CA-HCl	1/3	50,05	53,56
CA-H ₂ SO ₄	3/1	56,28	60,87
CA-H ₂ SO ₄	1/1	51,46	52,00
CA-H ₂ SO ₄	1/3	49,83	50,00
AA-CA	3/1	60,00	63,15
AA-CA	1/1	58,33	64,90
AA-CA	1/3	57,89	66,50
AA-H ₂ SO ₄	3/1	61,71	60,00
AA-H ₂ SO ₄	1/1	52,63	58,33
AA-H ₂ SO ₄	1/3	50,06	55,25
AA-HCl	3/1	62,16	60,00
AA-HCl	1/1	53,06	56,25
AA-HCl	1/3	50,94	53,33
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	47,90	51,11
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	47,43	50,00
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	46,94	46,67

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Tablo 4.13'te sarımsak atıklarından ultrasonik destekli-sıcak asit, sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerleri sunulmuştur. Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerleri, sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Gal-A değerlerinin aksine ikili ekstraksiyon yönteminin ED değerlerinin iyileştiği gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.13: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%ED UDE	%ED SAE	%ED UD-SAE
H ₂ O	52,94	72,41	68,42
CA	54,55	60,32	58,62
AA	63,16	70,18	70,00
H ₂ SO ₄	43,48	49,28	45,16
HCl	33,33	43,70	41,18

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.14’te sarımsak ve 4.15’te soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerleri sunulmuştur. Sarımsak ve soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerleri, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin ED değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Sıcak asit-ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde olduğu gibi ikili ekstraksiyon yönteminde ED değerleri iyileştirilememiştir.

Tablo 4.14: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%ED MDE	%ED SAE	%ED MD-SAE
H ₂ O	75,00	72,41	61,90
CA	58,33	60,32	50,00
AA	75,00	70,18	68,23
H ₂ SO ₄	43,67	49,28	29,03
HCl	40,00	43,70	22,22

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.15: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin %ED değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	%ED MDE	%ED SAE	%ED MD-SAE
H ₂ O	52,94	42,86	40,00
CA	66,67	60,32	54,55
AA	63,50	62,96	60,00
H ₂ SO ₄	46,15	47,06	29,03
HCl	51,52	48,14	31,58

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

4.8 Üretilen Pektinlerin Metoksil İçeriği Değerleri

Metoksil içeriği (Mİ), 100 mol galakturonik asit başına toplam metil alkol sayısı olarak tanımlanmaktadır (Nazaruddin 2011). Metoksil içerikleri ayrıca pektin örneklerinin esterlenmiş karbonil gruplarını ifade etmektedir. Yüksek metoksilli pektinler ($M\dot{I} \leq 7$) yüksek şeker konsantrasyonları altında jel oluşturmazlar. Ticari pektinlerin metoksil içerikleri 8 ile 11 arasında değiştiği bildirilmektedir (Ferda Sarı 2020).

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin Mİ değerleri Tablo 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Sarımsak atıklarından SAE ile elde edilen pektinlerin Mİ değerleri 7,44-12,06, MDE ile 6,83-12,47 ve UDE ile 5,72-10,59; soğan atıklarından SAE ile elde edilen pektinlerin Mİ değerleri 7,30-10,56 ve MDE ile 8,95-11,15 değerleri arasında hesaplanmıştır. Ticari pektinin Mİ değeri ise 12,18 olarak hesaplanmıştır ve ilgili tablodaki Mİ değerleri ile karşılaştırıldığında elde edilen pektin örneklerinin Mİ değerlerinin ticari pektinin Mİ değerinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Bocek ve diğ. (2001) tarafından önerilen yöntemle Mİ değerleri eşitlik 3.9 ile hesaplanmıştır. Eşitlikten de görüleceği üzere Mİ ve ED değerleri arasında bir ilişki vardır. ED değerlerinde olduğu gibi sarımsak atıklarından elde edilen pektin örneklerinin üç ekstraksiyon yönteminde de en düşük Mİ değerleri ekstraktant olarak HCl, en yüksek Mİ değerleri ekstraktant olarak AA ve H₂O kullanılmasıyla elde edilmiştir. Soğan atıklarından elde edilen pektinlerde ise en düşük Mİ değerleri ekstraktant olarak H₂O, en yüksek Mİ değerleri ekstraktant olarak AA ve CA

kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. ED değerlerinde olduğu gibi sarımsak atıklarından ekstrakte edilen pektin numunelerinin Mİ değerleri, soğan atıklarından ekstrakte edilen pektin numunelerinin Mİ değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 4.16: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin metoksil içeriği (Mİ) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	Mİ SAE	Mİ MDE	Mİ UDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>			<i>12,18</i>	
H ₂ O	-	12,06	12,47	8,95
CA	-	10,14	9,82	9,21
AA	-	11,71	12,47	10,59
H ₂ SO ₄	-	8,35	7,43	7,40
HCl	-	7,44	6,83	5,72
CA-HCl	3/1	9,96	9,79	8,04
CA-HCl	1/1	9,10	7,93	6,74
CA-HCl	1/3	8,21	7,73	6,57
CA-H ₂ SO ₄	3/1	10,43	9,21	8,37
CA-H ₂ SO ₄	1/1	9,16	8,00	8,11
CA-H ₂ SO ₄	1/3	8,12	7,68	7,84
AA-CA	3/1	10,75	11,90	10,51
AA-CA	1/1	10,39	10,99	10,39
AA-CA	1/3	9,87	10,49	9,82
AA-H ₂ SO ₄	3/1	11,57	11,68	10,09
AA-H ₂ SO ₄	1/1	9,75	9,10	8,22
AA-H ₂ SO ₄	1/3	8,14	8,47	7,59
AA-HCl	3/1	11,94	11,36	9,82
AA-HCl	1/1	9,72	9,37	7,84
AA-HCl	1/3	8,60	8,69	7,12
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	7,63	6,95	6,12
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	7,79	7,14	6,57
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	8,32	7,30	7,16

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Alexander ve Sulebele (1973), amonyum okzalot çözeltisinin ekstrakt olarak kullanılmasıyla sarımsak atıklarından elde ettiği pektinin Mİ değerini 7,15, beyaz ve kırmızı soğan atıklarından elde ettiği pektinlerin Mİ değerlerini ise sırasıyla 8,32 ve 8,56 olarak bildirmiştir. Tablo 4.16 ve 4.17 incelendiğinde, elde edilen sonuçların Alexander ve Sulebele'nin (1973) çalışması ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin metoksil içeriği (Mİ) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	Mİ SAE	Mİ MDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>		<i>12,18</i>	
H ₂ O	-	7,30	8,95
CA	-	10,14	11,15
AA	-	10,56	10,65
H ₂ SO ₄	-	7,99	7,84
HCl	-	8,17	8,72
CA-HCl	3/1	9,47	10,56
CA-HCl	1/1	8,88	9,53
CA-HCl	1/3	8,48	9,05
CA-H ₂ SO ₄	3/1	9,49	10,23
CA-H ₂ SO ₄	1/1	8,71	8,80
CA-H ₂ SO ₄	1/3	8,44	8,47
AA-CA	3/1	10,09	10,59
AA-CA	1/1	9,82	10,87
AA-CA	1/3	9,75	11,12
AA-H ₂ SO ₄	3/1	10,36	10,09
AA-H ₂ SO ₄	1/1	8,90	9,82
AA-H ₂ SO ₄	1/3	8,48	9,32
AA-HCl	3/1	10,43	10,09
AA-HCl	1/1	8,97	9,48
AA-HCl	1/3	8,62	9,01
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	8,13	8,65
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	8,05	8,47
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	7,97	7,93

