



Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής  
Πανεπιστήμιο Αιγαίου (Λήμνος)

# Βιοχημεία Τροφίμων

Μέρος ΙΙ: Ο Ρόλος των Ενζύμων στα Τρόφιμα – Ενζυμική Τεχνολογία

Ακαδημαϊκό Έτος 2014 - 2015

Ενότητα 8<sup>η</sup>  
Πηκτίνες & Πηκτινολυτικά Ένζυμα



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*  
Επικουρος Καθηγητής

# Άδειες Χρήσης

Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό διατίθεται με τους όρους χρήσης Creative Commons (CC) - Αναφορά Δημιουργού - Μη Εμπορική Χρήση - Όχι Παράγωγα Έργα.

Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, διαγράμματα, κείμενα, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.

Το έργο «Ανοιχτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.

Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

## Εισαγωγικά

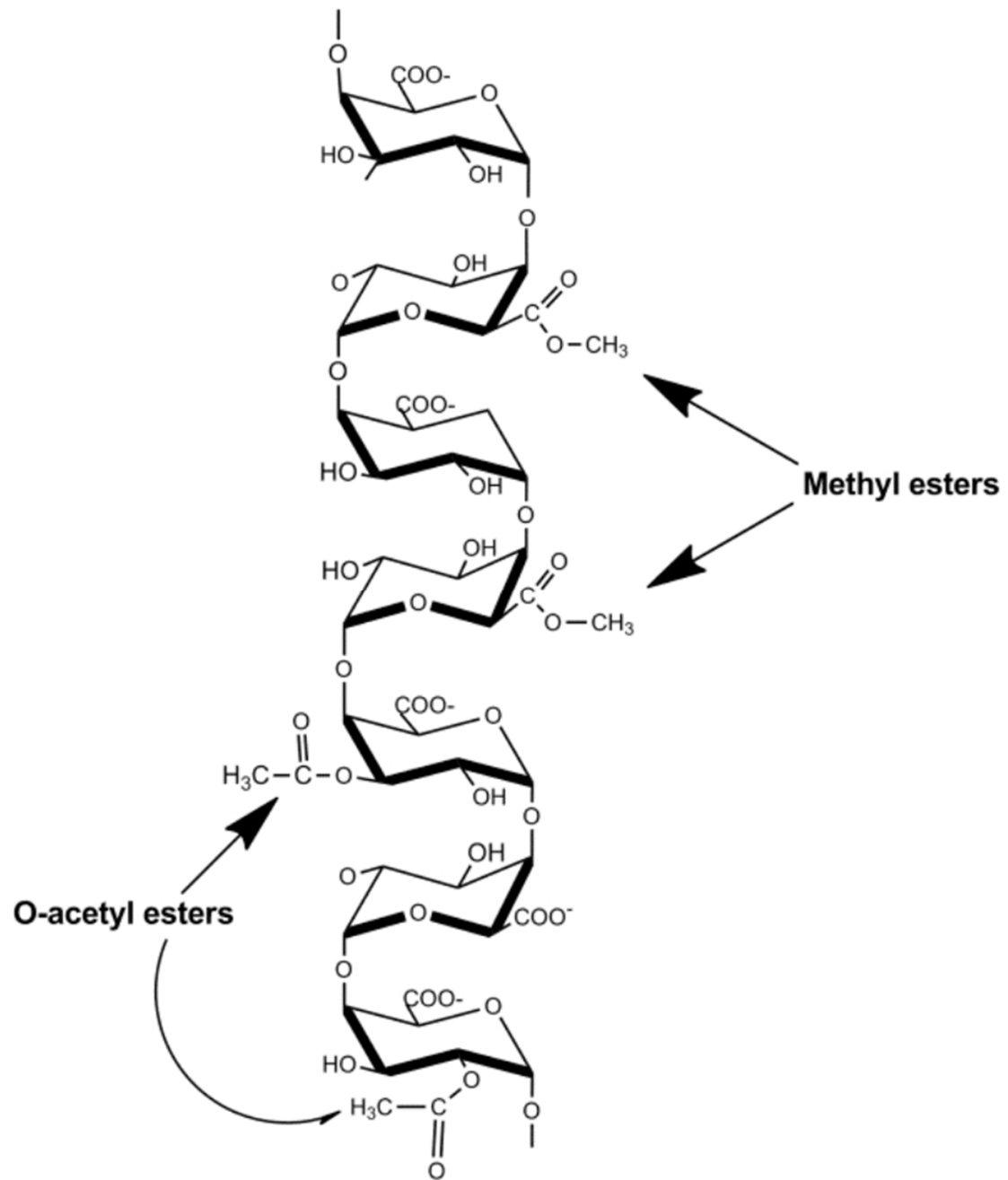
**Πηκτίνες** ή **πηκτινικές ουσίες** είναι εμπειρικά ονόματα για μια ομάδα στενά συσχετιζόμενων πολυσακχαριτών που βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα φυτικών κυττάρων, όπου συμμετέχουν σε πολύπλοκες φυσιολογικές διεργασίες, όπως κυτταρική ανάπτυξη, κυτταρική διαφοροποίηση και διαμορφώνουν την ακεραιότητα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

