

WALDEMAR GUSTAW, BOHDAN ACHREMOWICZ,
JAROSŁAW MAZURKIEWICZ

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ŻELI κ -KARAGENU Z DODATKIEM GALAKTOMANNANÓW

Streszczenie

W pracy badano właściwości reologiczne mieszanin κ -karagenu z gumą guar lub mączką chleba świętojańskiego poprzez oznaczanie lepkości pozornej, temperatury żelowania, naprężenia ścinającego przy pęknięciu i względnego odkształcenia. Dodatek galaktomannanów do roztworów κ -karagenu zmieniał ich właściwości reologiczne. Wśród mieszanin κ -karagenu z mączką chleba świętojańskiego, najwyższą lepkością 305 mPa·s charakteryzował się układ sporządzony w proporcji 2:3, a w przypadku układów z gumą guar 1:1. Żele otrzymane z tych mieszanin były twardsze i bardziej elastyczne niż żele karagenowe. Najwyższą wartość naprężenia ścinającego przy pęknięciu 11,9 kPa zanotowano w przypadku żeli mieszanym κ -karagenu z mączką chleba świętojańskiego sporządzonych w proporcji 1:1.

Słowa kluczowe: polisacharydy, synergistyczne interakcje, tekstura, lepkość.

Wstęp

Wiele polisacharydów znalazło szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym ze względu na zdolność tworzenia roztworów o dużej lepkości i żelowanie. Galaktomanany i karageny są dwoma rodzajami hydrokoloidów najczęściej stosowanych w produkcji żywności. W mieszaninach niektórych galaktomannanów z κ -karagenem zaobserwowano występowanie synergistycznych oddziaływań pomiędzy tymi polisacharydami, co pozwalało na otrzymanie produktów o nowych właściwościach funkcjonalnych, jak również na obniżenie kosztów produkcji [10].

Karageny są liniowymi polimerami zbudowanymi z reszt dwugalaktozowych, które mogą być połączone z innymi związkami. Podstawowa jednostka dwucukrowa

łańcucha karagenu składa się naprzemiennie ze związków (1,3) α -D-galaktopiranozy i (1,4) β -D-galaktopiranozy. W niektórych frakcjach drugi związek galaktopiranozy zastąpiony jest przez 3,6 anhydrogalaktozę. Rodzaj otrzymanej frakcji karagenu zależy od gatunku wodorostu i sposobu ekstrakcji [11, 19]. Najczęściej spotykanymi i wykorzystywanymi frakcjami są kappa (κ), jota (ι) i lambda (λ). κ -Karagen zbudowany jest z 4-siarczanu galaktozy i 3,6 anhydrogalaktozy, podczas gdy λ -karagen nie zawiera tego drugiego związku. ι -Karagen to kolejna szeroko stosowana frakcja. Jest on zbudowany z regularnie powtarzających się związków $\rightarrow 3$ - α -D-galaktozo-6-siarczanu-(1 \rightarrow 4)- β -D-3,6 anhydro-galaktozo-2-siarczanu-(1 \rightarrow [19].

Galaktomannany są polisacharydami o głównym łańcuchu zbudowanym z β -(1 \rightarrow 4)-D-mannozy, która jest niekompletnie i nieregularnie podstawiona przy C6 α -D-galaktozą [20]. Do naturalnie występujących galaktomannanów zalicza się mączkę chleba świętojańskiego (MCS), pozyskiwaną z nasion *Ceratonia siliqua* i gumę guar (GG) produkowaną z nasion *Cyamopsis tetragonolobus*. Są to nieżelujące, neutralne hydrokoloidy, których roztwory charakteryzują się dużą lepkością i stosunkowo dużą stabilnością w szerokim zakresie pH [9]. Stosunek mannozy do galaktozy w galaktomannanach zależy od surowca, z jakiego pozyskiwano hydrokoloid i sposobu jego ekstrakcji. Zawartość galaktozy ma wpływ na rozpuszczalność galaktomannanów [14].

Od dawna wiadomo, że mączka chleba świętojańskiego tworzy elastyczne żele w połączeniach z κ -karagenem [18], natomiast ciągle niewiele wiadomo o właściwościach żeli otrzymywanych z mieszanin karagenu z innym galaktomannanem – gumą guar.

Celem pracy było określenie właściwości reologicznych układów karagenu z gumą guar i porównanie ich z mieszaninami zawierającymi mączkę chleba świętojańskiego.

Materiał i metody badań

Do badań wykorzystano κ -karagen (KK), ι -karagen (JK), gumę guar (GG) i mączkę chleba świętojańskiego (MCS) (Sigma Chemical Co. USA).

Zawiesiny hydrokoloidów sporządzano w roztworze 0,1M NaCl; mieszano je przez 30 min w temperaturze pokojowej, a następnie podgrzewano do temperatury ok. 70°C w przypadku κ - i ι -karagenu w celu całkowitego rozpuszczenia. Natomiast w przypadku pozostałych polisacharydów mieszano je za pomocy mieszadła magnetycznego Heidolph MR 3001, przy 300 obr./min, przez ok. 2h w temperaturze pokojowej. Mieszaniny polisacharydów otrzymywano przez łączenie w temperaturze powyżej 80°C wcześniej przygotowanych roztworów pojedynczych hydrokoloidów i ich mieszanie za pomocy mieszadła magnetycznego przez ok. 15 min; pH mieszanin ustalano przy użyciu 0,1 M NaOH lub 0,1 M HCl w zakresie 3,0–8,0. W celu otrzymania żeli

roztwory polisacharydów umieszczano w szklanych rurkach o średnicy wewnętrznej 7 mm i długości 80 mm, powlekanych cienką warstwą oleju roślinnego. Próbkę ochładzano do temperatury pokojowej, a następnie przechowywano przez około 20 godzin w temperaturze około 4°C. Żele wysuwano z rurek i cięto na walce o wysokości 7 mm przy użyciu skalpela.

