Spis treści

STRESZCZENIE 7
WYKAZ OZNACZEŃ 9
1. WPROWADZENIE I CEL PRACY 11
2. SKROBIE NATYWNE I ICH INTERAKCJE Z HYDROKOLOIDAMI POLISACHARYDOWYMI 14
2.1. Właściwości skrobi natywnej o różnym pochodzeniu botanicznym 14
2.2. Właściwości hydrokoloidów polisacharydowych – guma gellan 22
3. METODY FENOMENOLOGICZNE STOSOWANE W BADANIACH LEPKOSPRĘŻYSTOŚCI LINIOWEJ 38
3.1. Spektrum mechaniczne 38
3.2. Klasyczne modele mechaniczne 41
3.3. Standardowy model ciała stałego według Zenera 43
3.4. Standardowy model ciała stałego według Zenera z wbudowanym elementem lepkosprężystym 51
3.5. Standardowy model ciała stałego według Maxwella-Wiecherta 57
3.6. Moduł lepkosprężystego plateau 60
3.6.1. Materiały monodyspersyjne 61
3.6.2. Materiały polidyspersyjne 62
3.6.3. Metoda graficzna van Gurpa-Palmena 63
3.7. Charakterystyczne wymiary liniowe sieci mediów lepkosprężystych 65
3.8. Metody fenomenologiczne w praktycznych zastosowaniach 68
4. NOWY UOGÓLNIONY MODEL MAXWELLA-WIECHERTA DO OPISU SPEKTRUM MECHANICZNEGO PŁYNÓW LEPKOSPRĘŻYSTYCH 77
5. WERYFIKACJA EKSPERYMENTALNA NOWEGO UOGÓLNIONEGO MODELU MAXWELLA-WIECHERTA 87
5.1. Materiał doświadczalny 87
5.2. Metodyka badań 90
5.3. Właściwości reologiczne mieszaniny skrobia kukurydziana-guma gellan 92
5.4. Właściwości reologiczne mieszaniny skrobia pszenna-guma gellan 96
5.5. Właściwości reologiczne mieszaniny skrobia ziemniaczana-guma gellan 100
5.6. Własciwości reologiczne mieszaniny skrobia tapiokowa-guma gellan 103
5.7. Analiza porównawcza zmian właściwości lepkosprężystych mieszanin skrobi natywnych o różnym pochodzeniu botanicznym z gumą gellanową 106
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 123
7. BIBLIOGRAFIA 126
ZAŁĄCZNIK 1 134
ZAŁĄCZNIK 2 143
ZAŁĄCZNIK 3 148
ZAŁĄCZNIK 4 157
ZAŁĄCZNIK 5 166
ZAŁĄCZNIK 6 171
SUMMARY 180
CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORKI 182

STRESZCZENIE

Biopolimery mają coraz szersze zastosowanie w takich gałęziach przemysłu, jak przemysł spożywczy, kosmetyczny czy farmaceutyczny. Stąd niezwykle istotne jest poznanie ich struktury i stabilności pod kątem zastosowania w wielu produktach użytku codziennego. W związku z tym konieczne jest poznanie szczegółowej charakterystyki reologicznej takich biomateriałów, a zwłaszcza ich właściwości lepkosprężystych. Właściwości lepkosprężyste biopolimerów można opisać stosując tak zwane ułamkowe modele reologiczne oraz ułamkowy rachunek różniczkowy. Zaletą ułamkowych modeli reologicznych jest możliwość opisania zachowań dynamicznych za pomocą jednego równania, które zawiera pewną liczbę parametrów, będących stałymi określającymi cechy lepkosprężyste badanego materiału. Określenie takich parametrów, jak całkowita sprężystość sieci, moc sieci, gęstość usieciowania, czy też współczynnik tłumienia drgań mechanicznych przez wytworzoną sieć, umożliwia wykazanie konkretnej przydatności badanych biomateriałów na potrzeby wspomnianych gałęzi przemysłu.

Z perspektywy aktywności badawczej w obszarze właściwości lepkosprężystych biomateriałów prezentowana praca ma dwa zasadnicze cele. Są to:

- usystematyzowanie zagadnień związanych ze stanem mechanicznym struktury i wykazanie, że właściwości mechaniczne biomateriałów mogą być opisane za pomocą udziału takich elementów, jak sprężyna bądź tłumik lub też prostych modeli złożonych z tych elementów w ogólnym zachowaniu się biomateriałów,
- przeprowadzenie analizy stanu mechanicznego struktury biomateriałów w postaci czystego kleiku otrzymanego ze skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym i wyjaśnienie wpływu obecności innego hydrokoloidu polisacharydowego w postaci gumy gellanowej w układzie z kleikiem skrobiowym na właściwości reologiczne takiego biomateriału przez zastosowanie ułamkowego modelu standardowego ciała stałego.

W części pracy obejmującej analizę obecnego stanu wiedzy dokonano wnikliwego i krytycznego przeglądu literatury przedmiotu dotyczącego ułamkowych modeli reologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem standardowego modelu ciała stałego, złożonego z prostych elementów typu sprężyna i amortyzator w różnych konfiguracjach. Prześledzono historię rozwoju tego modelu od najprostszej jego wersji, czyli modelu Debye'a, aż do rozwiązania zaproponowanego przez Friedricha i Brauna, a umożliwiającego ocenę właściwości lepkosprężystych biomateriałów w szerokim zakresie zmian częstości oscylacji. Szczególnie dużo uwagi poświęcono wprowadzeniu do klasycznych modeli mechanicznych elementu lepkosprężystego Scotta-Blaira nazywanego również springpotem. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury stwierdzono także, że model mechaniczny z wbudowanym elementem Scotta-Blaira, nie narzuca z góry określonych właściwości badanego medium (sprężystych czy też lepkich), ale pozwala na wyznaczenie parametrów reologicznych opisujących zachowanie się medium zgodne z jego cechami fizycznymi.

W części eksperymentalnej pracy przeanalizowano interakcje skrobi natywnych w postaci skrobi kukurydzianej, pszennej, ziemniaczanej oraz tapiokowej z dwoma różnymi postaciami gumy gellanowej – nisko- i wysokoacylową. Ocenę właściwości lepkosprężystych takich układów biologicznych dokonano w oparciu o ułamkowy model reologiczny, wykorzystując do tego celu podejście Maxwella-Wiecherta. Do opisu spektrum mechanicznego czystych kleików skrobiowych oraz mieszanin tych kleików z gumą gellanową, zbudowano własny model, będący uogólnionym modelem Maxwella-Wiecherta, obejmujący wolne i szybkie procesy dyssypacyjne w szerokim oknie zmian częstości oscylacji. W wyniku przeprowadzonej analizy zachowań dynamicznych badanych mediów stwierdzono, że guma gellanowa w kleikach skrobiowych tworzy biomateriały o zachowaniu typowym dla lepkosprężystych ciał quasi-stałych.

Niskoacylowa guma gellanowa w kleikach tych prowadzi do powstania żeli o wysokiej sprężystości sieci i mocy usieciowania struktury, ale jednocześnie tworzy żele o stosunkowo wysokiej sztywności i twardości, z dużymi możliwościami tłumienia drgań mechanicznych. Wysokoacylowa guma gellanowa w kleikach skrobiowych prowadzi zaś do powstania żeli o wyższej sprężystości sieci i mocy usieciowania struktury niż niskoacylowa guma gellanowa, a ponadto tworzy żele o wyższej sztywności i twardości, ale mniejszej możliwości tłumienia drgań mechanicznych.

Wykazano, że przeprowadzona kompleksowa analiza stanu mechanicznego struktury, za pomocą ułamkowych modeli reologicznych może być przydatna do kontroli lub odpowiedniego kształtowania struktury biomateriału na potrzeby wytwarzanego produktu, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia inżynierii materiałowej i cech użytkowych produktu.

WYKAZ OZNACZEŃ

d	[nm]	–	średnica łańcucha tworzącego sieć
f	[–]	–	moduł dyspersji
G'	[Pa]	–	moduł zachowawczy
G''	[Pa]	–	moduł stratności
G''_{max}	[Pa]	–	wartość lokalnego maksimum modułu stratności
G''_{min}	[Pa]	–	wartość lokalnego minimum modułu stratności
G_e	[Pa]	–	moduł równowagowy, moduł sprężystości w stanie ustalonym
G_N^0	[Pa]	–	moduł lepkosprężystego plateau
G_∞	[Pa]	–	moduł antyrelaksacji w zakresie wysokich wartości częstości oscylacji
$\|G^*\|$	[Pa]	–	moduł zespolony
ΔG	[Pa]	–	siła relaksacji
J'	[Pa^{-1}]	–	podatność zachowawcza
J''	[Pa^{-1}]	–	podatność stratności
J_e	[Pa^{-1}]	–	podatności w stanie równowagi
J_N^0	[Pa^{-1}]	–	podatność struktury przy usieciowaniu
K	[–]	–	stała w równ. (3.47)
k	[–]	–	współczynnik tłumienia drgań sieci
k_B	[J/K]	–	stała Boltzmana
L	[–]	–	szerokość lepkosprężystego plateau
L_c	[nm]	–	liniowa długość wolnego konturu łańcucha
l_e	[nm]	–	długość łańcucha sieci przy splątaniu
l_p	[nm]	–	długość niesplątana łańcucha sieci
N	[nm]	–	liczba punktów doświadczalnych z pomiarów reometrycznych
n_{mod}	[–]	–	liczba parametrów reologicznych uogólnionego modelu Maxwella-Wiecherta
S	[Pa·s]	–	sztywność żelu
T	[K]	–	temperatura
EF	[–]	–	efektywność modelowania
MBE	[%]	–	średni błąd odchylenia
MPE	[%]	–	średni błąd procentowy
RMSE	[%]	–	średni błąd kwadratowy

Oznaczenia greckie

α	[–]	–	współczynnik relaksacji
β	[–]	–	współczynnik relaksacji
α_0, β_0	[–]	–	współczynniki relaksacji, związane bezpośrednio z najkrótszym czasem relaksacji w zakresie wysokich wartości częstości oscylacji

α_m, β_m	[–]	–	współczynniki relaksacji, związane bezpośrednio z najdłuższym czasem relaksacji w zakresie niskich wartości częstości oscylacji
δ	[°]	–	kąt stratności
τ	[s]	–	charakterystyczny czas relaksacji
τ_0	[s]	–	najkrótszy czas relaksacji w zakresie wysokich wartości częstości oscylacji
τ_m	[s]	–	najdłuższy czas relaksacji w zakresie niskich wartości częstości oscylacji
π	[–]	–	stała
ω	[s^{-1}]	–	częstość oscylacji
ω_0	[s^{-1}]	–	gęstość usieciowania struktury
ω_{max}	[s^{-1}]	–	maksymalna wartość częstości oscylacji
η_0	[Pa·s]	–	lepkość newtonowska w stanie ustalonym
ξ	[nm]	–	rozmiar oczek sieci
χ^2	[–]	–	test zgodności
tgδ	[–]	–	tangens kąta stratności
tgδ_{exp}	[–]	–	wartość doświadczalna z pomiarów reometrycznych
tg$\delta_{exp\ śr}$	[–]	–	średnia wartość doświadczalna z pomiarów reometrycznych
tgδ_{mod}	[–]	–	wartość modelowa z dopasowania równań modelowych (4.11) i (4.12)

1. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Reologia to interdyscyplinarna dziedzina wiedzy zajmująca się badaniem odpowiedzi substancji rzeczywistych na działające naprężenia. Jej uniwersalność sprawia, że znajduje się ona w kręgu zainteresowań zarówno matematyków i fizyków, ale również fizykochemików, biologów i inżynierów o różnych specjalnościach, zwłaszcza zaś tych, prowadzących badania w zakresie inżynierii materiałowej i biomateriałowej. W związku z tym, generalnie można wyodrębnić cztery podstawowe kierunki badań reologicznych, obejmujące:

- opis zjawisk makroskopowych zachodzących podczas odkształcenia substancji,
- wyjaśnienie tych zjawisk na poziomie molekularnym lub nadmolekularnym,
- wyznaczanie doświadczalne stałych i funkcji charakteryzujących te zjawiska,
- zastosowanie praktyczne zaobserwowanych zjawisk i uzyskanych zależności.