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılmasında Dranca ve diğ. (2020) en yüksek Mİ değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde elde ederken, en düşük Mİ değerini sıcak asit ekstraksiyon yönteminde; Spinei ve Oroian (2022) ise en yüksek Mİ değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde elde ettiklerini bildirmiştir. Sarımsak atıklarından elde edilen pektin numunelerinin Mİ değerleri karşılaştırıldığında Spinei ve Oroian'ın (2022), soğan atıklarından elde edilen pektin numunelerinin Mİ değerleri karşılaştırıldığında ise Dranca ve diğ.'nin (2020) çalışmasına paralel sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Sarımsak atıklarından ultrasonik destekli-sıcak asit, sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin numunelerinin Mİ değerleri Tablo 4.18'de sunulmuştur. Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde

edilen pektinlerin Mİ değerleri, sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin Mİ değerlerinden daha düşük bulunmuştur. ED değerlerinde olduğu gibi Mİ değerlerinin iyileştiği gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.18: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Mİ UDE	Mİ SAE	Mİ UD-SAE
H ₂ O	8,95	12,06	11,43
CA	9,21	10,14	9,87
AA	10,59	11,71	11,68
H ₂ SO ₄	7,40	8,35	7,68
HCl	5,72	7,44	7,02

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.19 ve 4.20’de sarımsak ve soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin Mİ değerleri verilmiştir. Sarımsak ve soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin Mİ değerleri, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin Mİ değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Sıcak asit-ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde olduğu gibi ikili ekstraksiyon yönteminde Mİ değerlerinde iyileşme gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.19: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Mİ MDE	Mİ SAE	Mİ MD-SAE
H ₂ O	12,47	12,06	10,39
CA	9,82	10,14	8,47
AA	12,47	11,71	11,40
H ₂ SO ₄	7,43	8,35	5,00
HCl	6,83	7,44	3,85

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.20: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin Mİ değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Mİ MDE	Mİ SAE	Mİ MD-SAE
H ₂ O	8,95	7,30	6,83
CA	11,15	10,14	9,21
AA	10,65	10,56	10,09
H ₂ SO ₄	7,84	7,99	5,00
HCl	8,72	8,17	5,43

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

4.9 Üretilen Pektinlerin Eşdeğer Ağırlık Değerleri

Pektinin uzun molekül zincirindeki toplam serbest galakturonik asit (esterlenmemiş) içeriği eşdeğer ağırlık (EA) olarak tanımlanmaktadır. Eşdeğer ağırlık; pektinin jel oluşturma, emülsiyon stabilize etme yeteneği gibi işlevsel özelliklerini belirleyen bir parametredir. Yüksek EA değerleri pektinin daha iyi jel oluşturma yeteneğine, düşük EA değerleri ise pektinin daha yüksek kısmi bozunmasına sebep olmaktadır (Ranganna 2008, Vanitha ve Khan 2020).

Tablo 4.21 ve 4.22’de sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen pektinlerin EA değerleri sunulmuştur. Sarımsak atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektin numunelerinin EA değerleri 526-5000 g/mol, MDE ile 556-2500 g/mol ve UDE ile 526-1667 g/mol; soğan atıklarından SAE ile ekstrakte edilen pektin numunelerinin EA değerleri 645-3333 g/mol ve MDE ile 556-1667 g/mol değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Ticari pektinin EA değeri ise 1000 g/mol olarak hesaplanmıştır. Sarımsak ve soğan atıklarından, yüksek pH koşulları altında elde edilen pektin örneklerinin EA değerleri ticari pektinin EA değerinden daha yüksek olduğu ilgili tablolarda görülmektedir.

Sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektin örneklerinin üç ekstraksiyon yönteminde de en düşük EA değerleri ekstraktant olarak HCl ve H₂SO₄ kullanılmasıyla elde edilmiştir. Pektin ekstraksiyon işlemlerinde düşük pH koşullarının kullanılması, düşük EA değerlerinin elde edilmesine sebep olmuştur. Çünkü düşük pH koşulları, depolimerizasyon ve deesterifikasyon reaksiyonları ile pektinin kısmi bozunmasına neden olmaktadır (Lekhuleni ve diğ. 2021). İkili asit karışımları altında gerçekleştirilen pektin ekstraksiyon işlemleri genellikle bu asitlerin

tek başına kullanıldığı koşullara kıyasla daha yüksek EA değerleri ile sonuçlanmıştır. Her iki ham maddede de en yüksek EA değerleri ekstraktant olarak AA ve H₂O kullanılmasıyla elde edilmiştir. Sarımsak atıklarından ekstrakte edilen pektin örneklerinin EA değerleri, soğan atıklarından ekstrakte edilen pektin örneklerinin EA değerlerine kıyasla daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.21: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin eşdeğer ağırlık (EA) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	EA (g/mol) SAE	EA (g/mol) MDE	EA (g/mol) UDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>			1000	
H ₂ O	-	3333	2500	1667
CA	-	1000	1250	1000
AA	-	5000	2500	1667
H ₂ SO ₄	-	714	625	667
HCl	-	541	556	526
CA-HCl	3/1	1000	853	833
CA-HCl	1/1	833	625	656
CA-HCl	1/3	667	576	560
CA-H ₂ SO ₄	3/1	1429	1000	833
CA-H ₂ SO ₄	1/1	1000	814	769
CA-H ₂ SO ₄	1/3	833	734	714
AA-CA	3/1	1667	1867	1350
AA-CA	1/1	1429	1529	1211
AA-CA	1/3	1177	1329	1070
AA-H ₂ SO ₄	3/1	2250	1667	1250
AA-H ₂ SO ₄	1/1	1250	833	969
AA-H ₂ SO ₄	1/3	833	714	755
AA-HCl	3/1	1667	1450	1250
AA-HCl	1/1	833	975	714
AA-HCl	1/3	588	655	646
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	571	570	560
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	588	590	600
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	625	610	630

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Tablo 4.22: Farklı ekstraksiyon yöntemleri ile farklı organik-inorganik asitler/asit karışımları ve saf su kullanılarak soğan atıklarından elde edilen pektinlerin ve ticari pektinin eşdeğer ağırlık (EA) değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	EA (g/mol) SAE	EA (g/mol) MDE
<i>Ticari Pektin (TP)</i>		<i>1000</i>	
H ₂ O	-	1667	1667
CA	-	1181	1250
AA	-	3333	1667
H ₂ SO ₄	-	690	591
HCl	-	645	556
CA-HCl	3/1	1050	1000
CA-HCl	1/1	890	625
CA-HCl	1/3	715	591
CA-H ₂ SO ₄	3/1	1050	1000
CA-H ₂ SO ₄	1/1	885	769
CA-H ₂ SO ₄	1/3	734	624
AA-CA	3/1	2000	1567
AA-CA	1/1	1667	1429
AA-CA	1/3	1250	1311
AA-H ₂ SO ₄	3/1	1967	1250
AA-H ₂ SO ₄	1/1	1050	833
AA-H ₂ SO ₄	1/3	790	667
AA-HCl	3/1	1767	1250
AA-HCl	1/1	969	833
AA-HCl	1/3	725	625
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	655	566
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	675	578
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	685	583

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyon, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Alexander ve Sulebele (1973), amonyum okzalot çözeltisinin ekstrakt olarak kullanılmasıyla sarımsak atıklarından elde ettiği pektinin EA değerini 470 g/mol, beyaz ve kırmızı soğan atıklarından elde ettiği pektinlerin ED değerlerini ise sırasıyla 568 ve 758 g/mol olarak bildirmiştir. İlgili tablolar incelendiğinde, sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektinlerin çoğunlukla rapor edilen değerlerden daha yüksek EA değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Üç ekstraksiyon yönteminin karşılaştırıldığı çalışmalarda Dranca ve diğ. (2020) ile Spinei ve Oroian (2022) en yüksek EA değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde, en düşük ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde elde ettiklerini bildirmiştir. Rodsamran ve Sothornvit (2019) ise en yüksek EA değerini mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde elde ederken, en düşük sıcak asit ekstraksiyon yönteminde elde etmiştir. Yapılan çalışmada ise en yüksek EA değerleri

genel olarak sıcak asit ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ekstrakte edilen pektinlerde gözlemlenmiştir.

Sarımsak atıklarından ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin ve karşılaştırılması için sıcak asit ve ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin EA değerleri Tablo 4.23'te verilmiştir. Genel olarak ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin EA değerleri, UDE ile elde edilen pektinlerin EA değerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu da Gal-A değerlerinde olduğu gibi sıcak asit-ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminin EA değerlerini iyileştirdiğinin bir göstergesidir.