Oznaczenia temperatury żelowania i lepkości pozornej roztworów wodnych polisacharydów wykonywano przy użyciu reometru rotacyjnego Brookfield DV-II+ (Brookfield, USA), w układzie cylindrów współosiowych, wrzeczono SC4 – 21, z regulacją temperatury za pomocą termostatu FBH 604 (Fisherbrand, Niemcy). Wartości lepkości pozornej oznaczano przy stałej wartości szybkości ścinania 20 1/s.

Właściwości teksturalne badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i (Stable Micro Systems, Wielka Brytania). Żele polisacharydowe ścisano przy prędkości przesuwu głowicy 1mm/s w temperaturze pokojowej. Próby przeprowadzano w trzech powtórzeniach po 6 walców. Żele traktowano jako materiały nieściśliwe i obliczano względne odkształcenie podczas ściskania oraz naprężenie ścinające przy pęknięciu [16].

Względne odkształcenie podczas ściskania:

$$\varepsilon_{cH} = -\ln [1 - (\Delta h / h)]$$

gdzie:

h – wysokość walca,

Δh – wielkość przesunięcia głowicy do zniszczenia próbki.

Naprężenie niszczące przy ścisaniu:

$$\delta_c = F[1 - (\Delta h / h)] / \pi r^2$$

gdzie:

F – siła powodująca pęknięcie walca,

r – początkowy promień walca.

Naprężenie ścinające przy pęknięciu:

$$\delta_s = 0,5 (\delta_c)$$

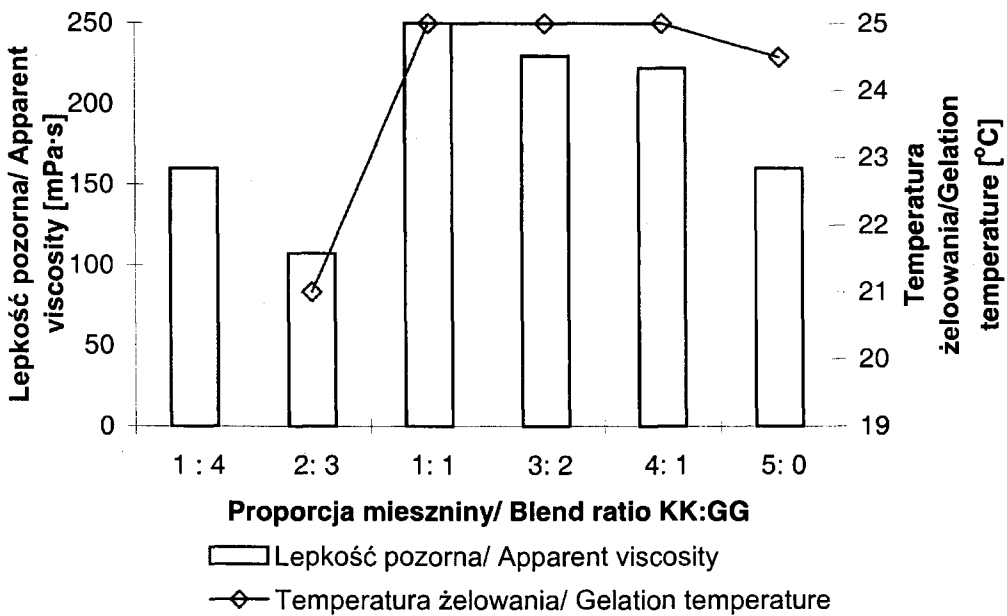
Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej stosując test t-Studenta wg Programu Stat 1, ISK Skierniewice.

Wyniki i dyskusja

Właściwości reologiczne roztworów hydrokolooidów i proces ich żelowania są bardzo często przedmiotem badań ze względu na ich duże znaczenie w przemyśle spożywczym.

Na rys. 1. przedstawiono zmiany lepkości pozornej i temperatury żelowania mieszanin KK : GG sporządzonych w 0,1M NaCl w zależności od proporcji, w jakiej zmieszano polisacharydy. Najwyższą lepkością pozorną, która wynosiła 250 mPa·s, charakteryzował się układ KK : GG sporządzony w proporcji 1:1, wzrost udziału kara-

