

BARTOSZ SOŁOWIEJ, WALDEMAR GUSTAW, STANISŁAW MLEKO

WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA ŻELOWANIE κ- I ι-KARAGENU

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu stężenia różnych kationów, pH i stężenia sacharozy na właściwości reologiczne roztworów i żeli wybranych frakcji karagenu. Właściwości reologiczne różnych frakcji karagenu oznaczano poprzez pomiary lepkości i tekstury otrzymanych roztworów i żeli. Największą lepkością (450 mPa·s) charakteryzował się roztwór polisacharydu w 0,15 M CaCl₂. Wzrost stężenia wszystkich zastosowanych soli powodował przesunięcie temperatury żelowania ku wyższym wartościom w przypadku obu żelujących frakcji karagenu. Zakres temperatury żelowania ι-karagenu był dużo wyższy w porównaniu z frakcją κ-karagenu i wynosił od 48 do 73°C. Natomiast wzrost pH środowiska wpływał na podwyższenie temperatury żelowania κ-karagenu i wzrost twardości jego żeli. Wzrost pH z 3 do 8 powodował przesunięcie temperatury żelowania z temp. 21 do 26°C. Dodatek sacharozy powodował wzrost twardości żeli κ-karagenu, jednak przy wysokich stężeniach cukru (30%) żele były bardzo kruche.

Słowa kluczowe: ι-karagen, κ-karagen, właściwości reologiczne

Wprowadzenie

Hydrokoloidy stanowią ważną grupę dodatków do żywności. Są to naturalne polimery, najczęściej polisacharydy o dużej masie cząsteczkowej, które mogą być rozpuszczone lub rozproszone w wodzie, dające efekt zagęszczania i/lub żelowania.

Duże znaczenie hydrokoloidów wynika z ich unikalnych właściwości funkcjonalnych w tym: zdolności do wiązania wody, ograniczania intensywności parowania, zmiany szybkości zamrażania i tworzenia kryształów lodu, możliwości regulowania właściwości reologicznych, a także zdolności do stabilizowania pian i emulsji [6]. Jednym z częściej wykorzystywanych w produkcji żywności hydrokoloidów jest karagen.

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. Najczęściej spotykanymi i wykorzystywanymi frakcjami są kappa (κ), iota (ι) i lambda (λ).

Pomimo, że właściwości karagenu były badane już wielokrotnie, to jego właściwości fizykochemiczne są ciągle przedmiotem zainteresowań wielu naukowców [2, 14, 15].

Celem pracy było określenie wpływu stężenia różnych kationów, pH i stężenia sacharozy na właściwości reologiczne roztworów i żeli różnych frakcji karagenu.

Materiał i metody badań

W badaniach użyto κ -, ι - i λ -karagenu (Sigma Chemical Co., USA), NaCl, CaCl₂, KCl, MgCl₂ (POCH, Gliwice).

Przygotowanie roztworów różnych frakcji karagenu

Roztwory κ - i ι -karagenu przyrządzono przez rozpuszczenie za pomocą mieszadła magnetycznego podczas ogrzewania układu do temp. 75°C, natomiast frakcję λ rozpuszczano w temp. 20±2°C.

Pomiary reologiczne

Badania roztworów wykonano przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Brookfield DV-II+ (Brookfield Engineering, Stoughton, MA, USA), w układzie cylindrów współosiowych (Small Sample Adapter). W oznaczeniach wpływu temperatury na zmianę lepkości pozornej badanych roztworów stosowano stałe obroty wrzeciona 20 obr./min. Badane roztwory podgrzewano do temp. 85°C, a następnie chłodzono do ok. 20°C. Wyniki rejestrowano za pomocą programu Win Gather V 1,0 (Brookfield Engineering, Stoughton, MA, USA).

Oznaczanie tekstury

Teksturę żeli badano przy użyciu analizatora tekstury TA-XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK). Żele karagenu (0,5%) ściskano pomiędzy dwoma równoległymi płytkami o średnicy 36 mm, przy prędkości przesuwu głowicy 1 mm/s w temp. pokojowej (20 ± 2°C). Próby prowadzono w 3 powtórzeniach po 6 walców. Żele traktowano jako materiały nieściśliwe i obliczano względne odkształcenie podczas ściskania oraz naprężenie ścinające przy pęknięciu.

