

## Bir Jelleşme Maddesi Olarak Pektin

Öğr. Gör. Ö. Utku ÇOPUR

U.Ü. Ziraat Fakültesi Tarım Ürünleri Teknolojisi Bölümü — BURSA

### 1. GİRİŞ

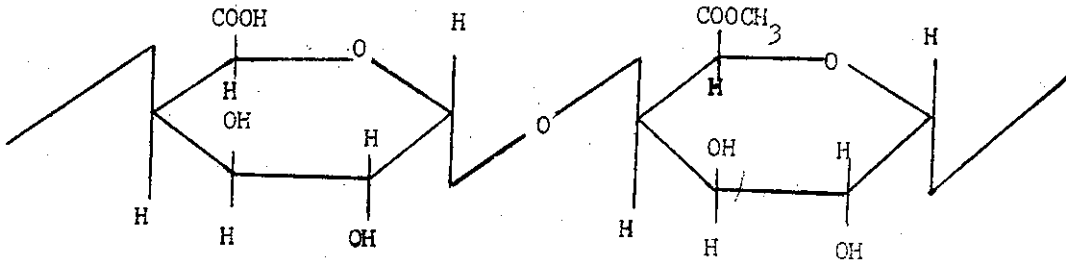
Pektin, jel oluşturma özelliğinden yararlanılan ve en önemli kullanım alanı gıdalar olan bir katkı maddesidir. Bu nedenle pektin reçel marmelat, jelle gibi mamullerin üretiminde kullanılır. Yüksek bitkilerin hücreleri arasında yada hücre duvarlarında yer alan pektin, bitki dokularının çoğunda ve tam olgunlaşmamış meyvelerde suda çözünmeyen «protopektin» şeklinde bulunur. Meyve olgunlaştıkça protopektin suda çözünür forma dönüşür. Bu değişim, olgunlaşma ile oluşan dokusal değişimin kaynağıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip doğal pektinlerin (protopektinler) suda çözünmezliği muhtemelen, pektik maddeler arasındaki birincil ve ikincil bağlara, hücre çeperlerindeki diğer maddelere, çok değerli katyonların ve karboksil grubu içeren çözünmeyen tuzların oluşmasına ve büyük moleküllerin hücre çeperlerindeki diğer maddelerce sarılmasına bağlıdır.

Pektik maddelerin miktarı ve kimyasal bileşimi, bitkisel kaynağa bağlı olarak farklılık göstermektedir. Aşağıdaki tablo'da bazı bitkisel materyallerin pektin içerikleri verilmiştir.

Tablo 1. Farklı Bitkisel Materyallerin Pektin İçerikleri (Graham (1977))

Bitkisel Materyal	Toplam Pektik Madde (Kurumaddede % olarak)
Patates	2.5
Elma	3.0
Havuç	10.0
Domates	15.0
Elma Posası	15.0 - 20.0
Şeker Pancarı Pulpu	15.0 - 20.0
Ayçiçeği Tablası (tohumuz)	25.0
Sitrus Kabuğu (albedo)	30.0 - 35.0

Pektin terimi, uygun koşullarda jel oluşturan, farklı oranda metil ester grupları içeren suda çözünen pektinik asitler ifade eder. Pektik asitler, esas olarak metil ester grubu ihtiva etmeyen kolloidal poligalaktronik asitlerden ibarettir. Pektik maddeleri oluşturan birimler galaktronik asit ve metil kökü olup, birbirlerine  $\alpha$  1-4 bağlantısı ile doğrusal bir zincir oluşturarak bağlanmışlardır. Aşağıdaki şekilde bu özellik görülmektedir.



Pektinler esterleşme derecelerine göre yüksek metoksilli ve düşük metoksilli olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar.

Yüksek metoksilli (HM) veya yüksek esterli Pektinler: Karboksil gruplarının % 50'sinden fazlası esterleşmiştir. Yani esterleşme derecesi % 50'nin üzerindedir. Bu oranda bir ester düzeyi, % 6-7'lik metoksil bileşimine karşı gelmektedir. Yüksek ester pektinleri nisbeten yüksek şeker ve asit konsantrasyonu var-

lığında jel oluşturma yeteneğindedirler. Jelleşme süresinin ölçümünün sağladığı kolaylık, yüksek esterli pektinlerin, hızlı jelleşebilen ve yavaş jelleşebilen pektin olarak sınıflandırılmasını gerektirmiştir. Hızlı jelleşebilen pektinlerin esterleşme derecesi (% 68'in üzerinde), yavaş jelleşebilen pektinlerin esterleşme derecesinden (yaklaşık % 60) daha fazladır.