Przedstawione kierunki badań odnoszą się bezpośrednio do następujących działów reologii:

- reologii fenomenologicznej,
- reologii strukturalnej,
- reologii stosowanej,
- reometrii.

Na szczególną uwagę zasługuje reologia fenomenologiczna, zwana także makroreologią, która zajmuje się ciałami rzeczywistymi w skali makroskopowej. Zaniedbuje ona rzeczywistą molekularną strukturę materii i posługuje się koncepcją ośrodka ciągłego. Z tego względu równania opisujące zaobserwowane zjawiska zawierają pewne współczynniki, powszechnie nazywane parametrami reologicznymi, które muszą być wyznaczane doświadczalnie. Odnosi się to zwłaszcza do układów rzeczywistych o złożonych właściwościach, czyli takich, które wykazują jednocześnie zarówno cechy sprężyste, jak i cechy lepkie. Substancje takie nazywamy substancjami lepkosprężystymi. Wyjaśnienia wymaga fakt, że media takie mogą być lepkosprężystymi ciałami stałymi, czyli sprężystymi ciałami stałymi, które w trakcie deformacji wykazują pewne efekty lepkie, wynikające z dyssypacji energii, ale mogą być również płynami sprężystolepkimi, czyli lepkimi płynami, które wykazują pewne efekty sprężyste. W rezultacie można pojmować reologię jako naukę zajmującą się zachowaniem substancji rzeczywistych, które w trakcie odkształcenia wykazują w stopniu, którego nie możemy zaniedbać, więcej niż jedną podstawową właściwość reologiczną, taką jak wspomniana już sprężystość czy też lepkość. W związku z tym reologia, a zwłaszcza reologia fenomenologiczna, jest taką dziedziną wiedzy, która opisuje zjawiska występujące w bardzo szerokim zakresie pośrednim między stanem stałym i stanem płynnym [1].

W otaczającej nas rzeczywistości na każdym kroku spotykamy substancje o złożonych właściwościach reologicznych. Najbardziej spektakularnym przykładem takich substancji są stężone roztwory polimerów syntetycznych i stopione polimery syntetyczne o wysokiej masie cząsteczkowej. Nie należy zapominać

jednak o substancjach, takich jak pasty, smary, szlamy, breje, zawiesiny ziarniste i włókniste, czy też emulsje. Substancje te wytwarzane są powszechnie w wielu gałęziach przemysłu, spośród których należy wymienić przemysł farb i lakierów, barwników, ceramiczny, celulozowo-papierniczy, a przede wszystkim szczególnie dynamicznie rozwijający się przemysł spożywczy, farmaceutyczny i kosmetyczny.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania wymienionych trzech ostatnich gałęzi przemysłu są polisacharydy, będące polimerami prostych cukrów szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie. Polisacharydy składają się z aktywnych optycznie monomerycznych cząsteczek cukru z pojedynczą powtarzającą się jednostką (homopolisacharydy) lub z różnymi grupami (heteropolisacharydy) połączonymi wiązaniami glikozydowymi. Przydatność polisacharydów, jako polimerów naturalnych (biopolimerów), jest związana z ich zdolnością do tworzenia lepkich roztworów wodnych o szczególnych właściwościach reologicznych, a także do tworzenia żeli o różnych właściwościach mechanicznych. Do najbardziej znanych polisacharydów należą celuloza i skrobia. Polisacharydami są również substancje wyodrębniane z roślin morskich – alginiany i karageny, z roślin lądowych – guma arabska, guma guar, guma tamaryndowa, mączka chleba świętojańskiego, oraz uzyskiwane z bakterii hodowanych na dużą skalę w bioreaktorach – guma ksantanowa, guma gellanowa, dekstran, welan czy kurdlan. Polisacharydy te, nazywane powszechnie hydrokoloidami polisacharydowymi, jako spolimeryzowane substancje wielkocząsteczkowe, odgrywają bardzo istotną rolę w wytwarzaniu wielu produktów. Przyczyniają się do kształtowania ich tekstury, zapewniając wysoką stabilność tych produktów podczas ich przechowywania – zapobiegając rozwarstwianiu się roztworów bądź krystalizacji. Jednak jedną z najważniejszych funkcji hydrokoloidów polisacharydowych jest zwiększanie lepkości roztworu, a przy wyższej koncentracji zretencjonowanie wody i utworzenie żelu, a więc ukształtowanie cech strukturalnych produktu, co w praktyce przekłada się na ściśle określone właściwości mechaniczne wytwarzanego produktu, decydujące o jego przeznaczeniu.

Niezwykle szerokie zastosowanie przemysłowe żeli sprawia, że konieczne jest poznanie ich zachowania się, w celu optymalizacji oraz regulowania procesów produkcyjnych tych produktów, które te żele zawierają. Nie mniej istotna jest analiza stanu mechanicznego struktury takich żeli i ocena ich właściwości lepkosprężystych.

Celem pracy jest zatem przeprowadzenie analizy stanu mechanicznego struktury żeli w postaci czystego kleiku otrzymanego ze skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym i wyjaśnienie wpływu obecności innego hydrokoloidu polisacharydowego w postaci gumy gellanowej w układzie z kleikiem skrobiowym na właściwości reologiczne takiego biomateriału, poprzez zastosowanie reologicznego, ułamkowego modelu standardowego ciała stałego. Proponowana w pracy metoda interpretacji wyników dynamicznych pomiarów reologicznych umożliwia kompleksową ocenę właściwości lepkosprężystych analizowanego medium. Ocena ta opierać się będzie na poznaniu takich właściwości badanego medium, jak

chociażby moc, gęstość, czy też sprężystość sieci, a więc cech niezwykle istotnych z praktycznego punktu widzenia, które w sposób bezpośredni umożliwiają kształtowanie struktury i tekstury matryc biopolimerowych dla potrzeb przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego lub spożywczego.

2. SKROBIE NATYWNE I ICH INTERAKCJE Z HYDROKOLOIDAMI POLISACHARYDOWYMI

2.1. Właściwości skrobi natywnej o różnym pochodzeniu botanicznym

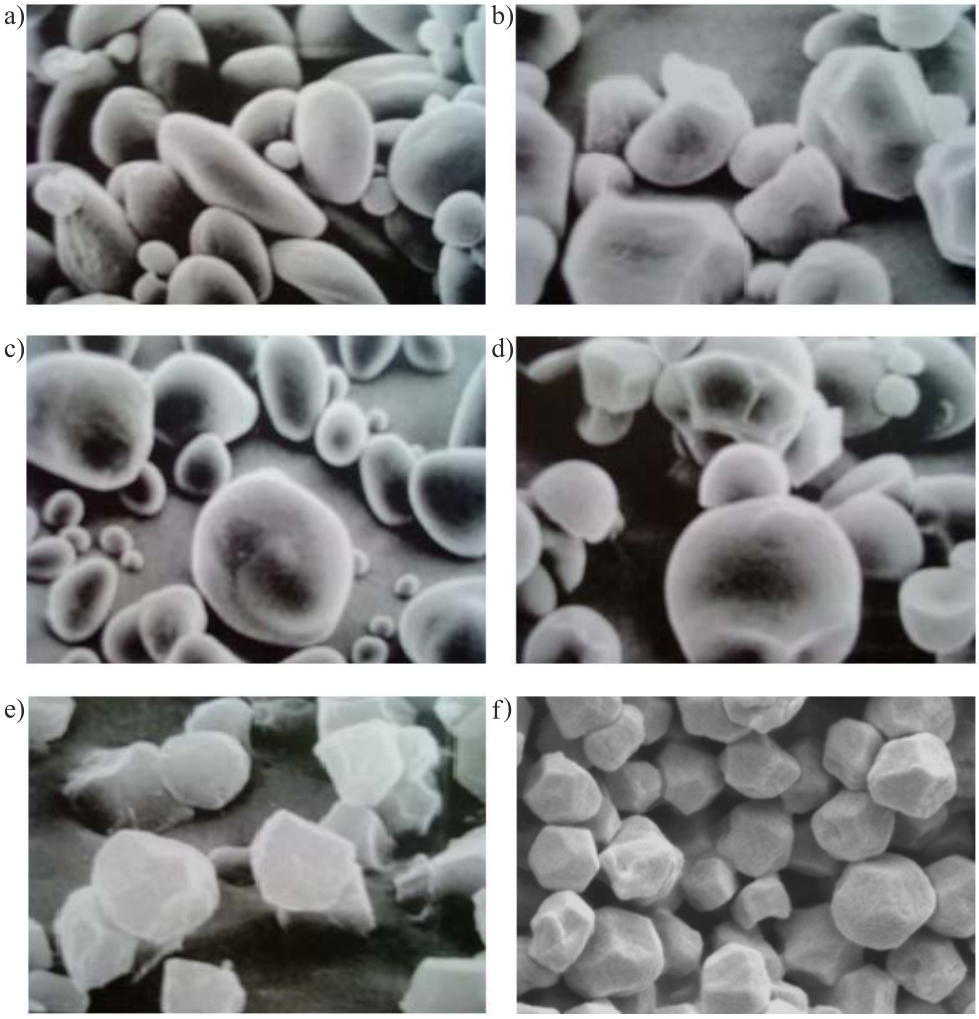
Skrobia jest jednym z najważniejszych roślinnych polisacharydów. Jest biodegradowalnym, nietoksycznym i w pełni biokompatybilnym polimerem naturalnym. Stanowi materiał zapasowy roślin. Jest odkładana w ich tkankach zapasowych w postaci ziaren (granul), których kształt i wielkość zależy od pochodzenia botanicznego skrobi (tabela 2.1 oraz rys. 2.1).

Tabela 2.1. Charakterystyka niektórych granul skrobiowych o różnym pochodzeniu botanicznym [76-78]

Pochodzenie botaniczne skrobi	Rozmiar granul skrobiowych	Kształt granul skrobiowych
skrobia amarantusowa	1÷3 μm	nieregularny, w postaci wielopłaszczyznowych struktur poliedrycznych
skrobia bananowa	6,4÷54,1 μm	bardzo wydłużony, w postaci tzw. „pałeczek do bębna”
skrobia kukurydziana	5÷25 μm	Nieregularny, w postaci struktur poliedrycznych o ostrych lub zaokrąglonych rogach
skrobia owsiana	3,5÷12,5 μm	zróżnicowany, od owalnego do struktur poliedrycznych
skrobia pszenna	małe granule: 2÷15 μm duże granule: 30÷40 μm	od kulistego do elipsoidalnego o wydłużonym charakterze
skrobia ryżowa	6÷8 μm	Nieregularny, w postaci wielopłaszczyznowych struktur poliedrycznych o ostrych rogach
skrobia tapiokowa	5÷35 μm	podkówkowate, bądź półkoliste z jedną lub dwiema powierzchniami płaskimi
skrobia ziemniaczana	15÷100 μm	zróżnicowany, kulisty, muszelkowaty lub elipsoidalny

Skrobia jest białą substancją stałą, pozbawioną smaku oraz zapachu, która znalazła swoje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W przemyśle spożywczym skrobia wykorzystywana jest jako surowiec wyjściowy do produkcji hydrolizatów (glukoza, maltodekstryna, syropy skrobiowe) oraz jako surowiec do produkcji skrobi modyfikowanych. W piekarnictwie stosuje się ją jako składnik pieczywa, polepszający retencję wody i opóźniający czerstwienie chleba oraz jako dodatek do wyrobów ciastkarskich. Przy produkcji koncentratów spożywczych jest używana jako zagęstnik sproszkowanej żywności (sosy, zupy, budynie,

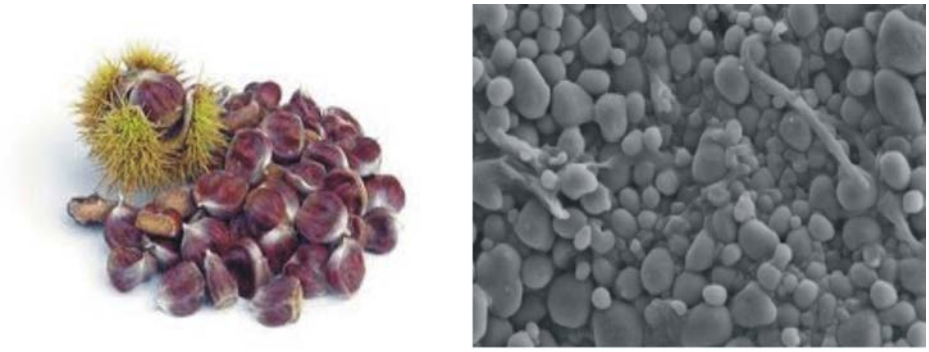
kisiele) i keczupów. W przemyśle włókienniczym służy do klejenia przędzy i krochmalenia. W przemyśle papierniczym jest potrzebna do farbowania, satynowania, drukowania i apreturowania, a także do klejenia masy papierniczej. W przemyśle chemicznym znalazła zastosowanie do wyrobu klejów, dekstryn, a nawet do wyrobu środków wybuchowych. W przemyśle farmaceutycznym stosuje się ją do produkcji zasypek dla dzieci, talków oraz do pastylkowania lekarstw, a także, jako dodatek funkcjonalny do kosmetyków. Szereg zastosowań specjalistycznych skrobi i jej pochodnych umożliwia producentom rozwój asortymentu wyrobów związanych z zastosowaniami technicznymi.



