

Mgr inż. Kacper KACZMARCZYK

Mgr inż. Małgorzata GOLONKA

Dr inż. Joanna KRUK

Dr hab. inż. Paweł PTASZEK

Dr inż. Maciej KABZIŃSKI

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Technologii Żywności
Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego

CHARAKTERYSTYKA ŻELI W UKŁADZIE GUMA KONJAC – GUMA KSANTANOWA Z WYKORZYSTANIEM WYSOKOAMPLITUDOWYCH OSCYLACJI ŚCINAJĄCYCH (LAOS)[®]

Characteristic of gels in konjac gum-xanthan gum systems using large
amplitude oscillatory shear (LAOS)[®]

*Badania zostały sfinansowane z dotacji celowej na naukę przyznanej przez Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego**

W artykule przedstawiono badania nieliniowych właściwości reologicznych przy zastosowaniu wysokoamplitudowych oscylacji ścinających. Badaniom poddano żele otrzymane z wodnych roztworów gumy konjac i gumy ksantanowej użytych w różnych proporcjach. Analiza otrzymanych figur Lissajous wykazała, że guma konjac i guma ksantanowa jedynie w określonych proporcjach, tj. odpowiednio 1:2, wykazują synergistyczne działanie w kształtowaniu właściwości reologicznych – struktury żelu.

This article presents research on nonlinear rheological properties using large amplitude oscillatory shear. Gels were obtained from water solutions of konjac and xanthan gums used in different proportions. Analysis of obtained Lissajous figures demonstrated that konjac gum and xanthan gum showed synergistic effect in formation of rheological properties – gel structure, only in certain proportions, ie. 1:2.

WPROWADZENIE

Hydrokoloidy stanowią grupę związków mających szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w szczególności w sektorze spożywczym. W tej grupie można wyodrębnić zarówno polisacharydy jak i białka. Hydrokoloidy, w zależności od budowy ich łańcucha, mogą wiązać znaczne ilości wody (nawet do 100g wody na 1g hydrokoloidu [11], żelować lub wytwarzać strukturę pseudożelową [28], a także tworzyć kompleksy z innymi składnikami żywności. Umożliwia to wykorzystanie hydrokoloidów jako substancji kształtujących strukturę, a przez to również właściwości teksturalne żywności. Hydrokoloidy polisacharydowe odgrywają istotną rolę w produkcji żywności przeznaczanej dla osób z chorobami dietozależnymi, zmuszonych do eliminowania z diety składników takich jak gluten, białka mleka czy jaja. Polisacharyd roślinny, który jest coraz częściej stosowany do produkcji żywności to guma konjac. Ten niejonowy biopolimer pozyskuje

się z bulw rośliny *Amorphophallus konjac*, uprawianej w Azji [26]. Główny składnik gumy konjac stanowi glukomannan o masie molowej oscylującej w granicach 10^5 – 10^6 g·mol⁻¹ [10,12,30], w którym molowy stosunek D-mannozy do D-glukozy wynosi około 1,6:1 [1,7,14,25]. Łańcuch główny tego polisacharydu jest w niewielkim stopniu rozgałęziony (około 8%), przede wszystkim przez jednostki glukozowe (węgiel C-6), a także jednostki mannozy i glukozy (węgiel C-3) [8,9,23,25,27]. Acetylacja naturalnego glukomannanu kształtuje się na poziomie DS. 0,05-0,1 (stopień acetylacji) i ma wpływ na jego rozpuszczalność [10,12,30]. Jednym z najbardziej znanych polisacharydów pochodzenia bakteryjnego jest guma ksantanowa, która wytwarzana jest przez bakterie *Xanthomonas campestris* [4,24]. Jej masa cząsteczkowa mieści się w zakresie 10^5 – 10^6 g·mol⁻¹ [29,31]. W strukturze cząsteczki gumy ksantanowej można wyodrębnić celulozowy łańcuch główny utworzony z jednostek D-glukozy. Szkielet ten jest rozgałęziony poprzez reszty glukozy

