

Bożena Waszkiewicz-Robak

Katedra Żywności Funkcjonalnej i Towaroznawstwa Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW Warszawa

Pektyny

i ich zastosowanie w przemyśle spożywczym

Pektyny to związki rozpuszczalne w wodzie – heteropolisacharydy (wielocukry) występujące w ściankach komórek, blaszkach środkowych przestrzeni międzykomórkowych roślin, gdzie pełnią funkcje materiału strukturotwórczego oraz regulatora gospodarki wodnej. Głównym składnikiem pektyn są reszty kwasu galakturonowego, połączone w długie łańcuchy za pomocą wiązań α -1,4 glikozydowych, przy czym część grup karboksylowych kwasu galakturonowego jest zestryfikowana metanolem. Kwas galakturonowy, wolny i zestryfikowany, tworzy główny szkielet pektyn, a co dziesiątą resztę tego kwasu znajduje się reszta L-ramnozy przyłączona w sposób α -(1 \rightarrow 2). W tym miejscu następuje skrócenie głównego łańcucha pektyn. Ponadto do głównego łańcucha przyłączone są krótkie jednostki oligosacharydowe, różne, w zależności od rośliny, z której pochodzą. Mogą to być galaktany, arabany lub ksylany.

Właściwości prozdrowotne

Pektyny występują naturalnie w owocach – w dużych ilościach w porzeczkach, agrestcie, cytrusach i jabłkach. Stosunkowo bogate w pektyny są również wysłodki buraków cukrowych, ale mała masa cząsteczkowa oraz niski stopień estryfikacji powodują, że nie tworzą one żeli, nie są więc wykorzystywane do produkcji pektyn. Z punktu widzenia żywieniowego pektyny stanowią ważny składnik naszej diety, pełniąc funkcje błonnika pokarmowego, który chłonec wodę daje uczucie sytości. Wykorzystane jest to w leczeniu otyłości i chorób z zaburzeniami gospodarki tłuszczowej. Używane są także w terapii wyplukiwania metali ciężkich z organizmu, obniżania stężenia cholesterolu, bakterii powodujących biegunkę. Zapobiegają zaparciom, obniżają poziom cukru we krwi, zapobiegają tworzeniu się kamieni żółciowych. Pektyny z jabłek oraz z grejpfrutów spowalniają tempo wchłaniania cukrów prostych w jelicie cienkim, co jest bardzo ważne w hipoglikemii (niskim poziomie cukru we krwi).

Na rynku dodatków do żywności pektyny dostępne są jako preparaty pektynowe o zróżnicowanych właściwościach, zależnych od sposobu pozyskiwania i rodzaju owocu będącego ich źródłem. Zastosowanie pektyn w produkcji wyrobów spożywczych umożliwia kształtowanie ich tekstury, nadając im równocześnie cenne walory smakowe i dietetyczne. Dlatego też wyekstrahowane z owoców preparaty pektynowe, stosowane w technologii różnych produktów spożywczych, pełnią w nich podwójną rolę, tj. substancji dodatkowej o funkcjach: zagęszczających, żelujących, stabilizujących, stosowane na powierzchnię lub jako nośnik innych substancji, oraz równocześnie rolę składnika bioaktywnego – jako rozpuszczalna frakcja błonnika pokarmowego.

Technologia otrzymywania pektyn

Pektyny są otrzymywane przez ekstrakcję wodną skórek i wyłóków owoców cytrusowych (zawierających przeciętnie 18–25% substancji pektynowych) lub wyłóków jabłkowych (od 8 do 12% substancji pektynowych). Otrzymane w procesie wytwarzania soków pitnych i moszczu wyłoki są przemylwane, by usunąć

resztki ekstraktu. Następnie ekstrahowane są wodą zmiękczoną, zakwaszoną kwasem solnym w podwyższonej temperaturze (w celu wydzielenia związków pektynowych) i wytrącane alkoholem. Za pomocą pras komorowych następuje oddzielenie ekstraktu pektynowego od wyłoków. Otrzymany ekstrakt pektynowy poddawany jest procesowi oczyszczania, filtrowania i zagęszczania. Koagulacja związków pektynowych z zagęszczonego ekstraktu odbywa się za pomocą alkoholu etylowego. Wydzielony strąk pektynowy podlega procesowi oczyszczania, przemywania i odwadniania. Sucha pektyna jest mielona i standaryzowana pod względem żelowania i stopnia estryfikacji.