Düşük metoksilli (LM) veya düşük esterli Pektinler: Karboksil gruplarının % 50'sinden

azı esterleşmiştir. Bu oran genelde % 30 - 50 arasındadır. Düşük esterli pektinler şeker ve/veya asite gerek duymaksızın, uygun katyonların varlığında jel oluşturabilirler.

## 2. Bir Jelleşme Maddesi Olarak Pektin

Pektinin jel oluşturabilmesi için, ortamda mevcut bir dehidrasyon maddesi bulunmalıdır. Alkol ve aseton pektin çözeltilerinden pektinin çökeltilmesi için tipik dehidrasyon maddeleridir. Reçel, marmelat ve jellelerin üretiminde dehidrasyonu şeker sağlar, iyi bir jel oluşumunda uygun pektin - asit - şeker oranı korunmalıdır. Şekerden tasarruf etmek için, pektin ve asit miktarının iyi ayarlanması birçok araştırmaya konu olmuştur. Asitliğin % 0.1' den % 1.7'ye yükseltilmesi yaklaşık olarak şekerden % 20 tasarruf edilmesini sağlar. Aynı durum pektin için de geçerlidir. Meyve pulp ve sularında pektin yüzdesinin belirli sınırlar içerisinde (pektin içeriği % 0.5 - 1.5) yükselmesi, jel oluşumu için, daha düşük miktarda şeker gerektirir. Pektik maddelerde mevcut bulunan metoksil grubu sayısı, iyi bir jel oluşumunda ve pektinin jel oluşturma kapasitesinde önemli rol oynar. Tamamen esterleşmiş pektinik asitlerin (doğal halde bulunmayan), içermeleri gereken teorik metoksil grubu % 16'dır. Tabii şekilde elde edilen pektinler, % 9.5'den % 11'e kadar metoksil grubu içermektedirler. Şayet % 8 esterleşme derecesine kadar esterleşmişse, jel oluşması için en uygun pektinik asiti verir (Berk, 1980).

### 2.1. Yüksek Esterli Pektinlerde Jel Oluşumu

Graham (1977), Kertsz (1951)'e atfen pektik maddelerden jel oluşumunun karmaşık bir işlem olduğu ve mekanizmanın tam olarak anlaşılmadığını ifade etmiştir. Eğer jel, katı ile sıvı arasında organize olmuş halde bulunan madde olarak tanımlanırsa, pektin jeli de pektin çözeltisi ile pektin çökeltisi arasında yer alan, organize olmuş pektin ve çözelti değişkenleridir. Çözünmüş pektinin, yüksek katı madde içeren jel oluşturabilmesi için, iki faktör ile arada bulunmalıdır; Birincisi, çözünebilen katıların (şeker veya poliyol) % 50'nin üzerinde bulunması gerektiğidir. En iyi sonuç ise % 60'ın üzerindeki koşullarda sağlanabilir. Graham (1977), Bender (1949)'a atfen şeker

rin su çekici fonksiyonu olduğunu bildirmesine karşın, diğer araştırmacıların şeker, pektin ve sulu hidrojen bağlarıyla birbirlerini etkilediğini ileri sürmüş ve Rees (1972)'in hidrojen bağları desteğini kabul etmediğini ve şekerin ana fonksiyonunun su aktivitesini kontrol etmek olduğunu belirtmiştir. İkinci gerekli faktör; iyonize olmamış karboksil gruplarını, faydalanılacak düzeye getirmek için, yaklaşık pH 3'e ayarlanması gereken asitlik düzeyidir. Bu iki faktörün bir araya gelmesi ve çözünmüş pektin oranının % 0.5 dolayında olmasıyla jelleşme oluşur.

Esterleşme derecesi % 70 veya üzerindeki pektinler pH 3.0 - 3.4 aralığında ve kaynama noktasına yakın yüksek sıcaklıklarda şekerle mükemmel jel oluştururlar.

Ester oranı % 50 - 70 olan pektinler, pH 2.8 - 3.2 aralığında ve biraz daha düşük sıcaklıklarda şekerle iyi kalitede jel oluştururlar.

Esterleşme derecesi % 85'in üzerinde olan pektinler, asit ilave edilmeden şekerle jel oluşturabilirler.

Esterleşme oranı, % 50 ester içerecek düzeye düşünce, jelleşme süresi uzamakta ancak % 50'nin altındaki esterleşme derecesinde, jelleşme süresi tekrar birdenbire azalmaktadır (Graham, 1977).

