

Reológia potravinárskych hydrokoloidov

JARMILA HOJEROVÁ - PETR ŠTERN - ROLAND ZSEMLYE

SÚHRN. Hydrokoloidy zohrávajú kľúčovú úlohu medzi reologickými modifikátormi textúry potravín. Práca ilustruje význam hodnotenia tokových vlastností pri selekcii hydrokoloidu vhodného pre konkrétne potravinárske aplikácie. Vodné disperzie karagénanu, guarovej, karobovej a xantánovej gummy sa skúmali z hľadiska zahusťujúceho účinku, rýchlosti hydratacie, šmykového odporu a viskozity pri mechanickom namáhaní, tepelnej stability a pH citlivosti. Guarová guma prejavila najvyššiu zahusťovaciu schopnosť, najnižšiu hydratačnú rýchlosť a stabilitu v oblasti pH 3,5–8. Xantánová guma vykázala najrýchlejšiu hydrataciu, najmenšiu tepelnú citlivosť, ale stabilitu iba v kyslej oblasti pH 4–7,2. Najslabšiu zahusťovaciu účinnosť, najväčší pokles viskozity medzi 7–80 °C, ale najširší rozsah pH stability v rozmedzí 4–10 vykázal karagénan. V porovnaní s ostatnými testovanými hydrokoloidmi prejavila karobová guma priemerné vlastnosti, pH stabilitu v rozpätí 5–9,5.

KLÍČOVÉ SLOVÁ: reológia; hydrokoloidy; xantán; guar; karob; karagénan

Reologické vlastnosti sú popri chuti, farbe a vône významným kritériom zmyslového hodnotenia potravinárskeho výrobku a jeho akceptovania spotrebiteľom [1-4]. Potreba nastaviť tokové správanie produktu tak, aby sa v priebehu transportu, skladovania a aplikácie zachovali charakteristiky, štandardnosť a kvalita, je významná z hľadiska estetického i praktického. Aspick, z ktorého sa uvoľňuje voda, džús so sedimentovanou ovocnou dreňou alebo riedky jogurt sú vnímané ako nekvalitné. Nátierky, ktoré po vybratí z chladničky nie je možné rozotrieť a kečup dostať z fľaše, sú spotrebiteľmi odmietané. Výrobcovia potravín preto neustále zápasia s reologickými atribútmi potravinárskych výrobkov [5-8]. Kľúčovú úlohu medzi reologickými modifikátormi zohrávajú hydrokoloidy.

Doc. Ing. Jarmila HOJEROVÁ, PhD., Ing. Roland ZSEMLYE, Katedra potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1.

Doc. RNDr. Petr ŠTERN, CSc., Ústav pro hydrodynamiku, Akademie věd ČR, Pod Paťankou 5, 166 12 Praha 6, Česká republika.

Korešpondujúci autor: Doc. Ing. J. HOJEROVÁ, PhD., e-mail: jarmila.hojerova@stuba.sk

Charakteristika hydrokoloidov

Podľa známej Glicksmanovej definície z roku 1982 [9] „hydrokoloidy sú polymérne látky, ktoré po rozpustení alebo dispergovaní vo vode tvoria viskózne roztoky alebo disperzie“. Táto charakteristika však nezahŕňa moderné typy nízkoviskózných polymérnych hydrokoloidov. Výstižnejšia je Kodetova definícia [10]: „hydrokoloidy sú polymérne látky, ktoré po rozpustení alebo dispergovaní vo vode tvoria roztoky alebo disperzie, kde sú jednotlivé makromolekuly alebo ich nadmolekulárne zhluky hydratované“.

Vo finálnej potravine z hľadiska pôvodu jestvujú dva typy hydrokoloidov. Jedny sú jej prirodzenou súčasťou (škrob, lepok, celulóza, kolagén), druhé v pôvodnom systéme chýbajú a do potraviny sa úmyselne pridávajú v priebehu výroby. Táto práca pojednáva o druhej skupine hydrokoloidov.