Tablo 4.23: Ultrasonik destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	EA (g/mol) UDE	EA (g/mol) SAE	EA (g/mol) UD-SAE
H ₂ O	1667	3333	2500
CA	1000	1000	1000
AA	1667	5000	2500
H ₂ SO ₄	667	714	500
HCl	526	541	417

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.24'te sarımsak ve 4.25'te soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektin örneklerinin EA değerleri verilmiştir. Sarımsak ve soğan atıklarından mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin EA değerleri, sıcak asit ve mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen pektinlerin EA değerlerinden genel olarak daha düşük bulunmuştur. Sıcak asit-ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminin aksine mikrodalga destekli-sıcak asit ekstraksiyon yönteminin EA değerlerinde bir iyileşme gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.24: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak sarımsak atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	EA (g/mol) MDE	EA (g/mol) SAE	EA (g/mol) MD-SAE
H ₂ O	2500	3333	1250
CA	1250	1000	833
AA	2500	5000	5000
H ₂ SO ₄	625	714	455
HCl	556	541	385

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo 4.25: Mikrodalga destekli-Sıcak asit ekstraksiyon yöntemiyle farklı organik-inorganik asitler ve saf su kullanılarak soğan atıklarından ekstrakte edilmiş pektinlerin EA değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	EA (g/mol) MDE	EA (g/mol) SAE	EA (g/mol) MD-SAE
H ₂ O	1667	1667	1111
CA	1250	1181	833
AA	1667	3333	2500
H ₂ SO ₄	591	690	455
HCl	556	645	370

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

4.10 Tüketilen Enerjinin Ölçüm Sonuçları

Kullanılan ekstraksiyon yöntemlerini maliyet açısından da karşılaştırmak amacıyla ekstraksiyon işlemleri sırasında tüketilen enerji değerleri, enerji ölçüm cihazı ile ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon süresi boyunca tüketilen enerji değerleri sıcak asit için 1638 kJ, ultrasonik destekli için 40 kJ, mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi için ise 180 kJ olarak ölçülmüştür. En çok enerji sarfiyatı sıcak asit ekstraksiyon yönteminde, en az ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde gözlemlenmiştir. Enerji sarfiyatları ve pektin verimleri (Tablo 4.2) birlikte değerlendirildiğinde pektin ekstraksiyonu için en uygun yöntemin mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen tez çalışmasında soğan ve sarımsak atıklarından; çeşitli endüstriler için değerli bir ürün olan ve farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılan pektin ekstraksiyonu gerçekleştirilebilmesi ve bol miktarlarda bulunabilen ve genellikle atık olarak bertaraf edilen soğan ve sarımsak atıklarının alternatif pektin kaynağı olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Soğan ve sarımsak atıklarından pektin ekstraksiyonu, farklı ekstraksiyon yöntemleri (sıcak asit, ultrasonik ve mikrodalga destekli) ve iki organik asit (CA ve AA), iki inorganik asit (HCl ve H₂SO₄) ve altı farklı ikili asit karışımının (CA-HCl, AA- H₂SO₄, CA-H₂SO₄, AA-HCl, AA-CA) ekstraktant olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları sıcak asit ekstraksiyonu için; 90°C ekstraksiyon sıcaklığı, 90 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı, mikrodalga destekli ekstraksiyon için; 600 W mikrodalga gücü, 4 dk. ekstraksiyon süresi ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı, ultrasonik destekli ekstraksiyon için; %50 genlik değeri, 15 dk. ekstraksiyon süresi, puls (10 s-5 s on-off) ve 1/30 (w/v) katı-sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Maksimum pektin verimleri sırasıyla sarımsak için; %22,40, 24,62 ve 13,98 soğan için; %16,22 ve 24,93 olarak hesaplanmıştır.

Pektin ekstraksiyonunda ekstraktant olarak organik-inorganik ikili asit karışımlarının uygulanması daha yüksek verimlere sahip pektin örneklerinin elde edilmesini sağlamıştır. Genel olarak en yüksek pektin verimleri her iki ham maddede de mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bunun nedeni mikrodalga enerjisi sayesinde yüksek ekstraksiyon sıcaklığına ulaşılması ve enerji taşıyan dalgaların doğrudan ham maddeye ve ekstraktanta etki etmesidir. Elde edilen pektinlerin verimleri ekstraksiyon yöntemleri açısından karşılaştırıldığında literatürle uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Enerji sarfiyatları ve pektin verimleri birlikte değerlendirildiğinde pektin ekstraksiyonu için en uygun yöntemin mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sarımsak ve soğan atıklarından ekstrakte edilen örneklerin FTIR spektrum sonuçları ile ticari pektinin FTIR spektrumu karşılaştırılmış ve pektinin yapısını doğrulamıştır. Elde edilen pektin örneklerinin fizikokimyasal özelliklerine (Gal-A, ED, Mİ ve EA değerlerine) göre, izole edilen pektinlerin çoğunlukla yüksek metoksilli

pektinler olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen başarılı sonuçlar, organik-inorganik ikili asit karışımlarının kontrollü fizikokimyasal özelliklere ve daha yüksek verimlerle pektin üretimi için verimli ekstraksiyon ortamı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

İleriki çalışmalarda sarımsak ve soğan atıklarından elde edilen pektinlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi, reolojik özellikleri, termal analizleri ve antioksidan özellikleri gibi daha ileri karakterizasyon çalışmaları ile hangi alanlardaki uygulamalarda kullanımlarının daha uygun olabileceğinin belirlenmesi araştırılabilir. Ayrıca farklı ekstraksiyon teknikleri ile söz konusu atıkların pektin verimlerinin yükseltilmesi ve uygun ekstraksiyon şartları ile daha iyi fizikokimyasal özelliklere sahip pektin elde edilmesi araştırılabilir. İzole edilen pektin numunelerinin farklı endüstriyel amaçlarda daha iyi bir saflıkta değerlendirilebilmesi için pektinin saflaştırma adımlarına daha fazla çalışma odaklanmalıdır.

6. KAYNAKÇA

Abid, M., Renard, C. M., Watrelot, A. A., Fendri, I., Attia, H., Ayadi, M. A., “Yield and composition of pectin extracted from Tunisian pomegranate Peel”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 186-194, (2016).

Adetunji, L. R., Adekunle, A., Orsat, V., Raghavan, V., “Advances in the Pectin Production Process Using Novel Extraction Techniques: A Review”, *Food Hydrocolloids*, 62, 239-250, (2017).

Alexander, M. M., and Sulebele, G. A., “Pectic substances in onion and garlic skins”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24(5), 611-615, (1973).

Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., “Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels”, *Water Science and Technology*, 47, 185-190, (2003).

AOAC, *Official Methods of Analysis*, 16th Ed., Washington: Association of Official Analytical Chemists, (1995).

Atalay, D., Türken, T., Erge, H. S., “Pektin; Kaynakları ve Ekstraksiyon Yöntemleri”, *Gıda*, 43(6), 1002-1018, (2018).

Bagherian, H., Ashtiani, F. Z., Fouladitajar, A., Mohtashamy, M., “Comparisons Between Conventional, Microwave-and Ultrasound-Assisted Methods for Extraction of Pectin from Grapefruit”, *Chemical Engineering and Processing*, 50, 1237-1243, (2011).

Beatrice, O., T., “Chemical composition of onion peel (*Allium cepa*) and its ability to serve as a preservative in cooked beef”, *Human Journals*, 7(4), 25-34, (2017).

Bedrníček, J., Kadlec, J., Laknerová, I., Mráz, J., Samková, E., Petrášková, E., Smetana, P., “Onion peel powder as an antioxidant-rich material for sausages prepared from mechanically separated fish meat”, *Antioxidants*, 9(10), 974, (2020).

Benítez, V., Mollá, E., Martín-Cabrejas, M. A., Aguilera, Y., López-Andréu, F. J., Cools, K., Leon A. T., Esteban, R. M., “Characterization of industrial onion wastes (*Allium cepa* L.): dietary fibre and bioactive compounds”, *Plant foods for human nutrition*, 66(1), 48-57, (2011).

