



Interaction of Pectin with Food Components

Mehmet Koç^{1,a,*}, Feyza Elmas^{1,b}

¹Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Aydın Adnan Menderes University, 09010 Aydın, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Review Article</i></p> <p>Received : 15/04/2019 Accepted : 11/06/2019</p> <p>Keywords: Pectin Functional properties Protein Lipid Starch</p>	<p>Pectin is a polysaccharide found naturally in the cell walls of plants. Pectin is included in the formulation of many foods due to its functional properties. The interaction of pectin with other ingredients in foods is very important because it affects the appearance, texture and emulsion stability of the final product. With the structural arrangements provided by pectin, different hardness confectionery products, reduced fat absorption products, acidified milk beverages etc. can be produced. In this review, the pectin interactions with protein, sugar, starch and other food components and their technological applications; interactions of lipids with pectin in the body for human health; fruit and vegetable canned process with calcium interaction is mentioned.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi 7(9): 1360-1366, 2019

Pektinin Gıda Bileşenleri ile İnteraksiyonu

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Derleme Makale</i></p> <p>Geliş : 15/04/2019 Kabul : 11/06/2019</p> <p>Anahtar Kelimeler: Pektin Fonksiyonel özellikler Protein Lipid Nişasta</p>	<p>Pektin bitkilerin hücre duvarlarında doğal olarak bulunan bir polisakkarittir. Pektin sahip olduğu fonksiyonel özelliklerden (kıvam artırıcı, tekstüre, emülsifiye ve stabilize edici, jelleştirici ajan, yağ ikamesi vb.) dolayı birçok gıdanın formülasyonunda yer almaktadır. Pektinin gıdalar içerisindeki diğer bileşenler ile olan interaksiyonu son ürünün görünüşünü, dokusunu ve emülsiyon stabilitesini etkilediği için oldukça önemlidir. Pektinin sağlamış olduğu bu yapısal düzenlemeler ile birlikte farklı sertliklerde şekerlemeler, yağı emilimi azaltılmış ürünler, asitlendirilmiş süt içecekleri vs. üretilmektedir. Bu derleme çalışmasında pektinin protein, şeker, nişasta ve diğer gıda bileşenleri ile olan interaksiyonları ve teknolojik uygulamalarından; insan sağlığı açısından vücutta pektin ile lipidlerin etkileşiminden; meyve ve sebze konserve prosesinde kalsiyum ile olan interaksiyonundan söz edilmektedir.</p>

^a mehmet197@gmail.com

^b <https://orcid.org/0000-0002-7295-7640>

^a feyza.elmas35@gmail.com

^b <https://orcid.org/0000-0003-1847-5541>



Giriş

Pektin bitki hücrelerinin duvarlarında yer alan, molekül ağırlığı 30.000-100.000 arasında değişen bir polisakkarittir. Pektinin temel yapısı düz bölgede yer alan metillenmiş poli- α -(1.4)-D-galakturnik asit ve dallanmış veya tüylü bölgede bulunan α -(1.2)-L-ramnoz ünitelerinden oluşmaktadır (Şekil 1). Pektinler D-galakturnik asit birimlerinden farklı diğer şekerleri de içermektedir. Bunlar arasında D-galaktoz, L-arabinoz ve L-ramnoz en önemlileridir. Ramnoz moleküllerine uzun yan zincirler veya monomerler olarak çoğunlukla L-arabinoz ve D-galaktoz bağlanmıştır. Pektin moleküllerindeki galakturonik asitin bir kısmı metil alkol ile esterleşmiştir. Bu esterleşmiş poligalakturnik asitler pektinik asit, tuzları ise pektinat olarak adlandırılmaktadır. Pektin esterleşme derecesine bağlı olarak daha hidrofobik bir yapı oluşmaktadır. Pektin molekülündeki 100 galakturonik asit ünitesinde, esterleşmiş olanların sayısı pektinin esterleşme derecesini gösterir (Cemeroğlu, 2004).

Saf pektin açık renklidir ve suda çözünmektedir. Pektinin sulu çözeltisi pektin molekülünün lineer yapısına bağlı olarak viskoz bir yapı sergilediğinden en fazla %4'lük çözelti hazırlamak mümkündür (Kırk Othmer, 1976). Pektin çözeltisinin fiziksel özellikleri;

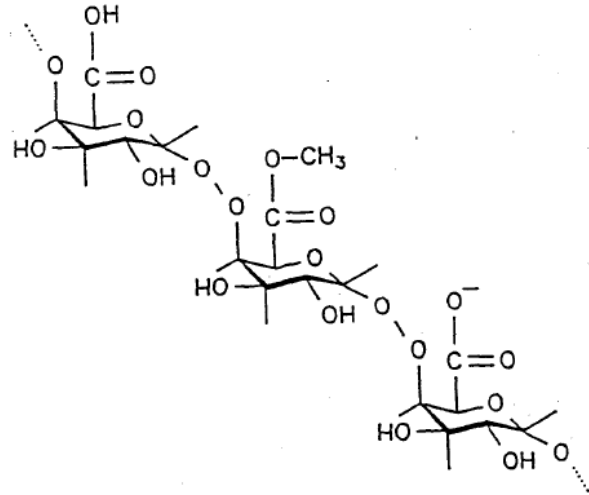
- Pektin molekülünün büyüklüğüne (Ishihara, 1992),
- Metoksilleşme derecesine (Pippen ve ark., 1953; Oakenfull ve Scott, 1984),
- Ayrışmış karboksilik gruplarının derecesine (Michel ve ark., 1982)
- Pektin molekülündeki ramnoz içeriğine (Axelos ve Thibault, 1991)

göre değişmektedir. Bunun yanısıra çözeltinin pH, ve iyon kuvveti de pektinin fiziksel özellikleri üzerine önemli rol oynamaktadır (Pippen ve ark., 1953; Oakenfull ve Scott, 1984; Chen ve Joslyn, 1967; Sato ve ark., 2004).