Úmyselne pridávané hydrokoloidy sa v potravinách považujú za cudzorodé látky prídavné, podľa aktuálnej potravinárskej legislatívy [11] zaradené do časti C I. Iné prídavné látky. Podľa účelu použitia ich možno skupinovo zaradiť do jednej alebo viacerých kategórií: zahusťovadlo, želifrujúca látka, stabilizátor, objemové činidlo alebo povlaková látka [11].

Výber vhodného hydrokoloidu

Dôvodom používania hydrokoloidov v potravinárstve je vytváranie a udržiavanie žiaducej textúry a reologických vlastností potravín, pochutín alebo nápojov. Podľa platnej legislatívy [11] je pre potravinárske aplikácie povolených vyše 30 druhov, ktoré sú komerčne dostupné v rôznych varietach a obchodných názvoch. Pre každý účel potravinárskej aplikácie je možné nájsť odporúčania na viacero hydrokoloidov, ale zväčša nie je možné jednoznačne tvrdiť, ktorý z nich je najlepší. Výber závisí od charakteru, zloženia a požadovaných optických vlastností výrobku, typu použitej technológie a ďalších faktorov. Konkrétnu predstavu o použitom hydrokoloidu treba mať už pri návrhu a optimalizácii výroby a vyvarovať sa problémom vznikajúcim pri jeho náhrade, resp. neoverenom kombinovaní. Zmena typu hydrokoloidu môže vyžadovať potrebu uskutočnenia zásahov do technológie procesu alebo usporiadania výrobných liniek a naopak. Jednotlivé hydrokoloidy vykazujú rozdielne reologické správanie v dôsledku odlišných reakcií na technologické podmienky - rôznu odozvu na vonkajšie mechanické namáhanie, teplotu a pH prostredia, prítomnosť elektrolytov (solí) a neelektrolytov (sacharidov). Taktiež následné vplyvy počas adjustácie do obalu, transportu a skladovania, vonkajšie termické faktory, čas, aktivita vody a iné činitele, ktorým bude výrobok vystavený, môžu zapríčiniť dramatické zmeny nielen v reológii hydrokoloidového základu, ale aj finálneho výrobku, osobitne v najviditeľnejšom reologickom prejave - viskozite [6, 12-17].

Reologické atribúty potravinárskych hydrokoloidov

Reologické prejavy pri mechanickom namáhaní hydrokoloidov môžu byť rôzne.

Nízke koncentrácie viacerých hydrokoloidov vykazujú newtonovský charakter toku [12, 18], teda majú konštantnú viskozitu nezávislú od veľkosti a doby pôsobenia šmykového namáhania. Medzi šmykovým napätím τ a šmykovou rýchlosťou D platí

$$\text{Newtonov model} \quad \tau = \eta \cdot D \quad (1),$$

kde η je dynamická viskozita (koeficient úmernosti).

So stúpajúcou koncentráciou hydrokoloidu viskozita rapídne vzrastá a pri určitej koncentrácii sa newtonovský charakter toku mení na nenenewtonovský. Tento prechod u jednotlivých druhov nastáva pri rozličnej koncentrácii, napríklad u guarovej, tragantovej a karaya gummy pri koncentrácii 0,5 % izbovej teploty, avšak arabská guma vykazuje newtonovské správanie až do koncentrácie 40 % [12, 18]. Pri nenenewtonovskom charaktere toku závislosť medzi šmykovým napätím τ a šmykovou rýchlosťou D nie je lineárna, viskozita teda závisí od veľkosti a doby pôsobenia šmykového namáhania.