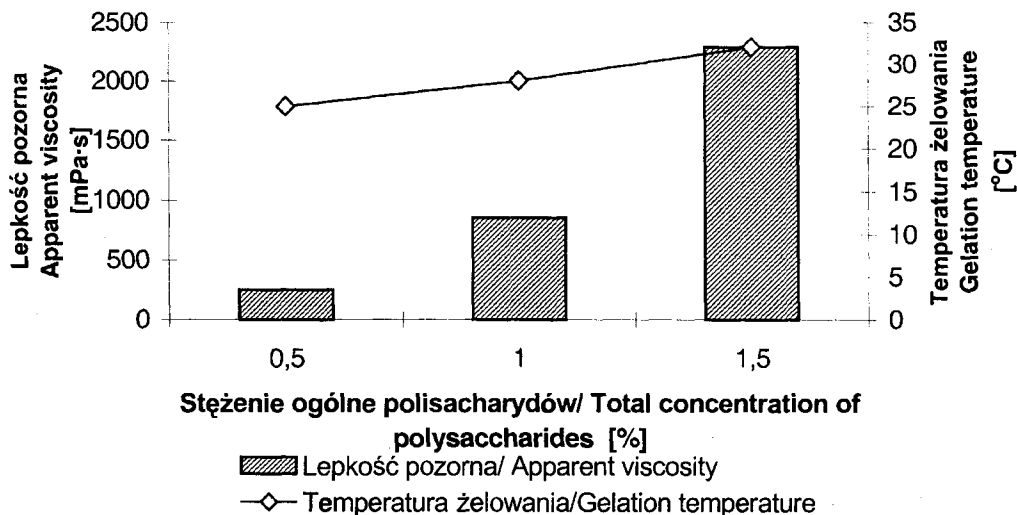
genu w mieszaninach powodował spadek ich lepkości, natomiast lepkość samego roztworu KK w 20°C wynosiła 160 mPa·s. Również zwiększenie stężenia GG spowodowało obniżenie lepkości mieszanin, a przy proporcji 1:4 nie obserwowano żelowania układu. Wyraźnie wyższa lepkość mieszaniny KK z GG, w porównaniu z roztworem samego karagenu wskazuje na występowanie interakcji pomiędzy tymi dwoma polisacharydami. We wcześniejszych badaniach nie wykryto synergistycznych interakcji pomiędzy KK a GG [15], jednakże w pewnych sytuacjach obserwowano całkiem odmienne zachowanie mieszaniny tych polisacharydów w porównaniu z roztworami pojedynczych hydrokoloidów [5]. Występowanie interakcji pomiędzy KK a GG może potwierdzać zmiana temperatury żelowania z 24,5°C (roztwór KK) do 25°C w przypadku mieszanin KK – GG sporządzonych w proporcji 1:1, 2:3 i 4:1 i wyraźny spadek temperatury żelowania układu KK : GG (2:3) do 21°C. Badania z wykorzystaniem reometrii dynamicznej mieszanin KK : GG sporządzonych w proporcji 4:1 wykazały spadek temperatury żelowania z 24,5°C (roztwór KK) do temperatury 23°C, jaką zanotowano w przypadku mieszaniny polisacharydów [4].



Rys. 1. Wpływ proporcji mieszanin κ -karagen: guma guar na ich właściwości reologiczne; 0,5% ogólne stężenie polisacharydów, pH obojętne.

Fig. 1. The effect of a blend ratio: κ -carrageenan to guar gum on rheological properties of their solutions; 0.5% total concentration of polysaccharides; pH neutral.

Zmiana ogólnego stężenia mieszanin KK : GG (1:1) wyraźnie wpływała na ich właściwości reologiczne (rys. 2). Zarówno lepkość pozorna jak i temperatura żelowania rosły wraz ze wzrostem stężenia ogólnego polisacharydów.

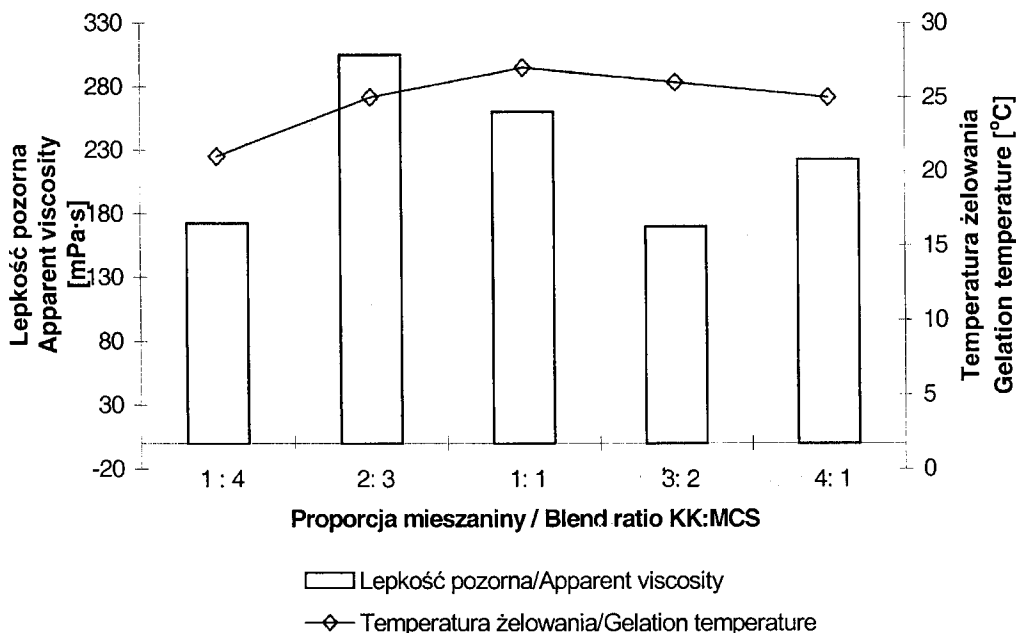


Rys. 2. Wpływ stężenia ogólnego polisacharydów na zmiany lepkości pozornej i temperatury żelowania mieszanin KK : GG (1:1) sporządzonych w 0,1M NaCl, pH obojętne.

