

PEKTYNY – WYSTĘPOWANIE, BUDOWA CHEMICZNA I WŁAŚCIWOŚCI

PECTINS – OCCURRENCE, CHEMICAL CONSTITUTION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Hanna Pińkowska, Adrianna Złocińska*

*Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny,
Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław
e-mail: adrianna.zlocinska@ue.wroc.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Źródła pektyn

2. Budowa chemiczna pektyn

2.1. Homogalakturonan

2.2. Ramnogalakturonan I

2.3. Ramnogalakturonan II

2.4. Ksylogalakturonan

2.5. Arabinan

2.6. Arabinogalaktany

3. Rodzaje pektyn

4. Właściwości fizykochemiczne pektyn i mechanizm żelowania

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Hanna Pińkowska w roku 1985 ukończyła studia na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Chemicznej tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna, chemia i technologia polimerów. W ostatnich latach szczególnym obiektem jej zainteresowań naukowo-badawczych stała się hydrotermalna konwersja biomasy do produktów użytecznych technicznie (wysokoprzetworzonych chemikaliów i produktów masowych – paliw). Jest autorem ponad 30 prac badawczych i przeglądowych.



Mgr inż. Adrianna Złocińska w roku 2008 ukończyła studia na Wydziale Inżynieryjno-Ekonomicznym Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku naukowo-technicznym w Katedrze Technologii Chemicznej tej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna, ochrona środowiska. Obecnie zajmuje się przerobem odpadowej biomasy, w tym wysłodków buraczanych do produktów użytecznych w warunkach pod- i nadkrytycznych.

ABSTRACT

pectins are important polysaccharide structure constituents of plant middle lamellae and primary cell walls ensuring their water retention performance and the pH stability [1, 11]. Due to the high gelling, stabilising and thickening properties they are widely used in the food and pharmaceutical industry [3, 9]. Commercial pectin substances are extracted from the waste material, especially citrus peels (from orange, grapefruit, lemon and lime fruit), apple pomace and sugar beet pulp. The high concentration of pectins is found also in other fruits and vegetables, mainly soy hull, mango peels and sunflower heads [3, 11, 12, 14].

The properties of pectins result mainly from their chemical structure. The pectin backbone is primarily composed of homogalacturonan (Fig. 1), which is a linear polymer consisting of α -1 \rightarrow 4-linked D-galacturonic acid units, partially methyl-esterified or O-acetylated [3, 9]. Other structural elements of pectins are rhamnogalacturonan type I (Fig. 2) and type II (Fig. 3), xylogalacturonan (Fig. 5), arabinan (Fig. 6), arabinogalactan type I (Fig. 7) and type II (Fig. 8) [3, 5, 8].

The gelling property of pectins depends on the degree of methyl esterification of their carboxyl groups (DE). According to this parameter there are high ester pectins (DE > 50) and low ester pectins (DE < 50). The high ester pectins form gels in the presence of high sugar concentrations exceeding 55% and pH lower than 3.5, while in the case of low ester pectins the gelation process occurs even at low concentrations of sugar but the presence of divalent ions is required (e.g. calcium) [18, 21].

The aim of this study was a review of the available literature regarding the sources of pectins, their types, chemical structure and physicochemical properties.

Key words: high ester pectins, low ester pectins, homogalacturonan, rhamnogalacturonan, xylogalacturonan, gelation

Słowa kluczowe: pektyny wysokoestryfikowane, pektyny niskoestryfikowane, homogalakturnon, ramnogalakturnon, ksylogalakturnon, żelowanie

WPROWADZENIE

Pektyny są polisacharydami powszechnie występującymi w postaci blaszek środkowych w ścianach komórkowych i przestrzeniach międzykomórkowych roślin łądowych. W większości tych roślin, przede wszystkim dwuliściennych i niektórych jednoliściennych, zawartość pektyn stanowi do ok. 35% (w przeliczeniu na suchą substancję) [1–4]. W ścianach komórkowych roślin z rodziny wiechlinowatych pektyny występują w ilości ok. 2–10%, natomiast w zdrewniałych tkankach roślinnych ich udział masowy stanowi ok. 5% [3, 5].

Pektyny, będąc liniowymi polimerami, stanowią złożoną mieszaninę cukrów, do których należą przede wszystkim oligo- i polisacharydy. Pektyny zawierają głównie kwas D-galakturonowy oraz sacharydy takie jak L-ramnoza, L-arabinoza, D-galaktoza, D-ksyloza i L-fukoza [6–8]. Łańcuch polimerowy pektyn składa się z 300 do 1000 fragmentów kwasu D-galakturonowego, które powiązane są ze sobą wiązaniami α -1 \rightarrow 4 glikozydowymi [1]. Część grup karboksylowych kwasu D-galakturonowego w cząsteczce substancji pektynowej jest zestryfikowana grupami metylowymi [9]. Poszczególne monomery kwasu D-galakturonowego w cząsteczce pektynowej mogą być zastąpione resztami innych sacharydów.

Pektyny pełnią w roślinach funkcję jednego z podstawowych elementów strukturalnych. Pektyny wpływają m.in. na porowatość roślin, ich łądunek powierzchniowy, wartość pH, równowagę jonową oraz chronią je przed wysuszeniem. Poprzez akumulację fitoaleksyn – substancji wykazujących właściwości przeciwdrobnoustrojowe, pektyny aktywują również działanie systemu odpornościowego roślin [5, 10].

Pektyny są substancjami naturalnymi, które wykryto po raz pierwszy w 1790 r. w owocach tamaryndowca [10]. W 1825 r. Braconnot wyizolował pektyny z jabłek, opisał ich właściwości fizykochemiczne i nadał im nazwę pochodzącą od greckiego słowa „*pektos*” oznaczającego „krzepnąć, twardnieć” [6, 7, 10].

Pektyny wykazują zdolność żelowania, a także właściwości zagęszczające i emulgujące, które wykorzystywane są od dawna w przemyśle spożywczym do produkcji m.in. przetworów owocowych, wyrobów cukierniczych i mlecznych, ketchupów oraz majonezów.

Pektyny znajdują także coraz częściej zastosowanie w farmacji, medycynie i przemyśle kosmetycznym, gdzie wykorzystuje się ich reaktywność biochemiczną, dostępność, łatwość wyodrębniania i brak toksyczności. Unikalne właściwości funkcjonalne pektyn wynikają przede wszystkim z ich budowy chemicznej i pochodzenia. Mając na uwadze stale rozszerzający się zakres wykorzystania pektyn, istnieje potrzeba poznania ich skomplikowanej budowy chemicznej i niejednorodnej struktury, różnej w zależności od gatunku rośliny, z której zostały wyodrębnione.

