

JUSTYNA CYBULSKA, JOANNA MIERCZYŃSKA, PIOTR PIECZYWEK,  
MATEUSZ STASIAK, ARTUR ZDUNEK

## WPŁYW JONÓW METALI DWUWARTOŚCIOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE MATRYCY POLISACHARYDOWEJ Z WYTŁOKÓW JABŁKOWYCH

### Streszczenie

Wytłoki powstające podczas produkcji soku jabłkowego składają się głównie z polisacharydów ścian komórkowych, które stanowią błonnik pokarmowy. Związki te powodują znaczny wzrost lepkości roztworów wodnych dzięki zdolności do sieciowania jonami metali dwuwartościowych według modelu *egg-box*. Wytłoki jabłkowe poddawano fizycznym i chemicznym przekształceniom, uzyskując matrycę polisacharydową MPSN. Celem badań było określenie zdolności do sieciowania matrycy polisacharydowej MPSN za pomocą dwuwartościowych kationów metali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . Na podstawie wzrostu lepkości pozornej badanych roztworów stwierdzono, że każdy zastosowany kation miał zdolności sieciujące, ale w największym stopniu sieciowanie zachodziło pod wpływem  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . Krzywe płynięcia matrycy MPSN opisano modelem Ostwalda de Waele'a. Roztwory MPSN z dodatkiem jonów wapnia w stężeniu 12 i 15 mM cechowały się najniższymi wartościami wskaźnika płynięcia i tym samym największym stopniem pseudoplastyczności. We wszystkich analizowanych materiałach wystąpiło zjawisko tiksotropii, które w przypadku dodatku  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  było zależne od ich stężenia, co świadczy o zdolności do odtwarzania struktury podczas relaksacji.

**Słowa kluczowe:** polisacharydy ścian komórkowych, wytłoki jabłkowe, właściwości reologiczne, jony metali dwuwartościowych

### Wprowadzenie

Wytłoki stanowią główną masę odpadową w produkcji win, soków i napojów, w przeważającej części składają się z polisacharydów ścian komórkowych: celulozy, hemicelulozy i pektyn. Są one zagospodarowywane głównie jako dodatek do pasz, jed-

---

*Dr inż. J. Cybulska, mgr inż. J. Mierczyńska, dr inż. P. Pieczywek, dr hab. A. Zdunek, prof. IA PAN, Zakład Mikrostruktury i Mechaniki Biomateriałów, dr inż. M. Stasiak, Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych, Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin. Kontakt: j.cybulska@ipan.lublin.pl*

nak ze względu na swój skład i właściwości mogłyby być stosowane w różnych gałęziach przemysłu [4]. Wyniki badań epidemiologicznych pozwoliły na powiązanie występowania tzw. chorób cywilizacyjnych ze zbyt niskim spożyciem włókna roślinnego, które powinno wynosić 25÷30 g dziennie [2, 24]. Błonnik pochodzący z owoców i warzyw m.in. wspomaga obniżenie poziomu cukru i cholesterolu we krwi, wpływa na obniżenie masy ciała, jest czynnikiem przeciwnowotworowym [13, 18]. Polisacharydy wchodzące w skład błonnika mogą też pełnić określone funkcje technologiczne w przetwórstwie żywności. Były używane jako wypełniacze, stabilizatory struktury, zagęstniki, matryce do enkapsulacji antyoksydantów oraz substancji smakowych i zapachowych [10, 12]. Błonnik z owoców i warzyw był wykorzystywany jako dodatek funkcjonalny do produktów piekarskich, lodów, przekąsek, pastylek, produktów „instant”, przetworów mięsnych i napojów dietetycznych [26, 28].

Polisacharydy mają zdolność wiązania metali [1], szczególnie pektyny mogą tworzyć stabilne sieci za pomocą wiązań pomiędzy jonami wapnia oraz wolnymi grupami karboksylowymi. Reszty karboksylowe są z reguły estryfikowane metanolem, zwłaszcza w stanie dojrzałości zbiorczej, technologicznie korzystne jest więc obniżenie stopnia metylacji, aby umożliwić tworzenie mostków wapniowych [7, 8].