Względne odkształcenie podczas ściskania:

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

gdzie: h – wysokość walca [mm],

Δh – wielkość przesunięcia głowicy do zniszczenia próbki [mm].

Naprężenie niszczące przy ściskaniu:

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

gdzie: F – siła powodująca pęknięcie walca [N],

r – początkowy promień walca [mm].

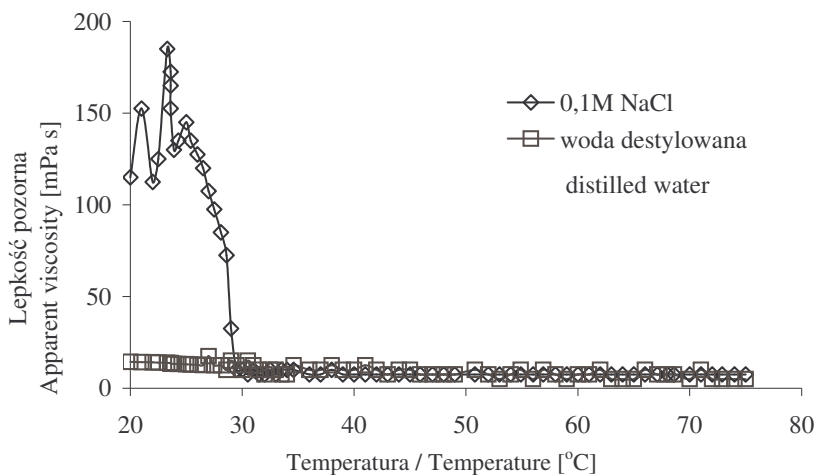
Analiza statystyczna

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

Wyniki i dyskusja

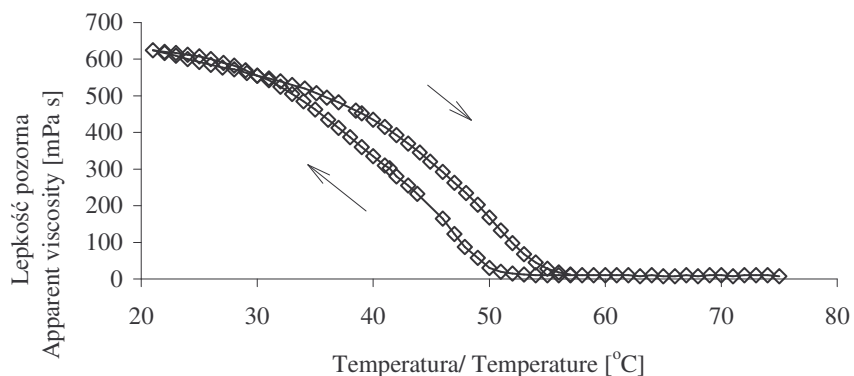
Właściwości reologiczne różnych frakcji karagenu oznaczano poprzez pomiary lepkości podczas ogrzewania i chłodzenia 0,5% roztworów polisacharydu. Na rys. 1. przedstawiono przebieg krzywych lepkości roztworów κ -karagenu (KK) sporządzonych w wodzie destylowanej i 0,1M NaCl. Ogrzewanie roztworów do temp. 75°C nie powodowało zmiany lepkości obu roztworów, która wynosiła około 7,5 mPa·s, również chłodzenie roztworów tego polisacharydu do temp. około 30°C nie wpływało na zmianę ich lepkości. W temp. poniżej 30°C zaobserwowano nagły wzrost lepkości pozornej roztworu KK sporządzonego w 0,1M NaCl, który spowodowany był żelowaniem polisacharydu. Natomiast roztwór KK w wodzie destylowanej nie żelował w temp. poniżej 30°C, zauważono natomiast niewielki wzrost lepkości pozornej do 17 mPa·s w temp. 20°C. Żel utworzony przez KK w obecności soli był kruchy, o czym świadczą wahania lepkości pozornej spowodowane rozpadaniem się matrycy żelu na skutek działania sił ścinających. Hermansson i wsp. [7] stwierdzili, że żelowanie KK zależy od obecności i stężenia jonów metali.