Herhangi bir bitkiden elde edilecek olan pektin miktarı ve bileşimi; bitkinin çeşidine, türüne, olgunlaşma durumuna, ekstraksiyonda kullanılan kısma, ekstraksiyon öncesi işlemlere ve ekstraksiyon yöntemine göre değişiklik göstermektedir (Gee ve ark., 1958). Pektin üretimi tüm ham maddeler için temel olarak aynı adımlardan oluşur. Genel olarak bu adımlar, hammaddedeki pektinin suda çözünür hale getirilmesi, zayıf asit çözeltisi ile ekstrakte edilip süzülerek artırılması, pektinin çöktürüldükten sonra yıkanıp kurutulması ve standardizasyonu şeklinde gerçekleştirilir. Ticari pektin, atık olarak kabul edilen turuncuğil kabuklarından, elma posasından, şeker pancarı küspesinden ve ayçiçeği tablalarından ekstrakte edilir. Ekstraksiyon işlemi pH 1,5-3,6 arasında değişen çeşitli asit çözeltilerinde 100°C sıcaklıkta 0,5-6 saat süresince gerçekleştirilmektedir (Thibault ve Ralet, 2001). Gıda endüstrisi için büyük önem ve kullanım alanına sahip olan pektin, jelleşme ve kıvam verici ajan olarak kullanılmaktadır. Pektin jel yapıcı, kıvam verici, emülgatör ve stabilizatör özelliklerinden dolayı reçel, jöle, marmelat ve süt ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pektinler, genel olarak metoksilasyon derecesine (DM) göre sınıflandırılır. Normal ekstraksiyon prosesi ile üretilen pektin, %50'den fazla metoksil grubu içerir ve

yüksek metoksilli (HMP) pektin olarak sınıflandırılır. Bunun yanı sıra, ekstraksiyon işleminin veya devam eden asit işleminin modifikasyonu %50'den daha az metoksil gruplarıyla düşük metoksilli (LMP) pektinleri oluşturmaktadır. Yüksek metoksilli pektinler jöle ve marmelatın hazırlandığı koşullarda diğer polisakkaritlere göre daha iyi jel ajanı görevi görmektedir. Düşük metoksilli pektinler ise düşük şeker konsantrasyonlarında daha düşük kalorili jöle ve marmelat hazırlanmasında kullanılır (Kırk Othmer, 1976). Ayrıca doğal olarak meyve ve sebzelerin yapısında yer alan pektin, meyve ve sebze teknolojinde son ürünün kalite kriterleri (doku, tat, depolama vb.) üzerine doğrudan bir etkiye sahiptir. Bu sebeple gıda uygulamalarında, sıcaklık, asitlik, iyon konsantrasyonu gibi dış etkenlerin pektin yapısında yol açtığı değişiklikler, pektinin diğer bileşenler ile olan interaksiyon mekanizması açısından oldukça önem arz etmektedir.



Şekil 1 Pektin molekülünün yapısı (Okenfull, 1991)
Figure 1 structure of pectin molecule (Okenfull, 1991)

Tablo 1 Farklı meyve ve sebzelerde pektin bileşimi (Kashyap ve ark., 2001)

Table 1 Pectin composition in different fruits and vegetables (Kashyap et al., 2001)

Meyve/Sebze	Taze /Kuru madde	Pektin Miktarı (%)
Elma	Taze	0,5-1,6
Muz	Taze	0,7-1,2
Şeftali	Taze	0,1-0,9
Çilek	Taze	0,6-0,7
Kiraz	Taze	0,2-0,5
Bezelye	Taze	0,9-1,4
Havuç	Kuru madde	6,9-18,6
Portakal	Kuru madde	12,4-28,0
Patates	Kuru madde	1,8-3,3
Domates	Kuru madde	2,4-4,6
Şeker pancarı küspesi	Kuru madde	10,0-30,0

Bu derlemede, pektinin diğer bileşikler ile olan interaksiyon mekanizmaları ve teknolojik uygulamaları hakkında bilgi sunulmaktadır.

Pektin ve Başlıca Gıda Bileşenleri Arasındaki İnteraksiyonlar

Pektin-Protein İnteraksiyonu

Son 20 yılda protein ve polisakkaritler arasındaki interaksiyonun belirlenmesine olan ilgi artmıştır. Bunun sebebi, canlı hücre işlevlerinde (Berdick ve Morawetz, 1954), endüstriyel uygulamalarda, mikroenkapsülasyon (Burgess ve Carless, 1984), protein ayrıştırılması ve saflaştırılmasında (Dubin ve ark., 1994), işlenmiş gıdalarda (Tolstoguzov, 1991) protein ve polisakkaritlerin bir arada yer almasıdır. Pektin ve protein arasındaki interaksiyon esas olarak pektin karboksil grupları ile protein peptid bağları arasında hidrojen sınırlaması nedeniyle oluşur (Wang et al. 2000; Girard et al. 2002; Bédié et al. 2008).

