



Βιοχημεία Τροφίμων

Ενότητα 8^η
Πηκτίνες & Πηκτινολυτικά Ένζυμα



Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*
Αναπληρωτής Καθηγητής

Εισαγωγικά

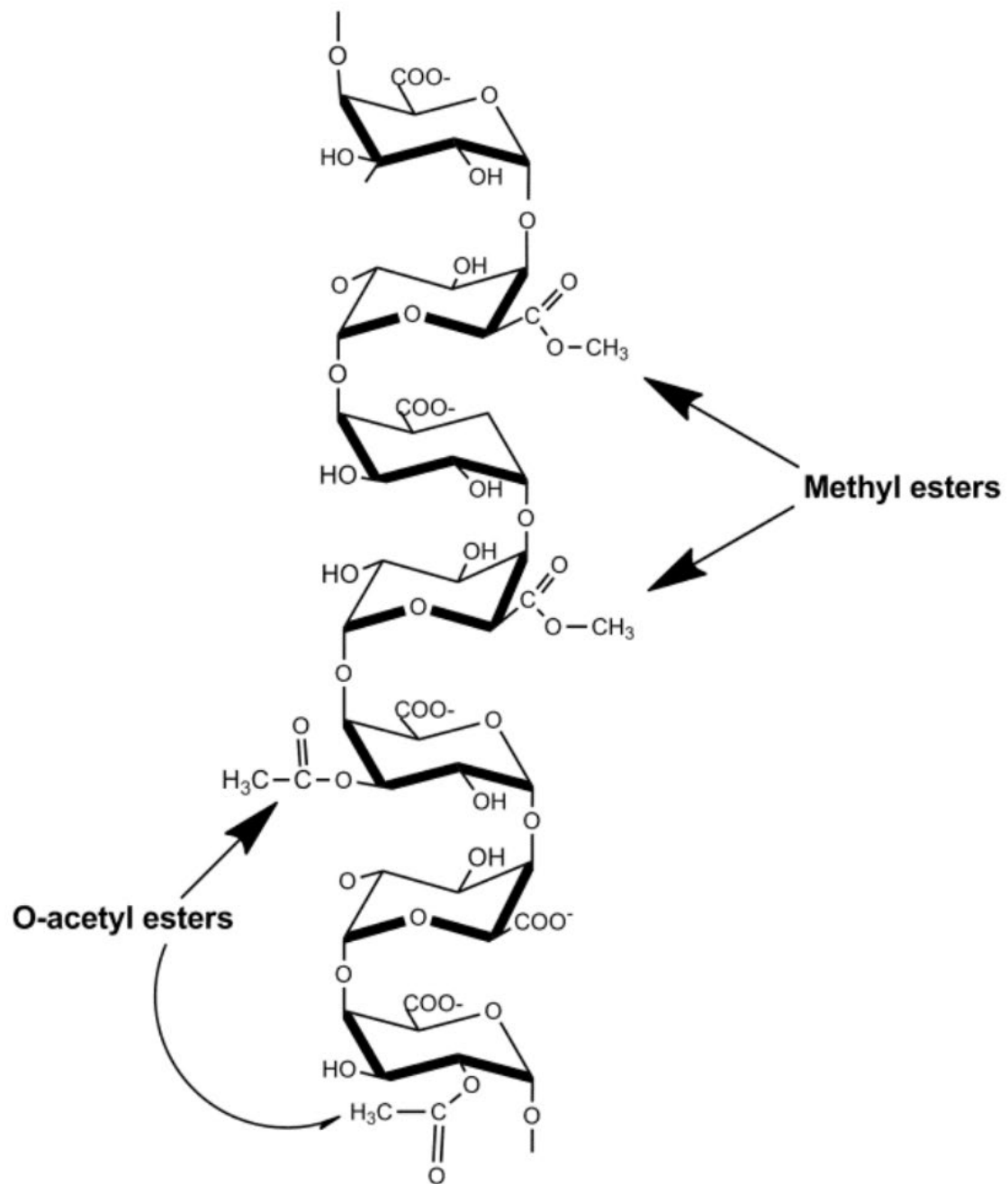
Πηκτίνες ή πηκτινικές ουσίες είναι εμπειρικά ονόματα για μια ομάδα στενά συσχετιζόμενων πολυσακχαριτών που βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα φυτικών κυττάρων, όπου συμμετέχουν σε πολύπλοκες φυσιολογικές διεργασίες, όπως κυτταρική ανάπτυξη, κυτταρική διαφοροποίηση και διαμορφώνουν την ακεραιότητα και την ακαμψία των φυτικών ιστών.

Παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο σε αμυντικούς μηχανισμούς ενάντια σε φυτοπαθογόνα. Εξαιτίας της ανιονικής φύσης τους, θεωρείται επίσης ότι συμμετέχουν στη ρύθμιση μεταφοράς ιόντων. Επιπλέον, επηρεάζουν και την ικανότητα κατακράτησης νερού από το κυτταρικό τοίχωμα.