Na rys. 2. przedstawiono pętlę zmiany lepkości 0,5% roztworu ι -karagenu (JK), sporządzonego w 0,1M KCl, utworzoną podczas chłodzenia układu od temp. 75 do 20°C, a następnie ponownego ogrzania do temp. 75°C. Roztwór JK zaczął żelować w temp. 53°C i osiągnął maksymalną lepkość pozorną w temp. 20°C. Ponowne ogrzewanie roztworu polisacharydu powodowało powolny spadek lepkości pozornej aż do roztopienia żelu w temp. 56°C. W porównaniu z żelem KK, żel utworzony przez tę frakcję był bardziej odporny na działanie siły ścinającej. Żele utworzone przez JK opisywane są jako elastyczne, niełamliwe i nie ulegające synerezie, natomiast żele KK są kruche i wykazują tendencję do uwalniania wody [3].



Rys. 1. Zmiany lepkości pozornej roztworów 0,5% κ -karagenu sporządzonych w wodzie destylowanej i 0,1M NaCl

Fig. 1. Changes in the apparent viscosity of 0,5 % κ -carrageenan solutions prepared in distilled water and 0,1M NaCl



Rys. 2. Zmiany lepkości pozornej 0,5% roztworu ι -karagenu sporządzonego w 0,1M KCl.

Fig. 2. Changes in the apparent viscosity of 0,5 % ι -carrageenan solutions prepared in 0,1M KCl.

Roztwory trzeciej frakcji λ -karagenu nie żelowaly w wodzie destylowanej, jak również w roztworach soli (dane nie zamieszczone).

W tab. 1. przedstawiono wartości lepkości pozornej 0,5% roztworów KK sporządzonych w różnych roztworach soli, otrzymane w temp. 20°C. Najwyższą lepkością charakteryzował się roztwór polisacharydu w 0,15 M CaCl_2 , która wynosiła 450 mPa's. Wyższe stężenie jonów wapniowych wpływało jednak na pogorszenie właściwości reologicznych żeli KK, czyli wyraźny spadek lepkości. Wzrost stężenia jonów sodowych powodował zwiększenie lepkości żeli KK do 0,2 M stężenia NaCl, wyższe stężenie soli wpływało na spadek lepkości pozornej badanych żeli. W przypadku roztworów zawierających jony potasowe, najwyższą lepkość pozorną uzyskano przy 0,1 M KCl, dalszy wzrost stężenia tych jonów negatywnie wpływał na lepkość roztworów galaktanu. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku

układów sporządzonych w roztworach $MgCl_2$. Hermansson i wsp. [7] stwierdzili, że żełe KK powstałe w środowisku jonów potasowych były najmocniejsze, a ich moc wzrastała ze wzrostem stężenia K^+ , natomiast w przypadku Na^+ nie zaobserwowali takiej zależności i żełe w obecności tego kationu, jak i Ca^{2+} były słabe. Nie stwierdzono wpływu jonów Cl^- na żelowanie KK w połączeniach z wyżej wymienionymi kationami [13].

Tabela 1

Wpływ stężenia i rodzaju dodanej soli na lepkość pozorną 0,5% roztworów κ -karagenu.

The effect of the concentration level and type of the salt added on the apparent viscosity of 0,5% κ -carrageenan solutions.