Pektin ve protein interaksiyonu ile gıdalarda istenilen doku ve emülsiyon özelliklerine ulaşılabilir. Sadece proteinlerin yer aldığı emülsiyon sistemleri pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerden kolaylıkla etkilenirken, polisakkaritlerin ilavesi ile daha stabil emülsiyon sistemleri oluşturulabilir (Delev ve Simeonova, 1995). Esterleşme derecesi (DE) %36 olan pektin Nötr pH'ya yakın ortamlarda, proteinler ile kuvvetli jel oluşturmak üzere çapraz bağlar oluşturur. Poli-L-lisin düşük metoksilli (LMP) pektin ile interaksiyona girerek oluşan bağların genişlemesini kontrol eder (Sharma ve ark., 2006).

Hidrokoloidlerin peynir altı suyu protein izolatu ve yumurta beyazının köpük oluşturma özelliğine etkisinin incelendiği çalışmada, pektin eklenmesi yumurta beyazının ve peynir altı suyu protein izolatının köpük hacmini değiştirmeyen köpük stabilitesini arttırmıştır. Pektin konsantrasyonunun artırılması ile daha stabil köpükler elde edilmiştir (Alben ve İbanoğlu, 2006). Ayrıca, gerçekleştirilen bazı çalışmalarda da pektinin yumurta akı proteinini (İbanoğlu ve Erçebeli, 2007), napin (küresel protein) (Schmidt ve ark., 2010) ve peynir altı suyu proteinini izolatu ile arasındaki elektrostatik interaksiyonun, köpük stabilitesini arttırmada oldukça etkili olduğunu göstermiştir. (Narchi ve ark., 2009).

Çalışmalarda hem polisakkaritlerin hem de proteinlerin, interaksiyon durumunda, güçlü çözücüler ile muamele edildiğinde çözünme göstermemesi, pektin ve protein arasında kuvvetli bir interaksiyon olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda ele alınması gereken bir interaksiyon, negatif yüklü polisakkarit ile proteinin bazik amino asit kalıntıları arasındaki iyonik interaksiyondur.

Birçok şekerleme ürününün üretilmesi esnasında pektin jelatin ile birlikte kullanılmaktadır. Bu tip ürünlerde uzun, sağlam, gamsı dokuyu oluşturmak için %7-10 arasında jelatine ihtiyaç duyulmaktadır. Hatta bazı ürünlerde istenilen yapının oluşturulabilmesi için %15 jelatin kullanılmalıdır. Düşük erime sıcaklığına sahip bu tip ürünlerde, jelatinin tek başına kullanılması sorun teşkil etmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için jelatinin bir kısmı yerine pektin ilave edilebilir. Şekerleme ürünlerinde jelatin ve pektinin bir arada bulunduğu durumda, elde edilen ürün yüksek sıcaklıklarda daha stabil kalmakta ve depolama süresi artmaktadır. Ürünlerin doku ve çiğneme özellikleri pektin/jelatin oranına göre ayarlanabilmektedir. İki jelleşme ajanının da pektin veya jelatin oluşan jel dokusu üzerine büyük etkileri vardır. Pektin oranının artması ile birlikte sert fakat kırılğan bir

doku oluşurken, jelatin oranının artması ile ise daha viskoz bir ürün oluşmaktadır. Ayrıca ürünün istenilen doku özelliklerine gelmesi için gerekli olan süre pektin ilavesi ile kısaltılabilmektedir (Sharma, 2006).

Pektin-Lipid İnteraksiyonu

Son zamanlarda, pektinin emülsiyon haline getirici ve emülsiyon stabilize edici özelliklerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu emülsiyon stabilize edici özellikler, hem iç (örn., Metilesterifikasyon derecesi, protein içeriği, asetilli gruplar ve moleküler ağırlık) hem de dış (örneğin pektin konsantrasyon, pH ve iyonik kuvvet) faktörler tarafından belirlenir.

Bir biyopolimer olarak pektinin eklenmesi, su içinde yağ emülsiyonunun sulu fazının viskozitesinde bir artışa yol açmaktadır (Dickinson., 2003). Ek olarak, anyonik yapısından dolayı yağ damlacıklarının çevresindeki alanlarda negatif alan (pH>3,5) sağlayarak emülsiyonların elektrostatik stabilitesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, pektinin su içinde yağ emülsiyonlarının viskozitesini arttırması, çözülmüş oksijenin yağ-su ara-yüzünden yayılmasını engelleyerek emülsiyonların oksidatif stabilitesini arttırdığı tespit edilmiştir (Dickinson, 2003).

Ayrıca, pektinin, Fe²⁺'ya bağlanma kabiliyetinin büyük ölçüde antioksidan kapasitesine sahip olması ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü Fe²⁺ kationunun, gıda ürünlerinin lipid oksidasyonunun en önemli yan oksidantı olduğu düşünülmektedir (Mei ve ark., 1998). Fe²⁺ gibi geçiş metalleri çoğunlukla, yağ damlacık yüzeyinde bulunan lipitlerin oksidasyonunu hızlandırabilecekleri emülsiyonların sulu fazında bulunmaktadır (McClements ve Decker, 2000). Bugüne kadar, EDTA bu amaç için yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, yapay katkı maddelerinin doğal alternatiflerle yenilenmesi talebinin artmasıyla birlikte, pektin gibi anyonik doğal polisakaritlerin Fe²⁺ bağlayıcılığının lipid oksidasyonunu geciktirme özelliğinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur (Chen, ve ark., 2010; Xu ve ark., 2017; Celus, 2018). Fe²⁺'nin gıda ürünlerinde (doğal olarak) oldukça bol olduğu göz önüne alındığında, pektin ve Fe²⁺ arasındaki etkileşimin oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, pektinin lipid antioksidan kapasitesinin, yalnızca Fe²⁺ kaplama kapasitesi ile ilişkili olmayıp, narenciye pektininin radikal süpürme kabiliyetine sahip olduğu, böylece oksidasyon reaksiyonunu sonlandırmak için elektron verici olarak etki ettiği de rapor edilmiştir (Huang ve ark., 2011; Matsumura ve ark., 2003).