Właściwości reologiczne, istotne zarówno dla procesów technologicznych, jak i dla konsumentów, określają strukturę i stopień organizacji komponentów płynów spożywczych [11, 15]. Zależność lepkości, jako podstawowego parametru opisującego zdolność do płynięcia, od prędkości ścinania określa charakter płynów. Jeżeli lepkość wzrasta ze wzrostem prędkości ścinania, płyny nazywa się dylatancyjnymi (zagęszczonymi ścinaniem), natomiast gdy lepkość zmniejsza się ze wzrostem prędkości ścinania, płyny mają charakter pseudoplastyczny (rozrzedzony ścinaniem) [27]. Charakterystyka płynów pseudoplastycznych i dylatancyjnych jest niezmienna w czasie. Wiele płynów spożywczych wykazuje jednak zachowania zmienne w czasie, związane ze wzrostem (reopeksja) lub zmniejszeniem (tikotropia) lepkości z czasem ścinania [17, 27].

Wytłoki poddane konwencjonalnemu suszeniu charakteryzują się niekorzystnymi właściwościami, podlegają bowiem sedymentacji w roztworach, są trudno rozpuszczalne i tym samym wyczuwalne dla konsumenta. W celu wykorzystania wytłoków roślinnych jako dodatku do żywności opracowano technologię fizycznego i chemicznego przetworzenia surowca do postaci umożliwiającej wykorzystanie w wielu produktach spożywczych.

Celem pracy było określenie zdolności do sieciowania matrycy polisacharydowej pochodzącej ze ścian komórkowych jabłek otrzymanych z wytłoków po produkcji soku za pomocą dwuwartościowych kationów metali.

### Material i metody badań

Material do badań stanowiła, opracowana wcześniej w Instytucie Agrofizyki PAN (P.407011), matryca polisacharydowa MPSN, będąca mieszaniną polisacharydów ścian komórkowych jabłek otrzymanych z ich wytlóków po produkcji soku. Wytlóki jabłkowe suszono w warstwie fluidalnej, susz odcukrzano etanolem oraz homogenizowano ultradźwiękowo i liofilizowano. Z części suszu ekstrahowano pektyny poprzez traktowanie go roztworem kwasu cytrynowego w temp. 70 °C, zagęszczanie supernatantu w wyparce, a następnie traktowanie 25-procentową wodą amoniakalną, strącanie alkoholem izopropylowym, filtrację i suszenie rozpyłowe. Część pektyn dodatkowo deestryfikowano, traktując je węglanem potasu. Pozostały susz zawieszano w wodzie i po godzinnym mieszaniu zbierano supernatant zawierający pektyny rozpuszczalne, które suszono rozpyłowo. Liofilizat, pektyny niskoestryfikowane oraz pektyny suszone rozpyłowo mieszano w doświadczalnie zoptymalizowanych proporcjach 6 : 1 : 3, uzyskując matrycę polisacharydową (MPSN).

W matrycy MPSN oznaczano: pH, zawartość kwasu galakturonowego metodą kolorymetryczną [7, 8] i frakcje włókna pokarmowego metodą van Soesta [30]. Granulację proszku określano za pomocą standaryzowanych sit. Gęstość luźną, gęstość utrzęsioną oraz wilgotność próbki wyznaczano w automatycznym testerze proszków PT-S (Hosokawa B.V., Holandia) [25]. Analizy fizykochemiczne wykonywano w trzech powtórzeniach.

W celu zbadania wpływu jonów metali: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oraz Fe<sup>2+</sup> na właściwości reologiczne matrycy polisacharydowej zastosowano wodorotlenek wapnia – Ca(OH)<sub>2</sub>, wodorotlenek magnezu – Mg(OH)<sub>2</sub> oraz mleczan żelaza(II) – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>6</sub>. Sporządzano roztwory podanych związków o stężeniach [mM]: 3, 6, 9, 12 i 15, a następnie zawieszano w nich odpowiednią naważkę matrycy polisacharydowej, otrzymując 5-procentowe roztwory. Próbkę kontrolną stanowił 5-procentowy roztwór MPSN w wodzie dejonizowanej. Wszystkie próbki homogenizowano za pomocą procesora ultradźwiękowego (VCX-130FSJ, Sonics) 2 × 30 min, przy częstotliwości 20 kHz i amplitudzie 57 μm. Pomiar reologiczne wykonano w pięciu powtórzeniach w stałej temp. 20 ± 0,5 °C za pomocą reometru rotacyjnego R/S Plus (Brookfield, Middleboro, MA), wyposażonego w układ pomiarowy typu stożek-płytki. Lepkość pozorną roztworów wyznaczano przy stałej prędkości obrotowej równej 200 obr./min.