Ze względu na rodzaj użytego surowca wyróżnia się pektyny jabłkowe, cytrusowe, owocowo-jabłkowe. Pektyna została zakwalifikowana przez Komitet Ekspertów WHO/FAO jako dodatek do żywności, bez limitowania poziomu jej spożycia.

Rodzaje pektyn

Zróżnicowanie gatunkowe pektyn jest wynikiem przede wszystkim różnego stopnia polimeryzacji i stopnia estryfikacji grup karboksylowych kwasu galakturonowego. Zróżnicowanie to ma wpływ na zdolność wiązania wody i ich właściwości żelujące. Preparaty pektynowe charakteryzują się przeciętnie 65% zawartością kwasu galakturonowego, 25 - 40% stopniem amidacji oraz zróżnicowanym stopniem estryfikacji (SE):

- powyżej 50% – pektyny wysokoestryfikowane (WE), zawierające > 7% grup metylowych,
- poniżej 50 % – pektyny niskoestryfikowane (NE), zawierające < 7% grup metylowych.

Pektyna NE jest otrzymywana z surowca zawierającego pektynę WE, na drodze kontrolowanej deestryfikacji w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Jeśli do alkalicznej deestryfikacji stosowany jest amoniak, to przy spełnieniu odpowiednich warunków do cząsteczki pektyny można wprowadzić grupy amidowe NH_2 , a otrzymany produkt nosi miano pektyny niskoestryfikowanej amidowanej (NE-A). Zasadniczą różnicą pomiędzy deestryfi-

kacją kwasową i za pomocą amoniaku jest różna wrażliwość pektyny na obecność metali dwuwartościowych. Pektyny amidowane zawierają zwykle poniżej 65% kwasu galakturonowego. Wzrost stopnia amidacji i metylacji podwyższa temperaturę żelowania. Pektyny amidowane są rozpuszczalne w gorącej wodzie, a w zimnej pęcznieją. Mogą być stosowane jako substancja żelująca, stabilizator i zagęstnik (2).

Mechanizmy tworzenia żelu i przydatność technologiczna

Efektywność żelowania pektyn jest zależna od warunków środowiska i rodzaju pektyn. W roztworach kwaśnych i obojętnych pektyny tworzą kruche żele, niezależnie od stężenia cukrów. Głównymi czynnikami rozstrzygającymi o typie pektyny, jej właściwościach i przydatności technologicznej, jest długość łańcuchów pektynowych oraz struktura chemiczna. Stopień spolimeryzowania łańcucha oraz zestryfikowania grup karboksylowych alkoholem metylowym decyduje o typie żelu jaki pektyna może tworzyć. Zdolność żelowania pektyn zależy także od ich ciężaru cząsteczkowego. Pektyny o małym ciężarze nie mają praktycznie zdolności żelujących, dopiero cząsteczki o ciężarze powyżej 10^5 (do $3,5 \times 10^5$) są zdolne do tworzenia żelu, a szybkość żelowania preparatów pektynowych zależy od stopnia ich estryfikacji (DE – z ang. degree of esterification) i zwiększa się wraz ze wzrostem DE w zakresie 30 - 50, obniża się dla pektyn o DE 50-70, a następnie wzrasta dla DE > 70 (2, 3, 4, 6).

Żel pektynowy powstaje w wyniku wytworzenia trójwymiarowej siatki z cząsteczek pektyny. Dodatek cukru ułatwia tworzenie wiązań wodorowych między grupami hydroksylowymi łańcuchów pektynowych. Duże znaczenie odgrywa również stężenie jonów wodorowych, które powodują cofnięcie dysocjacji grup karboksylowych, umożliwiając tworzenie siatki przestrzennej z unieruchomioną wewnątrz wodą. Mechanizm tworzenia żelu jest zupełnie odmienny dla pektyn wysoko- i niskoestryfikowanych.