Celem pracy był przegląd literatury dotyczącej pektyn, ich rodzajów, budowy chemicznej oraz właściwości fizykochemicznych, w tym użytkowych.

1. ŹRÓDŁA PEKTYN

Największa ilość substancji pektynowych znajduje się w skórkach owoców cytrusowych (20–35% m/m¹), łupinach sojowych (25–30% m/m) [11, 12], główkach słoneczników – bez pestek (15–24% m/m) [13], burakach cukrowych (10–20% m/m) [11], skórkach mango (10–15% m/m) [14] oraz wyłokach jabłkowych (12% m/m) [11].

Substancje pektynowe pozyskuje się głównie z zewnętrznych (flawedo) i wewnętrznych (albedo) warstw skórek owoców cytrusowych (cytryn, pomarańczy, limonek, grejfrutów) i wyłoków jabłkowych otrzymywanych w produkcji soków pitnych oraz wysłodków buraczanych powstających po procesie wysładzania buraków cukrowych [15–18].

2. BUDOWA CHEMICZNA PEKTYN

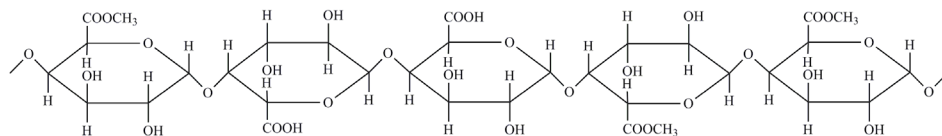
Najważniejszymi polisacharydami tworzącymi strukturę pektyn są homogalakturnon, ramnogalakturnon I, ramnogalakturnon II, ksylogalakturnon, arabinan, arabinogalakturnon I i arabinogalakturnon II [5, 19]. W cząsteczce substancji pektynowej układają się one naprzemiennie, formując w ten sposób obszary składające się z łańcuchów rozgałęzionych, heterogenicznych (ang. *hairy region*), które tworzą różne polisacharydy strukturalne i liniowych, homogenicznych (ang. *smooth region*) zbudowanych z połączonych ze sobą monomerów kwasu D-galakturnowego [5, 20, 21].

2.1. HOMOGALAKTURNON

Homogalakturnon (HG) jest dominującym rodzajem polisacharydu tworzącego strukturę cząsteczki pektyn występujących w ścianach komórkowych roślin. Stanowi ok. 60–65% udziału wszystkich zawartych w tkankach roślinnych substancji strukturalnych pektyn. Średnia masa molowa HG jest niezbyt duża i w zależności od źródła surowcowego może wynosić 16000–43000 [22, 23]. Cząsteczkę homogalakturnonu tworzy liniowy łańcuch polimerowy składający się z ok. 70–100 monomerów kwasu D-galakturnowego połączonych wiązaniami α -1 \rightarrow 4 glikozydowymi, według schematu: $[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-GalpA-(1}\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-GalpA-(1}\rightarrow]$ (Rys. 1). Część grup karboksylowych znajdujących się przy szóstym atomie węgla w cząsteczce kwasu D-galakturnowego może być zestyfikowana metanolem, a stopień metylacji wynosi od 70 do 80%. Stopień metylacji grup karboksylowych oraz ich rozmieszcze-

1 Iloraz masy frakcji pektynowej do masy surowca, w którym frakcja pektynowa znajduje się.

nie w łańcuchu polimeru wpływa na właściwości fizyczne pektyn, przede wszystkim na ich zdolność do żelowania [5, 24, 25].



Rysunek 1. Fragment cząsteczki homogalakturnanu z wolnymi i metylowanymi grupami karboksylowymi [24, 25, 28]

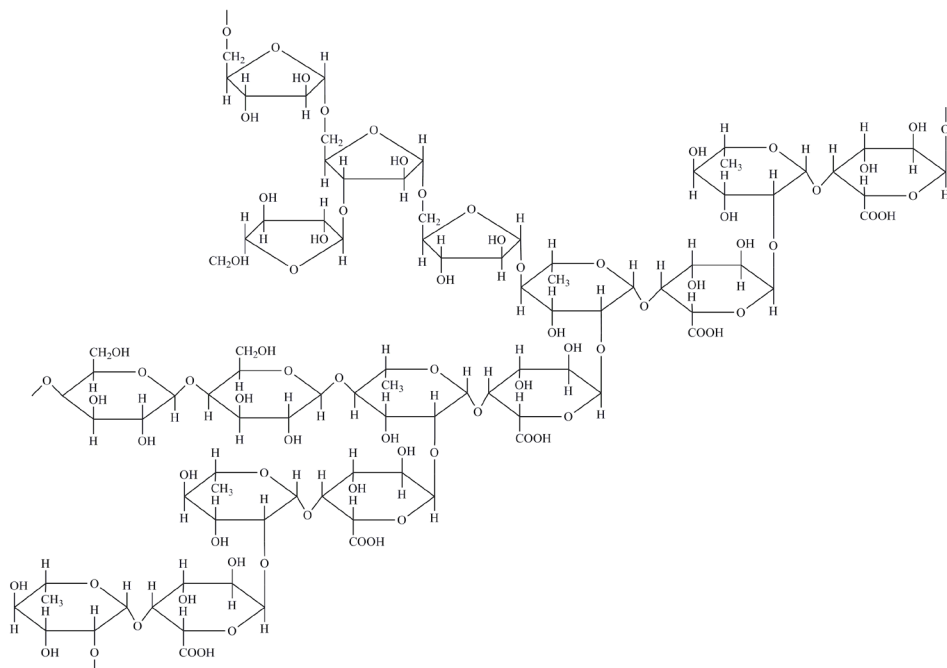
Figure 1. Partial structure of homogalacturonan with carboxyl and methylated carboxyl groups

Fragmenty łańcucha HG składające się z 7 do 20 niezestryfikowanych części kwasu D-galakturnowego wykazują zwiększoną zdolność do przyłączania jonów Ca^{2+} [26]. Ponadto homogalakturnan może być również częściowo O-acetylowany przy trzecim lub drugim atomie węgla [5, 19, 24, 25]. W znacznych ilościach acetylowane fragmenty łańcucha HG występują w korzeniach buraków cukrowych oraz w bulwach ziemniaków [26]. Homogalakturnan jest rozpuszczalny w wodzie oraz w środowisku alkalicznym, natomiast w środowisku lekko kwaśnym HG jest trudno rozpuszczalny [27]. Znaczne ilości HG znajdują się w ścianach pierwotnych i przestrzeniach międzykomórkowych ziemniaków oraz korzeniach buraków cukrowych. W ścianach komórkowych liści rzodkiewnika pospolitego znajduje się ok. 23% homogalakturnanu, w owocach pomidorów ok. 35%, a w owocach mango ok. 52% [26, 28].

