

Streszczenie

Ściana komórkowa jako najbardziej zewnętrzne organellum komórki roślinnej pełni wiele istotnych funkcji, z których nadawanie kształtu oraz ochrona wnętrza komórki są podstawowymi i najważniejszymi zadaniami. Ze względu na bogactwo i różnorodność polisacharydów stanowiących główny budulec roślinnych ścian komórkowych, znalazły one również szerokie zastosowanie w przemyśle. Ich potencjał technologiczny związany jest z właściwościami poszczególnych komponentów polisacharydowych, które sklasyfikować można jako trzy typy biopolimerów: celuloza, hemicelulozy oraz pektyny. Wymienione polisacharydy tworzą włókno pokarmowe, które znajduje wszechstronne zastosowanie w przemyśle spożywczym. Kierunki zastosowania włókna pokarmowego jako substancji dodatkowej w żywności zależą od użytkowanej frakcji błonnika: rozpuszczalnej bądź nierozpuszczalnej. W skład pierwszej wchodzi głównie pektyny, druga zaś złożona jest z nierozpuszczalnych hemiceluloz oraz celulozy. Scharakteryzowana w niniejszej rozprawie doktorskiej matryca polisacharydowa jest zoptymalizowaną mieszaniną rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych polisacharydów ścian komórkowych. Celem pracy było określenie wpływu Ca^{2+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} na właściwości reologiczne matrycy polisacharydowej pod kątem zastosowania jej jako dodatku teksturotwórczy do żywności. Surowcem do produkcji matrycy polisacharydowej są wytloki jabłkowe będące produktem ubocznym podczas wytwarzania soków. Z wytlóków tych otrzymano pektyny metodą łagodnej ekstrakcji w kwasie cytrynowym, które po etapie suszenia rozpyłowego stanowiły pierwszy komponent matrycy. Nierozpuszczalne polisacharydy pozostałe po ekstrakcji pektyn wysuszono metodą liofilizacji otrzymując drugi komponent materiału finalnego. Oba składniki połączono w proporcji odpowiednio 2:3 otrzymując matrycę polisacharydową oznaczoną skrótem MPS. Przygotowanie materiału badawczego jakim jest matryca polisacharydowa MPS poprzedziły opisane w niniejszej pracy doświadczenia: analiza metod ekstrakcji (ekstrakcja w roztworze kwasu cytrynowego oraz ekstrakcja frakcyjna), badania nad doбором surowca (analiza pektyn ekstrahowanych z siedmiu surowców roślinnych - brzoskwini, czarnej porzeczki, maliny, truskawki, śliwki węgierki, jabłka oraz marchwi) oraz ocena optymalnego stadium dojrzałości surowca pod kątem jakości otrzymanych w wyniku ekstrakcji pektyn (ekstrakcja frakcyjna pektyn z korzenia marchwi przechowywanego w warunkach chłodniczych przez pięć miesięcy po zbiorze). Badania pektyn otrzymanych dwiema metodami ekstrakcji (ekstrakcja w roztworze kwasu cytrynowego oraz ekstrakcja frakcyjna) obejmowały określenie w nich ilości kwasu galakturonowego oraz właściwości reologicznych takich jak lepkość, ocena

efektu tiksotropowego, wyznaczenie krzywych lepkości i płynięcia oraz parametrów modelu Ostwalda de Waele'a opisującego krzywe płynięcia. Na podstawie przeprowadzonych analiz uznano, że pektyny otrzymane metodą ekstrakcji w kwasie cytrynowym z jabłek cechują się pożądanymi właściwościami chemicznymi i reologicznymi oraz z uwagi na dostępność i popularność surowca stanowią odpowiedni materiał do wytwarzania matrycy polisacharydowej. Matrycę polisacharydową scharakteryzowano pod kątem zawartości kwasu galakturonowego, proporcji frakcji rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej błonnika, odczynu pH, kwasowości ogólnej oraz zawartości ekstraktu. Po ocenie właściwości fizykochemicznych przygotowano wodne zawiesiny matrycy wzbogacone trzema związkami zawierającymi analizowane jony: wodorotlenkiem wapnia, wodorotlenkiem magnezu oraz mleczanem żelaza (II), każdy z nich w stężeniu 0 (kontrola), 3, 6, 9, 12 oraz 15 mM. Tak przygotowane mieszaniny poddano ocenie właściwości reologicznych takich jak: lepkość, efekt tiksotropowy, wartości modułów zachowawczego G' oraz stratności G'' , przebieg krzywych lepkości oraz krzywych płynięcia wraz z opisującym je modelem potęgowym Ostwalda de Waele'a. W wyniku opisanych analiz zauważono, że zgodnie z przewidywaniami jony wapnia wpływały pozytywnie na właściwości żelujące i zagęszczające matrycy polisacharydowej MPS, w myśl założenia, że kationy Ca^{2+} będą sieciować pektynowe komponenty matrycy zgodnie z modelem *egg-box*. Podobny efekt i porównywalne wartości analizowanych parametrów reologicznych otrzymano w przypadku mieszanin z dwuwartościowymi jonami żelaza, co sugeruje sieciowanie matrycy Fe^{2+} według podobnego mechanizmu jak wiązanie kationami wapnia. Dodatek magnezu natomiast powodował efekt przeciwny, skutkując obniżeniem wartości badanych wyznaczników właściwości reologicznych w porównaniu do kontroli. Przeprowadzone analizy sugerują zatem, że dodatek jonów wapnia oraz żelaza wpływa na poprawę właściwości zagęszczających matrycy polisacharydowej, podnosząc jej rangę jako potencjalnego dodatku teksturotwórczego do żywności.