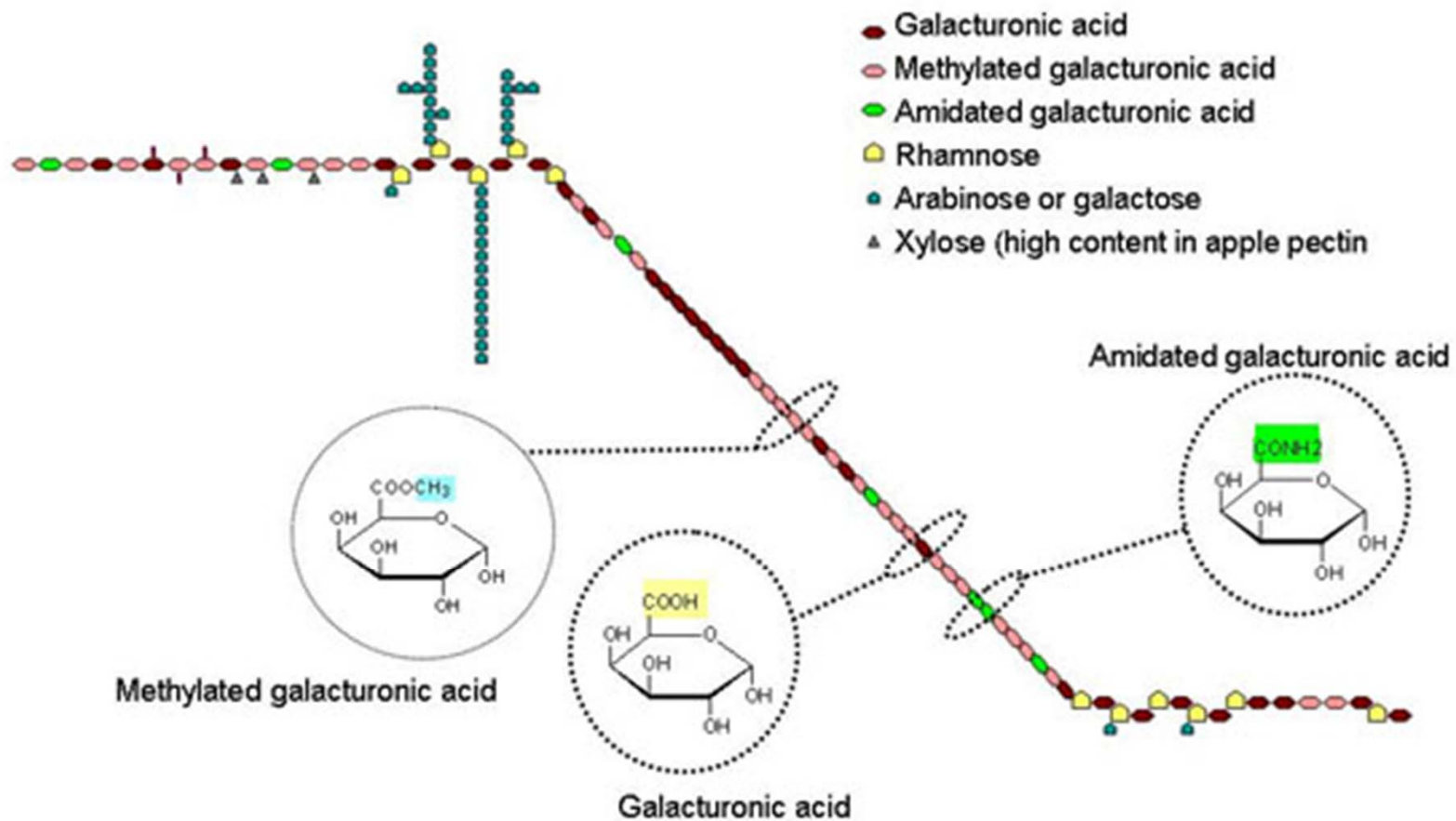
## Πηκτινικές Ουσίες - Ομάδες

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

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



# Pectin Molecule



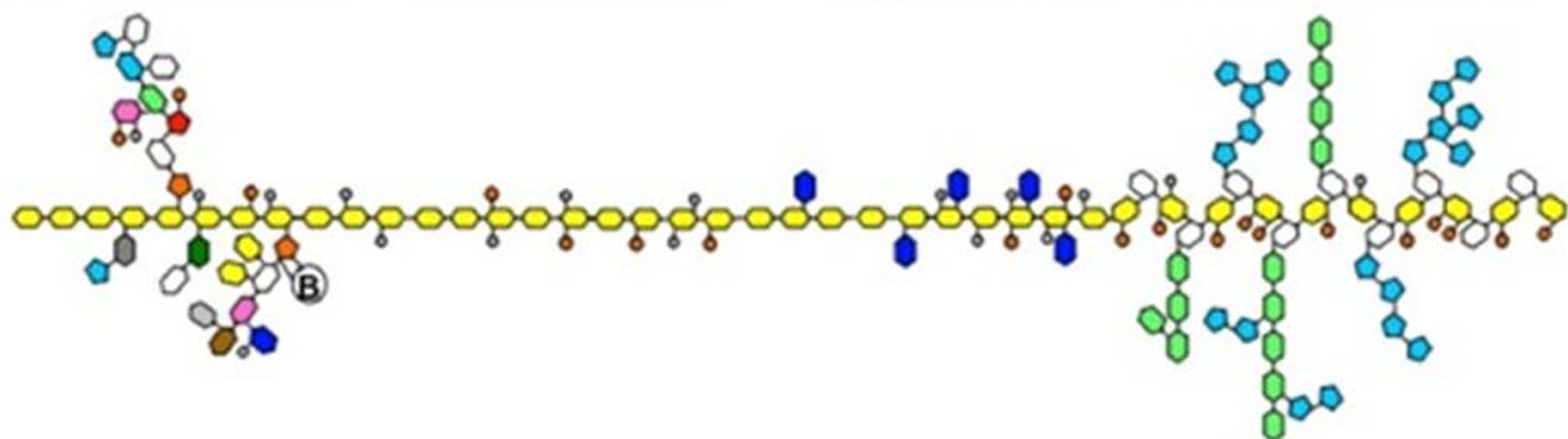
## Schematic structure of pectin

Rhamnogalacturonan II