Do teoretycznego opisu doświadczalnych krzywych płynięcia zastosowano model potęgowej Ostwalda de Waele'a, zwany również modelem Power Law [21, 22]:

$$\sigma = K \times \dot{\gamma}^n$$

gdzie:  $\sigma$  – naprężenie styczne [Pa],  $K$  – współczynnik konsystencji [Pa·s<sup>n</sup>],  $\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania [s<sup>-1</sup>],  $n$  – wskaźnik płynięcia.

Pole powierzchni pętli histerezy definiujące wielkość efektu tiksotropowego oznaczano jako różnicę pomiędzy polem powierzchni pod krzywą płynięcia biegnącą w górę (od początkowej wartości prędkości ścinania do maksymalnej wartości prędkości ścinania) a polem powierzchni pod krzywą płynięcia biegnącą w dół (od maksymalnej do początkowej wartości prędkości ścinania) [23].

Otrzymane wyniki poddano analizie wariancji (ANOVA), istotne różnice określano na poziomie  $p < 0,05$  przy użyciu programu Statistica 10.

### Wyniki badań i analiza

Matryca MPSN, złożona z polisacharydów ścian komórkowych pochodzących z wytlóków jabłkowych, zawierała znaczne ilości związków rozpuszczalnych w naturalnych detergentach (NDS) – tab. 1. Wynika to ze znacznego dodatku komponentu pektynowego oraz z funkcjonalizacją wytlóków w kierunku dezintegracji sieci polisacharydowych, rozerwania niektórych wiązań, w szczególności wodorowych i tym samym zmianę rozpuszczalności poszczególnych frakcji polisacharydów. Duża zawartość kwasu galakturonowego, powyżej 200  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , była typowa dla ścian komórkowych jabłek, w których znaczną część związków pektynowych stanowią homogalakturoniany. Matryca zawierała około 8 % wody, gęstość luźna proszku wynosiła 392  $\text{kg}/\text{m}^3$ , a gęstość utrzęsona – 705  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

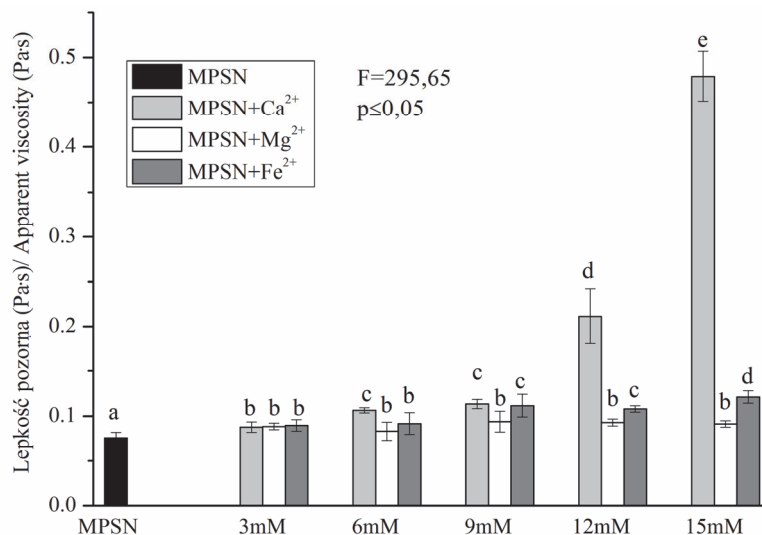
Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna matrycy polisacharydowej (MPSN)

Table 1. Physical-chemical profile of polysaccharide matrix (MPSN)

Parametr Parameter	$\bar{x} \pm s / \text{SD}$
Gęstość luźna [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] / Loose density [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	392 $\pm$ 2
Gęstość utrzęsona [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] / Tapped density [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	705 $\pm$ 9
Granulacja [ $\mu\text{m}$ ] / Granulation [ $\mu\text{m}$ ]	50 - 100
Wilgotność [%] / Moisture content [%]	8,05 $\pm$ 0,04
pH	3,31 $\pm$ 0,02
Zawartość kwasu galakturonowego [ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ] Galacturonic acid content [ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ]	204,3 $\pm$ 8,9
Frakcje włókna pokarmowego / dietary fibre fractions	
NDF [%]	18,7 $\pm$ 0,7
ADF [%]	13,5 $\pm$ 0,5
NDS [%]	81,3 $\pm$ 0,7
Hemicelulozy [%] / Hemicelluloses [%]	5,2 $\pm$ ?