2.2. RAMNOGALAKTURONAN I

Ramnogalakturnan I (RG I) jest rozgałęzionym polimerem, który stanowi od 20 do 35% struktury substancji pektynowych zawartych w tkankach roślinnych [4]. Średnia masa molowa RG I wynosi 200 000 [29]. Ramnogalakturnan I zbudowany jest z naprzemiennie połączonych co najmniej 100 reszt kwasu D-galakturnowego i L-ramnozy $[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-D-GalpA}\text{-}(1\rightarrow 2)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap}\text{-}(1\rightarrow)]_n$, w którym zazwyczaj reszty kwasowe nie mają dodatkowych łańcuchów bocznych zbudowanych z mono- lub disacharydów. Z kolei do fragmentów ramnozowych przy czwartym atomie węgla może być przyłączonych ok. 50 jednostek oligosacharydowych (np. reszt D-galaktozy, L-arabinozy i ich pochodnych). W zależności od źródła roślinnego i zastosowanej metody izolacji pektyn stopień rozgałęzionych reszt ramnozowych wynosi od 20 do 80% [5, 19, 26, 30]. W łańcuchu bocznym ramnozy występują liniowe lub rozgałęzione reszty $\alpha\text{-L}$ -arabinofuranozylowe i/lub $\beta\text{-D}$ -galaktopiranozylowe (Rys. 2). Umieszczenie w łańcuchu oraz ich proporcje zależą od źródła roślinnego. Reszty $\alpha\text{-L}$ -arabinofuranozylowe połączone w sposób $1\rightarrow 5$ tworzą łańcuch boczny, w którym przyłączone są reszty $\alpha\text{-L}$ -arabinofuranozylowe przy drugim lub trzecim atomie węgla w ilości od 1 do 3. Galaktozylowe reszty połączone są w sposób $1\rightarrow 4$.

W łańcuchu bocznym RG I znajdują się również reszty kwasu ferulowego i kumarowego oraz reszty α -L-fukozyłowe, β -D-glukuronozyłowe i 4-O-metylowe reszty β -D-glukuronozyłowe [19].



Rysunek 2. Fragment cząsteczki ramnogalakturonanu I z arabinozowymi i galaktozowymi łańcuchami bocznymi [4, 43]

Figure 2. Partial structure of rhamnogalacturonan type I with arabinosyl and galactosyl side chains

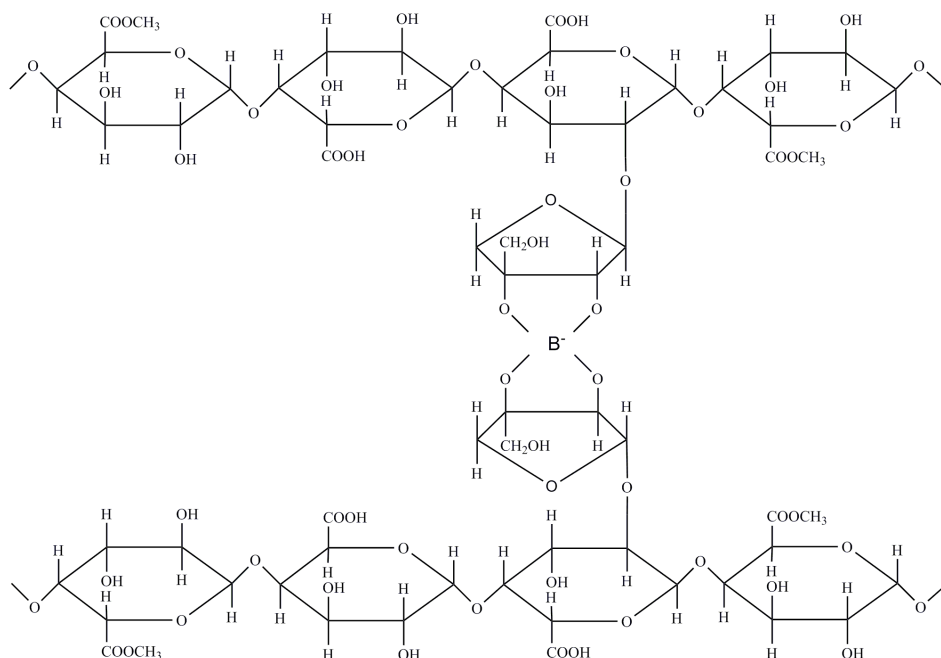
W resztach kwasu D-galakturonowego przy atomie węgla drugim i/lub trzecim mogą występować grupy acetylowe [19]. W cząsteczkach ramnogalakturonanu I zawartych w skórkach cytrusów, liścienia czerwonej fasoli kidney, jabłkach oraz fasoli mung stwierdzono również obecność grup karboksylowych zestryfikowanych metanolem [10].

2.3. RAMNOGALAKTURONAN II

Ramnogalakturonan II (RG II) jest polisacharydem charakteryzującym się rozgałęzioną budową. RG II występuje w roślinnych ścianach komórkowych, stanowiąc do 10% substancji pektynowych. RG II charakteryzuje się małą średnią masą molową wynoszącą 5000–13000 [31, 32]. Zbudowany jest z 12 różnych reszt glikozyłowych połączonych co najmniej 20 odmiennymi wiązaniami. Szkielet RG II składa się z łańcucha głównego zbudowanego z 8 do 15 reszt kwasu D-galakturono-

-kxylozy w pozycji O-3 oraz w cząsteczce 2-O-metylo-fukozy w pozycji O-3 lub O-4 mogą występować grupy acetylowe. W cząsteczce RG II występuje także pojedyncza reszta α -L-arabinofuranozy, która określa się tzw. piątym łańcuchem bocznym E. Przyłączona ona jest do siódmej lub ósmej reszty kwasu D-galakturonowego (licząc od końca redukującego) w położeniu O-3 [34].

Ramnogalakturnan II występuje w ścianach komórkowych jako dimer, który jest połączony za pomocą wiązań kowalencyjnych diestrami kwasu borowego pomiędzy resztami apiozy w łańcuchach bocznych A dwóch monomerów RG II (Rys. 4) [37]. Wytworzona w ten sposób siatka może wpływać na wielkość porów pierwotnych ścian komórkowych oraz na fizyczne właściwości tkanek roślinnych. Dimer RG II obecny jest przede wszystkim w tkankach owoców, a także w produktach ich przetworzenia np. w winie. Dimer boranowy RG II wykazuje zdolność do tworzenia kompleksów z kationami dwuwartościowymi (Pb^{2+} , Ba^{2+} i Sr^{2+}) oraz trójwartościowymi (La^{3+}) [36].