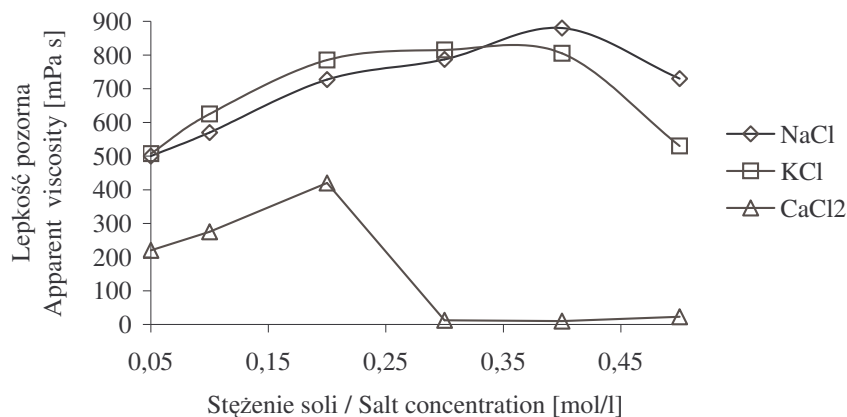
Rodzaj soli Type of salt	Lepkość pozorną / Apparent viscosity [mPa·s]									
	0,05 M	0,1 M	0,15 M	0,2 M	0,25 M	0,3 M	0,35 M	0,4 M	0,45 M	0,5 M
Stężenie soli Salt concentr										
NaCl	119,0 ^{ab} ± 9,0	175,0 ^{cd} ± 8,9	208,0 ^d ± 17,5	284,0 ^e ± 15,1	266,0 ^e ± 17,5	152,5 ^{bc} ± 6,7	158,7 ^{bc} ± 4,6	126,0 ^b ± 9,1	145,0 ^{bc} 11,4	84,1 ^a ± 9,1
KCl	208,5 ^f ± 16,5	238,5 ^g ± 18,5	175,0 ^e ± 5,0	153,5 ^{cd} ± 13,5	144,0 ^c ± 9,2	163,5 ^{de} ± 16,5	80,0 ^b ± 7,2	37,5 ^a ± 2,5	40,0 ^a ± 5,0	55,0 ^a ± 4,6
CaCl ₂	225,0 ^e ± 18,7	183,5 ^d ± 14,2	450,0 ^f ± 25,5	96,2 ^c ± 6,2	100,0 ^c ± 7,5	63,7 ^b ± 4,3	65,0 ^b ± 3,7	41,2 ^a ± 5,5	25,0 ^a ± 3,7	26,2 ^a ± 3,0
MgCl ₂	157,5 ^f ± 11,9	200,0 ^g ± 14,3	112,0 ^d ± 10,0	185,0 ^g ± 14,1	140,0 ^e ± 16,7	85,0 ^c ± 5,4	65,0 ^b ± 5,0	77,0 ^{bc} ± 8,3	30,0 ^a ± 2,0	15,0 ^a ± 0,5

Objaśnienia: / Explanatory notes:

a-h różnice pomiędzy wartościami średnimi oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ($p < 0,05$).

a-h the differences among mean values denoted using different letters are statistically significant ($p < 0,05$).

Wzrost siły jonowej roztworów JK, sporządzonych w obecności NaCl, wpływał na zwiększenie ich lepkości wraz ze wzrostem stężenia soli do 0,4 M, dalszy wzrost stężenia NaCl miał negatywny wpływ na tę właściwość reologiczną (rys. 3). Podobną zależność zaobserwowano w przypadku jonów potasowych, natomiast w obecności $CaCl_2$, już przy 0,3 M stężeniu soli nie obserwowano żelowania tego polisacharydu w zakresie temp. od 75 do 20°C. Według Nortona [11], JK wykazuje małą specyficzność w stosunku do jonów jednowartościowych, natomiast obecność jonów wapniowych wyraźnie sprzyja żelowaniu tej frakcji karagenu. Michel i wsp. [10] również stwierdzili, że jony dwuwartościowe mają większy wpływ na żelowanie jota karagenu.

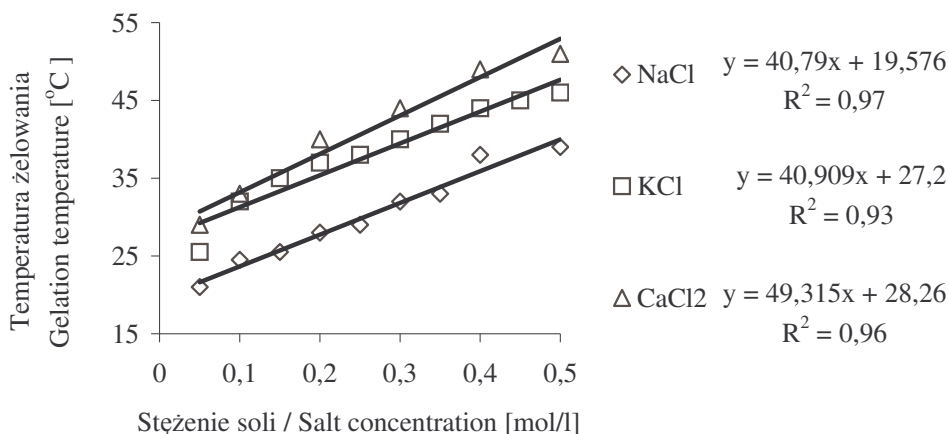
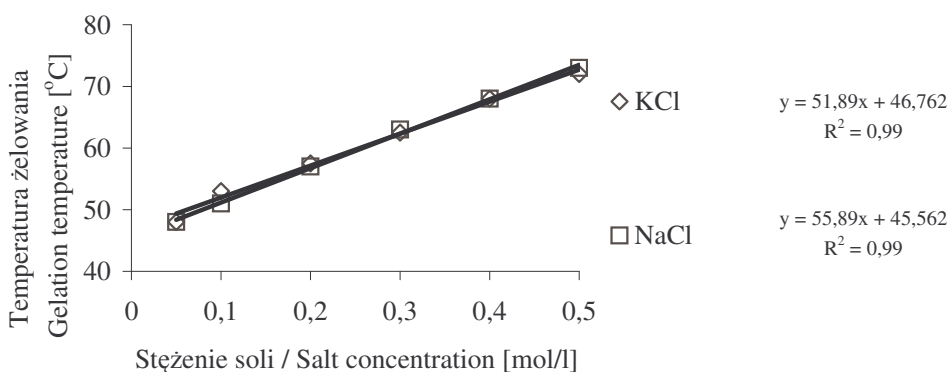