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$  – wartość średnia / mean value; s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation; n = 5



Objaśnienia: / Explanatory notes:

Symbole literowe oznaczają różnice statystycznie istotne względem MPSN oraz w grupach dla danych czynników sieciujących ( $p < 0,05$ ) / Letters denote statistically significant differences in regard to MPSN and in groups for given cross-linking factors ( $p < 0.05$ ).

Rys. 1. Lepkość pozorna 5-procentowego roztworu matrycy polisacharydowej (MPSN) w zależności od rodzaju i stężenia jonów metali obecnych w roztworze

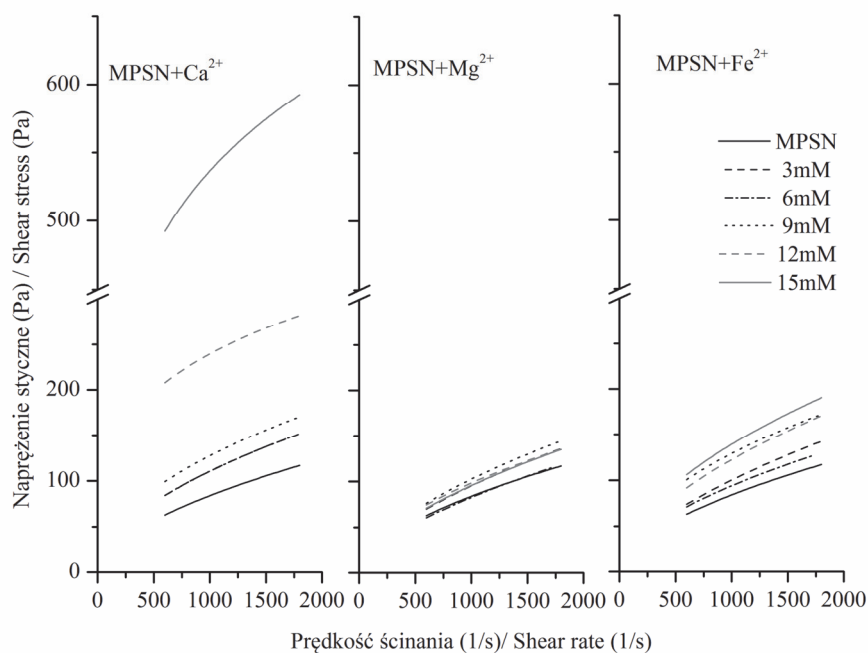
Fig. 1. Apparent viscosity of 5 % solution of polysaccharide matrix (MPSN) depending on type of metal ions that are present in solution and on their concentration

Na rys. 1. przedstawiono zmiany lepkości pozornej matrycy MPSN w zależności od rodzaju i stężenia jonów metali obecnych w jej 5-procentowym roztworze. Dodatek każdego czynnika sieciującego powodował wzrost lepkości pozornej matrycy. Mechanizm tworzenia żeli przez niskoestryfikowane pektyny przy udziale mostków wapniowych wynika z modelu *egg-box* dotyczącego sieciowania polisacharydów przez dwuwartościowe kationy [14]. Formacja tzw. stref węzłowych (*junction zones*) według modelu *egg-box* odbywa się poprzez tworzenie wiązań jonowych przez jony  $\text{Ca}^{2+}$  pomiędzy przyległymi, nieestryfikowanymi resztami kwasu galakturonowego cząsteczek pektyn. Liczba tworzonych mostków wapniowych w ramach jednego punktu węzłowego decyduje o sile wiązania oddzielnych cząsteczek pektyn. Rozkład obszarów o niskim stopniu estryfikacji w łańcuchach homogalakturonianów oraz ich rozmiar decydują o mocy, stabilności oraz liczbie stref węzłowych. W skali makroskopowej determinuje to reologiczne i mechaniczne właściwości żelu pektynowego [19]. Największy wzrost lepkości pozornej był wywołany dodatkiem jonów wapnia, przy czym wzrost ten zależał od stężenia  $\text{Ca}^{2+}$ . Efekt sieciowania jonami wapnia jest znany i opisany przez wielu autorów [3, 6, 19]. Tak duża zdolność do sieciowania wapniem

w przypadku MPSN jest związana z występowaniem sekwencji wolnych grup  $\text{COO}^-$  w ilości wystarczającej do utworzenia połączeń jonowych. Uzyskano to poprzez wkład niskoestryfikowanego komponentu pektynowego, co pozwoliło uzyskać stopień metylacji matrycy na poziomie 37,9 % [5].