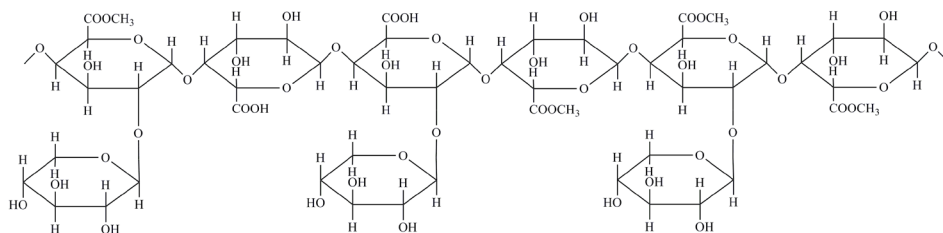
Rysunek 4. Fragment cząsteczki dimeru boranowego ramnogalakturnanu II [5, 37]

Figure 4. Partial structure of rhamnogalacturonan type II-borate dimer

RG II po raz pierwszy został wyizolowany za pomocą enzymu endopoligalakturnazy z wyhodowanych w zawiesinie tkanek jawora [4, 35, 38, 39]. Obecność RG II stwierdzono również w ryżu, cebuli, owocach kiwi, rzodkiewce, czosnku, wystodkach buraczanych, czerwonym winie, marchwi, jabłkach oraz pomidorach [38, 39].

2.4. KSYLOGALAKTURONAN

Ksylogalakturnan jest rozgałęzionym polimerem o średniej masie molowej wynoszącej 20000–30000. Łańcuch główny ksylogalakturnanu zbudowany jest z reszt kwasu D-galakturnowego połączonych wiązaniami α -1 \rightarrow 4 glikozydowymi, które najczęściej w położeniu C-3 podstawione są monomerami β -D-ksylozy (Rys. 5). Stopień przyłączenia podstawników ksylozylowych do kwasu D-galakturnowego w łańcuchu polimerowym zależy od źródła roślinnego i może wynosić od 20 do 100% [5, 10, 25]. Ksylogalakturnan może również zawierać metylowane grupy karboksylowe w resztach kwasu D-galakturnowego w ilości od 40 do 90% [10]. Reszty ksylozylowe mogą być przyłączone do kwasu D-galakturnowego wiązaniami 1 \rightarrow 4-glikozydowymi (w jabłkach), 1 \rightarrow 2- glikozydowymi (w soi) oraz 1 \rightarrow 2- i 1 \rightarrow 3-glikozydowymi (w grochu) [25].



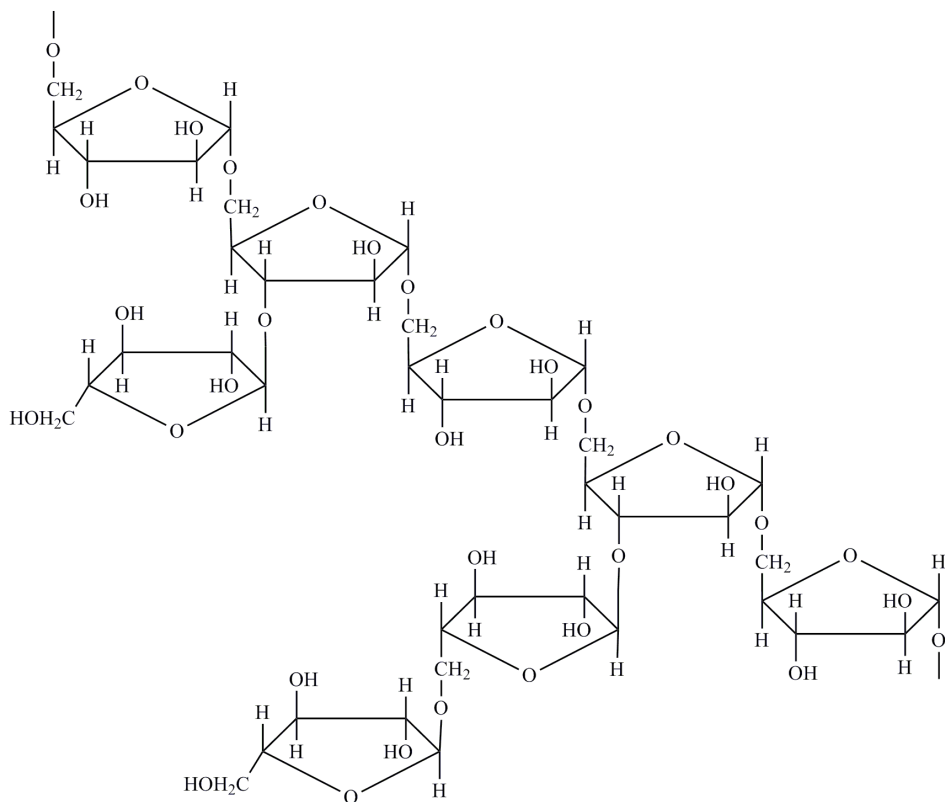
Rysunek 5. Fragment cząsteczki ksylogalakturnanu [25]

Figure 5. Partial structure of xylogalacturonan

Obecność ksylogalakturnanu stwierdzono w ścianach komórkowych arbuźów, jabłek, soi, grochu, cebuli, ziemniaków, pyłku sosny, nasionach bawełny oraz w łodygach i liściach rzodkiewnika pospolitego [40].