Pektin gibi bitkisel polisakkaritlerin, hipokolesterolemik (kolesterol konsantrasyonunun düşmesi) etkilerinin olduğu, insanlar (Keys ve ark., 1961; Kay ve Truswell, 1977) ve hayvanlar (Lin ve ark., 1957; Wells ve Ershoff, 1961) üzerine gerçekleştirilen deneyler ile gösterilmiştir. Pektin safra tuzlarının ve nötral sterollerin vücuttan atılmasına yardımcı olmaktadır (Leveille ve Sauberlich, 1966). Pektinler ile lipidler arasındaki interaksiyon mekanizmasını açıklamak üzere birçok teori ortaya atılmış olsa da bu teorilerden iki tanesinin inandırıcılığı daha yüksektir. İlk teoriye göre pektin ile lipidler arasında doğrudan fiziksel-kimyasal bir interaksiyonun olduğu (Kay ve Truswell, 1977). Gerçekleştirilen çalışmalar pektinin çeşitli gıda ve bağırsak bileşenleri ile interaksiyona geçerek lipid sindirimini oranını ve kapsamını azalttığını göstermiştir (Beysseriat ve

ark., 2006). Bu etkiyi açıklamak için bir dizi farklı fizikokimyasal ve fizyolojik mekanizmalar önerilmiştir. Pektin, ince bağırsakta safra tuzları ve fosfolipitler ile interaksiyona girmekte, böylece yüzey aktif bileşenlerin miktarını azaltarak lipid sindirimini değiştirmektedir. Ayrıca, sulu çözümlerdeki pektinin konformasyon ve agregasyon durumu, bazı gastrointestinal bileşenlerle interaksiyonları nedeniyle değişmektedir. Örneğin, mide boşalma sürelerini veya sindirim enzimlerinin toplu taşınmasını değiştirerek, lipid sindirimini etkileyebilecek olan solüsyon reolojisindeki değişikliklere yol açmaktadır. Ayrıca, pektin, $CaCl_2$, $NaCl$ ve sindirim enzimleri gibi gastrointestinal sistemdeki diğer bileşenlerle de doğrudan interaksiyona girebilmektedir. Bunun yanı sıra, pektin lipit damlacıklarını (triacilgliseroller) stabilize etmek veya lipit sindirim ürünlerini (serbest yağ asitleri ve monoacilgliseroller) damlacık yüzeylerinden epitelyum hücrelerine çözündürmek ve nakletmek için kullanılabilir (McClements ve Lee, 2010). Diğer inanışa göre ise bağırsak mukozasının pektin tarafından kaplanmasıdır (Mokady, 1973). Yüksek yağ içeren diyet ile beslenen ratlar üzerine yapılan bir çalışmada pektin yiyenlerin serum kolesterol ve trigliserit seviyelerinde anlamlı bir azalma olduğu tespit edilmiştir (Lo ve Settle, 1980). Pektin molekülleri ince bağırsakta safra tuzlarının geri emilimini engellemekte, böylece kanın emdiği ve nakledilen kolesterol miktarını azaltmaktadır (Pfeffer ve ark., 1981).

Pektin-Şeker İnteraksiyonu

Pektinlerin en önemli özelliklerinden biri, Ca^{2+} iyonları, şeker ve asit varlığında jelleri oluşturma yetenekleridir. Pek çok gıda ürününün önemli bir bileşeni olan pektinlerin bu özelliği, sürekli üç boyutlu çapraz bağlı polimer molekülleri ağının oluşumunun bir sonucudur. Şeker ise pektinin jelleşme derecesine doğrudan etkili olup reçel ve marmelat sanayi için büyük önem arz etmektedir. Pektinlerin jel oluşumundaki şekerin işlevi, ester metil grupları arasındaki hidrofobik etkileşimleri teşvik ederek birleşme bölgelerini stabilize etmektedir. Şekerlerin etkisi, şekerin moleküler geometrisine ve komşu su molekülleri ile etkileşimlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Chen ve Joslyn (1967) suyun uzaklaştırılması ve pektin molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşturulması ile şekerlerin pektin çözeltisinin viskozitesini iyileştirdiğini saptamışlardır. Sato ve ark. (2008) da şeker eklenmesinin pektin çözeltisinin viskozitesini arttırdığını belirtmektedir. Kar ve Arslan (1999) viskozite iyileştirilmesini şekerlerin dielektrik sabitini düşürmeleri, su uzaklaştırma etkileri ve hidrojen bağları oluşturmaları ile ilişkilendirmişlerdir. Bulone ve ark. (2002) sakkarozun pektin jelatinizasyonu üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında, pektin moleküllerinin görünür çaplarının sakkaroz konsantrasyonunun artması ile arttığını bildirmişlerdir.