Dotychczas nie stwierdzono sieciowania polisacharydów ścian komórkowych jonami żelaza. W przypadku matrycy MPSN z jonami żelaza(II) o stężeniu 15 mM lepkość pozorna układu wynosiła 0,121 Pa·s, natomiast matryca bez dodatku jonów metali miała lepkość pozorną równą 0,076 Pa·s, co świadczy o sieciowaniu polisacharydów matrycy również przez jony  $\text{Fe}^{2+}$ . Najmniejszy wzrost lepkości pozornej, ale statystycznie istotny ( $p < 0,05$ ), zaobserwowano w przypadku jonów magnezu. I w tym przypadku dla każdego zastosowanego stężenia lepkość pozorna była podobna i oscylowała wokół wartości 0,09 Pa·s.

Na rys. 2. przedstawiono teoretyczne krzywe płynięcia roztworów matrycy MPSN z dodatkiem  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  w różnych stężeniach, obliczone na podstawie danych eksperymentalnych według modelu Ostwalda de Waele'a.



Rys. 2. Krzywe płynięcia 5-procentowego roztworu matrycy polisacharydowej (MPSN) z dodatkiem jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  w stężeniach 3, 6, 9, 12 i 15 mM, wyznaczone wg modelu Ostwalda de Waele'a

Fig. 2. Flow curves of 5 % polysaccharide matrix (MPSN) with addition of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$  ions at 3, 6, 9, 12, and 15 mM rates of concentration, and determined according to Ostwald de Waele's model

Parametry modelu Ostwalda de Waele'a zamieszczono w tab. 2. Dla wszystkich krzywych teoretycznych uzyskano dopasowanie do danych doświadczalnych na poziomie  $R^2 > 0,95$ . W zależności od wskaźnika płynięcia  $n$ , płyny mogą być klasyfikowane jako niutonowskie ( $n = 1$ ), pseudoplastyczne ( $n < 1$ ) bądź dylatancyjne ( $n > 1$ ) [16]. We wszystkich analizowanych roztworach wskaźnik płynięcia  $n$  był mniejszy od 1, co oznacza, że płyny te są płynami pseudoplastycznymi. W większości przypadków współczynnik płynięcia wynosił około 0,5, natomiast przy najwyższych stężeniach jonów wapnia – 12 i 15 mM  $Ca^{2+}$  wynosił odpowiednio: 0,3 i 0,2. Matryca polisacharydowa z dodatkiem jonów  $Ca^{2+}$  o wyższych stężeniach miała więc najbardziej pseudoplastyczny charakter. W tych dwóch przypadkach również wskaźnik konsystencji różnił się znacząco od pozostałych, wynoszących od 1,2 do 4,4  $Pa \cdot s^n$  i wynosił odpowiednio: około 35 i 167  $Pa \cdot s^n$ .

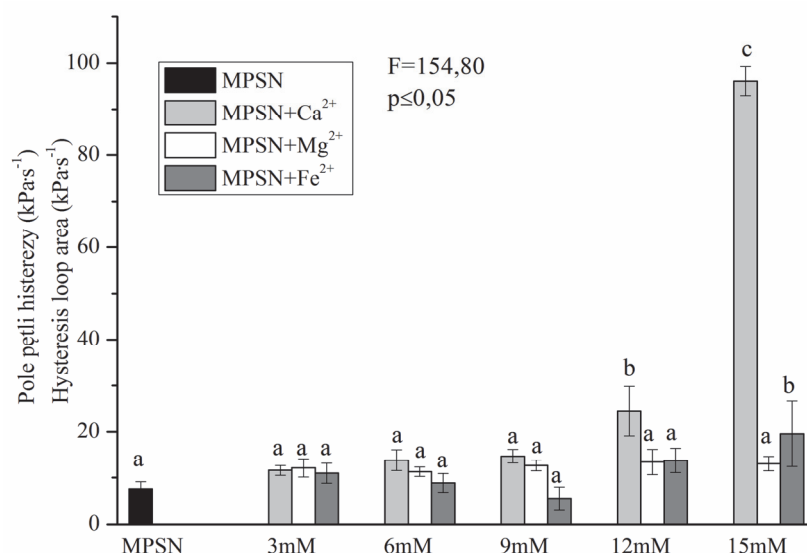
Tabela 2. Parametry modelu Ostwalda de Waele'a opisujące właściwości reologiczne matrycy polisacharydowej z dodatkiem jonów metali w porównaniu z próbką kontrolną (5-procentowy roztwór matrycy polisacharydowej)