Fig. 2. The effect of a total concentration of polysaccharides on apparent viscosity and gelation temperature of KK : GG (1:1) mixed systems obtained in a 0.1M NaCl; its pH neutral.

W porównaniu z mieszaninami KK : GG, układy tej samej frakcji karagenu z MCS wykazywały najlepszą synergię w mieszaninie sporządzonej w proporcji 2:3 (rys. 3). Lepkość pozorna mieszaniny wykonanej w takiej proporcji wynosiła nieco ponad 300 mPa·s (w 20°C), zarówno wzrost zawartości karagenu jak i galaktomannanu wpływał na spadek lepkości otrzymanych mieszanin. Wcześniejsze badania roztworów mieszanin KK z MCS wykazały najwyższą synergię układów sporządzonych w proporcji 4:1 [6], lub 2:1 [13]. Prawie dwukrotnie wyższa lepkość mieszaniny KK – MCS (2:3) w porównaniu z samym KK wskazuje na występowanie silnych interakcji pomiędzy tymi polisacharydami, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami mieszanin tych hydrokoloidów [8, 13, 24]. Zwiększenie zawartości MCS w mieszaninie spowodowało wzrost temperatury żelowania z 21°C (KK : MCS 1:4) do 27°C (1:1), dalsze zwiększenie zawartości galaktomannanu wpłynęło na spadek temperatury żelowania do 25°C (4:1), czyli temperatury zbliżonej do temperatury żelowania samego KK. Natomiast Fernandes i wsp. [6] stwierdzili tylko niewielkie różnice w temperaturze żelowania pomiędzy roztworami samego KK i jego mieszaniną z MCS (4:1) i na tej pod-

stawie wysunęli wniosek, że mechanizm żelowania mieszaniny był taki sam jak czystego karagenu.

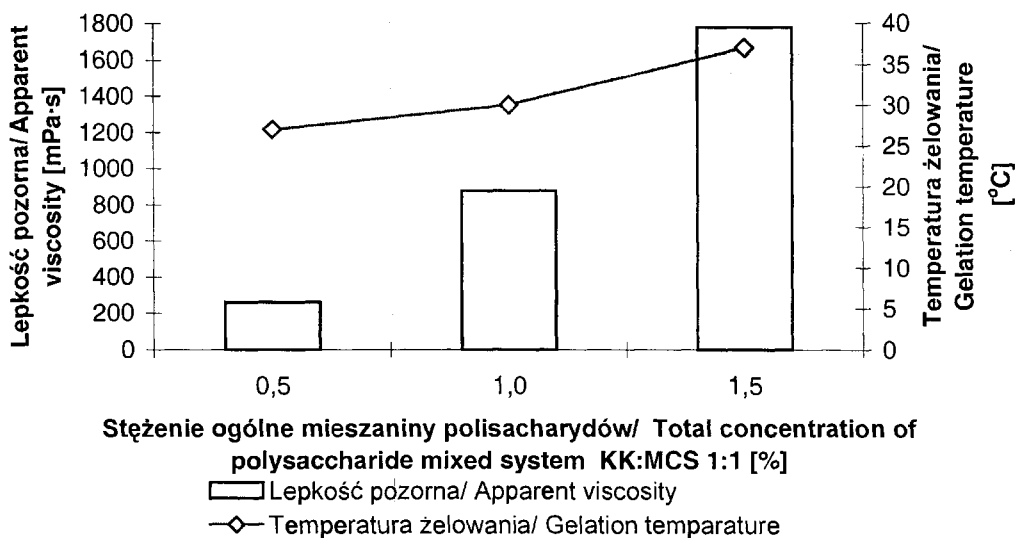


Rys. 3. Wpływ proporcji mieszanin κ -karagen: mączka chleba świętojańskiego na ich właściwości reologiczne; 0,5% ogólne stężenie polisacharydów, pH obojętne.

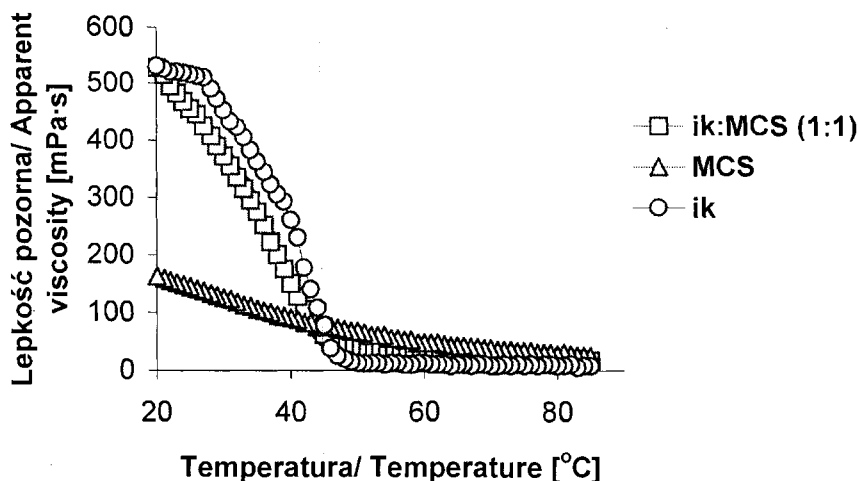
Fig. 3. The effect of a blend ratio: κ -carrageenan to locust bean gum on rheological properties of their solutions; 0.5% total concentration of polysaccharides; pH neutral.