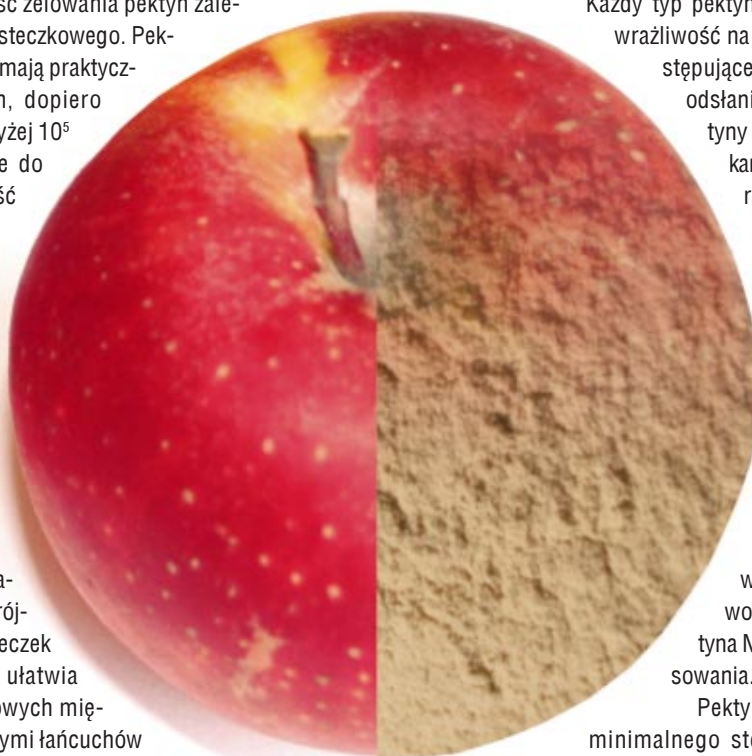
Do żelowania pektyny WE niezbędny jest cukier i odpowiednie pH środowiska. Pektyny WE żelują przy pH 2,7-3,5 i stężeniu cukru powyżej 55%. Optymalną zdolność żelowania pektyny WE uzyskuje się w warunkach, gdy stężenie cukru wynosi 65% a stężenie pektyny 0,3 - 2,0%, przy pH 3,2. Pektyny wysokoestryfikowane (WE) tworzą żele miękkie, elastyczne, zwarte, nieulegające synerezie, nieodwracalne termicznie. Temperatura i szybkość żelowania zwiększają się wraz ze wzrostem stopnia metylacji, obniżaniem pH i zwiększaniem zawartości ekstraktu (5). Przy przechowywaniu pektyny wysokometylowanej w temperaturze pokojowej następuje obniżenie zdolności żelowania oraz zmniejszenie SE.

Pektyny NE wykazują skłonność do reakcji z jonami metali dwuwartościowych, tworząc żele w obecności jonów wapnia. Żelowanie pektyny NE polega na tym, że jony wapnia łączą się z grupami karboksylowymi dwóch zbliżonych łańcuchów pektynowych i w rezultacie wiążą je ze sobą. W powstawaniu żelu biorą udział połączenia jonowe między grupami karboksylowymi, a także pomiędzy pektynianami wapnia i wtórnymi grupami hydroksylowymi. Żel z udziałem pektyn NE powstaje przy braku, lub znacznie niższym niż w przypadku pektyn WE dodatku cukru (10 -20%). Cukier poprawia teksturę żelu, który staje się bardziej elastyczny. Dwuwartościowe jony wapnia łączą cząsteczki pektyn i tworzą trójwymiarową siatkę w szerokim zakresie pH (2,5 - 6,5). Niezbędne stężenie jonów wapnia powinno wynosić 0,01 - 0,1% (1). Pektyny NE tworzą żele odwracalne termicznie. Temperatura żelowania jest tym wyższa, im niższy stopień estryfikacji, niższe pH, większa zawartość ekstraktu i większa zawartość jonów Ca^{2+} . Moc żelu wzrasta wraz ze zwiększaniem stężenia jonów Ca^{2+} .