Table 2. Parameters of Ostwald de Waele's model, which describe rheological properties of polysaccharide matrix with addition of metal ions, compared to control sample (5 % polysaccharide matrix solution)

Próbka Sample	Stężenie jonów metali Metals ions concentration rate [mM]	K ( $Pa \cdot s^n$ )	N	$R^2$
MPSN kontrolna / MPSN control		1,7	0,6	0,97
MPSN + $Ca^{2+}$	3	3,1	0,5	0,98
	6	2,7	0,5	0,99
	9	4,3	0,5	0,98
	12	35,1	0,3	0,96
	15	167,4	0,2	0,95
MPSN + $Mg^{2+}$	3	1,5	0,6	0,99
	6	1,2	0,6	0,98
	9	1,9	0,6	0,98
	12	2,4	0,5	0,98
	15	1,7	0,6	0,97
MPSN + $Fe^{2+}$	3	1,6	0,6	0,98
	6	2,1	0,5	0,98
	9	4,4	0,5	0,96
	12	2,5	0,6	0,98
	15	3,5	0,5	0,98

Na podstawie analizy krzywych płynięcia matrycy MPSN z dodatkiem dwuwartościowych metali zaobserwowano, że krzywe wstępujące i zstępujące nie pokrywają się w żadnym przypadku i tym samym formują pętlę histerezy (rys. 3). Występowanie

pętli histerezy jest charakterystyczne dla zjawiska tiksotropii, które oznacza odwracalne przejście z żelu do zolu w wyniku zastosowanych sił oraz powrót do stanu żelu, gdy siła przestaje oddziaływać na próbkę. Efekt tiksotropowy jest związany ze złożoną strukturą materiału [20], tak jak w przypadku matrycy polisacharydowej składającej się z polimerów o różnym stopniu rozgałęzienia oraz krystaliczności [5]. Im większe pole pętli histerezy, tym silniejsze właściwości tiksotropowe [9]. Największy wpływ na tiksotropię matrycy MPSN miał dodatek jonów wapnia i żelaza w najwyższych stężeniach: 12 i 15 mM. Zdolność do odtwarzania struktury przez układy o największym stopniu zżelowania jest prawdopodobnie związana z zastosowanymi modyfikacjami polisacharydów na poziomie molekularnym. Ultradźwiękowa homogenizacja, mechaniczna mikronizacja oraz suszenie rozpyłowe powodowały zmniejszenie długości włókien polisacharydów i licznych bocznych łańcuchów hemiceluloz i pektyn, co ułatwia reorganizację sieci polisacharydowej w procesie relaksacji. Efekt tiksotropowy może mieć duże znaczenie w przetwórstwie żywności. W wielu procesach technologicznych



Objaśnienia: / Explanatory notes:

Symbole literowe oznaczają różnice statystycznie istotne względem MPSN oraz w grupach dla danych czynników sieciujących ( $p < 0,05$ ) / Letters denote statistically significant differences in regard to MPSN and in groups for given cross-linking factors ( $p < 0.05$ ).

Rys. 3. Wykres opisujący zjawisko histerezy krzywych płynięcia 5-procentowego roztworu matrycy MPSN z dodatkiem jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  w stężeniach 3, 6, 9, 12 i 15 mM

Fig. 3. Graph describing phenomenon of hysteresis loop in flow curves of 5 % MPSN polysaccharide matrix with addition of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$  ions at following concentration rates: 3, 6, 9, 12, and 15 mM



występuje zaburzenie wewnętrznej struktury materiału i stopień jej regeneracji może decydować o postaci finalnego produktu. Wiedza na temat tego procesu jest istotna podczas prognozowania właściwości reologicznych materiałów podczas mieszania, przepływu przez przewody i relaksacji [17, 27]. Biorąc pod uwagę, że pektyny, jako związki rozpuszczalne, są przyswajalną i częściowo wykorzystywaną przez organizm człowieka frakcją błonnika, dodatek jonów metali do preparatów zawierających pektyny może być skutecznym sposobem do wprowadzania deficytowych jonów do diety oraz jednocześnie poprawienia właściwości strukturyzowania produktów płynnych i półpłynnych.