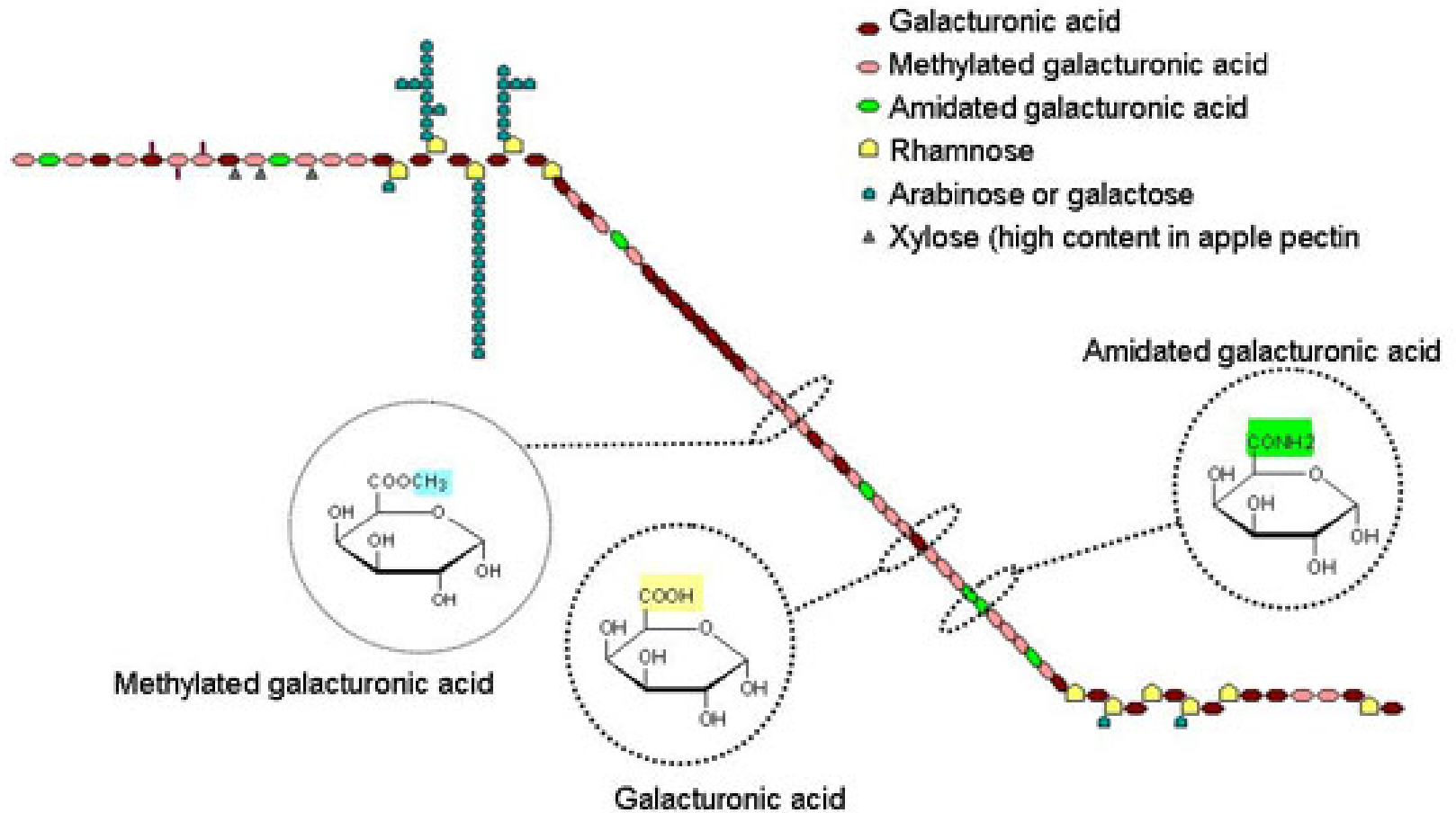
Πηκτινικές Ουσίες - Ομάδες

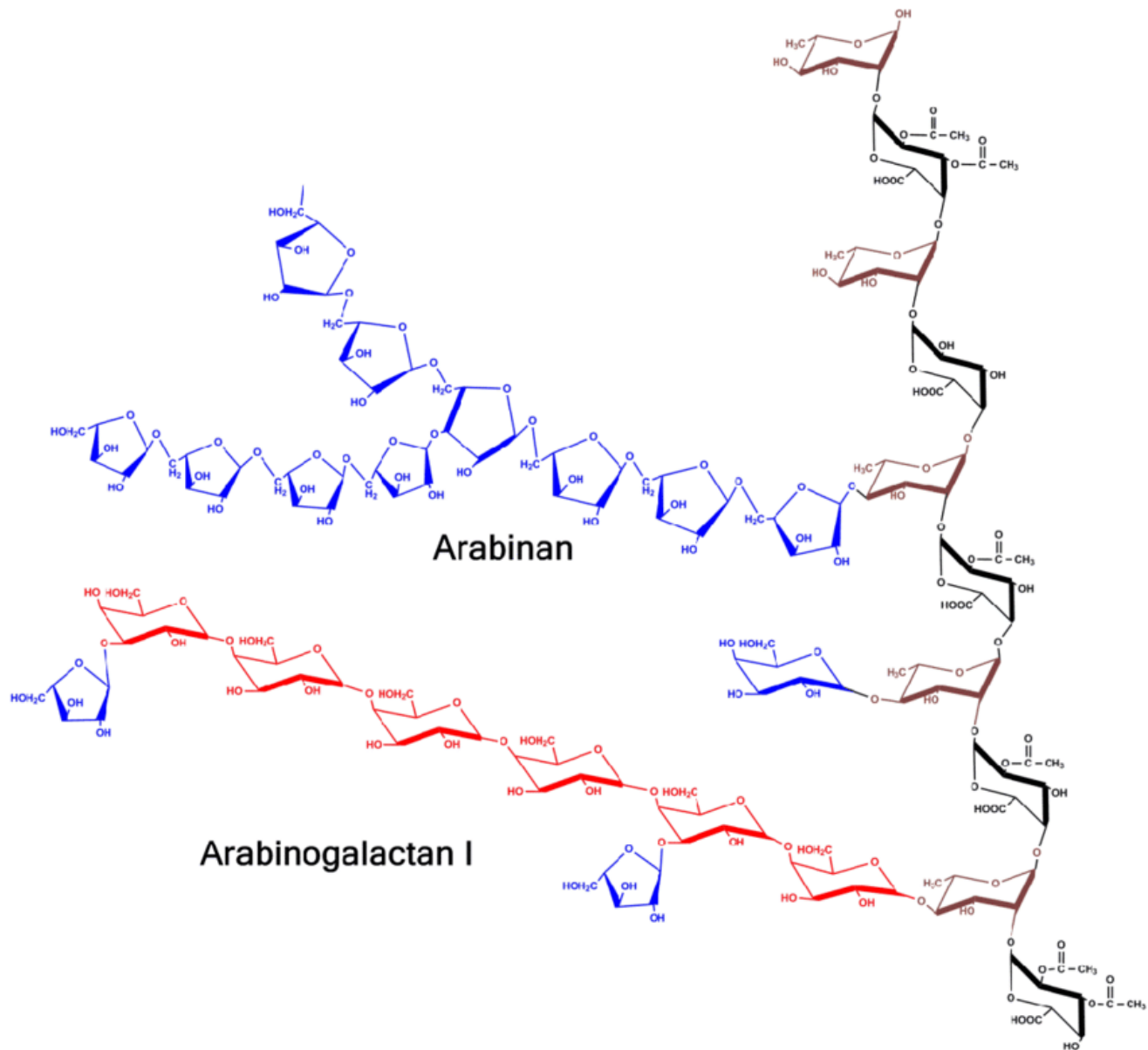
Οι ακόλουθες ομάδες πολυσακχαριτών εμπεριέχονται στον όρο «πηκτινικές ουσίες»:

1. Γραμμική ομογαλακτουρονάνη που αποτελείται από μονάδες D-γαλακτουρονικού οξέως συνδεδεμένες με α -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Διάφορες καρβοξυλομάδες είναι εστεροποιημένες με μεθανόλη και υδροξύλια στις θέσεις 2 και 3 με ακετυλομάδες.
2. Γραμμικώς διακλαδιζόμενη ξυλογαλακτουρονάνη με ξυλοπυρανοσυλ-κατάλοιπα (μια μονάδα) και σπάνια απιογαλακτουρονάνη με μονο- και διαπιοσυλ- πλευρικές αλυσίδες.
3. Πολλαπλώς διακλαδιζόμενη γαλακτουρονάνη.
4. Ραμνογαλακτουρονάνη, με σκελετό αποτελούμενο από L-ραμνοσυλ-κατάλοιπα, ενωμένα με α -1,2 δεσμούς, εναλλασσόμενα με κατάλοιπα D-γαλακτουρανοσυλ-γαλακτουρονικού οξέως, ενωμένα με α -1,4 δεσμούς και διακλαδιζόμενα.