Każdy typ pektyny NE charakteryzuje inną wrażliwość na jony wapnia. W miarę postępującego procesu deestryfikacji odsłania się w cząsteczkach pektyny coraz większa ilość grup karboksylowych, a tym samym rośnie zapotrzebowanie na wapń. Największe wykazuje pektyna deestryfikowana kwasowo (NE-K). Ten typ pektyny, aby utworzyć żel, wymaga dokładnie określonej ilości wapnia, tj. 30-60 mg Ca^{2+} /g pektyny. W praktyce oznacza to konieczność dodawania soli wapnia przy jej stosowaniu. Nadmierna wrażliwość na wapń sprawia, że pektyna NE-K ma ograniczone zastosowania.

Pektyny NE wymagają pewnego minimalnego stężenia jonów wapnia do utworzenia optymalnego żelu, ale przy zbyt wysokim poziomie wapnia może wystąpić zjawisko przedwczesnego żelowania i pojawia się skłonność do synerезy. Dla jej zmniejszenia, pektyny NE stosowane są często w połączeniu z hydrokoloidami (E 407 - karagen, E 410 – mączka chleba świętojańskiego). Z uwagi na to, że wapń jest odpowiedzialny za tworzenie żelu, rozpuszczalność pektyn NE w wodzie twardej jest utrudniona. W celu obniżenia wrażliwości pektyny na jony metali dwuwartościowych wprowadza się do jej cząsteczki grupy amidowe, których obecność blokuje część uwalnianych grup karboksylowych, a to wpływa na uzyskanie elastycznej struktury żelu.

Pektyny amidowane (NE-A) są mniej wrażliwe na wapń, co sprawia, że wymagają mniejszej ilości wapnia do utworzenia żelu. Dla obydwu typów pektyn (NE-K i NE-A) wzrost stężenia wapnia prowadzi do wzrostu mocy żelu i temperatury żelowania, do momentu, w którym pojawi się przedwczesne żelowanie tj. temperatura żelowania jest bliska temperaturze wrzenia. Pek-



tyny amidowane tworzą stabilne żele również przy niskiej zawartości cukru (<15%) i jonów wapnia (od 10 do 30 mg Ca²⁺/g pektyny). Najlepsze żele otrzymuje się jednak przy 30 - 65% ekstraktu. Wzrost stopnia amidacji oraz stopnia estryfikacji podwyższa temperaturę żelowania. Dla pektyny amidowanej zazwyczaj wystarczająca jest naturalna zawartość wapnia występująca w surowcach (owoce, woda).

Zastosowanie pektyn w technologii produktów spożywczych

Pektyny WE wykorzystuje się w technologii żywności w przeciętnych ilościach od 0,3 do 2,0%, a NE w ilościach od 1,5 do 3,0%. Pektyny WE znalazły zastosowanie do żelowania produktów o zawartości ekstraktu powyżej 55%, jak np. produkcji trwałych wyrobów cukierniczych (np. owocowych nadzień cukierniczych, galaretek owocowych), przetworów owocowych i warzywnych (dżemów, półproduktów owocowych do napojów mlecznych, koncentratów, deserów), żywności dietetycznej. Służą również jako koloidy ochronne, np. w produkcji mętnych napojów.

kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu (5) - przykładowe zastosowanie przedstawiono w tabeli. W rozporządzeniu tym nie różnicuje się typu pektyn (WE, NE czy NE-A), nazywając je ogólnie jako pektyna o symbolu E 440.

W praktyce dobór odpowiedniego typu pektyny zależy od wymaganego ekstraktu wyrobu gotowego oraz stosowanej temperatury rozlewu. W produktach o ekstrakcie 55 - 60% mogą być stosowane wszystkie typy pektyny amidowanej, przy czym przy wysokich temperaturach rozlewu zaleca się używanie pektyny wrażliwej lub średnio wrażliwej na wapń, natomiast przy normalnej i niskiej temperaturze rozlewu wskazane jest użycie pektyny mało wrażliwej na wapń.