Blumenkrantz, N., and Asboe-Hansen, G., “New method for quantitative determination of uronic acids”, *Analytical Biochemistry*, 54(2), 484-489, (1973).

Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., Petropavlovskii, G. A., “Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(5), 796-799, (2001).

Braconnot, H., “Recherches sur un Novel Acide Univerellement Rependu Dans Tous Les Vegetaux”, *Annales de Chimie et de Physique*, 2, 173-178, (1825).

Broxterman, S. E., Picouet, P., Schols, H. A., “Acetylated pectins in raw and heat processed carrots”, *Carbohydrate Polymers*, 177, 58–66, (2017).

Buggenhout, S. V., Sila, D. N., Duvetter, T., Loey, A. V., Hendrickx, M., “Pectins in processed fruits and vegetables: Part III-texture engineering”, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8(2), 105-117, (2009).

Caglar, A., and Aydinli, B., “The pyrolysis of industrial alliaceous plant wastes: illustration of process and characterization of products”, *Energy Exploration & Exploitation*, 36(6), 1692-1707, (2018).

Chaharbaghi, E., Khodaiyan, F., Hosseini, S. S., “Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source”, *Carbohydrate Polymers*, 173, 107–113, (2017).

Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., Loh, X. J., “Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology”, *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139, (2017).

Chargot, M. S., Zdunek, A., “Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process”, *Food Biophysics*, 8, 29–42 (2013).

Chaudhary, B. U., Lingayat, S., Banerjee, A. N., Kale, R. D., “Development of multifunctional food packaging films based on waste Garlic peel extract and Chitosan”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 479-490, (2021).

Chemat, F., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Strube, J., Uhlenbrock, L., Gunjevic, V., Cravotto, G., “Green extraction of natural products”, *Origins, current status, and future challenges. TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 248-263, (2019).

Chowdhury, A., Bhowal, A., Datta, S., “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for removal of copper (II) from aqueous solution by onion and garlic skin”, *Water*, 4, 37-51, (2012).

Christiaens, S., Van Buggenhout, S., Houben, K., Jamsazzadeh Kermani, Z., Moelants, K. R., Ngouémazong, E. D., Hendrickx, M. E., “Process–structure–function relations of pectin in food”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(6), 1021-1042, (2016).

Cui, J., Zhao, C., Feng, L., Han, Y., Du, H., Xiao, H., Zheng, J., “Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties”, *Trends in Food Science & Technology*, 110, 39-54, (2021).

Dranca, F., and Oroian, M., “Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications”, *Food Research International*, 113, 327-350, (2018).

Dranca, F., and Oroian, M., “Ultrasound-assisted extraction of pectin from *Malus domestica* ‘Fălticeni’ apple pomace”, *Processes*, 7(8), 488, (2019).

Dranca, F., Talón, E., Vargas, M., Oroian, M., “Microwave vs. conventional extraction of pectin from *Malus domestica* ‘Fălticeni’ pomace and its potential use in hydrocolloid-based films”, *Food Hydrocolloids*, 121, 107026, (2021).

Dranca, F., Vargas, M., Oroian, M., “Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* ‘Fălticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques”, *Food Hydrocolloids*, 100, 105383, (2020).

Dominiak, M., Søndergaard, K., Wichmann, J., Vidal-Melgosa, S., Willats W., Meyer A., Mikkelsen J., “Application of enzymes for efficient extraction, modification, and development of functional properties of lime pectin”, *Food Hydrocolloids*, 40, 273–282, (2014).

Doulabi, M., Golmakani, M. T., Ansari, S., “Evaluation and optimization of microwave-assisted extraction of bioactive compounds from eggplant peel by-product”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(11), e14853, (2020).

El-Nawawi, S.A., Heikel, Y.A., “Factors affecting gelation of high-ester citrus pectin”, *Process Biochemistry*, 32(5), 381-385, (1997).

Evranuz, Ö., “Ayçiçeği Tablalarından Pektin Eldesinde Pektin Kalitesini Etkileyen Faktörler ve Konu ile İlgili Teknolojik Öneriler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, (1985).

FAO, “Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization of the United Nations) [online]”, (07.04.2023), <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>, (2021).

Fellows, P. J., “Food Processing Technology: Principles and practice”, Fourth Edition, 220-221, Elsevier, ISBN 978-0-08-101907-8, (2017).

Feng, H., Yang, Y., “Ultrasonic Processing”, eds (H. Q. Zhang, G. V. Barbosa-Cánovas, V. M. Balasubramaniam, C. P. Dunne, D. F. Farkas, and J. T. C. Yuan), Nonthermal Processing Technologies for Food, Blackwell Publishing, 135-154, (2011).

Ferda Sarı, T. B., “Extraction of pectin from pomegranate peel”, Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 8(5), 1043–1052, (2020).

Freitas, C. M. P., Sousa, R. C. S., Dias, M. M. S., Coimbra, J. S. R., “Extraction of pectin from passion fruit peel”, Food Engineering Reviews, 12, 460-472, (2020).

Gazala, K., Masoodi, F. A., Masarat, H. D., Rayees, B., Shoib, M. W., “Extraction and characterisation of pectin from two apple juice concentrate processing plants”, International Food Research Journal, 24(2), 594, (2017).

Gupta, A., Naraniwal, M., and Kothari, V., “Modern extraction methods for preparation of bioactive plant extracts”, International Journal of Applied and Natural Sciences, 1(1), 8-26, (2012).

Güzel, M., and Akpınar, Ö., “Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels”, Food and Bioproducts Processing, 115, 126-133, (2019).

Grassino, A. N., Brnčić, M., Vikić-Topić, D., Roca, S., Dent, M., Brnčić, S. R., “Ultrasound assisted extraction and characterization of pectin from tomato waste”, Food Chemistry, 198, 93–100, (2016).

Hameed, B. H., and Ahmad, A. A., “Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass”, Journal of Hazardous Materials, 164(2-3), 870-875, (2009).

He, C., Sampers, I., Raes, K., “Isolation of pectin from clementine peel: a new approach based on green extracting agents of citric acid/sodium citrate solutions”, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(2), 833-843, (2021).

Herbstreith and Fox, “The specialists for pectin Neuenbürg [online]”, (28.10.2022), <https://silo.tips/download/the-specialists-for-pectin>, (2009).

Hernández-Varela, J. D., Chanona-Pérez, J. J., Resendis-Hernández, P., Victoriano, L. G., Méndez-Méndez, J. V., Cárdenas-Pérez, S., Benavides, H. C., “Development and characterization of biopolymers films mechanically reinforced with garlic skin waste for fabrication of compostable dishes”, *Food Hydrocolloids*, 124, 107252, (2021).

Horita, C. N., Farías-Campomanes, A. M., Barbosa, T. S., Esmerino, E. A., Cruz, A. G., Bolini, H. M. A., Pollonio, M. A. R., “The antimicrobial, antioxidant and sensory properties of garlic and its derivatives in Brazilian low-sodium frankfurters along shelf-life”, *Food Research International*, 84, 1–8, (2016).

Hosseini, S., Khodaiyan, F., Yarmand, M., “Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties”, *Carbohydrate Polymers*, 140, 59–65, (2016).

Jafari, F., Khodaiyan, F., Kiani, H., Hosseini, S. S., “Pectin from carrot pomace: Optimization of extraction and physicochemical properties”, *Carbohydrate Polymers*, 157, 1315–1322, (2017).

Jafarzadeh-Moghaddam, M., Shaddel, R., Peighambaroust, S. H., “Sugar beet pectin extracted by ultrasound or conventional heating: A comparison”, *Journal of Food Science and Technology*, 58(7), 2567-2578, (2021).

Kanse, N. G., Chirag, S., Swapnil, S., Vishal, S., “Extraction of pectin from orange peels and its applications: A review”, *International Journal of Innovative Research in Science*, 6(9), 19452–19457, (2017).

Kazemi, M., Khodaiyan, F., Hosseini, S. S., “Eggplant peel as a high potential source of high methylated pectin: Ultrasonic extraction optimization and characterization”, *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 105, 182-189, (2019).