Pectin Molecule





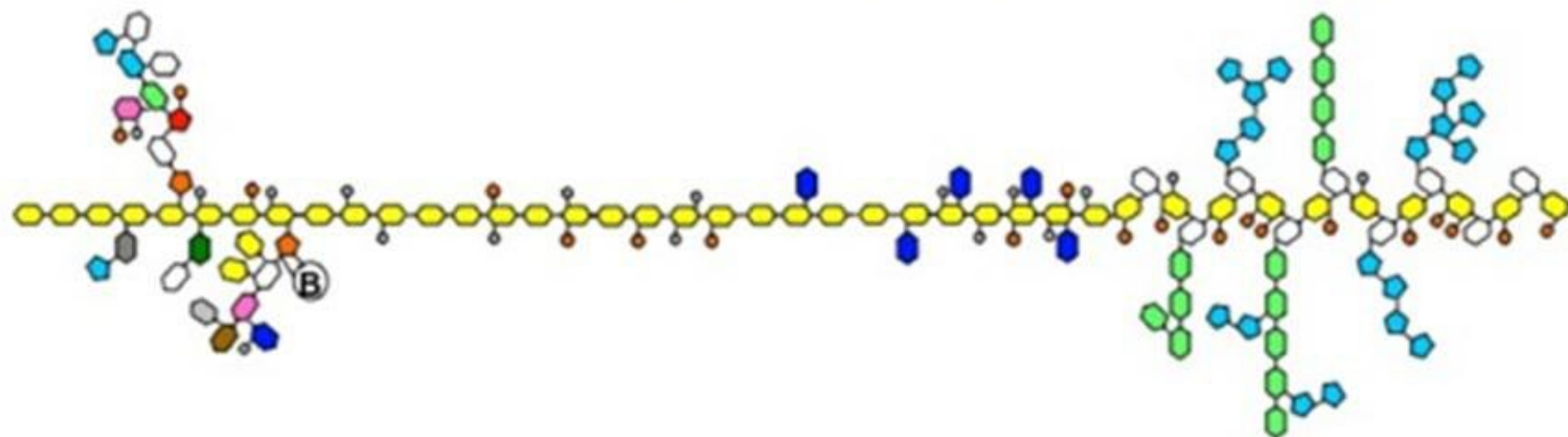
Schematic structure of pectin

Rhamnogalacturonan II

Homogalacturonan

Xylogalacturonan

Rhamnogalacturonan I



● = D-Galacturonic acid

○ = L-Rhamnose

● = D-Glucuronic acid

● = Kdo

●● = L-Arabinose

● = D-Galactose

● = L-Aceric acid

● = D-Dha

● = D-Apiose

● = L-Fucose

● = D-Xylose

● = L-Galactose

● = O-Acetyl

♀ = O-Methyl

ⓑ = Borate

Ρόλος των Πηκτινών

Η υφή (δομή) των φρούτων και λαχανικών κατά την ανάπτυξη, ωρίμανση και αποθήκευση επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα και τη σύσταση των πηκτινικών μορίων. Συνεπώς, η δομή των πηκτινών που υπάρχουν στα φρούτα και λαχανικά εξαρτάται από τις ενζυμικές και χημικές τροποποιήσεις κατά τη διάρκεια αυτών των σταδίων.

Τα ενδογενή και τα εξωγενή ένζυμα παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των πηκτινικών δομών που υπάρχουν στους φυτικούς ιστούς και τα τρόφιμα που προέρχονται από αυτούς σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή.

Η πηκτίνη που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως φυσικό συστατικό για τις πηκτικές (gels) και σταθεροποιητικές ιδιότητες, καθώς και για το να προσδίδει όγκο στα τρόφιμα, προέρχεται από υποπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων φυτικής προέλευσης, όπως φλοιοί πορτοκαλιού και μήλου.

Οι πηκτίνες που παράγονται εμπορικά περιέχουν > 65% κατά βάρος γαλακτουρονικό οξύ, γιατί οι συνθήκες εκχύλισης που χρησιμοποιούνται αφαιρούν το μεγαλύτερο μέρος των ουδέτερων πλευρικών αλυσίδων.

Πηκτινεστεράσες - Εισαγωγικά

Οι πηκτινεστεράσες αποτελούν ένζυμα που υδρολύουν τους εστέρες της πηκτινικής «οπονδυλικής στήλης».