2.5. ARABINAN

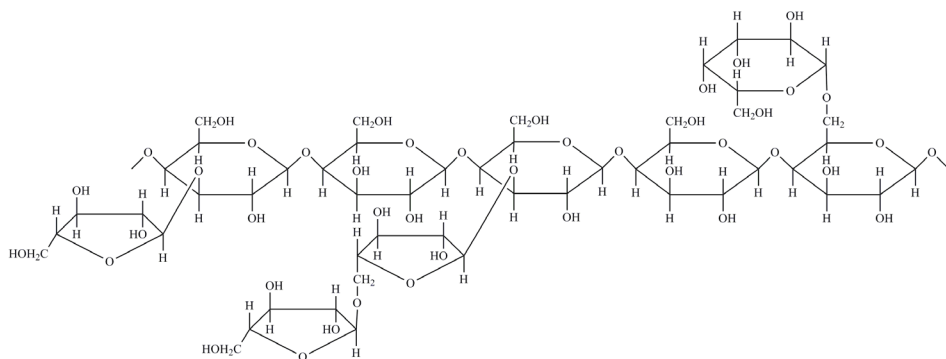
Średnia masa molowa arabinanu może wynosić do 10 000. Łańcuch główny arabinanu zbudowany jest z reszt α -L-arabinofuranozy, połączonych ze sobą wiązaniami 1 \rightarrow 5-glikozydowymi. Zawiera zazwyczaj pojedyncze reszty α -L-arabinofuranozy związane glikozydowo w sposób 1 \rightarrow 2 lub 1 \rightarrow 3 oraz podwójne reszty α -L-arabinofuranozy przyłączone wiązaniami 1 \rightarrow 3-glikozydowymi (Rys. 6) [5]. Znaczne ilości arabinanu, ok. 21% znajdują się w wysłódkach buraczanych [25, 41].



Rysunek 6. Fragment cząsteczki arabinanu [25]
Figure 6. Partial structure of arabinan

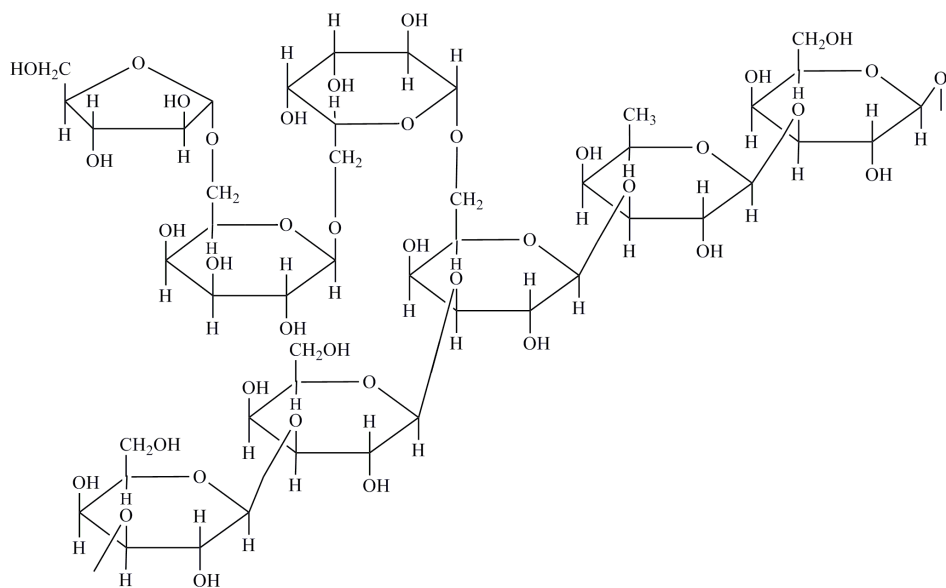
2.6. ARABINOGALAKTANY

Arabinogalaktany są polisacharydami o długich i mocno rozgałęzionych łańcuchach. Charakteryzują się średnią masą molową wynoszącą 10000–120000. Pod względem budowy chemicznej arabinogalaktany dzieli się na typ I i II. Szkielet arabinogalaktanu I (AG I) zbudowany jest z reszt β -D-galaktopiranozy połączonych wiązaniami 1,4-glikozydowymi. Do łańcucha głównego w położeniu C-3 lub C-6 przyłączone są krótkie łańcuchy boczne (1 \rightarrow 5)- α -L-arabinofuranozylowe. W pozycji C-6 reszty β -D-galaktopiranozowej stwierdzono również obecność β -D-galaktazy (Rys. 7). Przy końcu nieredukującym łańcuch AG I może być zakończony α -L-arabinopiranozą [5, 42–44].



Rysunek 7. Fragment cząsteczki arabinogalaktanu I [5, 25, 43]

Figure 7. Partial structure of arabinogalactan type I



Rysunek 8. Fragment cząsteczki arabinogalaktanu II [5, 43]

Figure 8. Partial structure of arabinogalactan type II

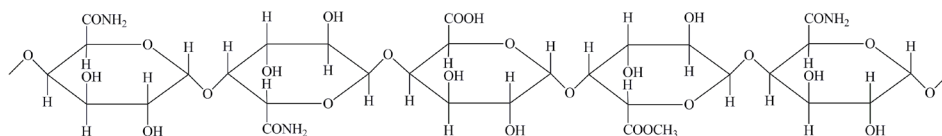
Arabinogalaktan II (AG II) zbudowany jest z reszt β -D-galaktopiranozy połączonych wiązaniami 1,3-glikozydowymi. Do łańcucha głównego przyłączone są w położeniu 1 \rightarrow 6 krótkie łańcuchy boczne składające się z reszt (1 \rightarrow 6) β -D-galaktozyliowych, które często zakończone są resztą α -L-arabinofuralozyliową: α -L-Araf-(1 \rightarrow 6)-[β -D-Galp-(1 \rightarrow 6)] $_n$, gdzie $n = 1, 2, 3$ (Rys. 8). W mniejszym stopniu przy nieredukującym końcu łańcucha bocznego AG II występuje reszta β -L-arabinopiranozyliowa [5, 25, 44].

Arabinogalaktan II najczęściej wchodzi w skład białek arabinogalaktanowych bogatych w aminokwasy: prolinę, alaninę, serynę i treoninę. Związki te obecne są w różnych częściach roślin: korzeniach, liściach, łodygach, kwiatach i nasionach [5, 45].

3. RODZAJE PEKTYN

Pektyny klasyfikuje się ze względu na stopień zestyfikowania zawartych w nich grup karboksylowych, określający udział zestyfikowanych jednostek kwasu galakturonowego w stosunku do ogólnej liczby reszt tego kwasu. Stopień metylacji decyduje o właściwościach pektyn i mechanizmie żelowania. Według tego kryterium wyróżnia się pektyny wysokoestyfikowane – WE oraz niskoestyfikowane – NE. Pektyny WE, o stopniu metylacji wynoszącym $\geq 50\%$ i zawartości powyżej 8% grup metoksylowych, zlokalizowane są w całej powierzchni ścian komórkowych roślin. Komercyjnie pozyskiwane pektyny WE mają najczęściej stopień estyfikacji wynoszący 60–75%. Pektyny NE, o stopniu estyfikacji wynoszącej $< 50\%$ i zawartości grup metoksylowych $\leq 7\%$, występują w blaszkach środkowych, w rogach ścian komórkowych oraz w tkankach wokół przestrzeni powietrznych. Stosowane w produktach pektyny NE charakteryzują się stopniem estyfikacji wynoszącym 20–40% [8].