% 65.9 - 73.7 ester içeren pektinlerin pH 3'ün altında jel oluşturma yeteneklerinde çok az bir değişim olurken, pH 3'ün üzerinde jel oluşturma yetenekleri kaybolmaktadır. Örneklerin ester içerikleri daha da düşürülürse, düşük pH derecelerinde jel oluşturma yetenekleri artar.

### 2.2. Düşük Esterli Pektinlerde Jel Oluşumu

Düşük esterli pektinler, kalsiyum gibi çok değerli katyonların katımıyla jel oluşturma yeteneğindedir. Düşük metoksilli pektinlerden jel oluşum mekanizması ve oluşan jelin yapısını ilgilendiren farklı görüşler ortaya atılmıştır. Graham (1977), Harvey (1960)'a atfen pektin gibi uzun zincirli polimer çözeltilerden jel oluşumunu, komşu makro moleküllerin çapraz bağlanarak mekanik dayanımı yüksek bir ağ yapısı oluşturması ile açıklamıştır. Çapraz bağlar; hidrojen bağları, iyonize karboksil grupları ile destekleme katyonu arasında ekvalent

çekim ve muhtemelen kovalent bağları içerir.

Bazı araştırmacılar, kalsiyum jelinin kırılma yapısını; yüksek esterli jellerin, uzun hidrojen bağlarına kıyasla daha kısa olan kalsiyum iyonları ile karboksil grupları arasındaki bağların dayanıklılığına bağlamaktadırlar. Bundan dolayı kırılma çok düşük ester içerikli pektinlerin oluşturduğu jellere özgü olmaktadır. Eğer çapraz bağlar birden fazla pektin zinciri içeriyorsa, pektin molekülleri bu bağ yerlerinden yaklaşılmaktadırlar (Graham, 1977).

Düşük metoksilli pektin jelinin dayanıklılığı; esterleşmenin büyüklüğüne ve pektinik asit zincirindeki ester gruplarının dağılımına bağlıdır. Arzu edilen nitelikte jel özellikleri için, düşük esterli pektinlerin esterleşme derecesi % 30 - 50 arasında olmalıdır.

Karboksiller arasındaki kalsiyum desteği ve sıkışmasının, düşük metoksilli jel oluşumundan sorumlu olduğu düşünülerek bu mekanizmaların jelin kararlılığına yeterli katkıda bulunmadığı belirtilmiş, diğer taraftan yüksek ve düşük şekerli jellerin 3 boyutlu bölgelerde yayılan bir mekanizma ile oluştuğu ileri sürülmüştür (Graham, 1977).

Asit veya enzimle metil grubu uzaklaştırılmış pektinleri jellerinde gözlenen farklılık, bu iki tür pektindeki metil ester gruplarının farklı dağılımına bağlanmaktadır. Düşük esterli pektinlerde bu grupların daha eşit şekilde dağıtılması ile daha güçlü jellerin üretimi düşünülmektedir, Hidroklorik asit ve sodyum hidroksitle deesterifiye edilmiş pektinlerin ester dağılım modellerinin aynı olduğu, enzim ile metil grubu uzaklaştırılmış pektinin ise bunlardan farklı olduğunu belirtmiştir.

Kalsiyum pektinat jelinin sertliğinin belirlenmesinde önemli rol oynayan bir diğer özellikte molekül ağırlığıdır. Bazı araştırmacıların bu tip jellerin sertliğinin, yüksek katı madde içeren jellere göre molekül ağırlığından daha az etkilendiğini düşüncelerine rağmen, yeni çalışmalar molekül ağırlığının, düşük katı madde içeren jellerden daha kaliteli jel yapısı sağlamaadaki önemini ortaya çıkartmıştır.

Düşük metoksilli pektinler, pH 2.5 - 6.5 aralığındaki jelleştirilecek ürünlerin üretimi için, kullanıma çok uygundur. Bunlar, genelde

düşük pH'lı meyve jelleri veya yüksek pH'lı jelleştirilmiş süt ürünlerinin üretiminde kullanılırlar.

Düşük metoksilli pektin jelinde kullanılan katyon kalsiyumdur. Elde edilen pektinin ester düzeyi düştükçe, jel oluşturmak için gerekli kalsiyum miktarı azalır. İstenilen jel için gerekli kalsiyum miktarı, jel oluşturan pektinin deesterifikasyonunda uygulanan yöntemlere göre değişir. Graham (1977), Daesburg (1965)'a atfen, Optimum kalsiyum konsantrasyonlarını, enzimatik işleme hazırlanmış pektinlerde 4 - 10 mg kalsiyum/gram pektin, amonyak işlemleriyle elde edilmiş pektinlerde 15 - 30 mg kalsiyum/gram pektin, asitle deesterifiye edilmiş pektinler için, 15 - 30 mg kalsiyum/gram pektin olarak ifade etmiştir.