Pektin-Süt Bileşenleri İnteraksiyonu

Süt ürünlerinin raf ömürleri pH'nın düşürülmesi ile arttırılabilmektedir. Fakat düşük pH'larda süt ürünlerinin ısıl işleme tabi tutulması, proteinlerin denatüre olmasından ve çökmesinden dolayı mümkün olmamaktadır. Bu sorun pektin gibi hidrokolloidlerin ilave edilmesi ile aşılabilmektedir. Asitlendirilmiş süt içeceklerinin, içilebilir yoğurtların, süt ve meyve suyu karışımlarının

stabiliteyi pektin ilavesi ile sağlanabilmektedir (Pereyra ve ark., 1997). Süt ısıtıldığında ve laktik asit fermantasyonu ile asitlendirildiğinde kazein misellerinin ve partiküllerinin boyutları ve kompozisyonları değişmektedir (Glahn, 1982; McMahon ve Brown, 1984; Amice-Quemeneur ve ark., 1996). Büyük partikül boyutlarının oluşması sonucunda sinerize eğilimli bir dispersiyon oluşmaktadır.

Asitlendirilmiş süt ürünlerine yeterli derecede pektin ilave edilmesi ile, ortalama kazein partiküllerinin çapları $<1\mu m$ 'nin altına düşmekte, daha uniform büyüklük dağılımı elde edilmekte ve akış davranışı ise Newtonian'a doğru kaymaktadır.

Süt proteinlerinin yaklaşık %80'ini temsil eden kazein ile pektin interaksiyonun, asitlendirilmiş süt ürünlerinin stabilizasyonu üzerine yapılan bir çalışma, bu interaksiyonun asitlendirilmiş süt ürünlerinin stabilizasyonu için önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında LMP üzerindeki karboksilik asit gruplarının potansiyel olasılığı, elektrostatik interaksiyonları ve asitli sütün stabilitesini etkilediği sonucuna varılmıştır. Fakat çoğu araştırmacı, süt proteinlerinin elektrostatik interaksiyonlarının pektinle ilişkilendirilmiş olmasına rağmen, düşük metoksilli (LMP) ve yüksek metoksilli (HMP) pektin için hiçbir karşılaştırma yapılmamıştır.

Peynir altı suyu proteinlerinin emülsiyon özellikleri üzerine protein-pektin agregat üretiminin etkisinin, yüksek esterifiye edilmiş ve düşük esterifiye edilmiş pektinler için araştırıldığı çalışmada ise, düşük esterifiye edilmiş pektin ile peyniraltı suyunun protein kompleksleri, daha büyük agregat ürettiği gerçeğine rağmen, yüksek esterleştirilmiş pektinli komplekslerden daha iyi emülsiyon edici özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. (Kovacova ve ark., 2009).

Pektin ve kazein miselleri arasındaki interaksiyon, büyük ölçüde elektrostatik interaksiyona dayandırılmaktadır. Kazein misellerinin izoelektrik noktası 4,6, pektin karboksilik grubunun ise 2,9 ile 4,5 arasında değişim göstermektedir (Zhong ve ark., 1997). Pektin polielektrolit olduğu için, izoelektrik noktası, ayrışma derecesine, metilesterifikasyon derecesine ve metilester grubunun pektin zinciri boyunca molekül içi dağılımına bağlıdır. Kazein misellerinin pektin ile interaksiyonu, çoğunlukla seyreltilmiş sistemlerde dinamik ışık saçılımı ile incelenmiştir. Dinamik ışık saçılımı metodu (DLS) partikül yüzeyi etrafındaki asidik / bazik polielektrolitlerin adsorpsiyonu yoluyla stabilize edilerek seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Kazein misel veya misel agregatlarının büyüklüğü genellikle pH'a karşı problemlenmiş (stabilize edilmiş) ve polisakkarit varlığında partikül boyutlarının küçülmesi kazein agregatları üzerinde emilen bir pektin tabakasının varlığı ile açıklanmıştır.

Glahn (1982) pektin içeren asitlendirilmiş süt ürünlerin pektin içeriklerinin artması ile birlikte viskozitelerinde çok az bir artış olurken, daha stabil dispersiyonlar elde edildiğini ortaya koymuştur. Asitlendirilmiş sütün pektin stabilizasyon mekanizması açık bir şekilde bilinmemesine rağmen Haylock ve ark. (1995)'e göre bağlanmamış pektinin serum viskozitesini artırarak protein çökmesini önlediğini ileri sürmektedir. Glahn (1982) ise pektinin kazein partiküllerini elektrostatik olarak itmesi ile

stabiliteyi sağladığını vurgulamıştır. Kravtchenko ve ark. (1995) ise kazein yüzeyinde yaklaşık olarak 55 nm pektin tabakasının olduğunu ve bununda çökelmeyi engellediğini tahmin etmektedir.