### Wnioski

1. Dodatek jonów dwuwartościowych metali  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  powodował wzrost lepkości pozornej matrycy polisacharydowej (MPSN) pozyskanej z wycieków jabłkowych, przy czym wzrost ten był największy w przypadku jonów wapnia oraz żelaza, natomiast w przypadku magnezu sieciowanie wystąpiło w znacznie mniejszym stopniu.
2. Model Ostwalda de Waele'a opisywał krzywe doświadczalne z dokładnością na poziomie  $R^2 > 0,95$ . Na podstawie teoretycznych krzywych płynięcia stwierdzono, że roztwory MPSN z dodatkiem jonów wapnia w stężeniu 12 i 15 mM cechują się największym stopniem pseudoplastyczności.
3. We wszystkich analizowanych materiałach wystąpiło zjawisko tiksotropii, które w przypadku dodatku  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  było zależne od ich stężenia. Matryce polisacharydowe sieciowane tymi metalami potencjalnie mogą odtwarzać swoją strukturę podczas relaksacji.

*Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu Lider (Nr projektu Lider/23/109/L-2/10/NCBiR/2011).*

### Literatura

- [1] Borycka B.: Wiązanie jonów miedzi, cynku i żelaza przez włókno pokarmowe z wycieków czarnych porzeczek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **3 (44)**, 83-91.
- [2] Brownlee I.A.: The physiological roles of dietary fibre. *Food Hydrocoll.*, 2011, **25**, 238-250.
- [3] Cybulska J., Pieczywek P.M., Zdunek A.: The effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and cellular structure on apple firmness and acoustic emission. *Eur. Food Res. Technol.*, 2012, **235**, 119-128.
- [4] Cybulska J., Sitkiewicz I., Galus S., Janiszewska E., Łaba S., Nowacka M., Zdunek A.: Możliwości zagospodarowywania wycieków i innych odpadów przemysłu owocowo-warzywnego. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2013, **9**, 27-29.
- [5] Cybulska J., Szymańska-Chargot M., Zdunek A.: Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej oraz FT-IR w analizie matryc polisacharydowych. W: *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*. Red. Z. Hubicki. UMCS, Lublin 2014, ss. 481-484.