Rys. 2.1. Mikroskopowy obraz granul skrobiowych dla: a) skrobi pszennej, b) skrobi kukurydzianej, c) skrobi ziemniaczanej, d) skrobi tapiokowej, e) skrobi ryżowej, f) skrobi amarantusowej; powiększenie 1000x [78]

Dzięki tym wszystkim możliwym zastosowaniom, skrobia jako materiał funkcjonalny okazała się wręcz niezastąpiona w wielu gałęziach przemysłu. Wynika stąd również poszukiwanie nowych źródeł jej pozyskiwania. Nie powinny dziwić więc badania nad skrobią pozyskiwaną z owoców kiwi – kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) [79], banana (*Musa paradisiaca*) [80], grochu zwyczajnego – pea (*Pisum sativum*) [81], żołędzi – acorn (*Quercus ilex L.*) [82] czy też kasztanów jadalnych (*Castanea sativa Mill.*) [61, 83÷88] (rys. 2.2).

a)

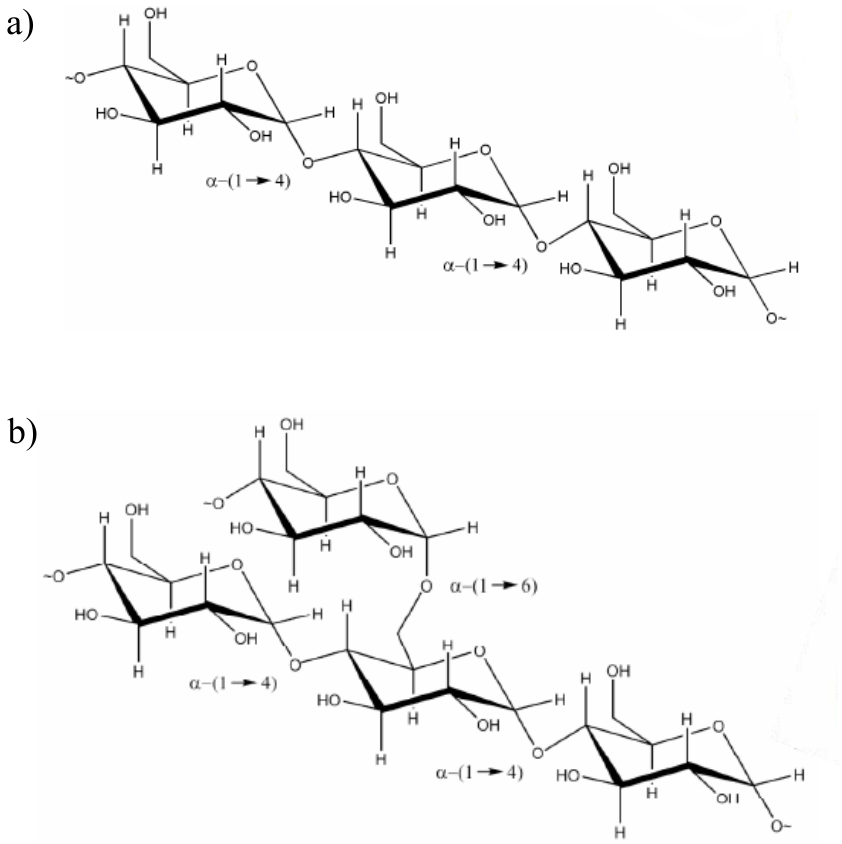


b)

Rys. 2.2. Nowe źródła pozyskiwania skrobi: a) owoce i ziarna skrobi kasztana jadalnego [83], b) owoce i ziarna skrobi żołędzi [82]

Skrobia jest również wyjątkowa dlatego, że jest hydrokoloidem wykazującym duże zróżnicowanie fizykochemiczne przy jednocześnie niezmiennej budowie chemicznej. Pod względem budowy chemicznej skrobia zbudowana jest z merów α-D-glukopiranozy tworzących łańcuchy lub struktury rozgałęzione. Przyrost łańcucha następuje przez podstawienie grupy hydroksylowej, związanej z atomem węgla C-1 cząsteczki D-glukozy przez atom tlenu grupy hydroksylowej związanej z atomem węgla C-4 jednostki glukozowej, czemu towarzyszy wydzielanie cząsteczek wody. W odróżnieniu od innych polisacharydów, zbudowanych tylko z jednostek monosacharydowych, skrobia zawiera jednostki D-glukozowe i dlatego określana jest mianem homoglukanu [78].

Cząsteczka skrobi ma budowę heterogeniczną, złożoną ze struktur o budowie amorficznej, mających charakter liniowy i struktur o budowie krystalicznej, mających charakter rozgałęziony. Struktura amorficzna granul skrobiowych nazywana jest amylozą, zaś struktura krystaliczna nazywana jest amylopektyną (rys. 2.3). Amyloza zbudowana jest z łańcuchowych cząsteczek, w których jednostki glukozowe połączone są ze sobą wiązaniami α-1,4-glukozydowymi, mającymi charakter mostków eterowych (rys. 2.3a).



Rys. 2.3. Wzory strukturalne cząsteczek: a) amylozy, b) amylopektyny [78]

Każdy łańcuch amylozy zakończony jest z jednej strony glukozydową grupą hydroksylową, pozostającą w równowadze z grupą aldehydową, dlatego też każda cząsteczka amylozy ma zakończenie redukujące oraz nieredukujące. Średni ciężar cząsteczkowy amylozy wynosi około $10^5 \div 10^6$ g/mol. Amyloza stanowi rozpuszczalną część ziarna skrobiowego, a jedną z jej najbardziej znanych właściwości jest zdolność reagowania z jodem, w wyniku czego powstaje kompleksowy związek o ciemnoniebieskim zabarwieniu. Amyloza w roztworach wodnych przyjmuje

konformację podwójnej helisy, a oddziaływania pomiędzy jej liniowymi łańcuchami powodują formowanie się struktur pęczkowych. Natychmiast po wydostaniu się z granul amyloza zaczyna agregować (precypitacja, retrogradacja), zaś po przekroczeniu stężenia granicznego (*overlap concentration*) rozpoczyna się proces żelowania [89÷90].

Amylopektyna zbudowana jest z łańcuchów rozgałęzionych, w których jednostki glukozowe połączone są wiązaniami α-1,4-glukozydowymi, natomiast ich boczne odgałęzienia wiązaniami α-1,6-glukozydowymi (rys. 2.3b). Taka budowa amylopektyny wpływa na jej zdolność tworzenia zoli, ale jest też odpowiedzialna za efekt pęcznienia skrobi. Łańcuchy amylopektyny w roztworach wodnych przyjmują konformację kłębków, które na skutek bocznych rozgałęzień tworzą sieć. Średni ciężar cząsteczkowy amylopektyny wynosi około $10^7 \div 10^8$ g/mol [89÷90].

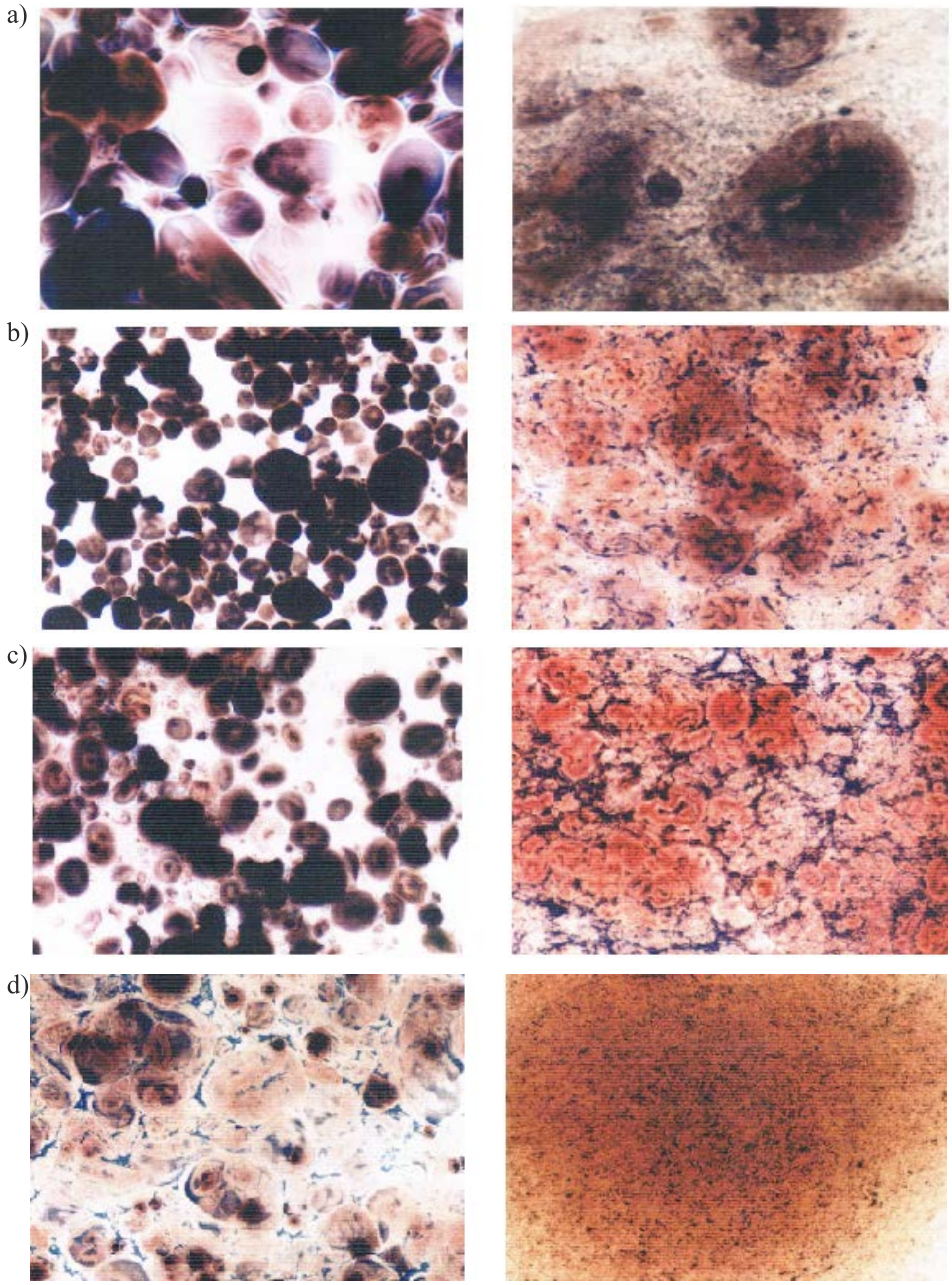
Od zawartości amylozy i amylopektyny w granulach skrobiowych zależy jej przydatność technologiczna oraz właściwości fizykochemiczne. W tabeli 2.2 przedstawiono porównanie zawartości amylozy i amylopektyny w skrobiach o różnym pochodzeniu botanicznym [78, 82÷84].