Homogalacturonan

Xylogalacturonan

Rhamnogalacturonan I



● = D-Galacturonic acid

●● = L-Arabinose

● = D-Apiose

● = O-Acetyl

○ = L-Rhamnose

●● = D-Galactose

● = L-Fucose

♀ = O-Methyl

● = D-Glucuronic acid

●● = L-Aceric acid

●● = D-Xylose

Ⓟ = Borate

●● = Kdo

● = D-Dha

● = L-Galactose



## 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 «σπονδυλικής στήλης».

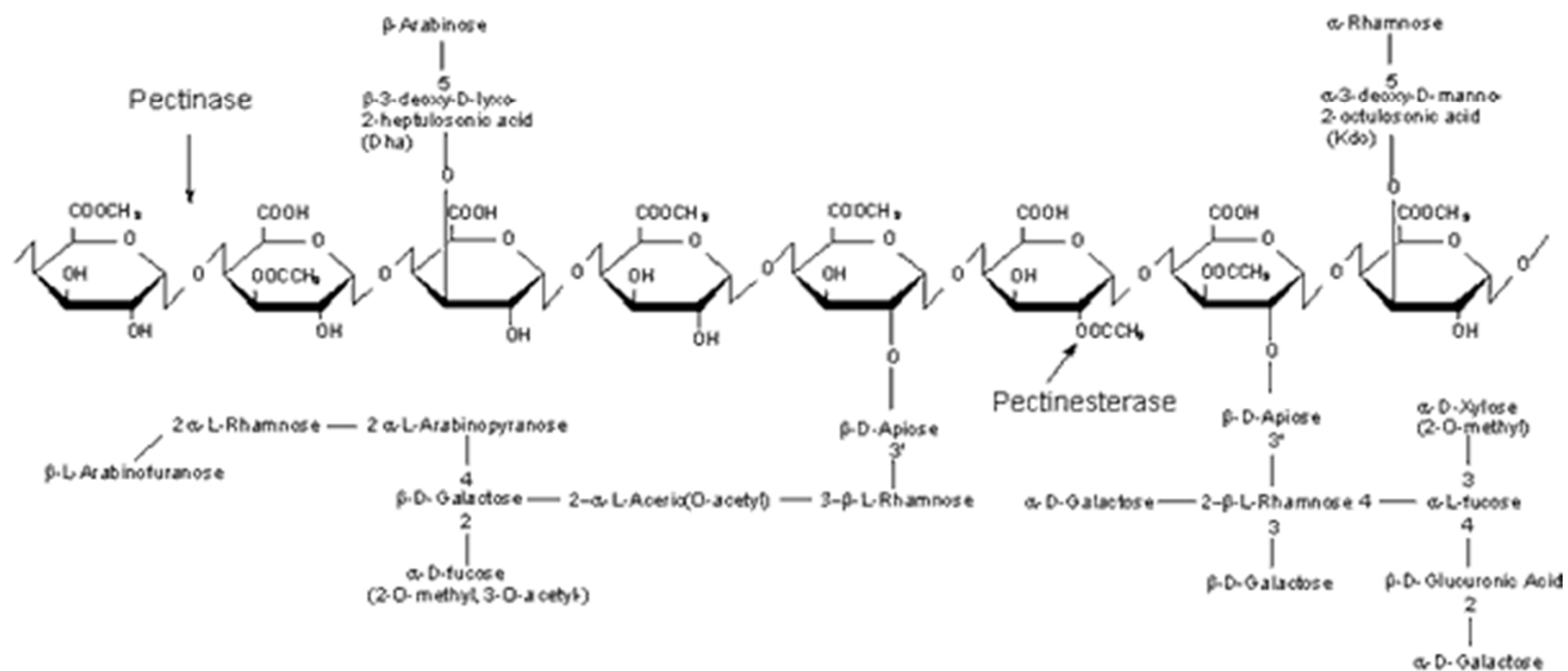
Τρεις κλάσεις εστερασών έχουν ταυτοποιηθεί:

- 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 οξέως που βρίσκονται είτε μέσα στην ομογαλακτουρονάνη είτε μέσα στη ραμνογαλακτουρονάνη.