- [6] Cybulska J., Zdunek A., Konstankiewicz K.: Calcium effect on mechanical properties of model cell walls and apple tissue. *J. Food Eng.*, 2011, **102**, 217-223.
- [7] Cybulska J., Zdunek A., Kozioł A.: Structural changes of cell wall pectin in the carrot during post-harvest ripening. *Food Hydrocoll.*, 2014, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.04.032.
- [8] Cybulska J., Zdunek A., Psonka-Antonczyk K.M., Stokke B.T.: The relation of apple texture with cell wall nanostructure studied using an atomic force microscope. *Carbohydr. Polym.*, 2013, **92**, 128-137.
- [9] Dolz M., Hernández M.J., Delegido J., Alfaro M.C., Muñoz J.: Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behavior of food emulsions containing modified starch. *J. Food Eng.*, 2007, **81**, 179-186.
- [10] Elleuch M., Bedigian D., Roiseux O., Besbes S., Blecker C., Attia H.: Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food Chem.*, 2011, **124**, 411-421.
- [11] Espinosa-Muñoz L., Renard C.M.G.C., Symoneaux R., Biau N., Cuvelier G.: Structural parameters that determine the rheological properties of apple puree. *J. Food Eng.*, 2013, **119**, 619-626.
- [12] Figuerola F., Hurtado M.L., Estévez A.M., Chiffelle I., Asenjo F.: Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chem.*, 2005, **91**, 395-401.
- [13] Foster-Powell K., Holt S.H.A., Brand-Miller J.C.: International tables of glycemic index and glycemic load values. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2002, **76**, 5-56.
- [14] Grant G.T., Morris E.R., Rees D.A., Smith P.J.C., Thom D.: Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*, 1973, **32**, 1, 195-198.
- [15] Juszczak L., Witczak M., Zięba T., Fortuna T.: Rheological behavior of heated potato starch dispersions. *Int. Agrophys.*, 2012, **26**, 381-386.
- [16] Liang Z.P., Wang X.D., Duan Y.Y., Min Q.: Energy-based model for capillary spreading of power-law liquids on a horizontal plane. *Colloid. Surface A*, 2012, **403**, 155-163.
- [17] Ma J., Lin Y., Chen X., Zhao B., Zhang J.: Flow behavior, thixotropy and dynamical viscoelasticity of sodium alginate aqueous solutions. *Food Hydrocoll.*, 2014, **38**, 119-128.
- [18] Nawirska A., Kwaśniewska M.: Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste. *Food Chem.*, 2005, **91**, 221-225.
- [19] Ngouémazong D.E., Tengweh F.F., Fraeye I., Duvetter T., Cardinaels R., Van Loey A., Moldenaers P., Hendrickx M.: Effect of de-methylesterification on network development and nature of Ca<sup>2+</sup>-pectin gels: Towards understanding structure-function relations of pectin. *Food Hydrocoll.*, 2012, **26**, 89-98.
- [20] Ottone M., Peirotti M.B., Deiber J.A.: Rheokinetic model to characterize the maturation process of gelatin solutions under shear flow. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 1342-1350.
- [21] Penna A.L.B., Sivieri K., Oliveira M.N.: Relation between quality and rheological properties of lactic beverages. *J. Food Eng.*, 2001, **49**, 7-13.
- [22] Plaskota D.: Właściwości reologiczne jogurtów w zależności od czasu ich dojrzewania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4** (41), 88-99.
- [23] Razavi S.M.A., Karazhiyan H.: Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. *Food Hydrocoll.*, 2009, **23**, 908-912.
- [24] Slavin J.L.: Dietary fiber and body weight. *Nutrition*, 2005, **21**, 411-418.
- [25] Stasiak M., Molenda M., Opaliński I., Błaszczak W.: Mechanical properties of native corn, wheat and potato starches. *Czech J. Food Sci.*, 2013, **31** (4), 347-354.
- [26] Soukoulis C., Lebesi D., Tzia C.: Enrichment of ice cream with dietary fibre: Effects on rheological properties, ice crystallisation and glass transition phenomena. *Food Chem.*, 2009, **115**, 665-671.
- [27] Tabilo-Munizaga G., Barbosa-Cánovas G.V.: Rheology for the food industry. *J. Food Eng.*, 2005, **67**, 147-156.
- [28] Tharanathan R.N.: Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Technol.*, 2003, **14**, 71-78.
- [29] Van Heerden I., Cronjé C., Swart S.H., Kotzé J.M.: Microbial, chemical and physical aspects of citrus waste composting. *Bioresource Technol.*, 2002, **81**, 71-76.

- [30] Van Soest P.J., Robertson J.B., Lewis B.A.: Symposium: Carbohydrate methodology, metabolism, and nutritional implications in dairy cattle. J. Dairy Sci., 1991, **74**, 3583-3597.

### EFFECT OF DIVALENT METAL IONS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYSACCHARIDE MATRIX FROM APPLE POMACE

#### S u m m a r y

Pomace produced during the apple juice production is composed mainly of cell wall polysaccharides, which constitute a dietary fibre. Since those compounds can be cross-linked with some divalent metal ions according to an *egg-box* model, they cause the viscosity of aqueous solutions to significantly increase. The apple pomace analyzed was physically and chemically transformed in order to obtain an MPSN polysaccharide matrix. The objective of the research study was to determine the ability of MPSN polysaccharide matrix to cross-link by means of the divalent metal cations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{2+}$ . On the basis of the increase in the apparent viscosity of the solutions analyzed, it was found that each ion applied had the cross-linking ability; however, the greatest degree of cross-linking was obtained by the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The flow curves of MPSN matrix were described by an Ostwald de Waele's model. The MPSN solutions with calcium ions added at 12 and 15 mM concentration rates were characterized by the lowest flow behaviour indices and, thus, by the highest pseudoplasticity degree. In all the analyzed samples, a thixotropy phenomenon occurred: in the case of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , this phenomenon depended on their concentration rate. This fact proves their ability to regenerate structure during relaxation.

**Key words:** cell wall polysaccharides, apple pomace, rheological properties, divalent metal ions 