Wzrost stężenia ogólnego polisacharydów w mieszaninie KK : MCS (1:1), spowodował zwiększenie lepkości badanych układów i temperatury ich żelowania podobnie jak to miało miejsce w przypadku mieszanin KK : GG (rys. 4). Jest to zgodne z wcześniejszymi wynikami badań, w których stwierdzono dużą zależność pomiędzy właściwościami reologicznymi a stężeniem biopolimerów w mieszaninach karagen-MCS [12, 13].

Mieszaniny galaktomannanów z drugą żelującą frakcją karagenu JK, nie dawały synergistycznych interakcji pomiędzy zastosowanymi polisacharydami. Nie zaobserwowano różnic w lepkości pozornej ani zmiany temperatury żelowania pomiędzy roztworami JK i mieszaniną tego polisacharydu z MCS podczas oznaczeń wykonywanych w takich samych warunkach (rys. 5). Brak interakcji pomiędzy JK i MCS stwierdzono również w badaniach z wykorzystaniem rozpraszania promieni świetlnych [22]. Jest to tłumaczone dużo wyższą gęstością ładunków elektrycznych w cząsteczce tej frakcji karagenu, co powodowało odpychanie cząsteczek galaktomannanu.



Rys. 4. Wpływ stężenia ogólnego polisacharydów na zmiany lepkości pozornej i temperatury żelowania mieszanin KK : MCS (1:1) sporządzonych w 0,1M NaCl, pH obojętne.
 Fig. 4. The effect of a total concentration of polysaccharides on the apparent viscosity and gelation temperature of KK : MCS (1:1) mixed systems obtained in a 0.1M NaCl; its pH neutral.



Rys. 5. Zmiany lepkości pozornej 0,5% roztworów JK i MCS oraz ich mieszaniny (1:1), sporządzonych w 0,1M NaCl, pH obojętne.
 Fig. 5. Changes in the apparent viscosity of 0.5 % solutions of JK and MCS, and of their blend (1:1) (the solutions and the blend were produced in a 0.1M NaCl; pH neutral).

W tab. 1. przedstawiono wielkości charakteryzujące teksturę żeli otrzymanych z mieszanin KK : GG sporządzonych w 0,1M NaCl w różnych proporcjach. Układy zawierające 0,5% ogólnego stężenia polisacharydów nie żelowały lub tworzyły bardzo słabe, niedające się zbadać za pomocą analizatora tekstury żele, oprócz proporcji zawierających duże stężenie KK. Przy 1,0% stężeniu ogólnym hydrokoloidów najwyższą wartość naprężenia ścinającego zarejestrowano w przypadku proporcji 4:1 (KK : GG) i wynosiła ona 7,84 kPa. Wzrost stężenia GG w mieszaninach powodował spadek twardości żeli. Duże stężenie galaktomannanu sprawiło, że otrzymane żele były bardzo elastyczne, na co wskazuje duża wartość względnego odkształcenia 1,17. Wzrost zawartości karagenu wpływał na zmianę tekstury żeli na bardziej kruche.

Tabela 1

Tekstura żeli mieszanin KK : GG sporządzonych w różnych proporcjach i przy ogólnym stężeniu polisacharydów 0,5% i 1,0%.

The texture of KK : GG mixed gels obtained at a different ratio, and with total concentrations of polysaccharides being 0.5 and 1.0%.

Napężenie ścinające przy pęknięciu/ Shear stress at fracture [kPa]					
Proporcja/ Ratio	1 : 4	2 : 3	1 : 1	3 : 2	4 : 1
KK : GG 0,50%	nie żeluje no gelation	słaby żel weak gel	słaby żel weak gel	0,87 ^a ±0,05	1,18 ^b ±0,29
KK : GG 1,0%	0,53 ^a ±0,31	2,31 ^b ±0,16	2,88 ^b ±0,33	4,07 ^c ±0,40	7,84 ^d ±0,31
Względne odkształcenie podczas ściskania/ Relative deformation at compression					
KK : GG 0,50%	nie żeluje no gelation	słaby żel weak gel	słaby żel weak gel	0,37 ^a ±0,03	0,34 ^a ±0,04
KK : GG 1,0%	1,17 ^b ±0,28	0,40 ^a ±0,04	0,34 ^a ±0,05	0,44 ^a ±0,04	0,48 ^a ±0,02

a-d Różnice pomiędzy średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($P \leq 0,05$).

a-d Significantly important differences between mean values that are designated by separate letters ($P \leq 0.05$).