Pektin-Nişasta İnteraksiyonu

Nişasta dışındaki farklı polisakkarit bileşenler doğal olarak nişasta içeren gıdalarda bulunmakla birlikte ayrıca su hareketliliği, stabilite ve viskoziteyi geliştirmek için gıda işleme sırasında ürünlere eklenebilmektedir. Nişastalı gıdaların viskozitesini kuvvetle arttıran katkı maddelerinin, amilazın hidroliz oranını azaltacağı ve besinsel faydalara katkıda bulunacağı öne sürülmüştür. Bu türden bir katkı maddesi, esas olarak galakturonik asitten oluşan ve hücre duvarı materyali olan pektindir (Willats ve ark., 2006). Özellikle “Jelly beans” olarak adlandırılan jöleli küçük şekerlemelerin üretiminde pektin nişasta kombinasyonundan yararlanılmaktadır. Pektin/nişasta oranının ayarlanması ile bu gibi ürünlerde tüketicilerin talep ettiği uzun ve viskoz doku elde edilebilmektedir (Sharma, 2006). Ayrıca, gerçekleştirilen çalışmalar (Sasaki ve Kohyama, 2012; Sasaki ve ark., 2015), pektin ile nişastanın *in vitro* sindirilebilirliğini azalttığını bildirmiştir. Pektinin nişasta sindirilebilirliği üzerindeki baskılayıcı etkisinin bir dizi faktörle ilişkili olduğu ve sadece reolojik özelliklerden kaynaklanmadığı ileri sürülmüştür. Bir reaksiyonun difüzyon kontrolü için önemli olanın, reaktif bileşenlerin nispi yayılma oranı olduğu belirtilmektedir. Bir pektin çözeltisi yüksek bir yığın viskozitesine sahipken, ilgili enzimler nispeten küçük olup (~10 nm); pektin molekülleri arasındaki ortalama boşluk, çok yüksek pektin konsantrasyonu haricinde, 10 nm'den çok daha büyüktür. Bu durum enzim için lokal viskozitenin saf çözücünükine yakın olmasını sağlayarak sindirilebilirliği büyük ölçüde etkilemektedir.

Pektin-Diğer Bileşenler ile İnteraksiyonu

Son zamanlarda pektinin diğer hidrokollooidlerle interaksiyonları derinlemesine incelenmiştir. Guar, agar-agar, aljinat, mineraller ve arap zıncığı ile düşük metoksilli pektinlerin interaksiyonu, polisakkarit kompleksleri arasında spesifik interaksiyonların var olduğunu göstermiştir. Bu bileşenlerden başlıcaları derleme kapsamında incelenmiştir;

Agar-agar, genellikle lokuma benzeyen süngerimsi ve hava ile kabartılmış hafif şekerleme olan “marşmelov” üretiminde jelleşme ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu ürünlerde daha yoğun bir doku elde etmek için kısmen veya tamamen agar-agar yerine pektin kullanılabilir. Bunun sonucunda ağızdaki his iyileşmekte ve ayırt edilebilir lezzet oluşmaktadır. Ayrıca pektinin su bağlama derecesinin artırılması ile daha iyi koruma ve daha uzun depolama stabilitesi elde edilmektedir (Sharma, 2006).

Düşük kalorili gıdalara olan talebin artmasıyla birlikte, düşük yağ ve şeker içeriğine sahip ürünlere olan ihtiyaç artmaktadır. Bir pektin-aljinat karışımı, düşük şekerli, düşük kalorili reçellerde ve jölelerde kullanılabilir isiya duyarlı jeller oluşturur. Toft (1982) yüksek miktarda L-glukronik asit kalıntısına sahip aljinatların ve yüksek metoksilli pektin karışımının ne aljinatın ne de pektinin tek başına jelleşmediği koşullar altında jeller oluşturduğunu bildirmiştir. Pektin aljinat gibi polisakkaritler ile interaksiyonundan önce düşük pH'da zincirlerin nötrale

olması gerekmektedir. Bu işlem esterifikasyonun elektrostatik geri itmeyi azaltmasıyla mümkün olmaktadır. pH değerinin 4 üstünde olması durumunda ise bu jel yapısının oluşumu engellenmektedir. Bu bulgu, çok düşük pH'da aljinatla düşük metoksi pektin jelleşmesinin kanıtı olmakla birlikte, etkileşim gerçekleşmeden önce zincirlerin yeterli miktarda nötrleştirilmesi gerektiğini ve sadece elektrostatik itmeyi azaltmak için esterleşmenin gerekli olduğunu göstermektedir. Pektin aljinat karışımı düşük sıcaklık koşullarında da iyi bir jel oluşturmaktadır (Sharma, 2006).

Pektinin mineral maddeler ile gerçekleştirmiş olduğu interaksiyonlardan en bilineni kalsiyum (Ca) iyonu ile olanıdır. Özellikle meyve ve sebzelerin konserveye işlenmeleri sırasında uygulanan ısısal işlem, çoğu zaman ürünlerde istenmeyen dokusal bozulmalara yol açabilmektedir. Bunun başlıca nedeni, hücre duvarına bağlı halde bulunan pektik bileşiklerin ısı etkisi ile çözünür hale geçmesidir. Bu sebep ile konserveye işlenecek bazı ürünlerde dolgu sıvısına CaCl₂ eklenir. Bu uygulamada temel amaç, hücre duvarına bağlı pektik bileşiklerde metal-iyon köprüsü şeklindeki bağların Ca⁺⁺ iyonu yardımı ile artırılması ve pektinin çözünür hale geçişinin sınırlandırılmasıdır (Cemeroğlu, 2004). Howard ve ark. (1994) gerçekleştirdiği bir çalışmada dolgu sıvısında %0,9 asetik asit ve %0,2 CaCl₂ bulunan konserveye işlenmiş biberlerde pektik bileşiklerin çözünür hale geçmesinin büyük ölçüde önlendiğini ve arzulanan dokunun depolama sırasında bile korunduğunu bildirmişlerdir.