Adres do korespondencji – Corresponding author: Joanna Kruk, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Wydział Technologii Żywności, Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków, e-mail: j.kruk@ur.krakow.pl

z trisacharydowym łańcuchem składającym się z dwóch jednostek mannozowych oddzielonych kwasem (D)-glukuronowym [6,18]. Końcowe jednostki mannozy mogą mieć przyłączoną grupę purynową (węgiel C-6), natomiast wewnętrzne jednostki mogą mieć przyłączone grupy acetylowe (węgiel C-6) [21]. Wodne roztwory gumy ksantanowej tworzą strukturę pseudożelową. Roztwory gumy konjac w połączeniu z gumą ksantanową tworzą żele [16].

Interakcje pomiędzy glukomannanem (konjac), a gumą ksantanową były analizowane na podstawie właściwości reologicznych układów o różnym stosunku i stężeniu tych dwóch polimerów (1:1, 2:1, 1:2; 0,5g – 3,0g/100 mL). Do opisu interakcji pomiędzy nimi zastosowano model kaskadowy. Badania były prowadzone w obszarze linowej lepkości [16]. Mechanizm żelowania glukomannanu (konjac) w obecności węglanu sodu został omówiony na podstawie, m.in. danych z pomiarów wiskozymetrycznych (lepkość pozorna, lepkość graniczna), mętność żeli, spektrum IR [15].

Hydrokoloidy nieskrobiowe w wodnych roztworach generują złożone zachowania reologiczne, które odbiegają od prawa Newtona, przez co niezbędna staje się analiza nieliniowych właściwości reologicznych. Występowanie tego typu zjawisk jest charakterystyczne dla większości układów spożywczych i wynika ze zmian lepkości w zależności od warunków i czasu trwania procesu ścinania. Ze względu na rozbudowaną sieć biopolimerową układy spożywcze mogą również wykazywać właściwości lepkościowe, a więc gromadzić i dyssypować energię mechaniczną. Z tego względu wysokoamplitudowe oscylacje ścinające (LAOS) zaczynają odgrywać w analizie reologicznej żywności coraz większą rolę [17], przede wszystkim przy nieliniowej analizie zachowań układów półstałych i wieloskładnikowych płynów. W przeciwieństwie do klasycznych badań nieliniowych (np. pomiary krzywych płynięcia w zakresie dużych szybkości ścinania), zastosowanie techniki LAOS pozwala na głębszą analizę właściwości mechanicznych umożliwiając jednocześnie ich skorelowanie z właściwościami teksturalnymi żywności. Nieliniową analizę reologiczną przeprowadzono dla kilku układów jakimi były ciasta glutenowe [19,20] oraz stężone wodne roztwory gumy ksantanowej. Ponadto Melito et al. [17] przeprowadzili analizę właściwości żelu agarozowego. Również Fuongfuchat et al. [3] z użyciem techniki LAOS analizowali układy zawierające skrobię tapiokową i wybrane hydrokoloidy. Autorzy uzyskali szereg krzywych reprezentujących moduły zachowawcze (G') i moduły stratności (G'') w funkcji amplitudy odkształceń oraz przedstawili krzywe Lissajous dla analizowanych układów.

Celem artykułu jest przedstawienie wyników przeprowadzonych badań właściwości reologicznych w zakresie nieliniowej lepkości żeli spożywczych zawierających gumę konjac i gumę ksantanową przy zastosowaniu wysokoamplitudowych oscylacji ścinających (LAOS).

MATERIAŁY I METODY

Do badań wykorzystano preparaty gum spożywczych o jakości handlowej: guma konjac (Agro-Smak, Dębe Kolonia, Polska) – średnia wagowo masa cząsteczkowa $M_w=9.9 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹, średnia liczbowo masa cząsteczkowa