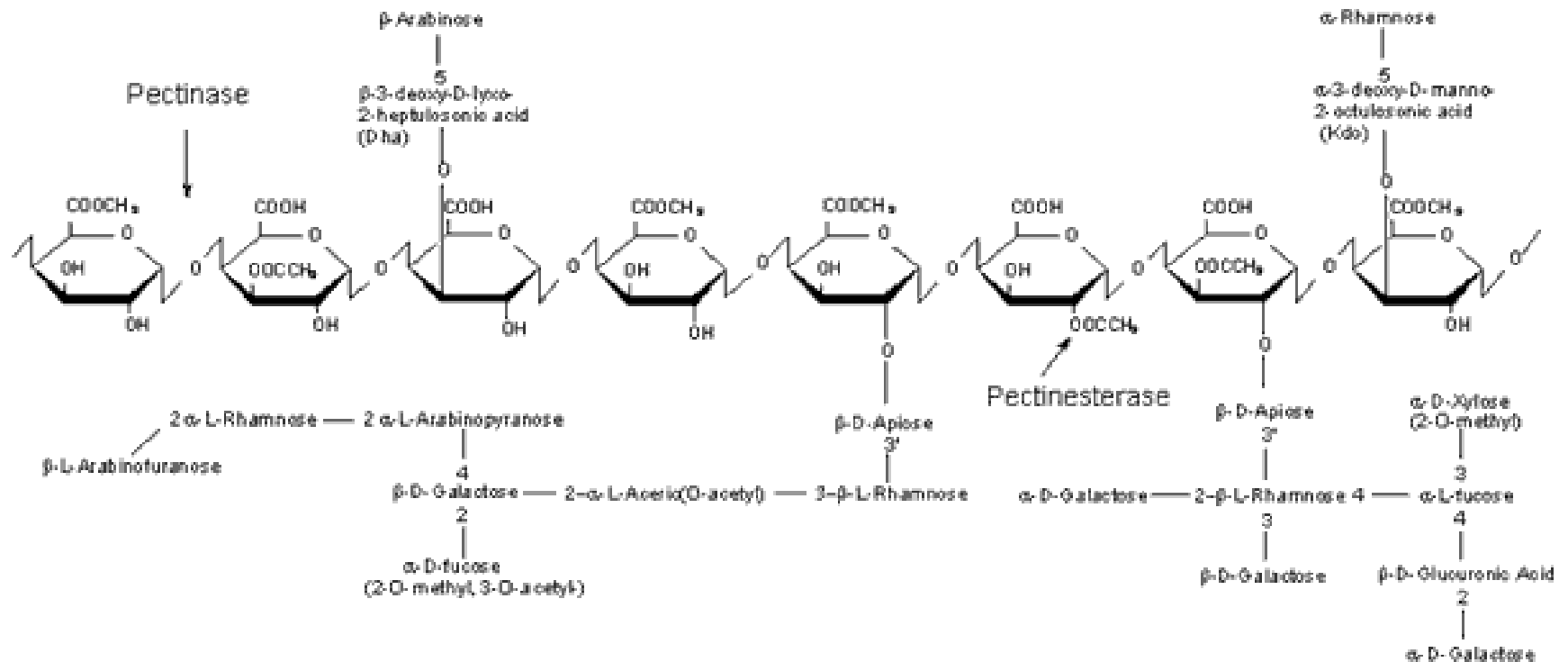
Τρεις κλάσεις εστερασών έχουν ταυτοποιηθεί:

- α) οι πηκτινομεθυλεστεράσες, που υδρολύουν μεθυλεστέρες από τη θέση O6 ενός γαλακτουρονικού οξέως μέσα στην ομογαλακτουρονάνη
- β) οι πηκτινοακετυλεστεράσες
- γ) οι ραμνογαλακτουρανο-ακετυλεστεράσες.

Οι ακετυλεστεράσες αφαιρούν ακετυλομάδες από τις θέσεις O2 ή / και O3 των καταλοίπων γαλακτουρονικού οξέος που βρίσκονται είτε μέσα στην ομογαλακτουρονάνη είτε μέσα στη ραμνογαλακτουρονάνη.

Rhamnogalacturonan II

Poly- α -(1-4)-D-galacturonic acid backbone with random-partial methylation, acetylation and four different types of branching