Khedmat, L., Izadi, A., Mofid, V., Mojtahedi, S. Y., “Recent advances in extracting pectin by single and combined ultrasound techniques: A review of techno-functional and bioactive health-promoting aspects”, *Carbohydrate Polymers*, 229, 115474, (2020).

Khodaiyan, F., and 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).

Kingston, H. M., and Jassie, L. B., “Introduction to microwave sample preparation”, American Chemical Society, (1988).

Kotenkova, E. A., and Kupaeva, N. V., “Comparative antioxidant study of onion and garlic waste and bulbs”, *Earth and Environmental Science*, 333, 012031, (2019).

Kratchanova, M., Pavlova, E., Panchev, I., “The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin”, *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 181-185, (2004).

Kumar, R., Kumar, A., Chauhan, K. R., Gupta, R., Ahn, J. H., Chauhan, G. S., “Removal of As (V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach”, *Bioresource Technology*, 100, 1474-1477, (2009).

Kurita, O., Fujiwara, T., Yamazaki, E., “Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid”, *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 725-730, (2008).

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), 942, (2018).

Lekhuleni, I. L. G., Kgatla, T. E., Mashau, M. E., Jideani, A. I. O., “Physicochemical properties of South African prickly pear fruit and peel: Extraction and characterisation of pectin from the peel”, *Open Agriculture*, 6(1), 178-191, (2021).

Li, J., Zhang, L., Li, J. F., Li, D. Q., “Comparative studies of combined influence of variables on the esterification degree of pectin extracted by sulfuric acid and citric acid”, *Advances in Polymer Technology*, 2019, 6313241, (2019).

Liang, W. L., Liao, J. S., Qi, J. R., Jiang, W. X., Yang, X. Q., “Physicochemical characteristics and functional properties of high methoxyl pectin with different degree of esterification”, *Food Chemistry*, 375, 131806, (2022).

Liew, S. Q., Teoh, W. H., Tan, C. K., Yusoff, R., Ngoh, G. C., “Subcritical water extraction of low methoxyl pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.)

Osbeck) peels”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 128-135, (2018).

Liu, Y., Shi, J., Langrish, T. A. G., “Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels”, *Chemical Engineering Journal*, 120(3), 203–209, (2006).

Mao, G., Wu, D., Wei, C., Tao, W., Ye, X., Linhardt, R. J., Chen, S., “Reconsidering conventional and innovative methods for pectin extraction from fruit and vegetable waste: Targeting rhamnogalacturonan I”, *Trends in Food Science & Technology*, 94, 65-78, (2019).

Maran, J. P., Swathi, K., Jeevitha, P., Jayalakshmi, J., Ashvini, G., “Microwave-assisted extraction of pectic polysaccharide from waste mango peel”, *Carbohydrate Polymers*, 123, 67-71, (2015).

Maran, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., Sridhar, R., “Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel”, *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 703-709, (2013).

Marić, M., Grassino, A. N., Zhu, Z., Barba, F. J., Brnčić, M. Rimac Brnčić, S., “An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: Ultrasound-, microwaves-, and enzyme-assisted extraction”, *Trends in Food Science and Technology*, 76, 28–37, (2018).

May, C. D., “Industrial pectins: Sources, production and applications”, *Carbohydrate Polymers*, 12, 79–99, (1990).

Mellinas, C., Ramos, M., Jiménez, A., Garrigós, M. C., “Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications”, *Materials*, 13(3), 673, (2020).

Mevlâna Kalkınma Ajansı, “Karaman İli Meyve Posalarından Pektin Üretim Tesisi Ön Fizibilite Raporu”, (2021).

Miyamoto, A., Chang, K. C., “Extraction and characterization of pectin from sunflower head residue”, *Journal of Food Science*, 5, 1439–1443, (1992).

Mohnen, D., “Pectin structure and biosynthesis”, *Current Opinion in Plant Biology*, 11, 266-277, (2008).

Moorthy, I., Maran, J., Ilakya, S., Anitha, S., Sabarima, S., Priya, B., “Ultrasound assisted extraction of pectin from waste artocarpus heterophyllus fruit peel”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 525–530, (2017).

Morris, G. A., and Binhamad, H. A., “Isolation and characterisation of pectin, In Pectin: Technological and Physiological Properties”, Springer, Cham, 61-82, (2020).

Munir, A., Sultana, B., Bashir, A., Ghaffar, A., Munir, B., Shar, G. A., Iqbal, M., “Evaluation of Antioxidant Potential of Vegetables Waste”, Polish Journal of Environmental Studies, 27(2), 947-952, (2018).

Müller-Maatsch, J., Bencivenni, M., Caligiani, A., Tedeschi, T., Bruggeman, G., Bosch, M., Sforza, S., “Pectin content and composition from different food waste streams”, Food Chemistry, 201, 37-45, (2016).

Muñoz-Almagro, N., Valadez-Carmona, L., Mendiola, J. A., 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).

Naqash, F., Masoodi, F. A., Rather, S. A., Wani, S. M., Gani A., “Emerging concepts in the nutraceutical and functional properties of pectin—A Review”, Carbohydrate Polymers Journal, 168, 227-239, (2017).

Nazaruddin, R., “Effect of ammonium oxalate and acetic acid at several extraction time and pH on some physicochemical properties of pectin from cocoa husks (*Theobroma cacao*)”, African Journal of Food Science, 5(15), 790-798, (2011).

Negi, R., Satpathy, G., Tyagi, Y. K., Gupta, R. K., “Biosorption of heavy metals by utilising onion and garlic wastes”, International Journal of Environment and Pollution, 49(3-4), 179-196, (2012).

Ngouémazong, E. D., Christiaens, S., Shpigelman, A., Van Loey, A., Hendrickx, M., “The emulsifying and emulsion-stabilizing properties of pectin: A review”, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 14(6), 705-718, (2015).

Okolie, C. L., Akanbi, T. O., Mason, B., Udenigwe, C. C., Aryee, A. N., “Influence of Conventional and Recent Extraction Technologies on Physicochemical Properties of Bioactive Macromolecules from Natural Sources: A Review”, Food Research International, 116, 827-839, (2019).

Özçelik, H., “Soğan (*Allium Cepa*) ve Sarımsak (*Allium Sativum L.*) Atıklarının Gökkuşuğu Alabalıklarında (*Oncorhynchus Mykiss*) Mantar Hastalığının Önlenmesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, (2019).

Pandey, U. B., "Garlic", In Handbook of herbs and spices, Woodhead Publishing, 299-318, (2012).

Pasandide, B., Khodaiyan, F., Mousavi, Z. E., Hosseini, S. S., "Optimization of aqueous pectin extraction from *Citrus medica* peel", Carbohydrate Polymers, 178, 27-33, (2017).

Pereira, P. H. F., Oliveira, T. Í. S., Rosa, M. F., Cavalcante, F. L., Moates, G. K., Wellner, N., Azeredo, H. M., "Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid", International Journal of Biological Macromolecules, 88, 373-379, (2016).

Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., Le Bourvellec, C., Renard, C. M., Chemat, F., "Lab and Pilot-Scale Ultrasound-Assisted Water Extraction of Polyphenols From Apple Pomace", Journal of Food Engineering, 111(1), 73-81, (2012).

Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., Chemat, F., "Degradation During Application of Ultrasound in Food Processing: A Review", Food Control, 31(2), 593-606, (2013).

Pinheiro, E. R., Silva, I. M. D. A., Gonzaga, L. V., Lover, E. R., Teófilo, R. F., Ferreira, M. M. C., Amboni, R. D. M. C., "Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology", Bioresource Technology, 99, 5561-5566, (2008).

Ponmurugan, K., Al-Dhabi, N. A., Maran, J. P., Karthikeyan, K., Moothy, I. G., Sivarajasekar, N., Manoj, J. J. B., "Ultrasound assisted pectic polysaccharide extraction and its characterization from waste heads of *Helianthus annuus*", Carbohydrate Polymers, 173, 707-713, (2017).