Rys. 3. Wpływ stężenia różnych soli na lepkość pozorną 0,5% roztworów ι-karagenu w temp. 20°C.

Fig. 3. The effect of concentration levels of various salts on the apparent viscosity of 0,5% ι-carrageenan solutions in 20°C.

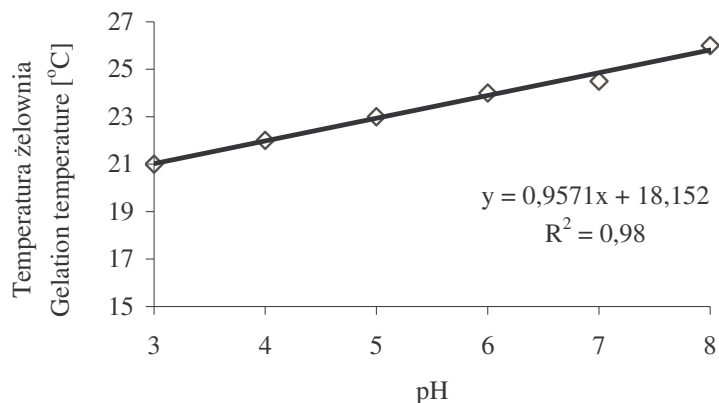
Rodzaj obecnej w układzie soli, jak i jej stężenie, miały duży wpływ na zmianę temp. żelowania 0,5% roztworów KK (rys. 4). Wzrost stężenia wszystkich zastosowanych soli powodował przesunięcie temp. żelowania ku wyższym wartościom. W obecności soli kationów jednowartościowych temperatura żelowania polisacharydu była niższa w porównaniu z roztworami CaCl₂. Keogh i wsp. [9] stwierdzili niewielki wpływ wzrostu stężenia NaCl, z 0,6 do 1,2%, na zmianę temperatury żelowania κ-karagenu, podobne wyniki otrzymali przy zwiększeniu stężenia CaCl₂ z 0,06 do 0,12%. Również rodzaj formy jonowej κ-karagenu miał wpływ na temp. żelowania, która była najwyższa w przypadku soli sodowej tej frakcji karagenu (44°C), a najniższa w obecności soli potasowej (43,2°C) [1].

Temperatura żelowania JK była dużo wyższa w porównaniu z poprzednią frakcją karagenu i wynosiła od 48 do 73°C (rys. 5). Wzrost stężenia NaCl i KCl zwiększał temperaturę żelowania JK, jednak wzrost nie był tak duży jak w przypadku KK (rys. 5). W obecności CaCl₂ temp. żelowania wzrastała z 29°C (0,05 M) do 41°C (0,2 M), jednak roztwory zawierające stężenia soli >0,2 M nie żelowały w badanym zakresie temperatur. Nie stwierdzono wyraźnych różnic pomiędzy NaCl i KCl na zmianę temperatury żelowania JK.

Rys. 4. Wpływ rodzaju i stężenia soli na temperaturę żelowania 0,5% roztworów κ -karagenu.Fig. 4. The effect of concentration levels and type of salts on the gelation temperature of 0,5% κ -carrageenan solutions.Rys. 5. Wpływ rodzaju i stężenia soli na temperaturę żelowania 0,5% roztworów ι -karagenu.Fig. 5. The effect of concentration levels and type of salts on the gelation temperature of 0,5% ι -carrageenan solutions.