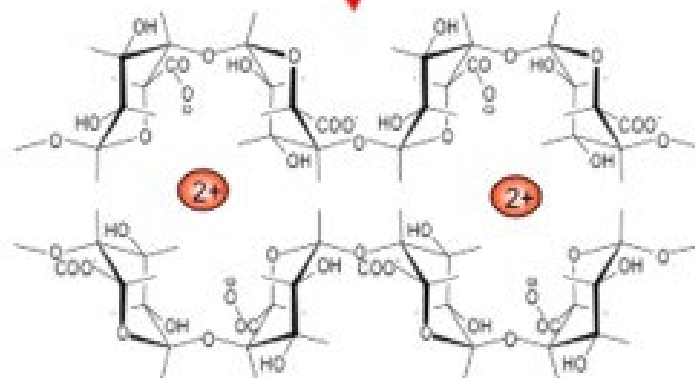
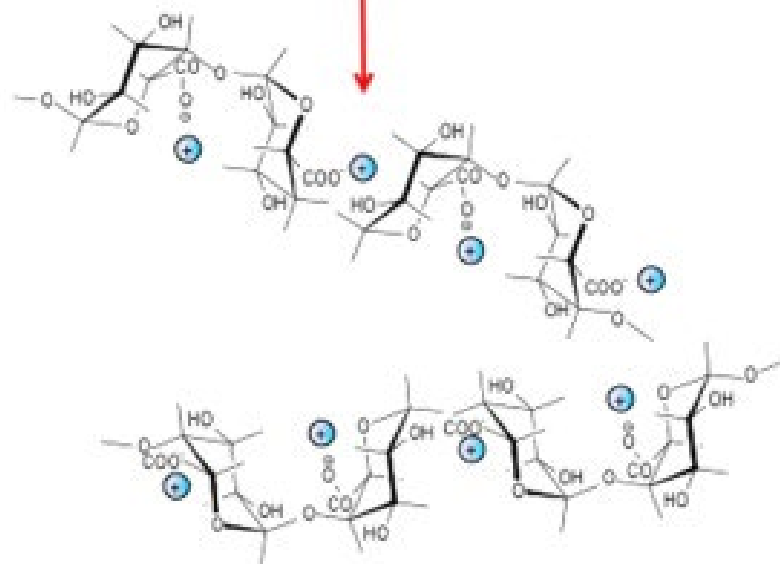
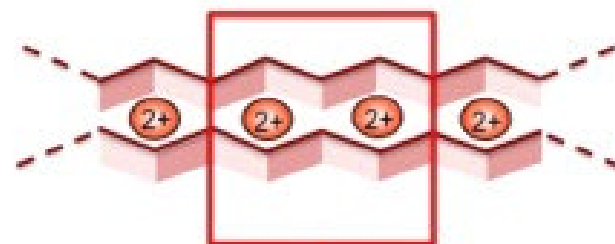
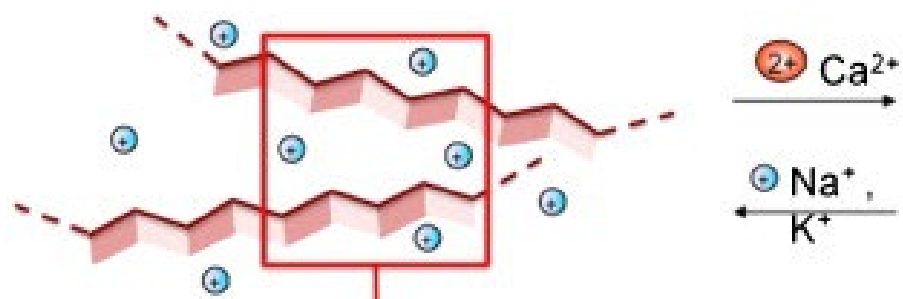
Πηκτινομεθυλεστεράση (PME)

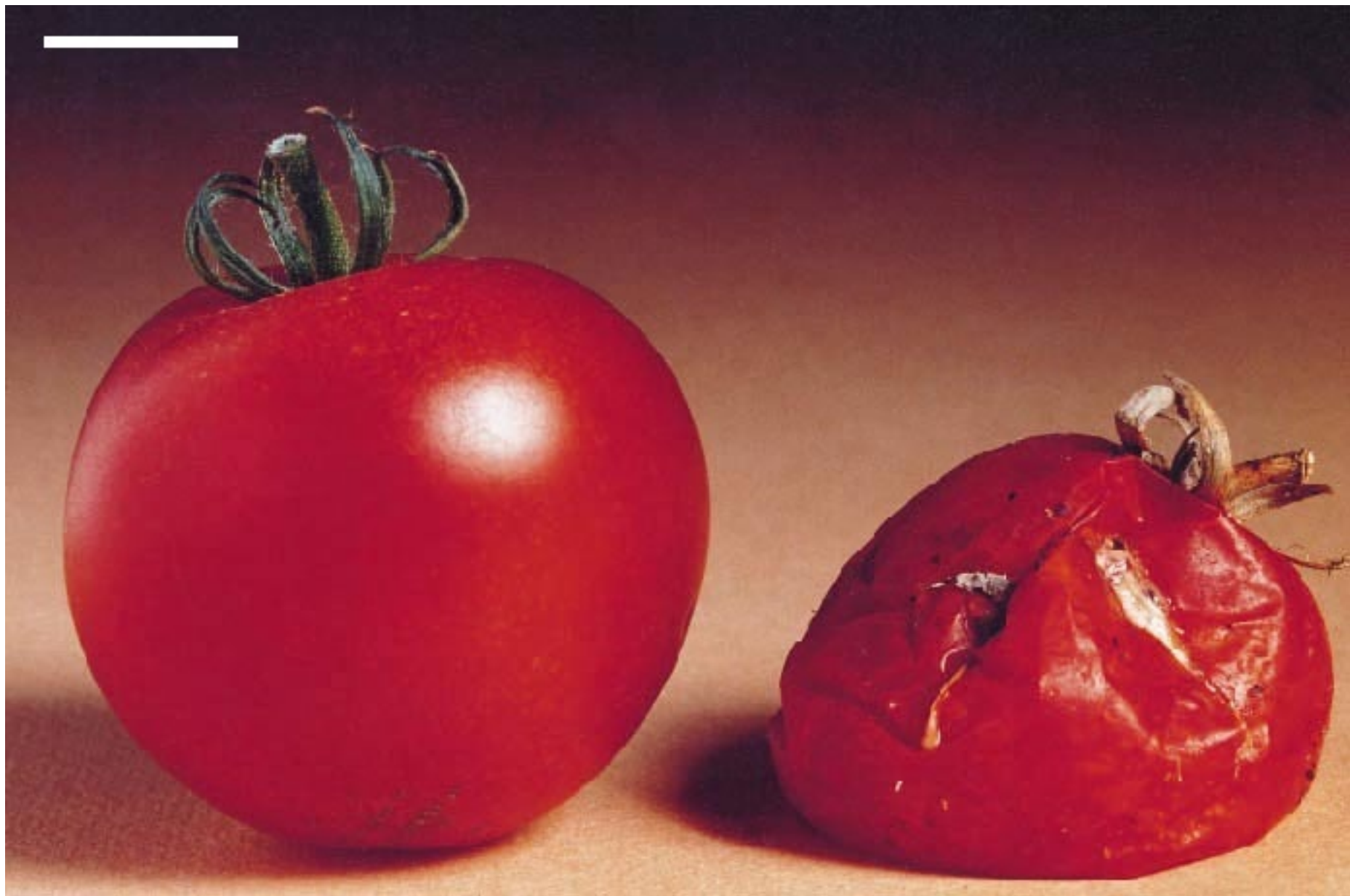
PMEs έχουν ταυτοποιηθεί σε καρπούς όπως τα μήλα, οι μπανάνες, τα εσπεριδοειδή, τα σταφύλια, τα φασόλια, τα καρότα, τα κρεμμύδια, οι πατάτες, οι τομάτες κ.α. Ο ακριβής ρόλος τους δεν είναι γνωστός, αλλά επειδή μπορούν να απεστεροποιήσουν πηκτίνες και βρίσκονται συχνά σε κυτταρικά τοιχώματα, είναι προφανές ότι εμπλέκονται στην τροποποίηση των πηκτινών.