$M_n=6.2 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹, guma ksantanowa (Regis, Bochnia, Polska) – $M_w=19,6 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹, $M_n=0,022$ g·mol⁻¹. Masy molowe zostały wyznaczone z wykorzystaniem chromatografii żelowej zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Łukasiewicza i Kowalskiego [13]. W celu przygotowania żeli w układzie guma konjac – guma ksantanowa, wodne roztwory wymienionych gum spożywczych o różnym udziale każdej z nich termostatowano w temperaturze 60°C przez 4 godziny przy zapewnieniu ciągłego mieszania. Po upływie tego czasu roztwory wylewano na szalki Petriego (d=46mm) w celu zapewnienia jednakowych wymiarów żeli i warunków procesu żelowania, a następnie pozostawiano w lodówce na 12 godzin. Próbkę przechowywano pod przykryciem, aby zapobiec obsychaniu ich powierzchni. Gotowe żele badano następnego dnia po doprowadzeniu ich do temperatury pomiaru wynoszącej 23°C.

Całkowite stężenia gum w badanych układach wynosiły 0,4g/100mL i 1,2g/100mL. W obrębie tych stężeń zastosowano następujące udziały masowe gumy konjac i gumy ksantanowej, 1:1, 1:2, 1:3.

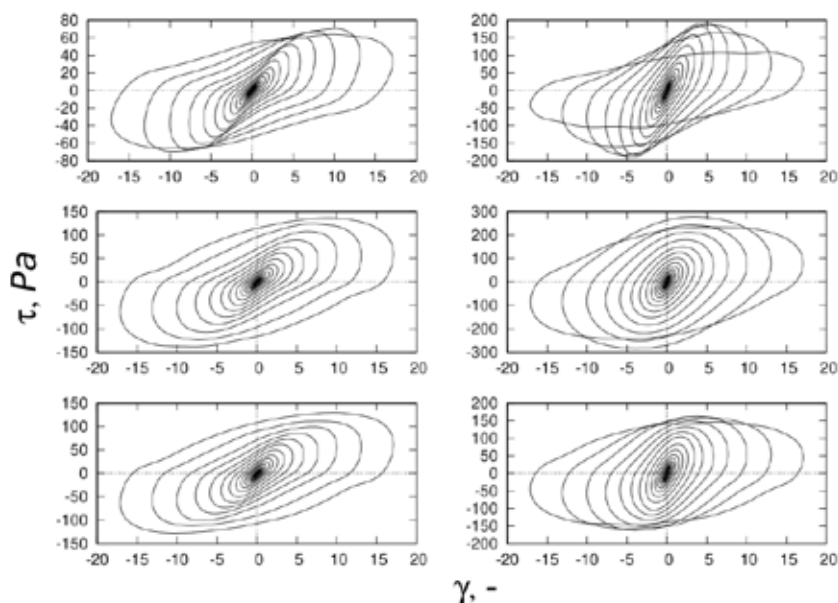
Pomiary reologiczne przeprowadzono z wykorzystaniem reometru rotacyjnego RS 6000 (Haake, Karlsruhe, Niemcy) korzystając z układu sensorów typu stożek–płytką (średnica stożka d=35 mm, kąt pomiędzy stożkiem a płytką $\phi=2^\circ$). Zastosowano nastawę częstotliwości wynoszącą $f=1$ Hz i amplitudy odkształcenia w zakresie 0,001–20 [-]. Pomiary wykonano w trzech powtórzeniach w temperaturze 23°C.

Analizę wyników przeprowadzono z wykorzystaniem figur Lissajous i płaszczyzny fazowej. Figury Lissajous zostały utworzone poprzez rzutowanie szeregu czasowego reprezentującego zmiany odkształcenia w czasie oraz szeregu reprezentującego naprężenie na płaszczyznę fazową w układzie współrzędnych odkształcenie–naprężenie (γ , τ). Powierzchnia figury jest zależna od wielkości amplitudy odkształcenia, a ponadto jest miarą energii dyssypowanej przez układ w jednym cyklu [5].

WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono figury Lissajous, w układzie współrzędnych odkształcenie (γ) – naprężenie (τ), otrzymane dla żeli z gumą konjac i gumą ksantanową. Dla wszystkich analizowanych układów uzyskano zamknięte i symetryczne krzywe. Początkowo, w zakresie lepkości linowej, gdy amplituda odkształcenia jest mała, pole powierzchni odpowiedniej figury jest również małe. Otrzymane figury są typowymi elipsami charakterystycznymi dla układów wykazujących cechy lepkie i sprężyste. W miarę wzrostu amplitudy odkształceń układy te nie są w stanie zmagazynować tak dużej ilości energii mechanicznej, dlatego ulegają trwałym deformacjom i w końcu zniszczeniu (zakres nieliniowej lepkości). Fakt ten objawia się wyraźną deformacją figury Lissajous. Podobne zachowania związane ze zniekształceniem elipsoidalnego kształtu zaobserwowali Fuongfuchat et al. [3] w układach zawierających skrobię tapiokową i hydrokoloidy nieskrobiowe. Ewolucja otrzymanych figur wskazuje, że struktura badanych żeli ulega zmniejszeniu pod wpływem przyłożonego odkształcenia (strain – softening) [2].

Układy otrzymane przy zastosowaniu proporcji gum 1:1 wykazują duże odstępstwo od elipsy i tworzą figury



Rys. 1. Figury Lissajous – część elastyczna (γ – odkształcenie, τ – naprężenie). Pierwsza kolumna – całkowite stężenie hydrokoloidów 0,4 g/100 mL, druga kolumna – całkowite stężenie hydrokoloidów 1,2 g/100 mL; proporcje: pierwszy wiersz – 1:1, drugi – 1:2, trzeci – 1:3.

Fig. 1. Lissajous figures – elastic part (γ – strain, τ – stress). First column – total concentration of hydrocolloids – 0,4 g/100 mL, second column – total concentration of hydrocolloids 1,2 g/100 mL; proportions: first line – 1:1, second – 1:2, third – 1:3.

Źródło: Badania własne

Source: The own study

bardziej zbliżone do prostokąta. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla układów, w których przy dużych wartościach odkształcenia pojawiają się efekty związane z zachowaniami plastycznymi, co świadczy o bardzo złożonej nieliniowej odpowiedzi badanego układu. Sygnał wymuszający, którym w tym przypadku jest sinusoidalnie zmienne odkształcenie, powoduje nieodwracalne zmiany strukturalne, których obrazem jest zniekształcenie odpowiedzi w postaci zmiennego w czasie naprężenia. Zmiana stężenia hydrokoloidów przy zachowaniu proporcji powoduje zwiększenie intensywności omawianych zjawisk, co przekłada się na większe powierzchnie otrzymanych figur Lissajous. Wzrost amplitudy odkształcenia wskazuje na wzrastającą dyssypację energii w badanych układach [20].

Żele otrzymane w proporcji 1:2 wykazują zróżnicowane zachowanie, co objawia się różnorodnym kształtem otrzymanych figur Lissajous w zależności od stężenia poszczególnych hydrokoloidów. Dla stężenia 0,4g/100mL figury wykazują wyraźne spłaszczenie w części centralnej, które przechodzi w wyraźne załamanie widoczne dla dużych amplitud odkształcenia. Układy zawierające 1,2g/100mL wykazują większą intensywność zjawiska (większe wartości naprężenia). Wynika to tak jak w poprzednim analizowanym żelu z większej liczby czynników tworzących całość zjawiska. W przypadku tego stężenia wyraźnie wzrasta powierzchnia figury, co wskazuje na zmiany mikrostruktury układu indukowane przyłożonym odkształceniem [3].

Układy otrzymane dla proporcji 1:3 charakteryzują się mniejszymi wartościami naprężenia w stosunku do omawianych poprzednio. Zwiększenie ilości gumy ksantanowej (z dwóch części do trzech) powoduje odmienną odpowiedź układu niż odnotowano w przypadku pian białkowych z dodatkiem gumy ksantanowej [22]. Kształt otrzymanych figur Lissajous jest w tym przypadku bardzo podobny jak dla układu omawianego poprzednio. Zjawisko to można tłumaczyć zwiększoną ilością gumy ksantanowej w żelu. Oznacza to, że obserwowany jest synergizm pomiędzy gumą konjac i gumą ksantanową w określonym zakresie stężeń, następnie rolę czynnika kształtującego właściwości mechaniczne przejmuje w głównej mierze guma ksantanowa.