Prajapati, A. K., and Mondal, M. K., "Hazardous As (III) removal using nanoporous activated carbon of waste garlic stem as adsorbent: Kinetic and mass transfer mechanisms", Korean Journal of Chemical Engineering, 36(11), 1900-1914, (2019).

Ranganna, S., "Pectin", Handbook Of Analysis and Quality Control For Fruit and Vegetable Products, Tata McGraw Hill, New Delhi, India, (2008).

Reddy, J. P., and Rhim, J. W., "Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural wastes of onion and garlic", Journal of Natural Fibers, 15(4), 465-473, (2018).

Rodsamran, P., and 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).

Rombaut, N., Tixier, A. S., Bily, A., Chemat, F., “Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(4), 530-544, (2014).

Rutkowska, M., Namieśnik, J., Konieczka, P., “Ultrasound-Assisted Extraction”, (Ed: Pena-Pereira, F., Tobiszewski, M.), *The Application of Green Solvents in Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, UK, 301-324, (2017).

Sabater, C., Corzo, N., Olano, A., Montilla, A., “Enzymatic extraction of pectin from artichoke (*Cynara scolymus L.*) by-products using Celluclast®1.5L”, *Carbohydrate Polymers*, 190, 43–49, (2018).

Santos, J. D. G., Espeleta, A. F., Branco, A., Assis, S. A., “Aqueous extraction of pectin from sisal waste”, *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1997-2001, (2013).

Sarah, M., Hisham, M. F., Rizki, M., Erwinda, R., “Effect of Power and Time in Pectin Production from Cocoa Pod Husk Using Microwave-Assisted Extraction Technique”, *International Journal of Renewable Energy Development*, 9(1), 125-130, (2020).

Sari, A. M., Ishartani, D., Dewanty, P. S., “Effects of microwave power and irradiation time on pectin extraction from watermelon rinds (*Citrullus lanatus*) with acetic acid using microwave assisted extraction method”, In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 102(1), 012085, (2018).

Sen, E., and Uguzdogan, E., “Brewed black tea waste (*Camellia sinensis L.*) as alternative pectin source”, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(5), 4110-4120, (2022).

Sengkhampan, N., Sagis, L. M., De Vries, R., Schols, H. A., Sajjaanantakul, T., and Voragen, A. G., “Physicochemical properties of pectins from okra (*Abelmoschus esculentus (L.) Moench*)”, *Food Hydrocolloids*, 24(1), 35-41, (2010).

Seyfikli, D., “Söğüt ekstraktı mordanlı elyaf ve ahşap numunelerinin soğan (*Allium cepa L.*) kabuğu ile boyanma özelliklerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Tokat*, (2009).

Shivamathi, C. S., Moorthy, I. G., Kumar, R. V., Soosai, M. R., Maran, J. P., Kumar, R. S., Varalakshmi, P., “Optimization of ultrasound assisted extraction

of pectin from custard apple peel: Potential and new source”, *Carbohydrate Polymers*, 225, 115240, (2019).

Silva, D. C., Freitas, A. L. P., Pessoa, C. D. S., Paula, R. C. M., Mosque, J. X., Leal, L. K. A. M., Brito, G. A. C., Gonçalves, D. O., Viana, G. S., “Pectin from *Passiflora edulis* Shows anti-inflammatory action as well as hypoglycemic and hypotriglyceridemic properties in diabetic rats”, *Journal of Medicinal Food*, 14, 1118-1126, (2011).

Sriamornsak, P., “Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review”, *Silpakorn University International Journal*, 3(1-2), 206-228, (2003).

Spinei, M., and Oroian, M., “Structural, functional and physicochemical properties of pectin from grape pomace as affected by different extraction techniques”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 224, 739–753 (2022).

Srivastava, P., and Malviya, R., “Sources of Pectin, Extraction and its Applications in Pharmaceutical Industry- An Overview”, *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2(1), 10-18, (2011).

Syeitkhajy, A., “Turunçgil Kabuklarından Modifiye Pektin ve Pektin Ekstraksiyonu”, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2017).

Şen, E., Özdemir, S., Uğuzdoğan, E., “Extraction and characterization of pectin from waste of fruit peels”, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 27(7), 863-872, (2021).

Tang, P., Kek, T., Gan, C., Hee, C., Chong, C., Woo, K., “Yield and some chemical properties of pectin extracted from the peels of dragon fruit [*Hylocereus polyrhizus* (Weber) Britton and Rose]”, *Philippine Agricultural Scientist*, 94(3), 307-311, (2011).

Taşan, N. T., and Akpınar, Ö., “Microwave Assisted Extraction of Pectin from Grapefruit Peel and Optimization of Extraction Conditions”, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 8(7), 1528-1535, (2020).

Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., Rao, M. A., “Chemistry and uses of pectin—a review”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(1): 47-73, (1997).

Thirugnanasambandham, K. and Sivakumar, V., “Application of D-optimal design to extract the pectin from limebagasse using microwave green irradiation”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 1351–1357, (2015).

Tiwari, B. K., “Ultrasound: A Clean, Green Extraction Technology”, *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100-109, (2015).

TÜİK, “Türkiye İstatistik Kurumu, Tarımsal Ürün Fiyatları ve Üretim değerleri, Bitkisel Üretim Denge Tabloları, Bitkisel Üretim İstatistikleri [online]”, (07.04.2023), <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1>, (2022).

Urias-Orona, V., Rascón-Chu, A., Lizardi-Mendoza, J., Carvajal-Millán, E., Gardea, A. A., Ramírez-Wong, B., “A novel pectin material: Extraction, characterization and gelling properties”, *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 3686–3695, (2010).

Van Hung, P., Anh, M. N. T., Hoa, P. N., Phi, N. T. L., “Extraction and characterization of high methoxyl pectin from *Citrus maxima* peels using different organic acids”, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(2), 1541-1546, (2021).

Vanitha, T., and Khan, M., *Role of pectin in food processing and food packaging. Pectins-extraction, purification, characterization and applications*, IntechOpen, (2020).

Vauquelin, M. L. N., “Analyse due Tamarin”, *Annales de Chimie, Paris*, 92-106, (1790).

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).

Voragen, A. G. J., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., Schols, H. A., “Pectin, the versatile polysaccharide present in plant cell walls”, *Structural Chemistry*, 20, 263-275, (2009).

Williams, P. A., “Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials: Polysaccharides, Proteins and Polyesters”, *The Royal Society of Chemistry*, London, UK, (2011).

Wongkaew, M., Chaimongkol, P., Leksawasdi, N., Jantanasakulwong, K., Rachtanapun, P., Seesuriyachan, P., ... and Sommano, S. R., “Mango Peel Pectin: Recovery, Functionality and Sustainable Uses”, *Polymers*, 13(22), 3898, (2021).

Xu, H., Tai, K., Wei, T., Yuan, F., Gao, Y., “Physicochemical and in vitro antioxidant properties of pectin extracted from hot pepper (*Capsicum annuum*)”

L. var. acuminatum (Fingerh.) residues with hydrochloric and sulfuric acids”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(14), 4953-4960, (2017).

Xu, S., Liu, J., Huang, X., Du, L., Shi, F., Dong, R., Huang, X., Zheng, K., Liu, Y., Cheong, K., “Ultrasonic-Microwave Assisted Extraction, Characterization and Biological Activity of Pectin from Jackfruit Peel”, *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 90, 577-582, (2018).

Yang, J. S., Mu, T. H., Ma, M. M., “Optimization of ultrasound-microwave assisted acid extraction of pectin from potato pulp by response surface methodology and its characterization”, *Food Chemistry*, 289, 351-359, (2019).

Yapo, B. M., Robert, C., Etienne, I., Wathelet, B., Paquot, M., “Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts”, *Food Chemistry*, 100, 1356-1364, (2007).

Zhivkova, V., “Determination of Nutritional and Mineral Composition of Wasted Peels From Garlic, Onion And Potato”, *Carpathian Journal of Food Science & Technology*, 13(3), 134-146, (2021).

Zhu, C. P., Zhai, X. C., Li, L. Q., Wu, X. X., Li, B., “Response Surface Optimization of Ultrasound-Assisted Polysaccharides Extraction from Pomegranate Peel”, *Food Chemistry*, 177, 139-146, (2015).