Kalsiyumun ilave edilme yöntemi jelin özellikleri üzerinde etkili olan bir faktördür. Jel eldesinde en uygun yol pektinin, kalsiyum verilmmeden önce çözündürülmesi ve daha sonra kalsiyum içeren çözeltinin katılmasıdır. Eğer pektin ve kalsiyum birlikte katılacaksa monobazik kalsiyum fosfat gibi yavaş çözünen kalsiyum tuzları kullanılmalıdır.

### 3. Jel Oluşumu İçin Optimum Koşullar

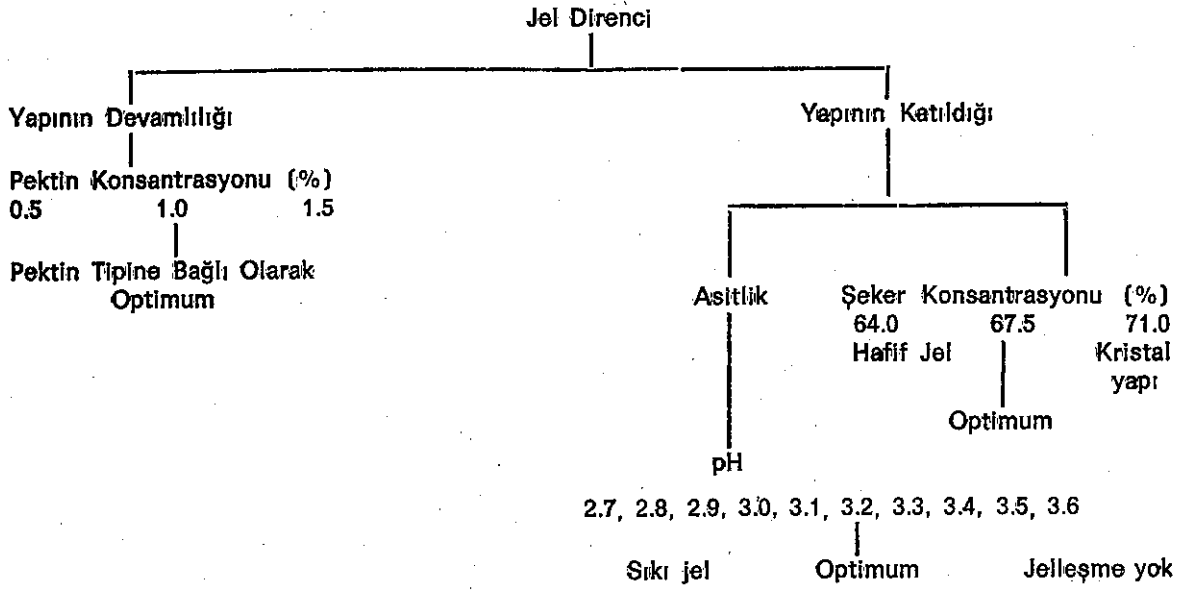
Mükemmel özellikte bir jel oluşturmak için gerekli şartlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Kullanılan pektin oranı jel oluşumunda etkin rol oynayan unsurlardan birisi olup, kullanılması gereken optimum pektin miktarı pektinin jel derecesine bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte genelde % 1 veya biraz altındadır.

Pektinin jel derecesi, bir pektin preparatının ticari değer ölçüsü olarak kabul edilmekte olup, 1 kg pektine karşılık kaç «kg» şeker kullanılabileceğini ifade eder. Örneğin 150 jel dereceli (150 grade) pektin; 1 kg pektin için 150 kg şeker kullanılabileceğini gösterir.

Kullanılan her pektin ve şeker konsantrasyonuna karşılık gelen bir pH değeri vardır. Yüksek metoksilli pektinlerde bu pH değeri genelde 2.8 - 3.6 arasında değişir. 3.6'nın üzerindeki pH değerlerinde, yani asitlik azaldık-

Tablo 2. Jel Oluşumu İçin Optimum Koşullar



Kaynak : Desrosler (1982).