Wśród żeli otrzymanych z mieszanin KK : MCS, przy 0,5% stężeniu ogólnym polisacharydów, najtwardszymi były żele z mieszanin sporządzonych w proporcji 3:2, a układy 1:1 i 4:1 były niewiele słabsze (tab. 2). Przy 1,0% ogólnym stężeniu biopoli-

merów, najwyższą wartością naprężenia ścinającego charakteryzowały się żele otrzymane z mieszaniny wykonanej w proporcji 1:1, natomiast Carins i wsp. [1] zmierzili maksymalną wartość siły potrzebnej do zniszczenia 1,5% żelu otrzymanego z mieszaniny sporządzonej w proporcji 2:1 (KK : MCS). Także inni badacze uzyskali najtwardsze żele w przypadku zmieszania obu tych polisacharydów w proporcji 1:1 [2]. Dodatek galaktomannanu spowodował, że żele karagenu były bardziej elastyczne i mniej kruche.

Tabela 2

Tekstura żeli mieszanin KK : MCS sporządzonych w różnych proporcjach i przy ogólnym stężeniu polisacharydów 0,5% i 1,0%.

The texture of KK : MCS mixed gels obtained at a different ratio, and with total concentrations of polysaccharides being 0.5 and 1.0%.

Naprężenie ścinające przy pęknięciu/ Shear stress at fracture [kPa]					
Proporcja/ Ratio	1 : 4	2 : 3	1 : 1	3 : 2	4 : 1
KK : MCS 0,50%	1,35 ^a ±0,13	1,64 ^a ±0,32	3,18 ^b ±0,39	3,43 ^b ±0,27	3,21 ^b ±0,04
KK : MCS 1,0%	5,12 ^a ±0,14	5,97 ^a ±0,15	11,94 ^b ±1,39	10,75 ^b ±1,22	11,00 ^b ±0,80
Względne odkształcenie podczas ściskania/ Relative deformation at compression					
KK : MCS 0,50%	0,78 ^a ±0,12	0,68 ^a ±0,02	0,66 ^a ±0,07	0,65 ^a ±0,03	0,77 ^a ±0,08
K : MCS 1,0%	1,68 ^{bc} ±0,84	1,78 ^c ±0,81	0,82 ^{ab} ±0,06	0,78 ^{ab} ±0,06	0,56 ^a ±0,04

a-c Różnice pomiędzy średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($P \leq 0,05$).

a-c Significantly important differences between mean values that are designated by separate letters ($P \leq 0.05$).

W następnym etapie przebadano wpływ zmiany wartości pH na teksturę żeli KK : MCS (1:1) i KK : GG (4:1), sporządzonych w 0,1M NaCl i przy 1,0% ogólnym stężeniu polisacharydów (tab. 3). W obu układach najwyższą wartość naprężenia ścinającego zarejestrowano w pH = 7. Zarówno spadek jak i wzrost pH wpływał na obniżenie naprężenia ścinającego badanych żeli. W pH = 3 wartość względnego odkształcenia żeli z mieszanin karagenu z obydwoma galaktomannanami była najniższa. Żele otrzymane z połączenia KK : MCS były bardzo elastyczne w zakresie pH od 4,0 do 6,0; w wyższych wartościach pH następował spadek wartości względnego odkształcenia.

Tabela 3

Wpływ pH na teksturę żeli otrzymanych z mieszanin KK : MCS (1:1) lub KK : GG (4:1) przy ogólnym stężeniu polisacharydów 1,0%.

The effect of pH on the texture of gels produced using KK : MCS (1:1) or KK : GG (4:1) mixes, at a total concentration of polysaccharides being 1.0%.

Napężenie ścinające przy pęknięciu/Shear stress at fracture [kPa]						
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
KK : MCS 1,0%	0,70 ^a	4,29 ^b	5,87 ^{bc}	7,24 ^c	10,41 ^d	9,57 ^d
1 : 1	±0,09	±1,00	±0,54	±1,81	±0,50	±0,64
KK : GG 1,0%	1,18 ^a	5,14 ^b	6,24 ^b	6,67 ^c	7,25 ^c	6,32 ^c
4 : 1	±0,26	±0,92	±0,22	±0,91	±1,10	±0,45
Względne odkształcenie podczas ściskania/Relative deformation at compression						
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
KK : MCS 1.0%	0,45 ^a	1,03 ^c	1,37 ^d	1,11 ^c	0,81 ^b	0,76 ^b
1 : 1	±0,03	±0,10	±0,16	±0,14	±0,04	±0,04
KK : GG 1.0%	0,18 ^a	0,43 ^{bc}	0,40 ^b	0,43 ^{bc}	0,58 ^c	0,50 ^{bc}
4 : 1	±0,02	±0,04	±0,03	±0,20	±0,07	±0,05

a-d Różnice pomiędzy średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($P \leq 0,05$).

a-d Significantly important differences between mean values that are designated by separate letters ($P \leq 0.05$).

Mieszaniny KK : GG dawały żele o podobnych właściwościach teksturalnych w zakresie pH 4,0–8,0. Niskie pH redukowało stabilność gumy guar w roztworach wodnych, co mogło mieć wpływ na słabszą teksturę tych żeli [23]. Niska wartość napężenia ścinającego i względnego odkształcenia w pH = 3 mogła być spowodowana częściową hydrolizą karagenu [21].