Znaczący wpływ wzrostu stężenia NaCl jak i CaCl₂ na zmianę temperatury żelowania ι -karagenu zaobserwowali Koegh i wsp. [9]. Temperatura żelowania roztworów JK sporządzonych w obecności wszystkich badanych soli była wyższa niż w przypadku KK, co jest zgodne z wcześniejszymi informacjami o właściwościach żeli JK [3].

Zmiana pH środowiska również wpływała na temperaturę żelowania KK w 0,1 M NaCl (rys. 6). Wzrost pH z 3 do 8 powodował przesunięcie temp. żelowania z 21 do 26°C. Wyniki te nie są zgodne z wcześniejszymi badaniami nad wpływem pH na temperaturę żelowania KK, w których odczyn środowiska określono jako czynnik nieistotny [4]. W innych badaniach stwierdzono negatywny wpływ pH>4,3 na właściwości reologiczne roztworów karagenu [8].



Rys. 6. Wpływ pH na temperaturę żelowania 0,5% roztworu κ -karagenu w 0,1 M NaCl.

Fig. 6. The effect of pH on the gelation temperature of 0,5% κ -carrageenan solutions in 0,1 M NaCl.

Teksturę żeli KK sporządzonych w środowiskach o różnych wartościach pH przedstawiono w tab. 2. Najtwardsze żele uzyskano w środowisku o pH 5 i 7, w pH kwaśnym żele tego galaktanu były słabsze. Spadek twardości żeli karagenu w pH kwaśnym mógł być spowodowany częściową hydrolizą polisacharydu, co sugerowano we wcześniejszych badaniach. Najbardziej kruchymi okazały się żele sporządzone w pH neutralnym, wraz ze spadkiem pH wartość względnego odkształcenia wzrastała (tab. 2).

Tabela 2

Wpływ pH na teksturę żeli 0,5% κ -karagenu sporządzonych w 0,1 M NaCl.

The effect of pH values on the texture of 0,5% κ -carrageenan gels in 0,1 M NaCl.

pH	Względne odkształcenie / Relative strain	Naprężenie niszczące / Shear stress [kPa]
pH 3	0,21 ± 0,02	4,20 ± 0,44
pH 4	0,26 ± 0,03	5,84 ± 0,37
pH 5	0,22 ± 0,02	6,96 ± 0,08
pH 7	0,15 ± 0,03	6,01 ± 0,44

W ostatnim etapie badań określono wpływ stężenia sacharozy na teksturę żeli KK sporządzonych w środowisku o pH 7, w obecności 0,1 M NaCl (tab. 3). Generalnie wraz ze wzrostem stężenia cukru zaobserwowano wzrost twardości żeli polisacharydu. Najtwardsze żele otrzymano przy 30% dodatku sacharozy, jednak były one bardzo kruche, niższe stężenia cukru wpływały natomiast na wyraźny wzrost elastyczności żeli karagenu. Pozytywny wpływ dodatku sacharozy na twardość żeli spowodowany był najprawdopodobniej wiązaniem przez sacharozę cząsteczek wody, co w rezultacie zwiększało liczbę wiązań pomiędzy cząsteczkami karagenu. Badania wpływu stężenia sacharozy na teksturę mieszanych żeli karagenu z galaktomannanami również wykazały dodatni wpływ na ich teksturę, ale do pewnego stężenia sacharozy [5].

Tabela 3

Wpływ stężenia sacharozy na teksturę żeli 0,5% κ -karagenu sporządzonych w 0,1M NaCl.
The effect of the sucrose concentration on the texture of 0,5% κ -carrageenan gels in 0,1M NaCl.

Sacharoza Sucrose [%]	Względne odkształcenie Relative strain	Naprężenie niszczące Shear stress [kPa]
0	0,10 ± 0,01	6,88 ± 0,15
5	0,23 ± 0,03	5,17 ± 0,69
10	0,26 ± 0,02	11,36 ± 1,56
18	0,27 ± 0,01	8,76 ± 0,27
30	0,16 ± 0,03	11,36 ± 1,56