Ο βαθμός μεθυλεστεροποίησης είναι σημαντικός για την ικανότητα των πηκτινών σχετικά με τη δημιουργία γέλης (gel). Πηκτίνες με υψηλό βαθμό μεθυλίωσης δημιουργούν γέλες μέσω δεσμών υδρογόνου ενώ οι πηκτίνες χαμηλού βαθμού μεθυλίωσης δημιουργούν γέλες μέσω δημιουργίας συμπλόκων με Ca^{2+} .

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, ωρίμανσης και αποθήκευσης των φρούτων και λαχανικών, επέρχεται μαλάκωμα των ιστών. Αυτό οφείλεται και στην αποδόμηση (διάσπαση) των πηκτινών. Επίσης, κατά την επεξεργασία διαφόρων χυμών, υπάρχει παραγωγή μεθανόλης.

Για να κρατηθούν τα επίπεδα μεθανόλης σε επιτρεπτά όρια, λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζει, ενδέχεται να πραγματοποιηθεί και ένα στάδιο θερμικής επεξεργασίας (π.χ. παστερίωση) για την αδρανοποίηση της PME.





Πηκτινομεθυλεστεράση (PME)

Οι PMEs παίζουν σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία φρούτων και λαχανικών. Ειδικότερα στην επεξεργασία εσπεριδοειδών, προκαλούν απώλεια θολερότητας εξαιτίας της καταβύθισης πηκτίνης, η οποία απομεθυλιώνεται από ενδογενείς PMEs, μαζί με ιόντα ασβεστίου και αρνητικώς φορτισμένες πρωτεΐνες.

Στη βιομηχανία παραγωγής μηλίτη οίνου (cider) οι PMEs βοηθάνε στην αυτό-διαύγαση του μηλοχυμού. Σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως μηκυτιακές PMEs για τη διαύγαση χυμών μήλου και λεμονιού, οι οποίες δεν παρουσιάζουν ανεπιθύμητη δραστικότητα.

Οι ενδογενείς PMEs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προστασία και τη βελτίωση της υφής καρπών όπως τα καρότα, τα μήλα, το κουνουπίδι και τα φασόλια. Μέσω ρύθμισης της θερμοκρασίας ζεματίσματος, γίνεται ενεργοποίηση της PME.

Πολυγαλακτουρονάση (PG)

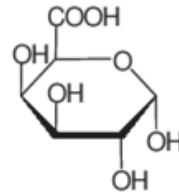
Οι PGs διασπούν τους α -1,4-D-γαλακτουρονοζιδικούς δεσμούς μέσω υδρόλυσης.

Ενώ οι ενδοπολυγαλακτουρονάσες υδρολύουν το πολυμερές υπόστρωμα τυχαία, οι εξωπολυγαλακτουρονάσες περιορίζονται στο να αποκόπτουν μονάδες γαλακτουρονικού οξέως ή διγαλακτουρονίδια από το μη-αναγωγικό άκρο.