Pektyny WE występują w roślinach znacznie częściej, dlatego do celów przemysłowych pektyny NE pozyskuje się poprzez kontrolowaną deestyfikację grup karboksylowych pektyn WE. Przeprowadza się ją w środowisku zasadowym lub kwasowym. W przypadku zastosowania do deestyfikacji amoniaku, w odpowiednich warunkach reakcji, otrzymać można specyficzny rodzaj pektyn NE tzw. pektyny amidowane (Rys. 9), w których poszczególne grupy estrowe w łańcuchu pektynowym uległy amonolizie i zostały przekształcone w amidy [46]. Inną metodą otrzymywania amidowanych pektyn NE jest wykorzystanie różnych rodzajów amin w reakcji aminolizy [47].



Rysunek 9. Fragment cząsteczki niskoestyfikowanej pektyny amidowanej [57]

Figure 9. Partial structure of amidated low ester pectin

4. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PEKTYN I MECHANIZM ŻELOWANIA

Pektyny są dostępne jako produkt handlowy w postaci białego, beżowego lub jasnobrązowego proszku. W smaku są lekko słodkawe, natomiast pozbawione są zapachu. Są dobrze rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych [3, 48]. Po dodaniu pektyn do wody następuje utworzenie z nich grudek poprzez szybkie uwodnienie. Grudki składają się z suchych skupisk pektyn otoczonych powłokami o wysokim stopniu uwodnienia. Późniejsze rozpuszczanie powstałych kompleksów jest znacznie utrudnione. Z tego powodu tworzy się mieszaniny pektyn z rozpuszczalnymi w wodzie substancjami transportującymi lub polepsza się ich zdolność do dyspersji [49]. W Tabeli 1 przedstawiono wymagania jakościowe i parametry fizykochemiczne pektyn jabłkowych wysokoestryfikowanych i niskoestryfikowanych amidowanych wytwarzanych w Zakładach Przemysłu Owocowo-Warzywnego „Pektowin” w Jaśle. Stopień estryfikacji jest bezpośrednio związany ze stopniem amidacji (im niższy stopień estryfikacji, tym wyższy stopień amidacji), co wynika ze sposobu otrzymywania pektyn NE. W przypadku pektyn WE temperatura żelowania (temperatura, w której rozpoczyna się proces tworzenia żelu) wzrasta wraz ze wzrostem ich stężenia, stopnia estryfikacji oraz z obniżaniem pH środowiska. W procesie żelowania pektyn NE temperatura żelowania jest wyższa również w niższym pH środowiska, w większym stężeniu ekstraktu i przy niższym stopniu estryfikacji [50–54].

Tabela 1. Wymagania jakościowe i parametry fizykochemiczne pektyn jabłkowych wysokoestryfikowanych (WE) i niskoestryfikowanych (NE) amidowanych

Table 1. Quality requirements and physicochemical parameters for apple high ester pectins (WE) and amidated low ester pectins (NE)

Wymagania	Rodzaj pektyn	
	WE	NE amidowane
Stopień estryfikacji [%]	58–71	28–40
Stopień amidacji [%]	–	12–23
Zawartość kwasu galakturonowego (w suchej masie) [%]	≤ 65	
Zdolność żelowania [°SAG] ¹⁾	150	100–120
Czas żelowania [min.]	8–15	–
Temperatura żelowania [°C]	< 60	–
pH 1%-owego roztworu	3,0	4,0
Stopień rozdrobnienia [mm]	< 0,5	
Ubytek masy po suszeniu [%]	≤ 12	
Zawartość popiołu [%]	≤ 1	
Wartość energetyczna w 100g pektyny [kcal (kJ)]	199 (806)	
Arsen [mg/kg]	≤ 3	
Ołów [mg/kg]	≤ 5	
Kadm [mg/kg]	≤ 1	

Wymagania	Rodzaj pektyn	
	WE	NE amidowane
Rtęć [mg/kg]	≤ 1	
Metale ciężkie [mg/kg]	≤ 20	
Bakterie tlenowe/1 g pektyny	≤ 1000	
Drożdże/1 g pektyny	≤ 50	
Pleśnie/1 g pektyny	≤ 50	
Bakterie grupy coli/1 g pektyny	Brak	
Bakterie Salmonella/25 g pektyny	Brak	

¹⁾ °SAG (ang. *Strain-induced alignment in a gel*) – jednostka miary zdolności żelowania wyrażająca masę węglowodanu przypadającą na jednostkę masy pektyn w galaretkie o standardowej sprężystości i składzie

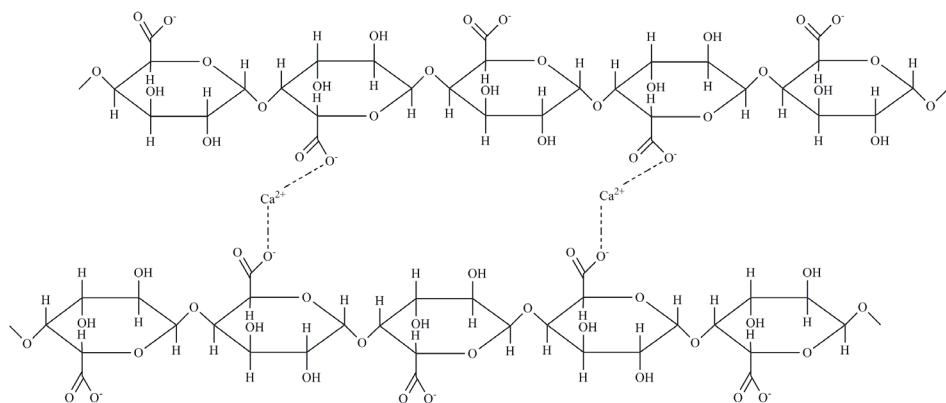
Ze względu na dostępność pektyn, dużą zawartość w surowcach roślinnych, możliwości i sposoby pozyskiwania, bezpieczeństwo stosowania oraz tworzenie różnorodnych żeli są one szczególnie cennym surowcem wykorzystywanym w różnych gałęziach przemysłu.

Proces żelowania polega na przejściu zolu (układu koloidalnego składającego się z fazy rozproszonej – cząsteczek ciała stałego i fazy rozpraszającej – cieczy) w żel. Przebieg żelowania jest uzależniony zarówno od rodzaju pektyn jak i zastosowanych parametrów procesowych. Wpływ na żelowanie mają różne czynniki, m.in.: środowisko pH, stężenie jonów metali, temperatura i długość łańcuchów polimerowych [56, 57].