Sonuç

Pektin bitkilerin yapısında doğal olarak bulunmasının yanı sıra birçok gıdanın üretilmesi esnasında doku düzenleyici, jelleştirici ve stabilizör ajan olarak ürün formülasyonu içerisinde yer almaktadır. Ürün formülasyonu içerisinde yer alan pektin gıdanın diğer bileşikleriyle interaksiyona girerek ürünün kalite özelliklerini değiştirmektedir. Şekerleme ürünlerinin üretilmesi esnasında jelatin, agar-agar ve nişasta ile interaksiyona girerek ürüne özgü doku oluşumuna katkıda bulunmakta; süt bileşenleri ile interaksiyona girerek asitlendirilmiş süt içeceklerinin, içilebilir yoğurtların ve süt ve meyve suyu karışımlarının stabiliteyi sağlamaktadır. Ayrıca kalsiyum iyonu ile interaksiyonu sonucunda arzulanan doku özelliklerinde meyve ve sebze konserveleri üretilmektedir. İnsan sağlığı açısından incelendiğinde ise lipidler ile interaksiyona girerek hipokolesterolemik etki sağladığı kanıtlanmıştır.

Kaynaklar

- Alben E, İbanoğlu, E. 2006. Hidrokollooidlerin peynir altı suyu protein izolatu ve yumurta beyazının köpük oluşturma özelliğine etkisi. Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu, 2006.
- Amice-Quemeneur N, Haluk JP, Hardy J, Kravtchenko TP. 1995. Influence of the acidification process on the colloidal stability of acidic milk drinks prepared from reconstituted non fat dry milk. J Dairy Sci., 78: 2683-2690.
- Axelos MAV, Thibault JF. 1991. Influence of the substituents of the carboxyl groups and of the rhamnose content on the solution properties and flexibility of pectins. Int J Biol Macromol., 13: 77-82.

- Berdick M, Morawetz H. 1954. The interaction of catalase with synthetic polyelectrolytes. *J Biol Chem.*, 206: 959-971.
- Beysseriat M, Decker EA, McClements DJ. 2006. Preliminary study of the influence of dietary fiber on the properties of oil-in-water emulsions passing through an *in vitro* human digestion model. *Food Hydrocoll.*, 20: 800-809.
- Bulone D, Martorana V, Xiao C, San Biagio PL. 2002. Role of sucrose in pectin gelation: static and dynamic light scattering experiments. *Macromolecules.*, 35: 8147-8151.
- Burgess DJ, Carless JE. 1984. Microelectrophoretic studies of gelatin and acacia for the prediction of complex coacervation. *J Colloid Interface Sci.*, 98: 1-8.
- Celus M, Kyomugasho C, Salvia-Trujillo L, Van Audenhove J, VanLoey A, Grauwet T, Hendrickx ME. 2018. Interactions between citrus pectin and Zn²⁺ or Ca²⁺ and associated *in vitro* Zn²⁺ bioaccessibility as affected by degree of methylesterification and blockiness. *Food Hydrocoll.*, 79: 319-330.
- Cemeroğlu B. 2004. Meyve ve sebze işleme teknolojisi Cilt 1-2. Başkent Klise Matbaacılık, Ankara.
- Chen TS, Joslyn MA. 1967. The effect of sugars on viscosity of pectin solutions. *J Colloid Interface Sci.*, 25: 346-352.
- Chen TS, Joslyn MA. 1967. The effect of sugars on viscosity of pectin solutions. *J Colloid Interface Sci.*, 25: 346-352.
- Chen, B, McClements DJ, Decker EA. 2010. Role of continuous phase anionic polysaccharides on the oxidative stability of menhaden oil-in-water emulsions. *J Agric Food Chem.*, 58: 3779-3784.
- Delev PG, Simeonova LS. 1995. Emulsifying properties of protein-pectin complexes and their use in oil containing foodstuffs. *J Sci Food Agric.*, 68: 203-206.
- Dickinson E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocoll.*, 17: 25-39.
- Bubin PL, Gao J, Mattison KW. 1994. Protein purification by selective phase separation with polyelectrolytes. *Separation and Purification Methods.*, 23: 1-16.
- Gee M, McComb EA, McCready RM. 1958. A method for the Characterization of Pectin in Some Fruit and Sugar-Beet Marce. *Food Research.*, 23: 341-349.
- Glahn PE. 1982. Hydrocolloid stabilization of protein suspensions at low pH. *Food Sci Nutr.*, 6: 171-177.
- Haylock SJ, Towler C, Hewitt SA. 1995. Dairy component interactions in food products. In *Ingredient Interactions Effects on Food Quality*. (Gaonkar, Dekker). New York. Chapter 10, 295-320.
- Huang PH, Lu HT, Wang YT, Wu MC. 2011. Antioxidant activity and emulsion-stabilizing effect of pectic enzyme treated pectin in soy protein isolate-stabilized oil/water emulsion. *J Agric Food Chem.*, 59: 9623-9628.
- Ibanoglu E, Ercebeli EA. 2007. Thermal denaturation and functional properties of egg proteins in the presence of hydrocolloid gums. *Food Chem.*, 101: 626-633.
- Ishihara A. 1992. On the viscosity of chain polymers. *Polym.*, 33: 111-112.
- Kar F, Arslan N. 1999. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, L-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. *Carbohydr Polym.*, 40: 285-291.
- Kashyap DR, Vohra PK, Chopra S, Tewari R. 2001. Applications of pectinases in commercial sector: a review. *Bioresour Technol.*, 77: 215-27.
- Kay RM, Truswell AS. 1977. Effect of citrus pectin on blood lipids and faecal steroid excretion in man. *Am J Clin Nutr.*, 30: 171-175.
- Keys A, Grande F, Anderson JT. 1961. Fiber and pectin in the diet and serum cholesterol concentration in man. *Proc Soc Exp Biol Med.*, 106: 555-558.
- Kravtchenko TP, Parker A, Trespoey A. 1995. Colloidal Stability and Sedimentation of Pectin-Stabilized Acid Milk Drinks. (Dickinson, Lorient). Eds In *Food Macromolecules and Colloids*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 349-355.
- Kovacova R, Synytsya A, Stetina J. 2009. Characterisation of Whey Proteins-Pectin Interaction in Relation to Emulsifying Properties of Whey Proteins. *Czech J. Food Sci.*, Vo 127.
- Leveille GA, Sauberlich HE. 1966. Mechanism of the cholesterol-depressing effect of pectin in the cholesterol-fed rat. *J Nutr.*, 88: 209-214
- Lin TM, Kim KS, Karvinen E, Ivy AC. 1957. Effect of dietary pectin, protopectin and gum arabic on cholesterol excretion in rats. *American Journal of Physiology.*, 188: 66-70.
- Lo GS, Settle SL. 1980. Effects of soy polysaccharide fiber on lipid metabolism in rats. *Fed Proc.*, 39: 784.
- Matsumura Y, Egami M, Satake C, Maeda Y, Takahashi T, Nakamura A, Mori T. 2003. Inhibitory effects of peptide-bound polysaccharides on lipid oxidation in emulsions. *Food Chem.*, 83(1): 107-119.
- McClements DJ, Li Y. 2010. Review of *in vitro* digestion models for rapid screening of emulsion-based systems. *Food Funct.*, 1: 32-59.
- McClements D., Decker E. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J Food Sci.*, 65(8): 1270-1282.
- McMahon DJ, Brown RJ. 1984. Composition, structure, and integrity of casein micelles: a review. *J Dairy Sci.*, 67: 499-512.
- Mei L, Decker EA, McClements DJ. 1998. Evidence of iron association with emulsion droplets and its impact on lipid oxidation. *J Agric Food Chem.*, 46(12): 5072-5077.
- Michel F, Doublier JL, Thibault JF. 1982. Investigations on high-methoxyl pectins by potentiometry and viscometry. *Prog Food Nutr Sci.*, 6: 367-372.
- Mokady S. 1973. Effect of dietary pectin and algin on blood cholesterol level in growing rats fed a cholesterol-free diet. *Nutr Metab.*, 150: 290-294.
- Narchi I, Vial Ch, Djelveh G. 2009. Effect of protein-polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. *Food Hydrocoll.*, 23: 188-201.
- Oakenfull D, Scott A. 1984. Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins. *J Food Sci.*, 49: 1093-1098.
- Oakenfull, D. G., in *The Chemistry and Technology of Pectin*, Walter, R. H., Ed., Academic Press, New York, 1991, 87. With permission
- Othmer K. 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. Bask., Vol. I, Wiley-Interscience. New York.
- Pereyra R, Schmidt KA, Wicker L. 1999. Interaction and stabilization of acidified casein dispersions with low and high methoxyl pectins. *J Agr Food Chem.*, 45: 3448-3451.
- Pfeffer PE, Doner LW, Hoagland PD, McDonald GG. 1981. Molecular interactions with dietary fiber components. Investigation of the possible association of pectin and bile acids. *J. Agric. Food Chem.*, 29: 455-461.
- Pippen EL, Schultz TH, Owens HS. 1953. Effect of degree of esterification on viscosity and gelation behavior of pectin. *J Colloid Sci.*, 8: 97-104.
- Sasaki T, Kohyama K. 2012. Influence of non-starch polysaccharides on the *in vitro* digestibility and viscosity of starch suspensions. *Food Chem.*, 133: 4.
- Sasaki T, Sotome I, Okadome H. 2015. *In vitro* starch digestibility and *in vivo* glucose response of gelatinized potato starch in the presence of non-starch polysaccharides. *Starch-Starke.*, 67:(5e6).
- Sato Y, Kawabuchi S, Irimoto Y, Miyawaki O. 2004. Effect of water activity and solvent-ordering on intermolecular interaction of high-methoxyl pectins in various sugar solutions. *Food Hydrocoll.*, 18: 527-534.