Mechanizm żelowania KK z MCS tłumaczony jest najczęściej modelem, w którym włókna podwójnej helisy KK, która uległa konformacyjnemu przejściu z nieuporządkowanych spirali, łączą się z niepodstawionymi fragmentami uporządkowanego głównego łańcucha cząsteczek MCS [3], natomiast w przypadku mieszanin z GG brak tak silnych synergistycznych interakcji wyjaśniany jest wyższą zawartością galaktozy w cząsteczce glaktomananu. W cząsteczce MCS stosunek mannozy do galaktozy wynosi około 3,5, natomiast w cząsteczce GG około 1,55, co sprawia, że w cząsteczce

GG jest dużo mniej „gładkich regionów” w głównym łańcuchu polisacharydu, czyli miejsc ewentualnego łączenia się KK z GG. Zaproponowano jednak i inne wyjaśnienie, w świetle którego za interakcje pomiędzy KK a GG odpowiedzialna jest faza separacji [5]. Faza separacji, czyli wzajemne odpychanie się polimerów w mieszaninie, może mieć pozytywny wpływ na właściwości reologiczne otrzymanych żeli, co stwierdzono w przypadku mieszanin białek serwatkowych z karagenem, szczególnie przy niskim stężeniu jednego z hydrokoloidów [17].

Tabela 4

Wpływ stężenia sacharozy na teksturę żeli otrzymywanych z mieszanin KK : MCS (1:1) lub KK : GG (4:1) przy ogólnym stężeniu polisacharydów 1,0 %.

The effect of sucrose concentration on the texture of gels obtained using KK : MCS (1:1) or KK : GG (4:1) mixes, at a total concentration of polysaccharides being 1.0%.

Napężenie ścinające przy pęknięciu / Shear stress at fracture [kPa]						
Stężenie sacharozy Sucrose concentration [%]	0	10	20	30	40	50
KK : MCS 1%	10,41 ^a	11,51 ^a	13,46 ^a	13,02 ^a	13,75 ^a	12,31 ^a
1 : 1	±0,50	±1,85	±1,75	±1,12	±1,30	±1,00
KK : GG 1%	7,25 ^a	10,05 ^b	14,00 ^c	8,52 ^b	9,20 ^b	6,26 ^a
4 : 1	±1,15	±1,00	±1,40	±0,57	±0,93	±0,75
Względne odkształcenie podczas ściskania / Relative deformation at compression						
Stężenie sacharozy Sucrose concentration [%]	0	10	20	30	40	50
KK : MCS 1%	0,81 ^a	0,90 ^{ab}	0,78 ^a	1,10 ^{bc}	1,26 ^c	0,97 ^{ab}
1 : 1	±0,04	±0,12	±0,07	±0,09	±0,18	±0,05
KK : GG 1%	0,58 ^a	0,50 ^a	0,65 ^b	0,63 ^{ab}	0,64 ^b	0,61 ^{ab}
4 : 1	±0,07	±0,03	±0,13	±0,07	±0,07	±0,04

a-c Różnice pomiędzy średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($P \leq 0,05$).

a-c Significantly important differences between mean values that are designated by separate letters ($P \leq 0.05$).

Właściwości reologiczne produktu spożywczego w wielu przypadkach zależą od typu i ilości dodanego środka słodzącego, dlatego też następny etap badań poświęcony był wpływowi sacharozy na teksturę żeli karagenu z galaktomannanami.

Dodatek sacharozy do roztworów karagenu z GG lub MCS w obu przypadkach poprawiał teksturę ich żeli w pewnym zakresie stężeń sacharozy. Wzrost stężenia sacharozy do 40% wpływał dodatnio na wartość naprężenia ścinającego żeli KK : MCS (1:1), natomiast w przypadku żeli KK : GG (4:1) już przy 30% stężeniu cukru zaobserwowano spadek wartości naprężenia ścinającego (tab. 4). Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi wartościami uzyskanymi w przypadku mieszanin KK : MCS (1:1) [7]. Pozytywny wpływ dodatku sacharozy (do 40%) na twardość żeli spowodowany był najprawdopodobniej wiązaniem przez sacharozę cząsteczek wody, co w rezultacie zwiększało liczbę wiązań pomiędzy cząsteczkami karagenu oraz karagenu i galaktomannanu. Natomiast wyższe stężenie cukru mogło utrudniać proces uwodnienia cząsteczek polisacharydów [7].

Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno lepkość jak i tekstura żeli KK zmienia się po dodaniu GG i MCS. Silniejsze oddziaływania zaobserwowano w przypadku mieszanin KK z MCS, jednak i układy z GG mogą być z powodzeniem wykorzystywane w produkcji żywności np. jako substancja żelująca, która może zastąpić żelatynę w żelowanych deserach.

Wnioski

1. Dodatek gumy guar do roztworów κ -karagenu powodował istotny wzrost ich lepkości, co może wskazywać na występowanie synergistycznych interakcji pomiędzy tymi polisacharydami.
2. Najwyższą lepkością wśród mieszanin κ -karagenu z mączką chleba świętojańskiego charakteryzował się układ sporządzony w proporcji 2:3, a w przypadku układów z gumą guar 1:1.
3. Najtwardsze żele otrzymano z mieszanin κ -karagenu z gumą guar sporządzonych w proporcji 4:1, a wśród żeli z dodatkiem mączki chleba świętojańskiego 1:1.
4. Twardość żeli κ -karagenu z gumą guar (4:1) i κ -karagenu z mączką chleba świętojańskiego (1:1) wzrastała po dodaniu sacharozy w stężeniu do 40%. Wyższe stężenie sacharozy pogarszało teksturę badanych żeli.