Zahusťovadlá

Najdôležitejšou vlastnosťou hydrokoloidov je ich schopnosť zvyšovať viskozitu. Úprava tokových vlastností dispergáciou vhodného zahusťovadla sa týka zahusťovania polievok, omáčok, pudingov, marmelád, zmrzlín, mliečnej detskej výživy, prípravkov a potravín pre dojčatá a malé deti, nekonzentrovaných ovocných štiav a ovocných nápojov s nízkoenergetickými sladidlami bez obsahu cukru, koláčových plniek a pod. Zahusťujúce účinky vykazujú gummy arabská, guarová, karaya, tara, karobová a xantánová, ďalej hydroxypropylcelulóza, karboxymetylcelulóza, metylcelulóza (pri 25 °C), metylhydroxypropylcelulóza (pri 25 °C), mikrokryštalická celulóza, modifikované škroby, propán-1,2-diol alginát a iné [9, 10, 12, 13].

Z reologického hľadiska sú zahusťovadlá viskozitné činidlá nevykazujúce medzi toku [12] a preto netvoria gély. Väčšina zahusťovadiel vykazuje pseudoplastické chovanie [5, 6], teda ich viskozita klesá so stúpajúcou šmykovou rýchlosťou. Na opis pseudoplastického chovania hydrokoloidov sa najčastejšie používa mocninový reologický model

$$\text{Ostwald-de-Waeleov model} \quad \tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2),$$

kde K je koeficient konzistencie, úzko súvisiaci s viskozitou, n exponent

toku, vyjadrujúci stupeň pseudoplastického chovania. Čím je $n < 1$, tým viac sa látka líši od ideálnej viskózne, pri $n = 1$ prechádza tento vzťah na Newtonov vzťah (1).

Výnimočné tokové správanie vykazujú napríklad suspenzie natívneho škrobu vo vode; pri koncentráciách vyšších ako 50 % [10] s rastúcim šmykovým namáhaním svoju viskozitu zvyšujú. Sú to látky hustnúce, čiže dilatantné. Ku kvantitatívnemu opisu dilatantného chovania sa používa tiež mocninový model (2), pričom exponent $n > 1$ [5, 6, 10, 14].

Stabilizátory

Hydrokoloidy sa využívajú aj ako stabilizátory labilných disperzií. V systéme potraviny umožňujú zachovávať homogénnu disperziu dvoch alebo viacerých nemiešateľných zložiek potraviny alebo zvyšujú väzobnú kapacitu potraviny vrátane tvorby priečných väzieb medzi proteínmi. Príkladom sú jogurt a kyslá smotana. Tu je viskozita daná vyvrážením mliečnych proteínov, ale spôsob ich vyvrážania a stabilita disperzie je ovplyvnená pôsobením hydrokoloidového stabilizátora [10, 12]. Hydrokoloidy sa v súčasnosti stále viac uplatňujú pri stabilizácii potravín s nízkym podielom dispergovanej fázy, najmä so zníženým podielom tuku (nízkotukové nátierky, majonézy, jogurty, kyslé smotany a dressinky). U suspenzií zabraňujú sedimentácii drobných častí v kontinuálnej fáze suspenzií, napríklad korenia a zeleniny v šalátových dressingoch, kakaa v čokoládovom mlieku, ovocnej drene v pretlakoch a džúsoch atď. [10, 12]. Využívajú sa tiež ako stabilizátory našľahanej peny v termizovaných krémoch, dezertoch, šľahačke, cukrárskych a pekárenských výrobkoch. Stabilizačný efekt majú prakticky všetky hydrokoloidy, niektoré majú vplyv malý (guarová guma), iné extrémny (napr. karagénan a xantánová guma) [10, 12, 19].

Želirujúce látky

Želirujúce látky vytvorením gélu tvoria textúru potraviny [11]. Želirujúce účinky má iba málo hydrokoloidov. V potravinárstve sa používajú najmä agar, alginát sodný, gellanová guma, karagénan, metylcelulóza (pri 40–70 °C), metylhydroxypropylcelulóza (pri 40–70 °C), mikrokryštalická celulóza, pektín, želatína, niektoré druhy xantánovej gumy [20–22]. Uplatňujú sa pri výrobe spotrebiteľsky atraktívnych rôsolov, aspikov, gumovitých cukroviniek, bonbonárskeho a ovocného želé a pod. Želé efekt spočíva v schopnosti hydrokoloidu vytvárať trojdimenzionálnu sieťovú štruktúru a tým za určitých podmienok stabilné a pevné gély. Pripravujú sa z dostatočne koncentrovaných hydrokoloidných sólov spravidla zmenou teploty (napríklad gél želatíny a agaru ochladením alebo gél metylcelulózy

zahriatím) a/alebo prídavkom solí (napríklad Kappa karagénan v prítomnosti iónov draslíka, Iota karagénan v prítomnosti iónov vápnika).