EKLER

7. EKLER

EK A pH Ölçüm Sonuçları

Tablo A.1: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asit/asit karışımlarının (ekstraktantın) ve ekstraktların pH değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	Ekstraktantın pH değeri	Ekstraktın pH değeri SAE	Ekstraktın pH değeri MDE	Ekstraktın pH değeri UDE
H ₂ O	-	5,44	4,81	5,94	4,90
CA	-	2,25	3,37	3,21	2,98
AA	-	2,98	4,23	4,09	3,88
H ₂ SO ₄	-	1,23	1,60	1,51	1,37
HCl	-	1,03	1,42	1,31	1,19
CA-HCl	3/1	1,64	2,88	2,66	2,34
CA-HCl	1/1	1,35	2,20	2,00	1,72
CA-HCl	1/3	1,20	1,70	1,54	1,41
CA-H ₂ SO ₄	3/1	1,64	2,85	2,64	2,35
CA-H ₂ SO ₄	1/1	1,43	2,26	2,08	1,85
CA-H ₂ SO ₄	1/3	1,19	1,87	1,72	1,58
AA-CA	3/1	2,52	3,96	3,73	3,56
AA-CA	1/1	2,42	3,73	3,48	3,32
AA-CA	1/3	2,27	3,50	3,27	3,15
AA-H ₂ SO ₄	3/1	1,74	3,32	3,08	2,62
AA-H ₂ SO ₄	1/1	1,46	2,37	2,19	1,85
AA-H ₂ SO ₄	1/3	1,34	1,82	1,73	1,54
AA-HCl	3/1	1,60	3,35	3,03	2,62
AA-HCl	1/1	1,34	2,35	2,04	1,73
AA-HCl	1/3	1,16	1,73	1,54	1,40
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	1,08	1,44	1,28	1,24
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	1,14	1,50	1,34	1,29
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	1,13	1,54	1,45	1,34

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Tablo A.2: Soğan atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asit/asit karışımlarının (ekstraktantın) ve ekstraktların pH değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	Ekstraktantın pH değeri	Ekstraktın pH değeri SAE	Ekstraktın pH değeri MDE
H ₂ O	-	5,44	4,40	4,43
CA	-	2,25	3,13	3,03
AA	-	2,98	3,93	3,79
H ₂ SO ₄	-	1,23	1,58	1,45
HCl	-	1,03	1,34	1,28
CA-HCl	3/1	1,64	2,74	2,58
CA-HCl	1/1	1,35	2,09	1,91
CA-HCl	1/3	1,20	1,48	1,53
CA-H ₂ SO ₄	3/1	1,64	2,63	2,57
CA-H ₂ SO ₄	1/1	1,43	2,14	2,04
CA-H ₂ SO ₄	1/3	1,19	1,67	1,69
AA-CA	3/1	2,52	3,64	3,57
AA-CA	1/1	2,42	3,50	3,33
AA-CA	1/3	2,27	3,27	3,14
AA-H ₂ SO ₄	3/1	1,74	2,90	2,81
AA-H ₂ SO ₄	1/1	1,46	2,20	2,06
AA-H ₂ SO ₄	1/3	1,34	1,71	1,69
AA-HCl	3/1	1,60	2,92	2,82
AA-HCl	1/1	1,34	2,14	1,96
AA-HCl	1/3	1,16	1,55	1,56
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	1,08	1,36	1,35
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	1,14	1,46	1,37
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	1,13	1,48	1,40

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikroalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi.

Tablo A.3: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların pH değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın pH değeri	Ekstraktın pH değeri SAE	Ekstraktın pH değeri UDE	Ekstraktın pH değeri UD-SAE
H ₂ O	5,44	4,81	4,90	4,53
CA	2,25	3,37	2,98	2,97
AA	2,98	4,23	3,88	3,80
H ₂ SO ₄	1,23	1,60	1,37	1,38
HCl	1,03	1,42	1,19	1,23

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo A.4: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların pH değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın pH değeri	Ekstraktın pH değeri SAE	Ekstraktın pH değeri MDE	Ekstraktın pH değeri MD-SAE
H ₂ O	5,44	4,81	5,94	6,43
CA	2,25	3,37	3,21	2,63
AA	2,98	4,23	4,09	3,71
H ₂ SO ₄	1,23	1,60	1,51	1,15
HCl	1,03	1,42	1,31	0,97

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

Tablo A.5: Soğan atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların pH değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın pH değeri	Ekstraktın pH değeri SAE	Ekstraktın pH değeri MDE	Ekstraktın pH değeri MD-SAE
H ₂ O	5,44	4,40	4,43	4,80
CA	2,25	3,13	3,03	2,60
AA	2,98	3,93	3,79	3,58
H ₂ SO ₄	1,23	1,58	1,45	1,23
HCl	1,03	1,34	1,28	0,98

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu.

EK B Viskozite Ölçüm Sonuçları

Tablo B.1: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asit/asit karışımlarının (ekstraktantın) ve ekstraktların viskozite değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	Ekstraktantın viskozite değeri (cP)	Ekstraktın viskozite değeri (cP) SAE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MDE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) UDE
H ₂ O	-	0,81	1,38	1,09	1,16
CA	-	0,78	1,24	1,40	1,35
AA	-	0,83	1,13	1,19	1,06
H ₂ SO ₄	-	0,81	1,99	3,14	2,33
HCl	-	0,79	1,63	1,75	2,41
CA-HCl	3/1	0,82	1,41	1,58	1,70
CA-HCl	1/1	0,79	1,79	4,54	2,81
CA-HCl	1/3	0,79	2,05	1,84	2,51
CA-H ₂ SO ₄	3/1	0,78	1,46	1,65	1,69
CA-H ₂ SO ₄	1/1	0,78	1,68	2,40	2,34
CA-H ₂ SO ₄	1/3	0,87	2,31	3,67	2,55
AA-CA	3/1	0,82	1,06	1,41	1,22
AA-CA	1/1	0,78	1,10	1,50	1,24
AA-CA	1/3	0,83	1,17	1,55	1,28
AA-H ₂ SO ₄	3/1	0,84	1,24	1,47	1,51
AA-H ₂ SO ₄	1/1	0,80	1,66	2,18	2,17
AA-H ₂ SO ₄	1/3	0,84	2,08	4,03	2,50
AA-HCl	3/1	0,84	1,18	1,43	1,52
AA-HCl	1/1	0,78	1,68	3,92	2,37
AA-HCl	1/3	0,83	1,83	2,10	2,45
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	0,84	1,50	2,38	2,46
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	0,78	1,56	2,59	3,15
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	0,83	1,68	2,86	3,13

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi. Viskozite değerleri ortalama 21,5°C’de ölçülmüştür.

Tablo B.2: Soğan atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asit/asit karışımlarının (ekstraktantın) ve ekstraktların viskozite değerleri

Ekstraktant	Hacim Oran (V1/V2)	Ekstraktantın viskozite değeri (cP)	Ekstraktın viskozite değeri (cP) SAE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MDE
H ₂ O	-	0,81	1,27	1,51
CA	-	0,78	1,04	1,71
AA	-	0,83	1,00	1,48
H ₂ SO ₄	-	0,81	1,46	4,77
HCl	-	0,79	1,21	3,72
CA-HCl	3/1	0,82	1,25	2,29
CA-HCl	1/1	0,79	1,29	ÖA
CA-HCl	1/3	0,79	1,43	2,82
CA-H ₂ SO ₄	3/1	0,78	1,29	2,32
CA-H ₂ SO ₄	1/1	0,78	1,43	4,20
CA-H ₂ SO ₄	1/3	0,87	1,80	ÖA
AA-CA	3/1	0,82	1,14	1,52
AA-CA	1/1	0,78	1,09	1,63
AA-CA	1/3	0,83	1,14	1,73
AA-H ₂ SO ₄	3/1	0,84	1,31	1,90
AA-H ₂ SO ₄	1/1	0,80	1,34	3,84
AA-H ₂ SO ₄	1/3	0,84	1,80	ÖA
AA-HCl	3/1	0,84	1,29	1,81
AA-HCl	1/1	0,78	1,67	ÖA
AA-HCl	1/3	0,83	1,50	4,09
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	0,84	1,39	3,32
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	0,78	1,25	4,08
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	0,83	1,54	4,35

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi. Viskozite değerleri ortalama 21,5°C’de ölçülmüştür.