Pektyny wysokoestryfikowane ulegają żelowaniu w podwyższonej temperaturze, gdy ich stężenie wynosi 0,3–2,0%, przy pH = 2,0–3,5, w obecności co najmniej 55% sacharydów, najczęściej sacharozy i fruktozy [18]. Cząsteczki wody skupiają się wokół cząsteczek sacharydów, co sprzyja zachodzeniu reakcji pomiędzy dwoma łańcuchami pektynowymi i tworzenie się wiązań wodorowych między grupami hydroksylowymi. W środowisku kwasowym odpychanie elektrostatycznie między łańcuchami pektynowymi (o ujemnym ładunku elektrycznym) ulega zmniejszeniu w wyniku protonowania grup karboksylowych [58]. Tworzenie żeli przebiega głównie poprzez hydrofobowe oddziaływania między grupami metylowymi i tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy niezdisocjowanymi grupami karboksylowymi i grupami hydroksylowymi [46, 58]. Żele otrzymane z pektyn WE charakteryzują się dobrą elastycznością i miękkością. Nie ulegają synerezie (wydzielaniu układu rozpraszającego i kurczeniu się żelu) i nie wykazują zdolności do powtórnego utworzenia żelu po obróbce termicznej (są nieodwracalne termicznie) [59].

Optymalną zdolność żelowania pektyny NE uzyskuje się w temperaturze pokojowej, przy pH = 2,0–6,0 i w obecności dwuwartościowych jonów metali, szczególnie jonów Ca²⁺ w ilości 0,01–0,1%. Do przebiegu reakcji nie jest wymagany dodatek sacharydów. W niektórych przypadkach dodaje się je w ilości 10–20% w celu uzyskania bardziej elastycznego żelu. Żelowanie pektyn NE polega na wytworzeniu wiązań jonowych pomiędzy grupami karboksylowymi w łańcuchach pektynowych a jonami wapnia. Łańcuchy homogalakturonanów są stosunkowo sztywne. Powią-

zanie dwóch łańcuchów pektynowych za pomocą pierwszego jonu Ca^{2+} ustawia je w pozycji naprzeciwko siebie, przez co wiązanie kolejnych jonów metali jest ułatwione. W ten sposób uzyskuje się produkt wykazujący odwracalność termiczną; po podgrzaniu, roztopieniu i ponownym ochłodzeniu pektyny NE są zdolne do powtórnego utworzenia żelu [46, 58–60]. Model (ang. „egg-box” model) przebiegu żelowania pektyn NE przedstawiono na Rysunku 10.



Rysunek 10. Mechanizm żelowania pektyn niskoestryfikowanych w obecności jonów Ca^{2+} [5, 28]
 Figure 10. Mechanism of gel formation by low ester pectins in the presence of calcium ions

Pektyny NE amidowane tworzą żele w obecności niewielkich ilości sacharydów (do ok. 15%) oraz jonów Ca^{2+} . Wykazują mniejszą wrażliwość na warunki pH i nadmiar jonów metali (nie ulegają strącaniu). Obecność grup amidowych w cząsteczkach pektyn wpływa na ich właściwości m.in. na zwiększenie elastyczności [61].

Im więcej w łańcuchu pektynowym występuje wolnych grup karboksylowych, tym większa jest możliwość utworzenia mostków wapniowych (również przy odpowiednim stężeniu jonów Ca^{2+}). Obecność połączeń z jonami wapniowymi wpływa na szybkość i stopień pęcznienia produktów zawierających pektyny. Pęcznienie zachodzi pod wpływem rozpuszczalnika, np. wody, który w wyniku dyfuzji przechodzi do cząsteczek pektyn, przy czym nadmierna ilość mostków wapniowych ogranicza stopień pęcznienia.

PODSUMOWANIE

Dokonano przeglądu literatury w zakresie rodzajów, właściwości fizykochemicznych i budowy chemicznej pektyn. Pochodzenie surowca determinuje skład chemiczny pektyn, zawierających złożone układy polisacharydów: homogalakturanu, ramnogalakturanu I i II, ksylogalakturanu, arabinanu i arabinogalaktanu I i II. Atrakcyjne właściwości użytkowe pektyn przyczyniają się do wzrostu zainteresowania nimi, liczby prac eksperymentalnych i przeglądowych poświęconym tym