Tabela 2.2. Zawartość amylozy i amylopektyny w skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym [78, 82÷84]

Pochodzenie botaniczne skrobi	Zawartość amylozy [%]	Zawartość amylopektyny [%]
skrobia kasztanowa	21	79
skrobia kukurydziana	25	75
skrobia pszenna	25	75
skrobia ryżowa	19	81
skrobia sorgo	25	75
skrobia tapiokowa	17	83
skrobia ziemniaczana	20	80
skrobia żołędziowa	31	69

Zawiesina granul skrobiowych w zimnej wodzie nie ulega rozpuszczeniu, natomiast ulega pęcznieniu, zwiększając swoją objętość nawet o 28%. Proces pęcznienia ma charakter egzotermiczny, woda wnika w obszary amorficzne i wraz z wolnymi grupami hydroksylowymi tworzy wiązania wodorowe. Obszary krystaliczne ograniczają możliwość wnikania wody, dlatego granule skrobiowe zachowują podczas pęcznienia swoje kształty. Wynika stąd, że pęcznienie granul skrobiowych w zimnej wodzie jest zdeterminowane strukturą tych ziaren, a więc zawartością amylozy i amylopektyny, natomiast podczas ogrzewania wodnej zawiesiny granul skrobiowych ich kształty już podlegają zmianom. Zachodzi wówczas proces kleikowania. Kleikowanie skrobi jest ważnym zjawiskiem występującym przy bardzo wielu procesach przetwarzania żywności, takich

chociażby, jak: wypiek chleba, gęstnienie i żelowanie sosów. Wszystkie te procesy zależą od procesu przechodzenia skrobi w żel.

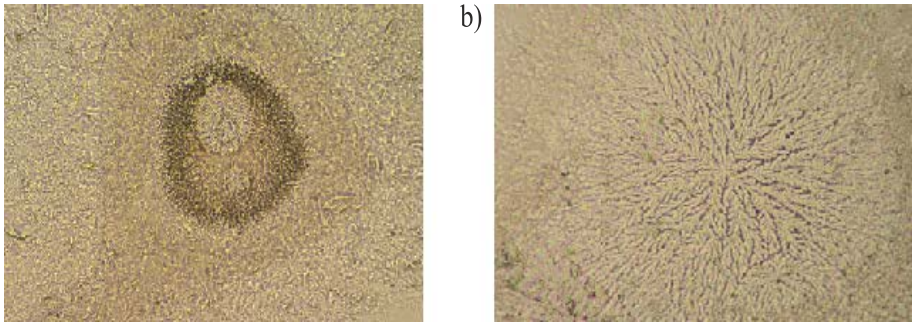


Rys. 2.4. Obrazy mikroskopowe kleików skrobi:
a) ziemniaczanej w 68ºC i 90ºC, b) kukurydzianej w 75ºC i 90ºC, c) pszennej w 75ºC i 90ºC, d) tapiokowej w 68ºC i 90ºC; powiększenie 100x [91]

W pierwszym etapie ogrzewania zawiesiny granule skrobiowe pękają i wydobywa się z nich początkowo amyloza o najniższej masie cząsteczkowej, w etapie drugim, powyżej 90°C, z granul skrobiowych wydobywa się także amylopektyna, lecz dopiero wtedy, kiedy granule opuści cała amyloza. Konsekwencją procesu ogrzewania – kleikowania jest powstanie kleiku, w którym rozpuszczone granule (amyloza) tworzą fazę ciągłą, natomiast napęczniałe pozostałości granul (amylopektyna) występują jako napełniacze. Należy zaznaczyć jednak, że w procesie ogrzewania granul skrobiowych pozyskiwanych z bulw jadalnych (np. skrobia ziemniaczana i tapiokowa) dochodzi do całkowitego zniszczenia pierwotnej struktury granul i uzyskania jednorodnej zawiesiny makrocząsteczek lub ich agregatów. Stąd kleiki tych skrobi przypominają opalizujące roztwory. W przypadku skrobi zbożowych (np. skrobia pszenna i kukurydziana) oraz skrobi roślin strączkowych (np. skrobia grochowa) ich granule podczas ogrzewania w wodzie nie tracą w pełni struktury ziarenek i powstaje zawiesina napęczniałych granul (tzw. mikrożele) rozproszona w roztworze makrocząsteczek. Przebieg procesów pęcznienia i kleikowania jest charakterystyczny dla każdego rodzaju skrobi i zależy od jej pochodzenia botanicznego [89]. Na rys. 2.4 przedstawiono obrazy mikroskopowe kleików skrobiowych o różnym pochodzeniu botanicznym, dla których kleikowanie przebiegało w dwu różnych temperaturach [91].

Podczas przechowywania schłodzone żele skrobiowe wykazują coraz to większą tendencję do asocjacji molekuł, poprzez krzyżowe usieciowanie za pomocą wiązań wodorowych. W czasie długiego przechowywania ruch cząsteczek jest ograniczony, a ich połączenie za pomocą wiązań wodorowych następuje tylko w punktach kontaktu. W miarę postępowania tego procesu, czyli tak zwanego starzenia się żelu, tworzą się w nim coraz większe rejony krystaliczne (rys. 2.5). Żel kurczy się, twardnieje i wydziela się woda. Cała ta grupa zjawisk, zachodzących podczas przechowywania kleiku czy też żelu skrobiowego, prowadząca w konsekwencji do wzrostu krystaliczności, nazywa się retrogradacją. Powstające w czasie retrogradacji agregaty (micele) są nierozpuszczalne w zimnej wodzie i wydzielają się z kleików skrobiowych w formie dendrytów [89, 91].

a) b)



Rys. 2.5. Obrazy mikroskopowe kleików skrobi otrzymanych ze słodkich ziemniaków podczas przechowywania: a) w czasie 2 h, b) w czasie 48 h [92]

Konsekwencją procesu retrogradacji jest zmniejszenie przestrzeni międzycząsteczkowych, co prowadzi do eliminacji wody z makrostruktury kleiku lub żelu i odwodnienia tego materiału. Ze względu na to, że retrogradacja prowadzi do synerezy, która jest przejawem istotnych zmian struktury kleiku, jest ona zjawiskiem niepożądanym (szczególnie, gdy wymagana jest duża stabilność produktu spożywczego, np. w czasie zamrażania i odmrażania). Retrogradacja powoduje także czerstwienie pieczywa i zmianę konsystencji żywności. Jest ona również zjawiskiem niekorzystnym w czasie prowadzenia enzymatycznej hydrolizy skrobi, gdyż zmniejsza jej podatność na działanie enzymów amylolitycznych, powoduje zmętnienia i (przy wyższym stopniu hydrolizy) może utrudniać filtrację [92].

Podatność skrobi na retrogradację zależy od jej pochodzenia botanicznego. Najbardziej podatna na retrogradację jest skrobia ziemniaczana, w mniejszym stopniu skrobie kukurydziana i pszenna, a najmniej – skrobia kukurydziana woskowa. Różna podatność poszczególnych skrobi na retrogradację wiąże się z ich właściwościami, takimi jak, na przykład: ziarnistość, kształt i wielkość ziarenek skrobiowych, struktura powierzchniowa, a także zawartość amylozy i składników nieskrobiowych. Do czynników sprzyjających zachodzeniu zjawiska retrogradacji należy miedzy innymi wysokie stężenie amylozy, duża zawartość związków wiążących wodę krystalizacyjną oraz niska temperatura (szczególnie około 0°C). Retrogradacja zachodzi szybciej także po enzymatycznej hydrolizie skrobi, co wiąże się prawdopodobnie ze zmniejszeniem lepkości kleiku i zanikiem mniejszych makrocząsteczek, tworzących ochronny układ koloidalny przed zredukowaniem większych cząsteczek do wielkości nieulegających retrogradacji. Tempo retrogradacji zwiększają również jony fluorowców oraz kationy potasu, litu i sodu. Proces retrogradacji skrobi można badać w oparciu o różne wskaźniki, z których najpopularniejszy jest postępujący wzrost twardości żelu podczas jego starzenia się [93÷98]. Z uwagi na fakt, że proces retrogradacji skrobi jest zjawiskiem wysoce niepożądanym, na przestrzeni wielu lat prowadzone były wielotorowe badania nad szybkością retrogradacji i odnosiły się one do zawartości amylozy i amylopektyny w skrobi [99], temperatury [100], zawartości wody [101], zawartości tłuszczu [102], obecności nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych [103], obecności cukrów [104] i pochodzenia botanicznego skrobi [105].

Skrobia jako jeden z najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych na kuli ziemskiej jest hydrokoloidem o określonej wartości odżywczej. Jest dominującym węglowodanem we wszystkich głównych rodzajach pożywienia wykorzystywanych przez człowieka. Spośród wielu rodzajów skrobi największy udział w światowej produkcji mają skrobia kukurydziana i ziemniaczana, a w dalszej kolejności skrobia pszenna, ryżowa i tapiokowa. Na szeroką skalę prowadzi się również badania nad pozyskiwaniem skrobi z coraz to nowych źródeł, takich jak kasztany jadalne lub żołędzie. Zatem powszechność występowania skrobi i jej szerokie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu, ze szczególnym uwzględnieniem przemysłu spożywczego, sprawia, że badania nad właściwościami skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym są jedną z najbardziej

dynamicznie rozwijających się dziedzin z punktu widzenia technologii produkcji, a zwłaszcza technologii żywności.

2.2. Właściwości hydrokoloidów polisacharydowych – guma gellan

Nieskrobiowe hydrokoloidy polisacharydowe są wielkocząsteczkowymi spolimeryzowanymi substancjami, które rozpuszczają się lub dyspergują w zimnej bądź gorącej wodzie, tworząc roztwory lepkie lub też układy dyspersyjne. Struktura chemiczna hydrokoloidów jest złożona i bardzo często niezupełnie poznana, co w konsekwencji utrudnia ich systematykę i charakterystykę [106].

W zależności od pochodzenia, substancje te dzielimy na dwie podstawowe grupy:

A. Hydrokoloidy naturalne, wśród których możemy wyróżnić:

1. Wydzieliny roślinne, tak zwane gumy, typowe dla drzew i krzewów regionów suchych, jak np. guma arabska, karaya, tragakanta i in.
2. Ekstrakty otrzymane metodami fizycznymi lub chemicznymi z:
   - nasion, na przykład chleba świętojańskiego (mączka chleba świętojańskiego), guaru (guma guar);
   - wodorostów, na przykład czerwonych alg morskich (agar), brunatnych alg morskich (alginiany), czerwonych wodorostów morskich (karagen);
   - innych surowców roślinnych, na przykład owoców (pektyny), czy drewna (hemicelulozy);
3. Hydrokoloidy otrzymane metodami biotechnologicznymi, produkowane przez drobnoustroje, głównie z odpadów przemysłu cukrowniczego i skrobiowego, jak na przykład ksantan, dekstran, gellan, welan, pullulan.

B. Hydrokoloidy półsyntetyczne lub całkowicie syntetyzowane, otrzymywane przez modyfikację chemiczną surowców naturalnych, jak celulozy do karboksymetylocelulozy lub hydroksypropylocelulozy.