Literatura

- [1] Cairns P., Miles M., Morris V., Brownsey G.: X-Ray fibre diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Carbohydr. Res.*, 1987, **160**, 411-423.
- [2] Christensen O., Trudose J.: Effect of other hydrocolloids on the texture of kappa carrageenan gels. *J. Texture Stud.*, 1980, **11**, 137-147.
- [3] Dea I., Morrison A.: Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1975, **31**, 241-312.
- [4] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Effect of galactomannan addition on the thermal behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydr. Polym.*, 1992, **19**, 261-269.

- [5] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Influence of locust bean gum on the rheological properties of kappa carrageenan systems in the vicinity of the gel point. *Carbohydr. Polym.*, 1993, **22**, 99-109.
- [6] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Phase diagrams in kappa carrageenan-locust bean gum systems. *Food Hydrocoll.*, 1991, **5**, 71-73.
- [7] Fiszman S., Duran L.: Mechanical properties of kappa carrageenan-locust bean gum mixed gels with added sucrose. *Food Hydrocoll.* 1989, **3**, 209-216.
- [8] Goncalves M., Gomes C., Langton M., Viebke C., Williams P.: Studies on κ -carrageenan/locust bean gum mixtures in the presence of sodium chloride and sodium iodide. *Biopolym.*, 1997, **41**, 657-671.
- [9] Gustaw W., Achremowicz B., Mleko S.: Wpływ NaCl na właściwości reologiczne wybranych hydrokoloidów i ich mieszanin. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **1 (18)**, 38-48.
- [10] Gustaw W., Mleko S., Glibowski P.: Synergistyczne interakcje występujące pomiędzy polisacharydami w ich mieszaninach. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **3 (28)**, 5-15.
- [11] Gustaw W., Mleko S.: Właściwości funkcjonalne i zastosowanie karagenów w mleczarstwie. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1998, **1 (14)**, 71-80.
- [12] Lundin L., Hermansson A.: Influence of locust bean gum on the rheological behaviour and microstructure of K- κ -carrageenan. *Carbohydr. Polym.*, 1995, **28**, 91-99.
- [13] Lundin L., Hermansson A.: Rheology and microstructure of Ca- and Na- carrageenan and locust bean gum gels. *Carbohydr. Polym.*, 1997, **34**, 365-375.
- [14] Manion O., Malia C., Launay B., Cuvelier G., Hill S., Hardling S., Mitchell J.: Xanthan/locust bean interactions at room temperature. *Carbohydr. Polym.*, 1992, **19**, 91-97.
- [15] Murayama A., Ichikawa Y., Kawabata A.: Rheological properties of mixed gels of κ - carrageenan with galactomannan. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1995, **59 (1)**, 5-10.
- [16] Peleg M., Bagley E.: Physical properties of food. AVI Publishing Co., Westport 1983.
- [17] Pikus S., Gustaw W., Mleko S., Kobylas E.: Microstructure and rheology of whey protein isolate – iota carrageenan mixed gels. *Annales UMCS, sekcja AA*, 2001, **12**, 171-183.
- [18] Rees D.: Shapely polysaccharides. *Biochem. J.*, 1972, **126**, 257-273.
- [19] Ridaut M.J., Garza S., Brownsey G.J., Morris V.J.: Mixed iota-kappa carrageenan gels. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1996, **18**, 5-8.
- [20] Schorsch C., Garnier C., Doublier J.: Microscopy of xanthan/galactomannan mixtures. *Carbohydr. Polym.*, 1995, **28**, 319-323.
- [21] Singh S., Jacobsson S.: Kinetics of acid hydrolysis of κ -carrageenan as determined by molecular weight, gel breaking strength, and viscosity measurements. *Carbohydr. Polym.*, 1994, **23**, 89-103.
- [22] Viebke Ch.: A light scattering study of carrageenan/galactomannan interactions. *Carbohydr. Polym.*, 1995, **28**, 101-105.
- [23] Wang Q., Ellis P., Ross-Murphy S.: The stability of guar gum in an aqueous system under acidic conditions. *Food Hydrocoll.*, 2000, **14**, 129-134.
- [24] Williams P., Langton M.: The influence of locust bean gum and dextran on the gelation of κ -carrageenan. *Biopoly.*, 1996, **38**, 655-664.

THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF K-CARRAGENAN GELS WITH ADDITION OF GALACTOMANNANS

Summary

Rheological properties of two mixed systems: κ -carragennan and guar gum, κ -carragennan and locust bean gum were investigated. The following parameters of them were determined: apparent viscosity,

temperature of their gelling, and shear stress at fracture. The addition of galactomannans to κ -carragennan solutions changed the rheological properties of the solutions and gels. Among all blends of κ -carragennan and locust bean gum, the highest apparent viscosity amounting to 305 mPa·s showed a blend prepared at a 2:3 blend ratio, and in the case of blends with guar gum, at a 1:1 ratio. Gels mixed of κ -carragennan and galactomannans were firmer and more elastic than the κ -carragennan gels. The highest value of shear stress at fracture was 11.9 kPa, and it was obtained for the κ -carragennan and locust bean gum blends, at a ratio of 1:1.

Key words: polysaccharides, synergistic interactions, texture, viscosity. 