Tokové krivky želfrújúcich hydrokoloidov vykazujú viskoplastický alebo viskoelastický charakter. U viskoplastických látok dôjde k viskóznemu toku až po prekonaní určitej kritickej hodnoty šmykového napätia, nazývanej medza toku τ_0 . Do tej doby sa látka správa ako tuhé, elastické teleso. Toková krivka viskoplastických látok preto neprechádza začiatkom, ale bodom τ_0 na osi súradníc, v ktorom je viskozita nekonečne vysoká. Ku kvantitatívnemu opisu viskoplastického chovania existuje viac modelov, z nich najjednoduchšie sú:

$$\text{Binghamov model} \quad \tau = \tau_{0B} + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

$$\text{Cassonov model} \quad \tau^{1/2} = \tau_{0C} + \eta \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{Herschel-Bulkleyov model} \quad \tau = \tau_{0H} + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5),$$

kde τ_{0B} , τ_{0C} , τ_{0H} sú medze toku.

Viskoelastické látky, napríklad alginátové gély [21], vykazujú pri toku okrem viskózneho zložky a medze toku tiež elastickú zložku deformácie. K ich charakterizácii je nutné okrem tokovej krivky určiť ešte pamäťový a strato-vý modul, modul pružnosti a relaxačný čas, prípadne i ďalšie parametre [5, 6, 21]. Vo väčšine prípadov je u potravinárskych produktov viskoelastická nežiaducim javom a podľa ŠTERNA [5] zdrojom chýb pri rotačnej reometrii.

Uvedený výpočet nevyčerpáva všetky reologické prejavy hydrokoloidov. Ich viskozitné anomálie môžu byť rôznorodé, teda môžu vykazovať súčasne niekoľko uvedených vlastností.

Aj ďalšie potravinárske uplatnenie hydrokoloidov priamo alebo nepriamo súvisí s reologickými atribútmi výrobku. V mliečnych a mäsových výrobkoch zabraňujú synerézii, v mrazených výrobkoch inhibujú rast kryštálov cukru a ľadu, v pekárskejších výrobkoch spomaľujú vysychanie, v moderných procesoch zjednodušujú technológiu alebo zlepšujú ekonomiku výroby. V potravinách a nápojoch pre redukčné diéty zväčšujú objem potraviny bez toho, aby významne zvyšovali jej využiteľnú energetickú hodnotu [9, 10, 12, 22, 23]. Ochranné filmy na báze niektorých hydrokoloidov sú osvedčenými požívateľnými obalovými materiálmi [24].

Zámerom práce je na niekoľkých príkladoch demonštrovať základné reologické analýzy, ktorými je možné získať exaktné, objektívne a rýchle poznatky o viskozitnom správaní sa konkrétneho hydrokoloidu a jeho vhodnosti pre zamýšľaný účel použitia.

Materiál a metódy

V práci sa hodnotili významné reologické vlastnosti 4 komerčne dostupných hydrokoloidov potenciálne vhodných na zahustenie potravinárskych výrobkov. Dva hydrokoloidy boli rastlinného pôvodu (guarová a karobová guma) a jeden mikrobiálneho pôvodu (xantánová guma). Štvrtým testovaným bol produkt, ktorého hlavnú zložku tvoril extrakt červených morských rias - karagénan. Testované hydrokoloidy boli biele až krémové prášky s obsahom vlhkosti max. 14 %. Dodávateľom bola spoločnosť Arnaud-Slovensko, Bratislava [25].