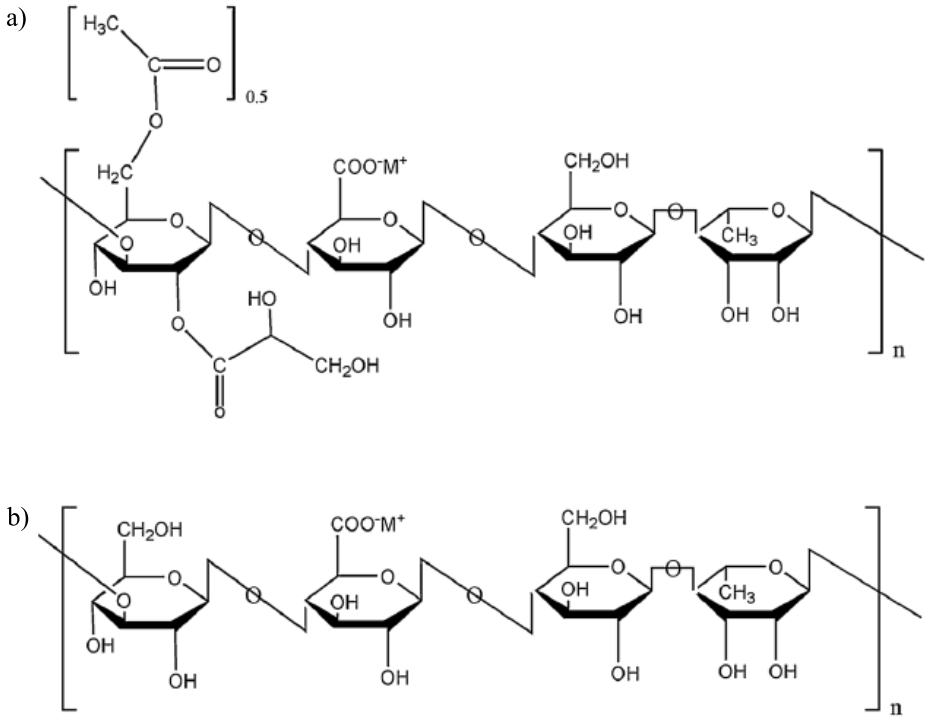
W przemyśle spożywczym nieskrobiowe hydrokoloidy polisacharydowe stanowią ważną grupę funkcjonalnych dodatków do żywności, które mają zdolność kształtowania struktury i tekstury produktów żywnościowych (tabela 2.3).

Na szczególną uwagę zasługuje guma gellanowa, polisacharyd wytwarzany przez bakterie *Sphingomonas elodea*, który został zatwierdzony do stosowania w produktach spożywczych w 1992 roku. Cząsteczka tego polisacharydu składa się głównie z powtarzających się jednostek tetrasacharydu, zbudowanego z glukozy, kwasu glukuronowego i ramnozy w stosunku molowym 2:1:1, podstawionych grupami acylowymi (gliceryl i acetyl), jak estry połączone wiązaniami O-glikozydowymi [108÷110]. W zależności od metody strącania gumy gellanowej z brzeczki pofermentacyjnej, możemy uzyskać dwie postacie tej gumy (rys. 2.6). Są to wysokoacylowa guma gellanowa, która w zależności od konfiguracji i splątania łańcucha tworzy żele lepkie, miękkie i elastyczne oraz niskoacylowa guma gellanowa, która tworzy żele o niskiej lepkości, twarde i kruche. Możliwość modyfikacji cząsteczki tej gumy poprzez kontrolę ilości grup acylowych pozwala

wpływać zarówno na właściwości reologiczne produktu końcowego, chociażby jego lepkość, jak i na teksturę tego produktu, w zależności od jego przeznaczenia.

Tabela 2.3. Typowe działanie najważniejszych hydrokoloidów wraz z kierunkami zastosowań w żywności [107]

Nazwa hydrokoloidu	Właściwości substancji				Zastosowanie
	zagęszczające	wiążące	żelujące	stabilizujące	
Alginiany	+	–	–	+	lody, desery, budynie, konserwy warzywne, majonezy, piwo
Agar	+	–	+	+	przetwory mięsne, mleko, dżemy, buliony
Karagen	+	+	+	+	mleko zagęszczone, kremy cukiernicze, galaretki, wędliny
Mączka chleba świętojańskiego	–	+	+ (w obecn. ksantanu)	+	lody, sałatki, śmietana w areozolu, wędliny
Guma guar	+	+	–	+	sosy sałatkowe, sery topione, mrożona żywność, polewy cukiernicze
Guma gellan	+	–	+	+	galaretki, dżemy, napoje mleczne, lody, sosy
Guma ksantanowa	+	–	+	+	majonezy, sosy, budynie, mrożonki



Rys. 2.6. Budowa cząsteczki gumy gellanowej: a) wysokoacylowa guma gellanowa, b) niskoacylowa guma gellanowa [111]

Guma gellanowa jest jednym z polimerów z rodziny ośmiu strukturalnie ściśle związanych bakteryjnie egzopolisacharydów (rys. 2.7). Egzopolisacharydy te posiadają wspólną większą część łańcucha strukturalnego, różnią się jednak w lokalizacji bocznych łańcuchów i obecności bądź braku pewnych grup arylowych. Samodzielnie żaden z polisacharydów z rodziny gellanu (rys. 2.7) nie jest zdolny do żelowania, nawet po usunięciu grup arylowych. Ich wodne roztwory wykazują znacząco niską lepkość podczas ścinania oraz dobre właściwości termiczne. Dla każdego polisacharydu z rodziny gumy gellan lepkość zależy od struktury i obecności grupy acylowej bądź jej braku [112].

Obserwacje mikroskopowe brzeczki fermentacyjnej wykazują, że choć guma gellan jest czysto zewnątrzkomórkowym polisacharydem, to hermetyzuje ona swoje komórki w środowisku polisacharydową otoczką, ograniczającą ich mobilność i wymianę w roztworze. Zewnątrzkomórkowy polimer tworzy sieć dookoła komórek w kształcie aglomeratów, trudnych do odseparowania nawet przy znacznym rozcieńczeniu. Zwiększoną ilość gumy gellan uzyskuje się poprzez proliferację komórek, natomiast zmniejszoną – ograniczając ich wzrost. Produkcja tego egzopolisacharydu ustaje, gdy hodowla ma ograniczony dostęp do tlenu. Lepkość żeli gumy gellanowej wzrasta w obecności soli w roztworze [111÷112].

1. Guma gellanowa

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α - L – Rhap (1-

2. Guma welanowa (S130)

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α - L – Rhap (1-
↑ ↑
O.CO.CH_3 α - L – Rhap or α - L-Manp

3. Guma rhamsanowa (S194)

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α - L – Rhap (1-
↑
-β - D – Glcp – (1→6) -α -D – Glcp

4. S – 657

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α- L –Rhap (1-
↑
-α- L –Rhap (1→4) -α- L –Rhap

5. S – 88

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α- L –Rhap (1-
↑
-α- L –Rhap

6. S – 198

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α- L –Rhap (1-
↑ Or
-α- L –Rhap -α- L - Manp

7. NW - 11

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – GlcpA – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α- L –Manp (1-

8. PS - P4

- 3 -β - D – Glcp – (1→4) -β - D – Glcp – (1→4) -α- L –Rhap (1-

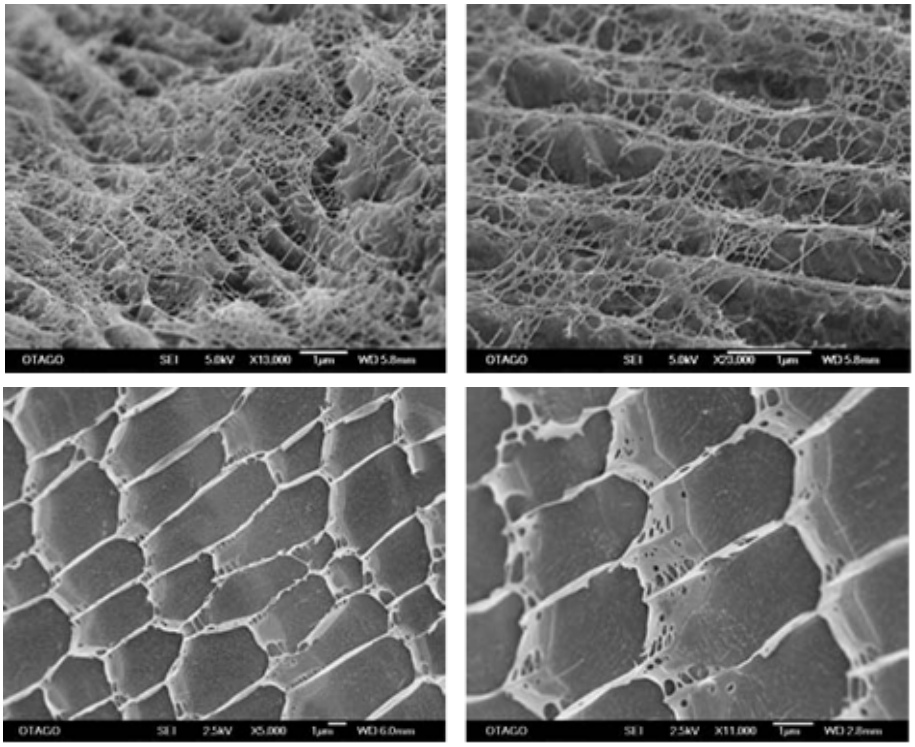
Rys. 2.7. Rodzina egzopolisacharydów [112]

Na rys. 2.8 przedstawiono w celach porównawczych obrazy uzyskane dzięki mikroskopii skaningowej, przedstawiające topografię powierzchni struktury utworzonej przez gumę gellanową (rys. 2.8a) i gumę ksantanową (rys. 2.8b). Struktura utworzona przez gumę gellanową to sieć polimeru o stosunkowo małej porowatości, przypominająca swym wyglądem sieć pajęczą. Tymczasem struktura

utworzona przez gumę ksantanową przypomina swym wyglądem porowatą strukturę plastra miodu. Przykład ten pokazuje, jak dużą rolę mogą odgrywać nieskrobiowe hydrokoloidy polisacharydowe w kształtowaniu struktury produktów spożywczych.

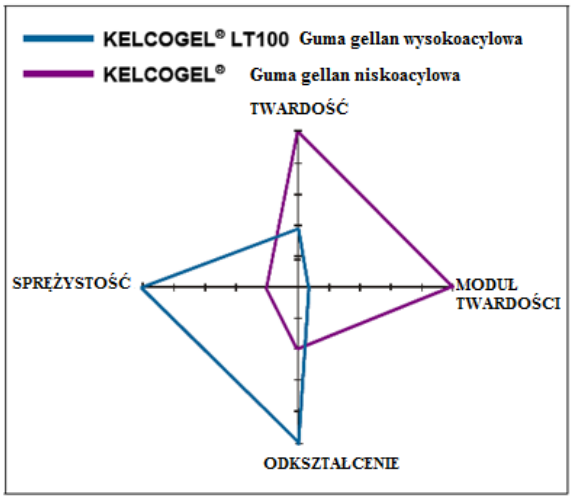
a)

b)



Rys. 2.8. SEM topografii powierzchni struktury: a) gumy gellanowej, b) gumy ksantanowej [113]

Na szybkość tworzenia roztworów żelowych, oprócz odpowiedniej temperatury, znaczący wpływ mają: stężenie zastosowanej gumy gellanowej, obecność kationów oraz pH roztworu. W przypadku braku obecności kationów, niskoacylowa guma gellanowa żeluje w temperaturze około 25°C, natomiast wysokoacylowa guma gellanowa w temperaturze 65°C. Żel powstaje więc bardzo szybko, już w momencie osiągnięcia wymaganej temperatury [108]. Jedną z najważniejszych cech środka żelującego jest zapewnienie odpowiedniej tekstury. Jak już wcześniej wspomniano, niskoacylowa guma gellanowa formuje twarde i kruche żele, natomiast guma wysokoacylowa żele miękkie i elastyczne. W zależności od rodzaju zastosowanej gumy gellanowej, wartości parametrów teksturowych jej żelu przedstawiono schematycznie na rys. 2.9.