Wnioski

1. Rodzaj obecnej w układzie soli, jak i jej stężenie, miały duży wpływ na zmianę temperatury żelowania 0,5% roztworów κ - i ι -karagenu.
2. Wzrost stężenia wszystkich zastosowanych soli powodował przesunięcie temperatury żelowania ku wyższym wartościom w przypadku obu żelujących frakcji karagenu.
3. Wzrost pH środowiska wpływał na podwyższenie temperatury żelowania κ -karagenu i wzrost twardości jego żeli.
4. Dodatek sacharozy powodował wzrost twardości żeli κ -karagenu, jednak przy wysokich stężeniach cukru (30%) żele były bardzo kruche

Literatura

- [1] Bourriot S., Garnier C., Doublier J.: Micellar casein- κ -carrageenan mixtures. I. Phase separation and ultrastructure. *Carboh. Polym.*, 1999, **40**, 145-157.
- [2] Chen Y., Liao m-L., Dunstan D.: The rheology of K^+ - κ -carrageenan as a weak gel, *Carboh. Polym.*, 2002, **50**, 109-116.
- [3] Chinachotti P.: Carbohydrates: functionality in foods. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1995, **61**, 922S-929S.
- [4] Drohan D., Tziboula A., McNulty D., Horne D.: Milk protein – carrageenan interactions. *Food Hydrocoll.*, 1997, **11**, 101-107.
- [5] Gustaw W., Achremowicz B., Mazurkiewicz J.: Właściwości reologiczne żeli κ -karagenu z dodatkiem galaktomannanów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **1 (34)**, 25-38.
- [6] Gustaw W., Mleko S.: Właściwości funkcjonalne i zastosowanie karagenów w mleczarstwie. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1998, **1 (14)**, 71-80.
- [7] Hermansson A-M., Eriksson E., Jordansson E.: Effects of potassium, sodium and calcium on the microstructure and rheological behavior of kappa-carrageenan gels. *Carboh. Polym.*, 1991, **16**, 297-320.
- [8] Imeson E.: Thickening and gelling agents for food. *Bleckie Academic& Professional* 1997.
- [9] Keogh M., Laine K., O'Connor J.: Rheology of sodium caseinate-carrageenan mixtures. *J Text. Stud.*, 1995, **26**, 635-652.
- [10] Michel A., Mestdagh M, Axelos M.: Physico-chemical properties of carrageenan gels in presence of various cations. *Internat. J Biol. Macromol.*, 1997, **21**, 195-200.

- [11] Norton I.: The influence of ionic environment and polymeric mixing on physical properties of iota and kappa carrageenan systems. *Gums and Stabilizers for the Food Industry* 5th Ed. 1989, pp. 511-514.
- [12] Singh S, Jacobsson S.: Kinetics of acid hydrolysis of kappa- carrageenan as determined by molecular weight (SEC-MALLS-RI), gel breaking strength and viscosity measurement. *Carboh. Polym.*, 1994, **23**, 89-103.
- [13] Stading M.: Rheological behaviour of biopolymer gels in relation to structure. *SIK-Report*, 1993, **594**, 1-49.
- [14] Yuguchi Y., Thuy T., Urakawa H., Kajiwara K.: Structural characteristic of carrageenan gels: temperature and concentration dependence. *Food Hydrocoll.*, 2002, **16**, 515-522.
- [15] Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K.: Structural characteristic of carrageenan gels: types of counter ions. *Food Hydrocoll.*, 2003, **17**, 481-485.

EFFECT OF SOME SELECTED FACTORS ON THE GELATION OF κ- AND ι-CARRAGEENAN

S u m m a r y

The objective of this paper was to present the effect of concentration level of various cations, pH, and sucrose concentration level on the rheological properties of solutions and gels of some selected fractions of carrageenan. The rheological properties of various fractions of carrageenan were determined by measuring the viscosity and texture of the solutions and gels produced. The highest viscosity (450 mPa's) showed the polysaccharide solution in 0,15 M CaCl₂. In the case of the two gelling fractions of carrageenan, the increase in the concentration level of all the salts used caused the increase in the gelation temperature. The range of the gelation temperature of ι-carrageenan was much higher than this of the κ-carrageenan fraction, and it was from 48°C to 73°C. However, the increase in pH impacted the increase in both the gelation temperature of κ-carrageenan and in the hardness of its gels. The increase in pH from 3 to 8 caused that the gelation temperature rose from 21°C to 26°C. When sucrose was added, the hardness of κ-carrageenan gels rose, however, the gels having high sugar concentration levels (30%) were very fragile.

Key words: iota carrageenan, kappa carrageenan, rheological properties ☒