1. Guarová guma E 412 (synonymum: Gum cyamopsis, guarová múčka, guaran), výrobca: ChemColloids, Cheshire, Veľká Británia.
Charakteristika: múka endospermu semien strukoviny guar (*Cyamopsis tetragonolobus*); hydrokoloidný polysacharid - galaktomanan. pH 1% disperzie v destilovanej vode: 5,8.
2. Karobová guma E 410 (synonymum: Locus bean gum - LBG), výrobca: ChemColloids, Cheshire, Veľká Británia.
Charakteristika: múka endospermu semien stromu rohovníka obecného (*Ceratonia siliqua*) resp. svätéhojánskeho chleba; hydrokoloidný polysacharid D- galakto-D-manoglykán. pH 1% disperzie v destilovanej vode: 6,0.
3. Xantánová guma E 415, výrobca: ChemColloids, Cheshire, Veľká Británia.
Charakteristika: exocelulárny polysacharid produkovaný aeróbnou fermentáciou cukru baktériou *Xanthomonas campestris* a rafinovaný izopropylalkoholom; polysacharid D-glukózových a D-manózových jednotiek a solí kyselín D-glukurónovej a pyrohroznovej. pH 1% disperzie v destilovanej vode: 7,2.
4. Karagénan E 407 s prísadami, zmes semirafinovaných karagénanov Kappa a Iota a malého množstva výrobcom neudaného emulgátora a iných neurčených hydrokoloidov, výrobca: Marcel Carrageenan, Quezon City, Filipíny.
Charakteristika: polysacharidický vodný extrakt z červených morských rias triedy *Rhodophyceae* a malé neurčené množstvo prísad. pH 1% disperzie v destilovanej vode: 8,0.

Príprava vzoriek na meranie

Pri reometrii hydrokoloidov je najťažšou fázou reprodukovateľnosť prípravy vzoriek. Jej podmienky rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú namerané výsledky. Pre objektivizáciu je nevyhnutné najmä presné stanovenie troch faktorov: hydratačného času, teploty a mechanického namáhania hydrokoloidov počas prípravy.

Vodné disperzie sa pripravili dispergáciou naváženého množstva práškovitého hydrokoloidu do destilovanej vody izbovej teploty (guarová a xantánová guma) resp. teploty 80 °C (karagénan a karobová guma) počas 5 min pri otáčkach 300 ot.min⁻¹ (karagénan, guarová a karobová guma). Xantánová guma vyžadovala postupné pridávanie a intenzívne miešanie pri otáčkach 500 ot.min⁻¹. Pre test zahusťujúceho účinku a zostrojenie tokových kriviek sa pripravilo po 50 g vzorky dispergáciou v kadičke objemu 150 ml použitím laboratórneho elektrického miešadla ER 10 (WEB Kombinat Medizin-und Labortechnik Leipzig, Freital, Nemecko). Pre testy rýchlosti hydratácie, tepelnej stability a pH senzitivity sa pripravilo po 500 g vzorky dispergáciou v zariadení Moulinex Supermix 180 (Moulinex-Samou, Radolfzell/Bodensee, Nemecko) užitočného objemu 2 dm³. S výnimkou testu hodnotenia rýchlosti zahusťovania, ostatné stanovenia sa uskutočnili v čase 24 až 28 h od prípravy vodnej disperzie príslušného hydrokoloidu. Hydratované vzorky guarovej a karobovej gumy boli mliečne zakalené, translucetné, disperzie xantánovej gumy a karagénanu krémovo žlté, turbiditné. Testované hydrokoloidy sú preto nevhodné na zahusťovanie čírych produktov, ale potenciálne vhodné na zahusťovanie emulzií, suspenzií a pien.