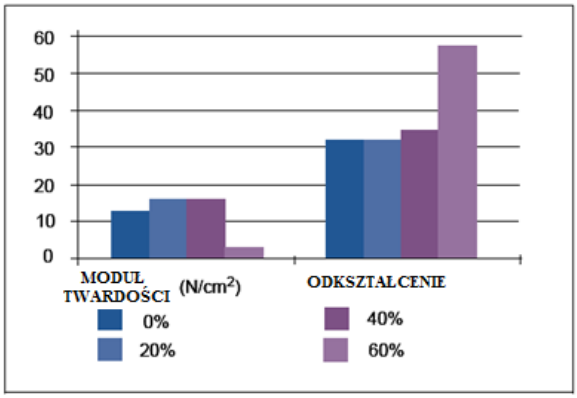
Rys. 2.9. Parametry profilu tekstury żelu otrzymanego z gumy gellanowej wysoko- i niskoacylowej [108]

W celu analizy profilu tekstury, badaną próbkę żelu utworzonego z gumy gellanowej poddaje się kompresji, a wielkościami mierzonymi są następujące parametry [108]:

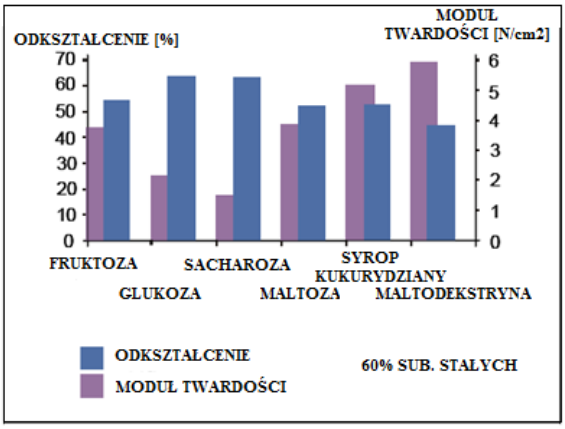
- twardość, czyli maksymalna siła, która zwykle odpowiada wytrzymałości na zerwanie żelu,
- moduł twardości, co można przyrównać do delikatnego naciskania owoców w celu zbadania ich dojrzałości,
- odkształcenie, które jest miarą tego, jak mocno żel może być skompresowany, zanim ulegnie zniszczeniu. Mała wartość odkształcenia świadczy o wysokiej kruchości żelu,
- sprężystość, która jest miarą tego, w jakim stopniu żel powraca do pierwotnego stanu po kolejnych cyklach sprężania. Duża wartość sprężystości wskazuje na wysoki stopień elastyczności żelu.

Oprócz obecności kationów jedno- i dwuwartościowych, znaczący wpływ na teksturę żelu ma również obecność cukrów (rys. 2.10). Rozpuszczalne substancje stałe, takie jak sacharoza i inne cukry, sprzyjają efektowi żelowania gumy gellanowej [108]. W wyniku reakcji gellanu z cukrami, żele niskoacylowej gumy gellanowej stają się mniej łamliwe i bardziej elastyczne (rys. 2.11). Podobnie zachowuje się wysokoacylowa guma gellanowa, która staje się bardziej elastyczna powyżej 60% całkowitej zawartości rozpuszczalnych substancji stałych [108].

Guma gellanowa jest szeroko wykorzystywana w przemyśle spożywczym i biotechnologicznym, dzięki funkcjonalnym właściwościom, które wykazuje już przy bardzo niskich stężeniach (0,01%). Najczęściej wykorzystywaną właściwością tego polimeru jest jego zdolność żelowania, zapewniająca szeroki zakres zmian struktury roztworu, poprzez ostrożną kontrolę dodawanych soli.



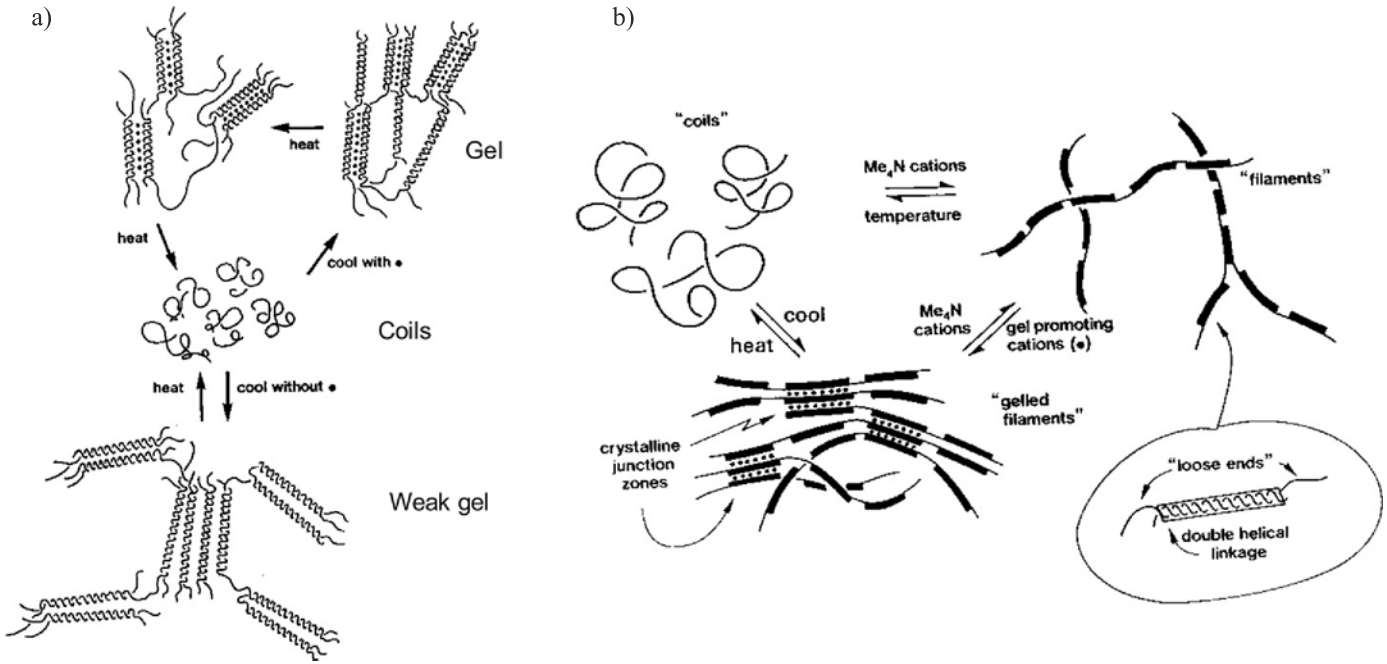
Rys. 2.10. Procentowy wpływ dodatku sacharozy na kształtowanie tekstury żelu niskoacylowej gumy gellanowej [108]



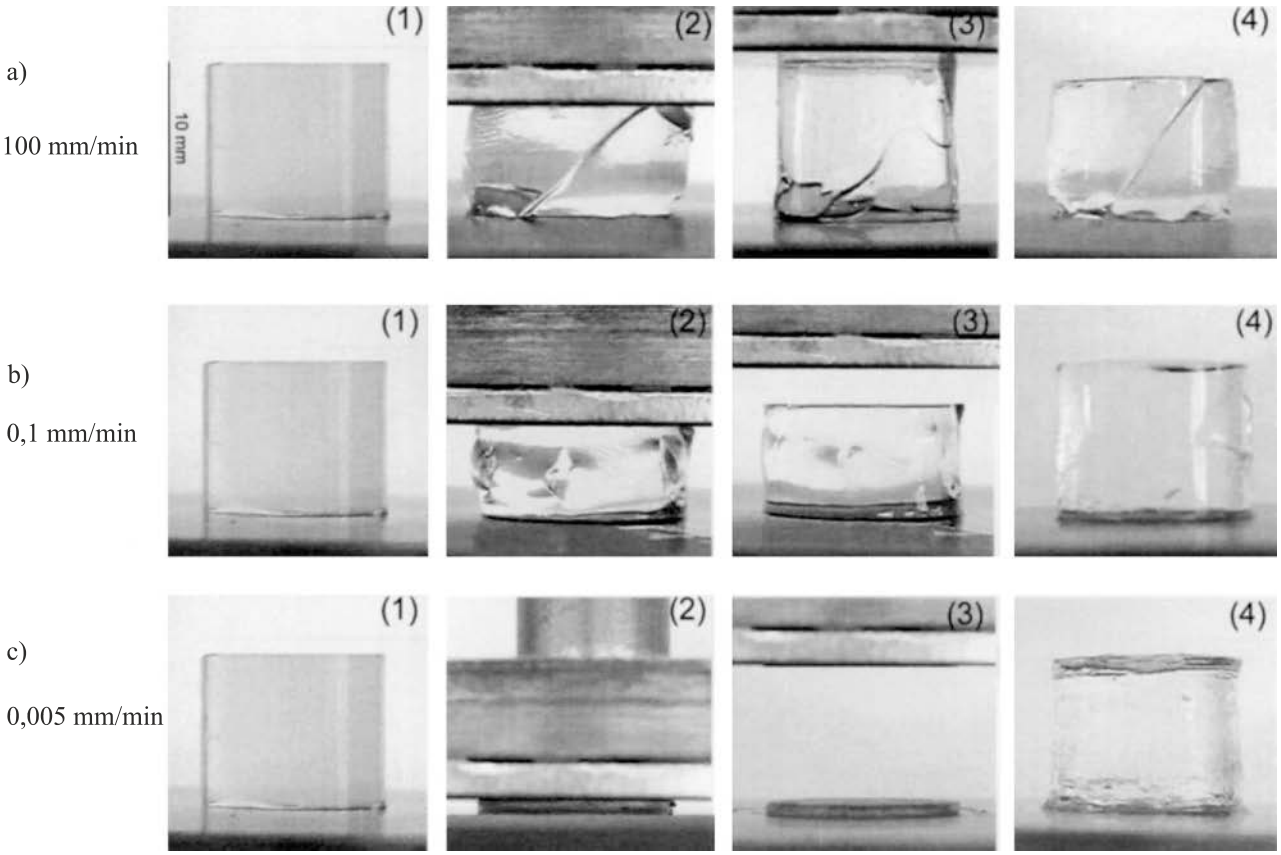
Rys. 2.11. Porównanie sprężystości i modułu twardości w roztworach 0,5% niskoacylowej gumy gellanowej z różnymi węglowodanami [108]

Miyoshi i Nishinari [114÷115] wykazali, że zdolność żelowania roztworów gumy gellanowej zależy od właściwości dodawanych soli. W obecności dwuwartościowych kationów struktura żelu jest bardziej skomplikowana aniżeli jednowartościowych. Należy podkreślić również, że jednowartościowe kationy odgrywają znaczącą rolę w formowaniu następnych agregacji podwójnych spirali w niższych temperaturach niż przemiana konformacyjna molekuł gumy gellanowej. Natomiast dwuwartościowe kationy w bezpośredniej interakcji z członami polisacharydu tworzą uporządkowane struktury w nieznacznie wyższych temperaturach niż przemiana konformacyjna – rys. 2.12 i rys. 2.13 [115÷118].

Reasumując rozważania dotyczące gumy gellanowej, należy podkreślić, że guma gellanowa może przyczynić się do modelowania i kształtowania struktury i tekstury medium. Z tego względu najszersze zastosowanie, zarówno jej postać nisko-, jak i wysokoacylowa, znalazły w przemyśle spożywczym.



Rys. 2.12. Schemat żelowania gumy gellanowej: a) zaproponowany przez Robinsona [116], b) zaproponowany przez Gunninga i Morisa [117]



Rys. 2.13. Wizualna analiza profilu tekstury gumy gellanowej w obecności jonów K^+ poddawanej kompresji według badań Nakamury [118]

Już niewielka ilość gumy gellanowej poprawia bowiem stabilność układu i zmienia temperaturę żelowania produktu. Obecność gumy gellanowej przyczynia się również do poprawy stabilności cieplnej innych żelowych produktów podatnych na topnienie pod wpływem wysokiej temperatury otoczenia. Dotyczy to produktów mięsnych, rybnych i warzywnych. Guma gellan stosowana jest również do produkcji galaretek, dżemów, nadzienia owocowego do ciast, a także dodawana jest do lodów, sosów, napojów mlecznych, jogurtów. Jest też składnikiem wyrobów dietetycznych. Guma gellanowa zapewnia dobrą stabilność podczas przetwarzania produktu oraz podczas transportu i przechowywania, a poprzez swoją charakterystyczną strukturę żelu i niskie stężenie w roztworze, tworzy produkty o doskonałym smaku i wyglądzie. Łatwość, z jaką guma ta może być stosowana w produktach, sprawia, że jest szczególnie atrakcyjna zarówno dla producentów, jak i konsumentów [108÷112, 114÷119].