- Schmidt I, Novales B, Boué F, Axelos MAV. 2010. Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale. *J. Colloid Interface Sci.*, 345: 316–324.
- Sharma BR, Naresh L, Dhuldhoya NC, Merchant SU, Merchant UC. 2006. An overview on pectins. *Times Food Processing Journal.*, 44-51.
- Thibault JF, Ralet MC. 2001. In *Advanced Dietary Fibre Technology*, Blackwell Science, 369-378.
- Toft K. 1982. Interactions between pectins and alginates, *Prog Food Nutr Sci.*, 6: 89.
- Tolstoguzov VB. 1991. Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction. *Food Hydrocoll.*, 4: 429-468.
- Wells AF, Ershoff BH. 1961. Beneficial effects of pectin in prevention of hypercholesterolemia and increase in liver cholesterol in cholesterol-fed rats. *J Nutr.*, 74: 87-92.
- Willats WGT, Knox P, Mikkelsen JD. 2006. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends Food Sci Technol.*, 17: 97-104.
- Zhong ZH, Williams MAK, Goodall DM, Hansen ME. 1998. Capillary electrophoresis studies of pectins. *Carbohydr Res.*, 308: 1-8.
- Xu X, Liu W, Luo L, Liu C, McClements DJ. 2017. Influence of anionic polysaccharides on the physical and oxidative stability of hydrolyzed rice glutelin emulsions: Impact of polysaccharide type and pH. *Food Hydrocoll.*, 72: 185–194.