związkom. Metody pozyskiwania pektyn z surowców roślinnych oraz możliwości ich zastosowania zostaną zaprezentowane w kolejnej pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Yeoh, J. Shi, T.A.G. Langrish, *Desalination*, 2008, **218**, 229.
- [2] G. Mesbahi, J. Jamalain, A. Farahnaky, *Food Hydrocolloid.*, 2005, **19**, 731.
- [3] P. Srivastava, R. Malviya, *Indian J. Nat. Prod. Resour.*, 2011, **2**, 10.
- [4] D. Mohnen, *Curr. Opin. Plant Biol.*, 2008, **11**, 266.
- [5] A.G.J. Voragen, G.-J. Coenen, R.P. Vorhoef, H.A. Schols, *Struct. Chem.*, 2009, **20**, 263.
- [6] K. Nowak, K. Mitka, *Przem. i Owoc.-Warz.*, 2004, **7-8**, 69.
- [7] W.G.T. Willats, J.P. Knox, J.D. Mikkelsen, *Trends Food Sci. Tech.*, 2006, **17**, 97.
- [8] B.M. Yapó, C. Robert, I. Etienne, B. Wathelet, M. Paquot, *Food Chem.*, 2007, **100**, 1356.
- [9] M.H. Canteri-Schemin, *Braz. Arch. Biol. Techn.*, 2005, **48**, 259.
- [10] B.M. Yapó, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **86**, 373.
- [11] U. Kalapathy, A. Proctor, *Food Chem.*, 2001, **73**, 393.
- [12] M.A. Monsoor, *Carbohydr. Polym.*, 2005, **61**, 362.
- [13] J. Mohammadzadeh, A.R. Sadeghi-Mahoonak, M. Yaghbani, M. Aalami, *World Appl. Sci. J.*, 2010, **8**, 21.
- [14] Z.U. Rehman, A.M. Salariya, F. Habib, W.H. Shah, *J. Chem. Soc. Pakistan*, 2004, **26**, 73.
- [15] P. Yujaeroen, U. Supjaroenkul, S. Rungrodnimitchai, *Thammasat Int. J. Sc. and Tech.*, 2008, **13**, 44.
- [16] M.L. Fishman, H.K. Chau, P.D. Hoagland, A.T. Hotchkiss, *Food Hydrocolloid.*, 2006, **20**, 1170.
- [17] S. Baissise, H. Ghannem, D. Fahloul, A. Lekbir, *World J. Dairy & Food Sci.*, 2010, **5**, 79.
- [18] V. Urias-Orona, A. Rascón-Chu, J. Lizardi-Mendoza, E. Carvajal-Millán, A.A. Gardea, B. Ramírez-Wong, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, **11**, 3686.
- [19] B.L. Ridley, M.A. O'Neill, D. Mohnen, *Phytochemistry*, 2001, **57**, 929.
- [20] B.B. Koubala, L.I. Mbome, G. Kansci, F. Tchouanguép Mbiapo, M.-J. Crepeau, J.-F. Thibault, M.-C. Ralet, *Food Chem.*, 2008, **106**, 1202.
- [21] E. Kliemann, K.N. De Simas, E.R. Amante, E.S. Prudêncio, R.F. Teófilo, M.M.C. Ferreira, R.D.M.C. Amboni, *Int. J. Food Sci. Tech.*, 2009, **44**, 476.
- [22] E. Bonnin, E. Dolo, A. Le Goff, J.F. Thibault, *Carbohydr. Res.*, 2002, **18**, 1687.
- [23] G.A. Morris, M.-C. Ralet, E. Bonnin, J.-F. Thibault, S.E., Harding, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **82**, 1161.
- [24] P.J.H. Daas, B. Boxma, A.M.C.P. Hopman, A.G.J. Voragen, H.A. Schols, *Biopolymers*, 2001, **58**, 1.
- [25] D. Wong, *Protein J.*, 2008, **27**, 30.
- [26] W.G.T. Willats, L. McCartney, W. Mackie, J.P. Knox, *Plant Mol. Biol.*, 2001, **47**, 9.
- [27] S.C. Fry, *Annual Plant Reviews*, 2011, **41**, 1.
- [28] K.H. Caffall, D. Mohnen, *Carbohydr. Res.*, 2009, **344**, 1879.
- [29] M. McNeil, A.G. Darvill, P. Albersheim, *Plant Physiol.*, 1980, **66**, 1128.
- [30] M. Pauly, H.V. Scheller, *Planta*, 2000, **210**, 659.
- [31] G.R. Strasser, R. Amadó, *Carbohydr. Polym.*, 2002, **48**, 263.
- [32] S. Pérez, M.A. Rodríguez-Carvajal, T. Doco, *Biochimie*, 2003, **85**, 109.
- [33] M. Séveno, A. Voxel, C. Rihouey, A.-M. Wu, T. Ishii, C. Chevalier, M.C. Ralet, A. Driouich, A. Marchant, P. Lerouge, *Planta*, 2009, **230**, 947.
- [34] B.M. Yapó, *Int. J. Carbohydr. Chem.*, 2011 (B), **2011**, 1.
- [35] H. Hilz, P. Williams, T. Doco, H.A. Schols, A.G.J. Voragen, *Carbohydr. Polym.*, 2006, **65**, 521.

- [36] S. Vidal, T. Doco, P. Williams, P. Pellerin, W.S. York, M.A. O'Neill, J. Glushka, A.G. Darvill, P. Albersheim, *Carbohyd. Res.*, 2000, **326**, 277.
- [37] T. Matoh, *Plant Soil*, 1997, **193**, 59.
- [38] I.L. Novosel'skaya, N.L. Voropaeva, L.N. Semenova, S.S. Rashidova, *Chem. Nat. Compd.*, 2000, **36**, 1.
- [39] T. Doco, P. Williams, S. Vidal, P. Pellerin, *Carbohyd. Res.*, 1997, **297**, 181.
- [40] J. Zandleven, S.O. Sørensen, J. Harholt, G. Beldman, H.A. Schols, H.V. Scheller, A.J. Voragen, *Phytochemistry*, 2007, **68**, 1219.
- [41] A. Oosterveld, G. Beldman, H.A. Schols, A.G.J. Voragen, *Carbohyd. Res.*, 1996, **288**, 143.
- [42] G.S. Kelly, *Altern. Med. Rev.*, 1999, **4**, 96.
- [43] B.S. Paulsen, *Phytochem. Rev.*, 2002, **1**, 379.
- [44] W.A. Hinz, R. Verhoef, H.A. Schols, J.-P. Vincken, A.G.J. Voragen, *Carbohyd. Res.*, 2005, **340**, 2135.
- [45] J. Letarte, E. Simion, M. Miner, K.J. Kasha, *Plant Cell Rep.*, 2006, **24**, 691.
- [46] A.C.K. Sato, P.R. Oliveira, R.L. Cunha, *Food Biophys.*, 2008, **3**, 100.
- [47] R.M. Uresti, N. López-Arias, J.A. Ramírez, M. Vázquez, *Food Technol. Biotech.*, 2003, **41**, 131.
- [48] X.Q. Shi, K.C. Chang, J.G. Schwarz, D. Wiesenborn, *Carbohyd. Polym.*, 1995, **27**, 171.
- [49] P. Sriamornsak, *Silpakorn University International Journal*, 2003, **3**, 206.
- [50] *Norma zakładowa Pektowin*, ZN-01/2005, www.pektowin.pl, [dostęp 02.2013].
- [51] *Norma zakładowa Pektowin*, ZN-02/2005, www.pektowin.pl, [dostęp 02.2013].
- [52] *Specyfikacja produktu. Pektyna jabłkowa*, www.pektowin.pl, [dostęp 02.2013].
- [53] *Specyfikacja produktu. Pektyna jabłkowa amidowana*, www.pektowin.pl, [dostęp 02.2013].
- [54] A. Mroszczyk, *Agro Industry*, 2011, **2**, 53.
- [55] A. Kołodziejczyk, *Naturalne związki organiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [56] P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [57] M. Marudova, N. Jilov, *J. Food Eng.*, 2003, **59**, 177.
- [58] A. Zykwińska, C. Gaillard, M.-H. Boiffard, J.-F. Thibault, E. Bonnin, *Food Hydrocolloid.*, 2009, **23**, 2468.
- [59] B. Waszkiewicz-Robak, *Agro Przem.*, 2005, **4**, 25.
- [60] J.C. Cabrera, A. Boland, J. Messiaen, P. Cambier, P. Van Cutsem, *Glycobiology*, 2008, **18**, 473.
- [61] F. Capel, T.N. Nicolai, D. Durand, P. Boulenger, V. Langendorff, *Food Hydrocolloid.* 2006, **20**, 901.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 kwietnia 2014