*Not: ÖA: Ölçüm alınamayan değerlerdir. İki faz oluşumu gözlemlendiğinden viskozite ölçümü yapılamamıştır.

Tablo B.3: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların viskozite değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın viskozite değeri (cP)	Ekstraktın viskozite değeri (cP) SAE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) UDE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) UD-SAE
H ₂ O	0,81	1,38	1,16	1,36
CA	0,78	1,24	1,35	1,67
AA	0,83	1,13	1,06	1,39
H ₂ SO ₄	0,81	1,99	2,33	3,73
HCl	0,79	1,63	2,41	2,55

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, UD-SAE: Ultrasonik Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu. Viskozite değerleri ortalama 21,5°C’de ölçülmüştür.

Tablo B.4: Sarımsak atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların viskozite değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın viskozite değeri (cP)	Ekstraktın viskozite değeri (cP) SAE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MDE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MD-SAE
H ₂ O	0,81	1,38	1,09	0,84
CA	0,78	1,24	1,40	0,95
AA	0,83	1,13	1,19	0,86
H ₂ SO ₄	0,81	1,99	3,14	0,82
HCl	0,79	1,63	1,75	0,79

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu. Viskozite değerleri ortalama 21,5°C’de ölçülmüştür.

Tablo B.5: Soğan atıklarının farklı ekstraksiyon yöntemleri ile saf su ve farklı organik-inorganik asitlerin (ekstraktantın) ve ekstraktların viskozite değerlerinin karşılaştırılması

Ekstraktant	Ekstraktantın viskozite değeri (cP)	Ekstraktın viskozite değeri (cP) SAE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MDE	Ekstraktın viskozite değeri (cP) MD-SAE
H ₂ O	0,81	1,27	1,51	0,90
CA	0,78	1,04	1,71	1,05
AA	0,83	1,00	1,48	0,96
H ₂ SO ₄	0,81	1,46	4,77	0,85
HCl	0,79	1,21	3,72	0,83

*SAE: Sıcak Asit Ekstraksiyonu, MDE: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon, MD-SAE: Mikrodalga Destekli-Sıcak Asit Ekstraksiyonu. Viskozite değerleri ortalama 21,5°C’de ölçülmüştür.

EK C Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon Yönteminin Sıcaklık ve Tüketilen Enerji Değerleri

Sarımsak atıklarından pektin eldesi için ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon işlemi oda sıcaklığında (T_1) başlatılmıştır. 15 dk. ultrasonik ekstraksiyon işlemi sonunda çözeltilerin sıcaklıkları ölçülmüştür (T_2) ve sıcaklıkların 43,90-47,50°C'ye kadar yükseldiği görülmüştür. Ayrıca ultrasonik destekli ekstraksiyon yönteminde kullanılan ultrasonik homojenizatör cihazının özelliği yardımıyla 15 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda tüketilen enerji miktarları da belirlenmiş ve değerler Tablo C.1'de sunulmuştur.

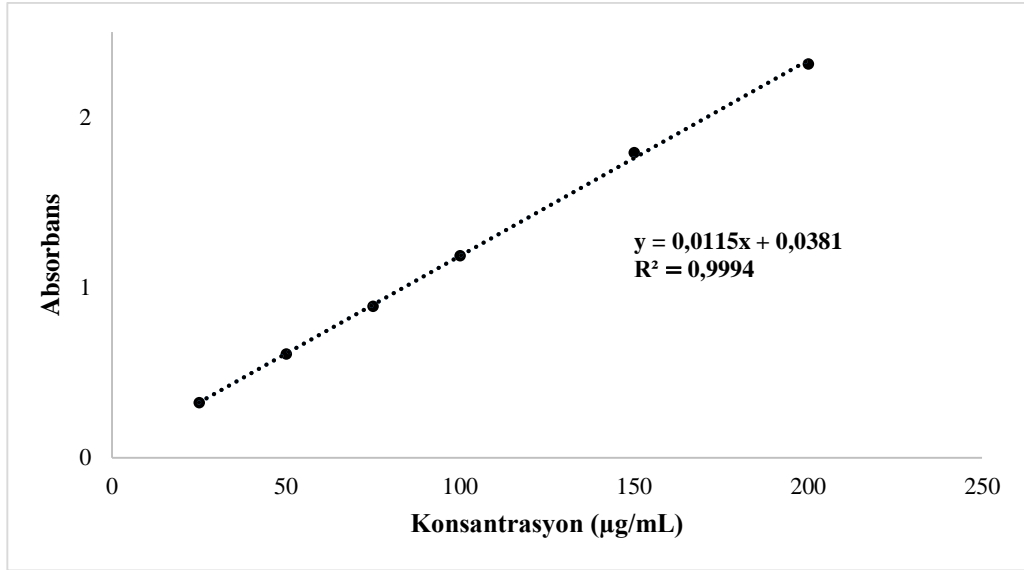
Tablo C.1: Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi ile sarımsak atıklarından elde edilen pektinlerin yüzde verimleri, ekstraksiyon ortamının sıcaklık ve tüketilen enerji değerleri

Ekstraktant	Hacim Oranı (V1/V2)	%PV UDE	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Tüketilen Enerji (kJ)
H ₂ O	-	8,82	24,30	46,20	41,21
CA	-	7,08	24,00	45,50	41,31
AA	-	7,60	24,00	45,20	38,68
H ₂ SO ₄	-	13,70	22,30	43,90	39,43
HCl	-	9,78	23,60	45,10	38,86
CA-HCl	3/1	6,99	24,80	46,10	42,72
CA-HCl	1/1	8,92	24,80	46,50	44,37
CA-HCl	1/3	9,27	24,60	45,90	44,23
CA-H ₂ SO ₄	3/1	10,13	25,40	46,80	41,24
CA-H ₂ SO ₄	1/1	12,00	25,50	47,00	40,81
CA-H ₂ SO ₄	1/3	12,97	25,50	47,20	40,66
AA-CA	3/1	7,38	23,90	45,70	40,52
AA-CA	1/1	7,32	24,00	45,60	39,06
AA-CA	1/3	7,26	24,00	45,70	39,03
AA-H ₂ SO ₄	3/1	9,87	24,10	46,30	38,86
AA-H ₂ SO ₄	1/1	11,98	24,10	46,50	40,08
AA-H ₂ SO ₄	1/3	12,77	24,00	46,40	39,32
AA-HCl	3/1	6,35	24,60	46,40	41,83
AA-HCl	1/1	8,62	24,90	46,50	40,89
AA-HCl	1/3	8,93	24,40	46,00	42,65
HCl-H ₂ SO ₄	3/1	11,42	25,50	47,50	41,08
HCl-H ₂ SO ₄	1/1	13,68	25,10	47,00	41,62
HCl-H ₂ SO ₄	1/3	13,98	25,00	47,10	41,54

*PV: Pektin Verimi, UDE: Ultrasonik Destekli Ekstraksiyon, V1: Birinci asidin hacmi, V2: İkinci asidin hacmi, T₁: Ekstraksiyon ortamının ilk sıcaklığı, T₂: Ekstraksiyon ortamının son sıcaklığı.

EK D Galakturonik Asit Kalibrasyon Eğrisi

Ekstrakte edilen pektin örneklerinin galakturonik asit (Gal-A) değerinin belirlenmesi için standart Gal-A çözeltileri kullanılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi kullanılarak %Gal-A değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil D.1’de ve kalibrasyon eğrisinin belirlenmesinde kullanılan standart Gal-A çözeltileri Şekil D.2’de sunulmuştur.



Şekil D.1: Galakturonik asit değerinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Şekil D.2: Galakturonik asit kalibrasyon eğrisinin elde edilmesinde kullanılan çözeltiler