2.3. Właściwości mieszanin skrobi natywnej z gumą gellanową

Mieszaniny skrobi i hydrokoloidów polisacharydowych były stosowane w przemyśle spożywczym co najmniej od 1950 roku. Skrobia i polisacharydy nieskrobiowe były często używane razem w produktach żywnościowych w celu zapewnienia właściwej tekstury, kontroli wilgoci, poprawy ogólnej jakości produktu i/lub jego stabilności, obniżenia kosztów i/lub usprawnienia procesu technologicznego. W związku z tym, ważne jest zrozumienie interakcji zachodzących pomiędzy skrobią i hydrokoloidami polisacharydowymi [120, 121].

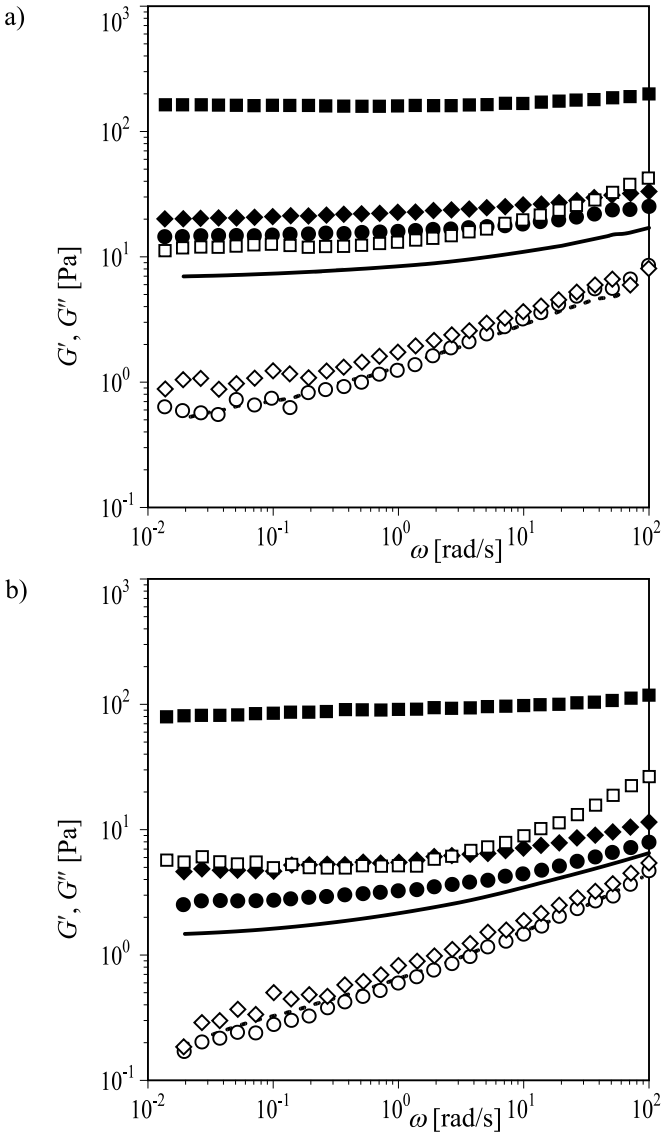
Skrobie natywne nie posiadają na ogół odpowiednich właściwości, które są niezbędne do przygotowania pożądanego produktu spożywczego. Najczęściej skrobie takie są modyfikowane chemicznie w celu poprawy ich parametrów procesowych (odporności na ciepło, ścinanie), aby otrzymać odpowiednią teksturę żeli, zapewnić wystarczający poziom chłodzenia, czy rozmrażania produktu oraz kontrolować ilość wody w danym produkcie. Podobne działanie ma również dodanie właściwego nieskrobiowego hydrokoloidu polisacharydowego, który może wpływać na zachowanie skrobi natywnej poprzez ochronę ziarna skrobiowego przed zniszczeniem, poprawę tekstury produktu, zatrzymanie wilgoci oraz zapobieganie synerezie, co pozwala uniknąć chemicznej ingerencji w skład skrobi, a więc zapobiec jej chemicznym modyfikacjom [120].

Nie powinien więc dziwić fakt, że stosowanie mieszaniny skrobi i hydrokoloidów polisacharydowych jest powszechne. Przeprowadzono wiele badań reologicznych, aby zrozumieć, dlaczego dodanie niewielkiej ilości hydrokoloidu polisacharydowego wpływa na właściwości roztworu sporządzonego na bazie skrobi. Otrzymane wyniki nie są jednak jednoznaczne, zależą między innymi od rodzaju zastosowanej skrobi (jej pochodzenia botanicznego) oraz hydrokoloidu, a także od metody przygotowania i oceny otrzymanych roztworów. Najczęściej w przypadku układu skrobia-hydrokoloid, lepkość takiej mieszaniny wzrasta w porównaniu z lepkością roztworu czystej skrobi. Wzrasta również wytrzymałość mechaniczna otrzymanego żelu, obniża się natomiast temperatura kleikowania [121].

W literaturze przedmiotu istnieje wiele prac wyjaśniających wzajemne interakcje skrobi z hydrokoloidami polisacharydowymi. Bardzo interesujący stan wiedzy w zakresie tych badań przedstawiają artykuły przeglądowe Sikory [106,122]. Jednak do chwili obecnej, pomimo istnienia wielu badań dotyczących interakcji skrobi natywnej o różnym pochodzeniu botanicznym z nieskrobiowymi hydrokoloidami polisacharydowymi, niewiele z nich dotyczy interakcji skrobi natywnej z gumą gellanową.

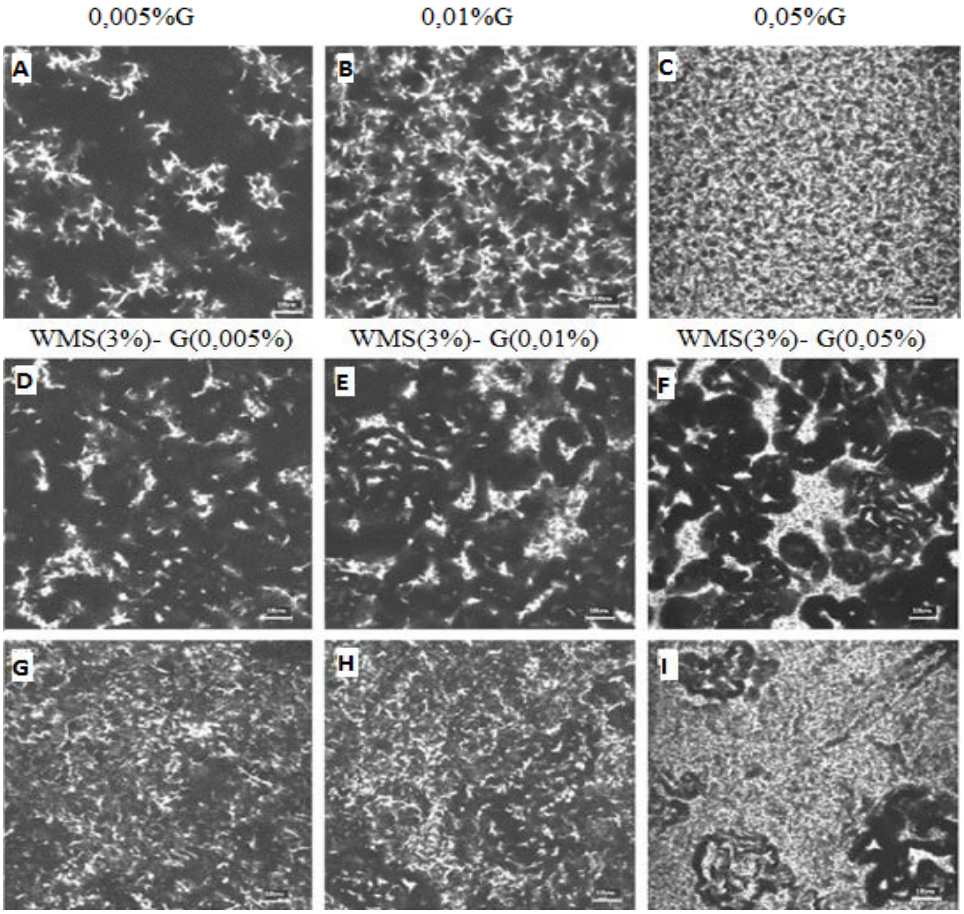
Rodriguez-Hernandez i współpracownicy [123], za pomocą dynamicznego ścinania oscylacyjnego, badali wpływ dodatku niskoacylowej gumy gellanowej o różnym stężeniu (0,005÷0,05%) na zachowanie się woskowej skrobi kukurydzianej o stężeniu 3%, w temperaturze kleikowania wynoszącej odpowiednio 75°C oraz 90°C. Otrzymaną zawiesinę woskowej skrobi kukurydzianej i gumy gellanowej poddano badaniom reometrycznym za pomocą urządzenia typu Rheometrics Fluid Spektrometr (RFS II) w układzie dwóch współosiowych cylindrów. Mieszaninę skleikowanej skrobi i gumy gellanowej umieszczono w układzie pomiarowym reometru w temperaturze około 60÷65ºC, a następnie chłodzono z prędkością 1,0ºC/min do temperatury 25ºC przy stałej częstości oscylacji równej 1 rad/s. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano wartości modułów zachowawczego G' i modułu stratności G'' w szerokim zakresie częstości oscylacji ω od 10^{-2} do 10^{2} rad/s (rys. 2.14). Wyniki pomiarów wykazały, że w przypadku roztworu woskowej skrobi kukurydzianej i gumy gellanowej przy niskich wartościach częstości oscylacji istnieje znaczna przewaga wartości modułu sprężystości G' nad wartościami modułu lepkości G'', co oznacza zachowanie typowe dla ciał quasi-stałych z wyraźną dominacją cech sprężystych nad lepkimi.

Jednocześnie przeprowadzono obserwacje mikroskopowe przy użyciu laserowego mikroskopu skaningowego w temperaturze 25°C, aby uchwycić zmiany w mikrostrukturze badanych mediów. Do hydrokoloidu, czyli do gumy gellanowej dodany został fluorescencyjny znacznik. Na rys. 2.15 jasne strefy obrazują gellan, natomiast ciemne rozpuszczalnik. W przypadku mieszaniny ciemną strefą jest skrobia bądź wielkocząsteczkowe medium. Na rys. 2.15a widoczne są odrębne sieci lub nieregularne „wyspy" nieznacznie ze sobą połączone, tworzone przez czysty roztwór gumy gellanowej w stężeniu 0,005% w temperaturze 75°C. Wzrost stężenia gumy gellanowej wywoływał zwiększenie obszarów zajmowanych przez utworzone sieci oraz stopniowe zanikanie ciemnych stref rozpuszczalnika w całej objętości (rys. 2.15b i 2.15c). W przypadku mieszaniny skrobia (3%) – guma gellan (0,005%) – sieci utworzone przez hydrokoloid również są nieregularne, jednak bardziej zwarte (rys. 2.15d). W mieszaninie niewidoczne są napęczniałe ziarna skrobi zawieszone w roztworze. Przy zwiększonym stężeniu gumy gellanowej w temperaturze 75°C widoczne są większe granule skrobi, nieregularnie rozłożone w całej objętości mieszaniny (rys. 2.15e i 2.15f). Obecność ziaren skrobiowych wskazuje na segregacje gumy gellan, a co za tym idzie na tworzenie bardziej kompaktowych sieci. Dzieje się tak prawdopodobnie ze względu na wyższe lokalne stężenie polimeru.