WNIOSKI

Żele otrzymane z gumy konjac i gumy ksantanowej przy niskich amplitudach odkształcenia wykazują właściwości lepkosprężyste, natomiast wysokie amplitudy odkształcenia generują zachowania plastyczne.

Synergistyczne działanie gumy konjac i gumy ksantanowej w kształtowaniu właściwości mechanicznych badanych układów obserwuje się jedynie w określonym zakresie stężeń.

* Badania Młodych 2014, pn. „Właściwości osmotyczne roztworów gumy konjac”

LITERATURA

- [1] CESCUTTI P., C. CAMPA, F. DELBEN, R. RIZZO. 2002. „Structure of the oligomers obtained by enzymatic hydrolysis of the glucomannan produced by the plant *Amorphophallus konjac*.” *Carbohydrate Research* 337: 2505–2511.
- [2] EWOLDT R.H., A.E. HOSOI, G.H. MCKINLEY. 2008. „New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear.” *Journal of Rheology* 52: 1427–1458.
- [3] FUONGFUCHAT A., N. SEETAPAN, T. MAKMONON, W. PONGJARUWAT, P. METHACANON, C. GAMONPILAS. 2012. „Linear and non-linear viscoelastic behaviors of crosslinked tapioca starch/polysaccharide systems.” *Journal of Food Engineering* 109(3): 571–578.
- [4] HARDING N.E., L. IELPI, J.M. CLEARY. 1995. „Genetics and biochemistry xanthan gum production by *Xanthomonas campestris*” w: Hui Y.H., Khachatourians G.C., editors. *Food Biotechnology Microorganisms*. New York, VCH Publishers: 495–514.
- [5] HYUN K., M. WILHELM, C.O. KLEIN, K.S. CHO, J.G. NAM, K.H. AHN, S.J. LEE, R.H. EWOLDT, G.H. MCKINLEY. 2011. „A review of nonlinear oscillatory shear tests: analysis and application of large