ça, kısmi jel oluşumu görülür. pH 3.6'nın altına düştükçe jelin kıvamı artar ve jelde bir katılaşma görülür. Fakat pH belli bir değere (pH 2.8) düştükten sonra, jel civır ve sulanır, bu olaya «syneresis» denir. Nihayet pH 2.2'de pektin, jel yapma özelliğini tamamen kaybeder. pH'nın jel kıvamına etkisi, pektin ağını oluşturan liflerin, belli pH değerlerinde esneklik kazanması şeklinde açıklanmaktadır. Sözkonusu pH'nın ayarlanması, dışarıdan asit ilavesiyle mümkün olmaktadır. Bunun için genellikle sitrik asit, tartarik asit veya laktik asit kullanılır. Kullanılacak asit miktarı, asitin çeşitine bağlı olarak değişir. Örneğin az miktardaki tartarik asit, pH'yı süratle düşürürken, aynı noktaya erişebilmek için sitrik asitten daha fazla kullanmak gerekir. Laktik asit bu iki asitin arasında bir özellik gösterir. Genel bir değer verilirse üründe toplam titrasyon asitliği % 0.7 - 1.2 (laktik asit cinsinden) olursa, gerek pH istenilen sınırdaki kalır, gerekse de istenilen tat oluşur (Cemeroğlu, 1976). Uygulamada genellikle sitrik asitin % 50'lik çözeltisi kullanılır.

Sağlam yapılı bir jel oluşumu için, şeker belirli konsantrasyonda tutulmalıdır. Genellikle kullanılan şeker sakkarozdur. Ürünün pH'sı ne kadar düşük, sıcaklık ne kadar yüksek, kaynatma süresi ve bunu takip eden soğutma ne kadar uzun ise, sakkarozun inversiyonu o kadar fazla olur. Inversiyon oranı belirli sınırlar içinde tutulmalıdır. Düşük inversiyon, kristalizasyonla sonuçlanır. Yüksek inversiyon ise, jel içerisinde dekstrozun granülasyonuna neden olur. Genel bir değer verilirse reçel ve benzeri mamulilerde toplam şeker oranının % 68' den fazla ve bu toplam şekerinde % 30 - 35 kadarının invert şeker olması kristalizasyonu kesin olarak önler (Cemeroğlu, 1976). Ayrıca kristalizasyonun önlenmesinde diğer bir yol da şekerin bir kısmının glikoz şurubu olarak verilmesidir.

Aşağıdaki tabloda değişik tip pektinlerin bazı gıdalarda kullanım oranları ve dikkat edilecek önemli noktalar verilmiştir.

Tablo 3. Pektinlerin Gıdalarda Kullanım Oranları Kaynak : Graham (1977).

Tip	Kullanılan Gıda	Mamuldeki yaklaşık Miktarı (%)	Önemli Faktörler
Yüksek Metoksilli Pektin (HM) (150 jel dereceli)	Meyve jelleri, reçel	0.1 - 0.8	Çözünür katı madde; Jele için: % 65 Reçel için : % 60 pH : 2.8 - 3.2
	Jeleli şekerleme	0.85 - 1.25	Çözünür katı madde . 80 - 82, tampon tuzlar ilave edilmeli, 50 - 50 jel - su karışımında pH 3.4 - 3.7 olmalı, eşit ağırlıkta glikoz ve sakkaroz içermelidir.
	Düşük kalorili meyve şıraları ve gazozlar için, koyulaştırıcı olarak	0.5'in altında	Şeker içermeyen ürünlerde çözeltilinin hazırlanmasına dikkat edilmelidir.
	Tat emülsiyonları, salata sosları	Su fazının 2 - 3'ü	% 15 - 20 ve üstünde yağ içerenler için, daha uygundur.
Düşük Metoksilli Pektin (LM)	Salata ve mayonez jelleri	0.8 - 1.5	Pektin ağırlığının % 8 - 16'sı kadar Ca (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O, bazen de sodyum sitrat ve meyve asitleri eklenir.
	Süt jelleri ve pudingleri	0.8 - 1.5	Kalsiyum tuzuna gerek yoktur.
	Dondurulmuş çilek	Çilek ağırlığının 0.7 - 0.15'i	Paketlenmiş meyvelere şeker şurubu eklendiğinde daha etkili olmaktadır.
	Dondurmada kullanılan meyve ve çilek jellerinde	0.8 - 1.5	% 40 - 50 şeker, meyve asiti bazen kalsiyum tuzu.

## KAYNAKLAR

1. BERK, Z., 1980. Introduction to the Biochemistry of Foods. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam. 315 s.
2. CEMEROĞLU, B., 1976. Reçel, Marmelat, Jele Üretim Teknolojisi ve Analiz Metodları, Gıda Kontrol Eğitim ve Araştırma Enstitüsü Yayınları No: 5, Bursa, 95 s.
3. DESROSIER, N. and J.N. DESROSIER, 1982. The Technology of Food Preservation. Fourth Edition. Avi Publishing Company Inc. Westport Connecticut. 558 s.
4. GRAHAM, H.D., 1977. Food Colloids. Avi Publishing, Company Inc. Westport. Connecticut. 588 s.