Rys. 2.14. Zależność modułu zachowawczego G'
i stratności G'' od częstości oscylacji ω:
a) temperatura kleikowania 75ºC, b) temperatura kleikowania 90ºC [123]

	stężenie gumy gellanowej w mieszaninie			czysty 3% roztwór skrobi
	0,005%	0,01%	0,05%	
G'	●	◆	■	———
G''	○	◇	□	- - - - - -



Rys. 2.15. Obserwacje mikroskopowe mieszaniny woskowej skrobi kukurydzianej i gumy gellanowej w temperaturze 75°C (d÷f) i 90°C (g÷i) oraz czystego roztworu gumy gellan w stężeniach 0,005%, 0,01%, 0,05% (a÷c). Pasek skali 10 mikrometrów [123]

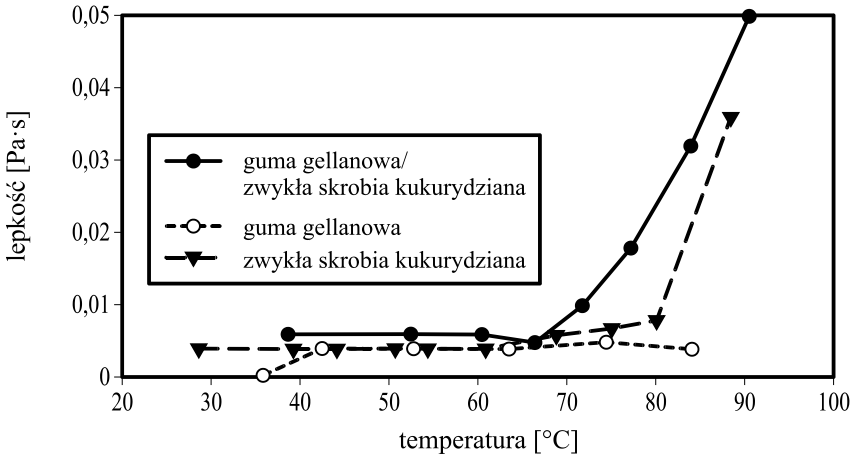
W temperaturze 90°C mikrostruktura mieszaniny kształtuje się zupełnie inaczej. W mieszaninie skrobia (3%) – guma gellan (0,005%) widoczna jest zwiększona ilość sieci utworzonych przez polimer (rys. 2.15g), w porównaniu z ilością sieci utworzonych przez czysty hydrokoloid (rys. 2.15a) i z ilością sieci w mieszaninie skrobia (3%) – guma gellan (0,005%) w temperaturze 75°C (rys. 2.15d). Przy stężeniu gumy gellanowej równym 0,01%, w roztworze ze skrobią zauważalne są niewielkie ciemne obszary (rys. 2.15h), które wskazują na bardziej równomierne utworzenie sieci (rys. 2.15i).

Przy wyższych stężeniach gumy gellanowej struktura żelu była bardziej jednorodna, czyli ciemne obszary rozpuszczalnika były mniejsze, a sieć była bardziej równomierna [123]. Granicznym stężeniem polimeru, przy którym widoczna jest

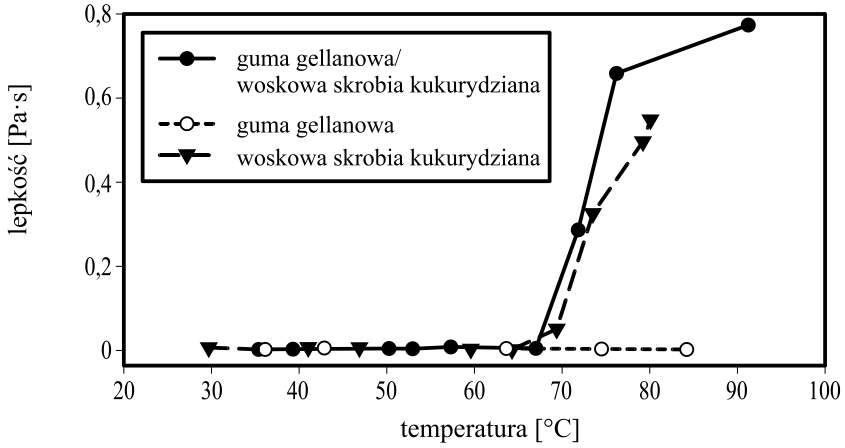
różnica pomiędzy dwoma strefami mieszaniny, jest stężenie gumy gellanowej równe 0,02%. Wyniki badań wykazały, że istotny wpływ na właściwości mieszanin woskowej skrobi kukurydzianej z niskoacylową gumą gellanową ma zjawisko pęcznienia ziaren tej skrobi przy niskich stężeniach polimeru w postaci gumy gellan. Napęczniałe granule skrobiowe wzmacniają sieci utworzone przez gumę gellan zarówno w 75°C jak i w 90°C. Pod wpływem już niewielkiego dodatku gumy gellanowej (w ilości poniżej 0,02%), w podwyższonej temperaturze, nastąpiło otoczenie napęczniałych i rozerwanych granulek skrobiowych przez sieć utworzoną z cząsteczek nieskrobiowego hydrokoloidu polisacharydowego, jakim jest guma gellanowa. Zarówno pęczniejące granule skrobiowe, jak i zagęszczona sieć utworzona przez gumę gellanową przyczyniły się do nadania mieszaninie sprężystego charakteru, co stwierdzono, obserwując wysokie wartości modułu zachowawczego G'. Przy stężeniu gumy gellan powyżej 0,02% nie zaobserwowano wzrostu wartości modułu zachowawczego G'. Stwierdzono ponadto, że właściwości sprężyste zależały również od temperatury przygotowania kleików. W niższej temperaturze kleikowania (75ºC) większy wpływ na właściwości lepkosprężyste mieszaniny miały napęczniałe cząsteczki skrobi, które wzmocniły sieć utworzoną przez gumę gellanową. Natomiast w temperaturze 90ºC efekt ten był mniejszy, ze względu na mniejszą ilość napęczniałych granul skrobiowych [123].

Inny eksperyment, również z udziałem skrobi kukurydzianej i gumy gellanowej, przeprowadzili Shi i BeMiller [124]. Wodny roztwór gumy gellanowej ogrzewano do temperatury 95ºC, a następnie chłodzono przed dodaniem skrobi. Mieszaninę skrobi i gumy gellanowej powtórnie ogrzewano do temperatury 95ºC za pomocą Visco-Amylographu (około 1,5°C/min), dokonując pomiaru wartości lepkości, co 3 lub 5 min. Lepkość w zbiorniku wiskozymetru Brookfielda mierzono trzykrotnie przy prędkości obrotów mieszadła równej 200 obr/min. Otrzymane wyniki w przypadku natywnej skrobi kukurydzianej (rys. 2.16) wykazały, że w obecności gumy gellanowej w roztworze, wzrost wartości lepkości następował o około 15°C szybciej niż w przypadku czystego roztworu skrobi kukurydzianej. W przypadku roztworu woskowej skrobi kukurydzianej i gumy gellnowej (rys. 2.17) następował tylko niewielki spadek wartości lepkości przy wzroście temperatury w porównaniu do czystego roztworu woskowej skrobi kukurydzianej [124]. Wyniki tych badań pokazują, że interakcje pomiędzy gumą gellanową i skrobią kukurydzianą natywną i woskową są odpowiedzialne za wzrost lepkości we wczesnym etapie kleikowania. Stwierdzono również, że podczas podgrzewania roztworów gumy i skrobi, to ilość zawartej w ziarnach skrobi amylozy jest odpowiedzialna za wzrost lepkości roztworu [124].

Song i współpracownicy [125] badali pęcznienie i kleikowanie skrobi ryżowej (5%) z dodatkiem nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych, takich jak: wysokoacylowa guma gellanowa, guarowa, ksantanowa, arabska i EPS-CB (egzopolisacharyd z bakterii *Sphingomonas chungbukensis*), o stężeniu w granicach 0,05÷0,2%. Celem tej pracy było zbadanie zachowania się kleików podczas pęcznienia ziaren oraz właściwości mieszaniny złożonej ze skrobi ryżowej i nieskrobiowych hydrokoloidów polisacharydowych.



Rys. 2.16. Zależność lepkości Brookfielda czystej zawiesiny skrobi kukurydzianej (3,6%), skrobi w roztworze z gumą gellanową (0,4%) oraz czystego roztworu gumy gellanowej od temperatury [124]



Rys. 2.17. Zależność lepkości Brookfielda czystej zawiesiny woskowej skrobi kukurydzianej (3,6%), skrobi w roztworze z gumą gellanową (0,4%) oraz czystego roztworu gumy gellanowej od temperatury [124]

Otrzymaną zawiesinę skrobi ryżowej i wprowadzonej do roztworu gumy gellanowwej mieszano przez godzinę, a następnie ogrzewano w łaźni wodnej przez 30 minut. Po ogrzaniu, ciepły kleik natychmiast przenoszono do układu pomiarowego reometru. Proces ścinania prowadzony był w zakresie szybkości ścinania od 0,02 do 1,0 s^{-1} w temperaturze 80ºC. Właściwości reologiczne mieszaniny skrobi ryżowej i gumy gellanowej mierzono reometrem wyposażonym w układ pomiarowy, złożony z równoległych płytek (Ø 2,5 cm), przy szczelinie między

płytkami równej 1 mm. Otrzymane dane doświadczalne skorelowano stosując model potęgowy Ostwalda-de Waele'a [125].

Stwierdzono, że dodatek hydrokoloidów, w tym również i gumy gellanowej, zmniejszał siłę pęcznienia granul skrobi ryżowej już przy niskich stężeniach dodanego hydrokoloidu (0÷0,05%), ale siła pęcznienia granul skrobiowych w mieszaninie skrobia ryżowa-hydrokoloid zwiększała się w miarę wzrostu stężenia hydrokoloidu (0,05÷0,1%). Zastosowane w badaniach hydrokoloidy zwiększały wartość lepkości zawiesiny skrobi ryżowej (efekt synergistyczny), wyjątek stanowił jedynie hydrokoloid w postaci EPS-CB. Zdaniem autorów badań, dodatek hydrokoloidów o niskim stężeniu nie miał wpływu na retrogradację skrobi ryżowej [125].

Badaniem właściwości reologicznych mieszanin skrobi natywnej o różnym pochodzeniu botanicznym z wysokoacylową gumą gellanową zajmowała się również Orczykowska i współpracownicy [126]. Badano wodne 4% roztwory czystej skrobi natywnej oraz 4% wodne mieszaniny roztworów skrobi i 0,1% wysokoacylowej gumy gellanowej, które ogrzewano przez 30 min w temperaturze 95ºC. Otrzymane w ten sposób kleiki skrobiowe schładzano w łaźni wodnej w temperaturze 20°C, a następnie po wystudzeniu przechowywano w lodówce w temperaturze 5°C przez 24 godziny. Po upływie 24 godzin, roztwory poddawano badaniom reologicznym, używając reometru rotacyjnego firmy *Anton Paar* z zastosowaniem układu pomiarowego typu stożek-płytka. Podczas badania (w zakresie zmian szybkości ścinania od 0,001 do 1000 s^{-1}) dokonano pomiaru wartości naprężenia stycznego oraz lepkości w temperaturze 25ºC, uzyskując tym samym krzywe lepkości badanych roztworów. Szeroki zakres zmian szybkości ścinania umożliwił wyznaczenie wartości lepkości zerowej, co pozwoliło na opisanie doświadczalnych krzywych lepkości modelem Carreau [126].

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że wszystkie badane roztwory skrobi, niezależnie od pochodzenia botanicznego, a także niezależnie od obecności gumy gellanowej, są cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem. Analiza wartości parametrów reologicznych modelu Carreau pokazała również, że największy efekt synergistyczny, objawiający się znacznym wzrostem lepkości, cechuje mieszaninę gumy gellanowej ze skrobią tapiokową, co jest najprawdopodobniej wynikiem interakcji między wyciekającą z granul skrobiowych rozpuszczalną amylozą oraz niskocząsteczkową amylopektyną a gumą gellanową. Dodatkowo stwierdzono, że siły wywierane przez dodany do wodnego roztworu skrobi hydrokoloid są większe od tych, które wywiera woda oraz że mają one istotny wpływ na rozpad granul skrobiowych i tym samym ilość wydostających się z nich substancji. Wartości stałej czasowej λ modelu Carreau wykazały, że strukturę najbardziej podatną na zniszczenie ścinaniem posiada czysty kleik skrobi ziemniaczanej, zaś dużo mniej podatną na tego typu zniszczenie czysty kleik skrobi tapiokowej. Dodatek wysokoacylowej gumy gellanowej spowodował natomiast, że najmniej podatnym na zniszczenie stał się kleik skrobi ziemniaczanej, a najbardziej podatnym kleik skrobi kukurydzianej [126].