- amplitude oscillatory shear (LAOS)." *Progress in Polymer Science* 36(12): 1697–1753.
- [6] **JANSSON P.E., L. KEENE, B. LINDBERG. 1975.** „Structure of the exocellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*." *Carbohydrate Research* 45: 275–282.
- [7] **KATO K., K. MATSUDA. 1969.** „Studies on the chemical structure of konjac mannan Part I. isolation and characterization of oligosaccharides from the partial acid hydrolyzate of the mannan." *Agricultural and Biological Chemistry* 33(10): 1446–1453.
- [8] **KATO K., K. MATSUDA. 1973.** „Isolation of oligosaccharides corresponding to the branching-point of konjac mannan." *Agricultural and Biological Chemistry* 37(9): 2045–2051.
- [9] **KATSURAYA K., K. OKUYAMA, K. HATANAKA, R. OSHIMA, T. SATO, K. MATSUZAKI. 2003.** „Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy." *Carbohydrate Polymers* 53: 83–189.
- [10] **KISHIDA N., S. OKIMASU, T. KAMATA. 1978.** „Molecular weight and intrinsic viscosity of konjac glucomannan." *Agric. Biol. Chem.* 42(9): 1645–1650.
- [11] **LI J., J. JI, J. XIA, B. LI. 2012.** „Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization." *Carbohydrate Polymers* 87: 757–763.
- [12] **LI B., B.J. XIE. 2006.** „Single molecular chain geometry of konjac glucomannan as a high quality dietary fiber in East Asia." *Food Research International* 39: 127–132.
- [13] **ŁUKASIEWICZ M., S. KOWALSKI. 2012.** „Low power microwave-assisted enzymatic esterification of starch." *Starch–Stärke* 64(3): 188–197.
- [14] **MAEDA M., H. SHIMAHARA, N. SUGIYAMA. 1980.** „Detailed examination of the branched structure of konjac glucomannan." *Agricultural and Biological Chemistry* 44(2): 245–252.
- [15] **MAEKAJI K. 1974.** „The mechanism of gelation of konjac mannan." *Agr. Biol. Chem.* 38 (2): 315–321.
- [16] **MAO C.-F., W. KLINTHONG, Y.-C. ZENG, C.-H. CHEN. 2012.** „On the interaction between konjac glucomannan and xanthan in mixed gels: An analysis based on the cascade model." *Carbohydrate Polymers* 89: 98–103.
- [17] **MELITO H.S., C.R. DAUBERT, E.A. FOEGEDING. 2012.** „Validation of a large amplitude oscillatory shear protocol." *Journal of Food Engineering* 113(1): 124–135.
- [18] **MELTON L.D., L. MINDT, D.A. REES, G.R. SANDERSON. 1976.** „Covalent structure of the polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies." *Carbohydrate Research* 46(2): 245–257.
- [19] **NG T.S.K., G.H. MCKINLEY. 2008.** „Power law gels at finite strains: The nonlinear rheology of gluten gels." *Journal of Rheology* 52(2): 417–449.
- [20] **NG T.S.K., G.H. MCKINLEY 2011.** „Large amplitude oscillatory shear flow of gluten dough: A model power-law gel." *Journal of Rheology* 55(3): 627–654.
- [21] **NIETO M.B., M. AKINS. 2011.** „Hydrocolloids in bakery fillings" w: *Hydrocolloids in food processing*, Laaman T.R., editor. Blackwell Publishing Ltd. and Institute of Food Technologists.
- [22] **PTASZEK P., M. KABZIŃSKI, A. PTASZEK, K. KACZMARCZYK, J. KRUK, A. BIENĆZAK. 2016.** „The analysis of the influence of xanthan gum and apple pectins on egg white protein foams using the large amplitude oscillatory shear method." *Food Hydrocolloids* 54: 293–301.
- [23] **RATCLIFFE I., P.A. WILLIAMS, R.J. ENGLISH, J. MEADOWS. 2013.** „Small strain deformation measurements of konjac glucomannan solutions and influence of borate cross-linking." *Carbohydrate Polymers* 95: 272–281.
- [24] **SHARMA A., S. GAUTAM, S. WADHAWAN. 2014.** „*Xanthomonas*" w: Batt C.A., Tortorello M.L., editors. *Encyclopedia of Food Microbiology*. Academic Press is an imprint of Elsevier: 811–817.
- [25] **SHIMAHARA H., H. SUZUKI, N. SUGIYAMA, K. NISIZAWA. 1975.** „Isolation and characterization of oligosaccharides from an enzymic hydrolysate of konjac glucomannan." *Agricultural and Biological Chemistry* 39(2): 293–299.
- [26] **TAKIGAMI S., T. TALDGUEHI, G.O. PHILLIPS. 1997.** „Microscopical studies of the tissue structure of konjac tubers." *Food Hydrocolloids* 11(4): 479–484.
- [27] **TATIRAT O., S. CHAROENREIN, W.L. KERR. 2012.** „Physicochemical properties of extrusion-modified konjac glucomannan." *Carbohydrate Polymers* 87: 1545–1551.
- [28] **WILLIAMS P.A., G.O. PHILLIPS. 2000.** Introduction to food hydrocolloids w: Phillips G.O., Williams P.A., editors. *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Limited.
- [29] **VIEBKE C., P.A. WILLIAMS. 2000.** „Determination of molecular mass distribution of κ -carrageenan and xanthan using asymmetrical flow field-flow fractionation." *Food Hydrocolloids* 14: 265–270.
- [30] **XIAOYAN L., W. QIANG, L. XUEGANG, L. FENG, L. XIAOQING, H. PAN. 2010.** „Effect of degree of acetylation on thermoplastic and melt rheological properties of acetylated konjac glucomannan." *Carbohydrate Polymers* 82: 167–172.
- [31] **ŻMUDZIŃSKI D., P. PTASZEK, J. KRUK, K. KACZMARCZYK, W. ROŻNOWSKI, W. BERSKI, A. PTASZEK, M. GRZESIK. 2014.** „The role of hydrocolloids in mechanical properties of fresh foams based on egg white proteins." *Journal of Food Engineering* 121: 128–134.