W produktach o zawartości ekstraktu ok. 45 - 55% zaleca się stosowanie pektyny mało wrażliwej na wapń, a przy ekstraktach poniżej 45% i wysokich temperaturach rozlewu odpowiednia jest pektyna wrażliwa lub średnio wrażliwa na wapń. Jeżeli stosuje się owoce o małej zawartości wapnia (np. brzoskwinia o zawartości wapnia niższej niż 15 mg Ca²⁺/g pektyny), należy stosować pektynę wrażliwą na wapń, a nawet może zająć konieczność do-

Funkcja	Przykładowy poziom dodatku - quantum satis* / lecz najczęściej do	Produkt spożywczy
Zagęszczająca	1,5 g/kg	śmietana kulinarna termizowana, UHT
	2 g/kg	napoje owocowe, napoje mleczne niefermentowane aromatyzowane z naturalnymi dodatkami smakowymi
Stabilizująca	3 g/l	soki i nektary z ananasa i owoców passiflory
Zagęszczająca i/lub żelująca	6 g/kg	desery mleczne
	10 g/kg	dżemy, galaretki, marmolady, słodzony przecier z kasztanów, napoje mleczne fermentowane z dodatkami smakowymi poddane obróbce termicznej, lody i ich koncentraty, margaryna niskotłuszczowa
	12,5 g/kg	serki twarogowe terminowane
	15 g/kg	desery twarogowe termizowane, napoje mleczne fermentowane aromatyzowane z dodatkami smakowymi poddane obróbce termicznej
Glazurująca	quantum saris	glazury i powłoki środków spożywczych – wyroby kakaowe i czekoladowe
Nośnik	quantum satis	inne substancje dodatkowe i/lub bioaktywne

Tab. Przeciętne ilości pektyn stosowanych jako substancje dodatkowe w różnych produktach spożywczych.
* quantum satis – w dawce najniższej, niezbędnej do osiągnięcia zamierzonego efektu technologicznego – zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną

Pektyny NE są używane do produkcji dżemów niskocukrowych, nadzień cukierniczych owocowych, wsadów owocowych do napojów mlecznych (jogurtów), serków śmietankowych, serów typu „cottage” i serów topionych. Stosowane są również do produkcji koncentratów spożywczych, keczupów, odżywek bezglutenowych dla niemowląt i dzieci starszych. Ponadto wykorzystuje się je do nadawania pełni smaku napojom owocowym oraz jako stabilizator białka w kwaśnych napojach mlecznych. Pektyn NE używa się do żelowania produktów o niskiej zawartości ekstraktu. Zużycie pektyny NE, np. do produkcji dżemów niskosłodzonych wynosi przeciętnie od 0,7 do 1,2% masy dżemu.

Pektyny amidowane znajdują coraz większy udział w produkcji wyrobów o obniżonej zawartości cukru, tj. w wyrobach podobnych, w których są stosowane pektyny NE.

Ilość pektyn i rodzaj produktów, do których mogą być one dodawane reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23

datku wapnia. Poniżej ekstraktu 25% można sporządzać mocne żele przy użyciu pektyny wrażliwej na wapń, jednak żele te po uszkodzeniu mogą wykazywać silną synerię.

Literatura:

1. Branan A.L. et al.: Food Additives. Marcel Dekker. Inc. New York, Basel 1990
2. Chemistry and Technology. T. II. Industrial Aspects. Academic Press, New York 1967.
3. Khan R.: Low-Calorie Foods and Food Ingredients. London, Blackie Academic & Professional, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1993.
4. Kołodziejczyk A., 2004: Naturalne związki organiczne. WNP Warszawa.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu (Dz. U., 2004 r., Nr 94, poz. 933).
6. Świderski F., Waszkiewicz-Robak B.: Hydrokoloidy jako substancje kształtujące strukturę. (W:) Żywność wygodna i żywność funkcjonalna. Świderski F. (red.) WNT Warszawa 1999, 45-66.