## Rhamnogalacturonan II

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

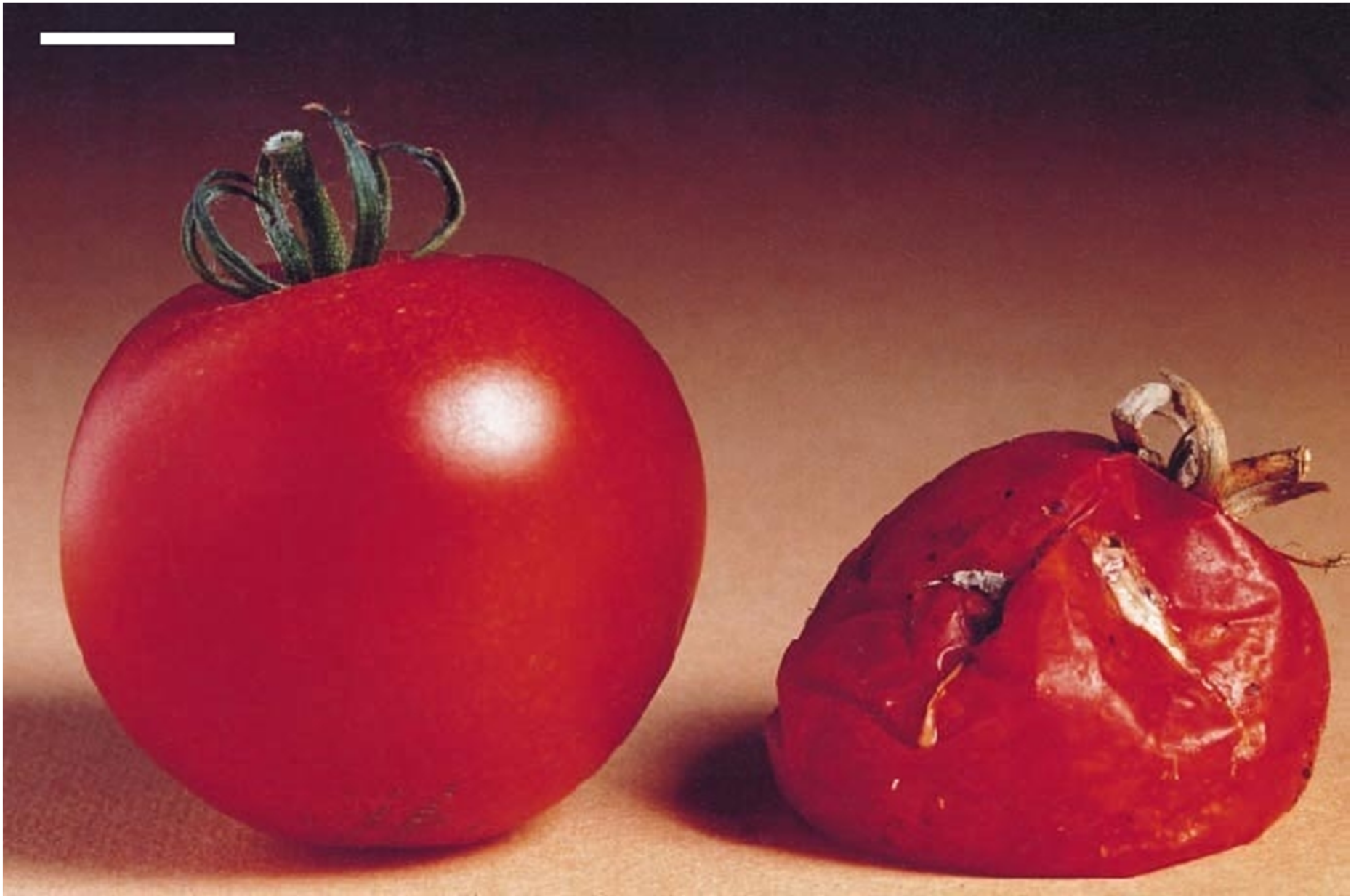


## Πηκτινομεθυλεστεράση (PME)

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  $\text{Ca}^{2+}$ .

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, ωρίμανσης και αποθήκευσης των φρούτων και λαχανικών, επέρχεται μαλάκωμα των ιστών. Αυτό οφείλεται και στην αποικοδόμηση (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 ενεργότητα.

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  $\alpha$ -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.

## 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.