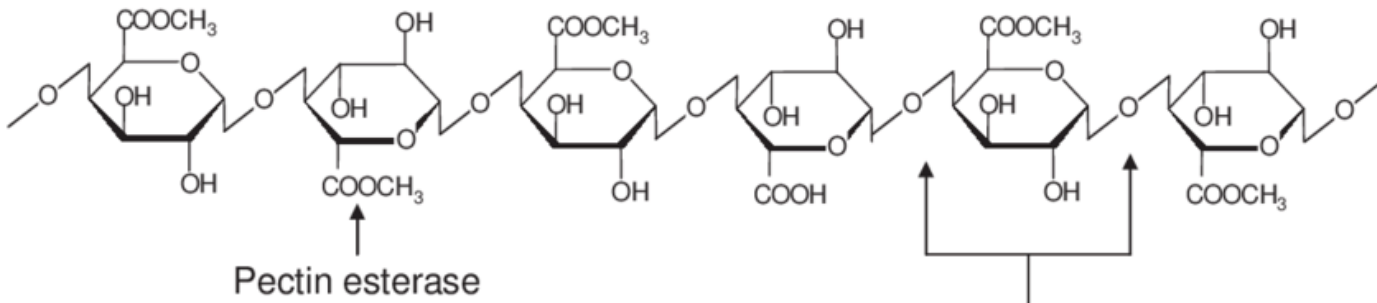
Τα ονόματα αυτών των ενζύμων φανερώνουν ότι το πολυγαλακτουρονικό οξύ είναι το μοναδικό υπόστρωμά τους.

Εντούτοις, οι ενδοπολυγαλακτουρονάσες είναι επίσης ενεργές και σε πηκτίνες με χαμηλό ή ενδιάμεσο βαθμό εστεροποίησης.

α -D-Galacturonic acid

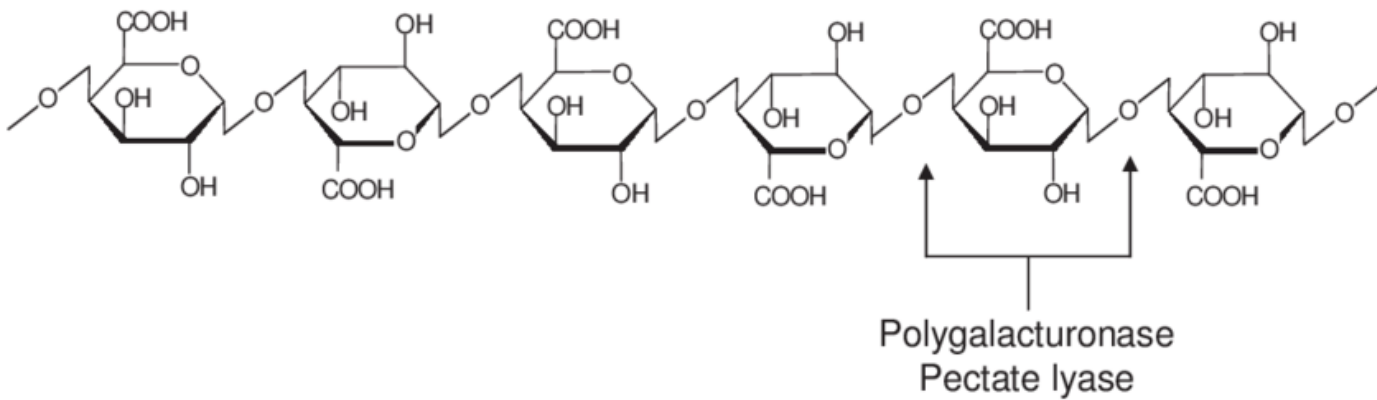


Pectin



Polygalacturonase
Pectin lyase

Pectate



Εφαρμογές των PGs

Οι PGs έχουν βρει ευρεία εφαρμογή σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται λαμβάνονται κυρίως από μύκητες του γένους *Aspergillus*.

Τα παρασκευάσματα που λαμβάνονται αποτελούνται από διάφορα ένζυμα που αποικοδομούν ή τροποποιούν κυτταρικά τοιχώματα και έχουν εφαρμογές κυρίως στην παραγωγή φρουτοχυμών.

Μαζί με την πεκτινομεθυλεστεράση, οι ενδοπολυγαλακτουρονάσες είναι απαραίτητες για διάφορες επεξεργασίες, όπως η διαύγαση φρουτοχυμών, η ενζυμικά υποβοηθούμενη χυμοποίηση και η ρευστοποίηση φυτικών ιστών.

Τα μυκητιακά παρασκευάσματα περιέχουν κυρίως ενδοπολυγαλακτουρονάσες. Οι ενδοπολυγαλακτουρονάσες που προστίθενται σε συμπυκνωμένους χυμούς εσπεριδοειδών μειώνουν το ιξώδες και συμβάλουν σε μακρόχρονη σταθερότητα σε σχέση με την ανάπτυξη θολερότητας στους χυμούς.