Słowa kluczowe: polisacharydy roślinnej ściany komórkowej, pektyny, dodatki do żywności, matryca polisacharydowa, reologia

Abstract

Cell wall plays many important functions in plant cell with determination of cell shape and protection against pathogen invasion as two most important of them. Plant cell walls are rich in polysaccharides which are the main components of them. Due to the richness and diversity of the polysaccharides this cell organelle is widely used in industry. Plant cell walls are composed of mixture of three major types of polysaccharides: cellulose, hemicelluloses and pectin, which form dietary fibre, widely used in food industry. Since soluble and insoluble fractions of dietary fibre have demonstrated many health benefits they are commonly used as food additive. Soluble fraction of dietary fibre is mainly composed of pectin, while the insoluble fibre consists cellulose and insoluble hemicelluloses. Polysaccharides matrix characterized in this doctoral thesis is composed of optimized mixture of soluble and insoluble fractions of dietary fibre from cell walls. This study aims to determine the effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+} on the rheological properties of polysaccharide matrix which can be used as a texture modifier. Apple pomace, which is a by-product in juice production, was used as a source for polysaccharide matrix. The matrix was composed of apple pectin extracted in citric acid solution and spray dried as well as freeze dried insoluble cell wall polysaccharides remained after pectin extraction, mixed respectively in the ratio 2:3. The polysaccharide matrix from apple pomace was indicated as MPS. The polysaccharide matrix MPS preparation was preceded by analyses of sources and methods of pectin extraction, which included analysis of the extraction methods (citric acid extraction and fractional extraction), selection of source (analysis of pectin extracted from seven plant materials – peach, black currant, raspberry, strawberry, plum, apple and carrot) and selection of optimal stage of storage of pectin extraction source (fractional extraction of pectin from carrot roots harvested and stored at a temperature of about 2°C over five months). The studies included determination of galacturonic acid content and determination of rheological properties such as: viscosity, thixotropic effect, estimation of viscosity and flow curves as well as evaluation of Ostwald de Waele model's parameters, which describe flow curves. According to the studies it was concluded that apple pectin extracted in citric acid was characterized by appropriate chemical and rheological properties. Also the availability and popularity of this fruit decided, that apples are suitable source for polysaccharide matrix production. Chemical characteristic of polysaccharide matrix MPS included amount of galacturonic acid, fractions of dietary fibre, soluble solid content, pH and titratable acidity. To study rheological properties of polysaccharide matrix MPS aqueous suspensions of the matrix with addition of

calcium hydroxide, magnesium hydroxide and iron lactate were prepared. The compounds containing analysed metal ions were added in concentration of 0 (for control) 3, 6, 9, 12 and 15 mM. Rheological properties of polysaccharide matrix MPS were determined according to viscosity, thixotropic effect, storage G' and loss G'' moduli, viscosity curves and flow curves as well as Ostwald de Waele model (Power law model). This study proved that calcium ions improved gelling and thickening properties of the matrix. Calcium ions are able to cross-link pectin according to the egg-box model. Also rheological analysis of polysaccharide matrix MPS with addition of iron lactate shown that iron ions also improved matrix properties as a gelling agent, which means that iron ions may cross-link pectin in a similar way as calcium ions. The addition of magnesium ions did not improve analysed rheological properties of polysaccharide matrix in comparison to the control. This study shown that addition of calcium and iron ions improved thickening properties of polysaccharide matrix made of dietary fibre from apple pomace, which can be used as an effective food texture modifier.

keywords: polisaccharides, pectin, food additives, polisaccharide matrix, rheology