Reometrické analýzy

Použil sa rotačný viskozimeter Viscotester HAAKE VT 550 (Thermo-Haake, Karlsruhe, Nemecko) typ CR. Meral sa odpor vzorky umiestnenej v štrbine medzi koaxiálnymi valcami voči jej mechanickému namáhaniu v závislosti od počtu otáčok rotujúceho valca. Z točivého momentu, počtu otáčok a geometrických vlastností meracieho zariadenia vypočítal procesor šmykovú rýchlosť (D), šmykové napätie (τ) a zdanlivú viskozitu (η_z). Viskozimeter cez pripojený počítač bol riadený meracím softvérom RheoWin Job Manager a vyhodnocovacím softvérom RheoWin Data Manager (ThermoHaake, Karlsruhe, Nemecko). Pri reometrii vzoriek s viskozitou < 10 Pa.s sa použil senzorový systém hladkých koaxiálnych valcov MV DIN 53019 (ThermoHaake, Karlsruhe, Nemecko), pri vzorkách s viskozitou ≥ 10 Pa.s systém SV DIN 53018 (ThermoHaake, Karlsruhe, Nemecko). Vodnou disperziou naplnený merací systém sa pred každým meraním temperoval po dobu 20 min; izotermické podmienky kontroloval počítač.

Tokové krivky sa stanovili pri kontinuálnom zvyšovaní šmykovej rýchlosti od 0 s⁻¹ do 1000 s⁻¹ za čas 3 minúty (vzostupná časť tokovej krivky) a následnom okamžitom kontinuálnom znižovaní od 1000 s⁻¹ do 0 s⁻¹ za rovnaký čas (zostupná časť tokovej krivky).

Zahusťujúci účinok, rýchlosť hydratácie, tepelná stabilita a pH senzitivita hydrokoloidov sa hodnotili po 3 minútovom namáhaní vzorky pri šmykovej

rýchlosti $D = 10 \text{ s}^{-1}$, u ktorej je predpoklad ustálenia žiaducich podmienok merania, akým je napr. laminárny tok a pritom je blízka stavu pokoja, t. j. fiktívnej šmykovej rýchlosti $D = 0 \text{ s}^{-1}$. Každé meranie sa uskutočnilo s novou vzorkou; na jednu analýzu bolo potrebné asi 20 g vzorky.

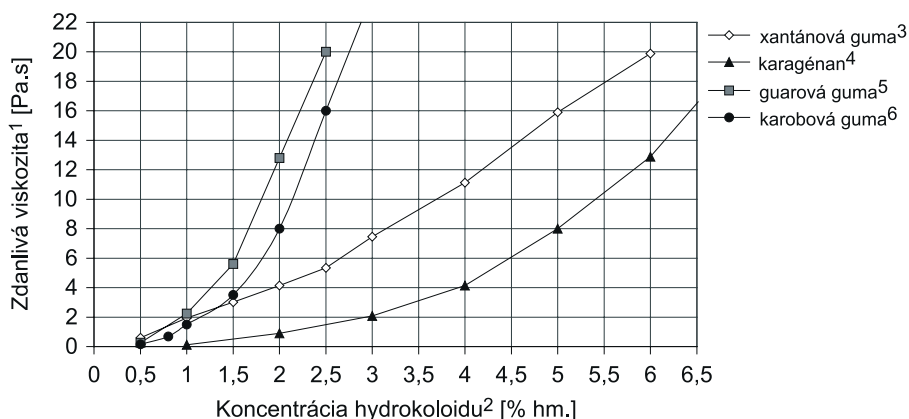
Stanovenie pH

Stanovenie pH sa uskutočnilo potenciometricky prístrojom Laboratory Micro-Processor pH Meter (HANNA Instruments, Padova, Taliansko).

Výsledky a diskusia

Zahusťujúci účinok - zdanlivá viskozita = f (koncentrácia)

Výsledky tohto testu sú významné z hľadiska technologického i ekonomického. Zahusťujúci účinok klesal v poradí guarová guma, karobová guma, xantánová guma a karagénan (obr. 1). Obr. 2 ilustruje viskozitu 1%-nej vodnej disperzie testovaných hydrokoloidov. V porovnaní s viskozitou guarovej

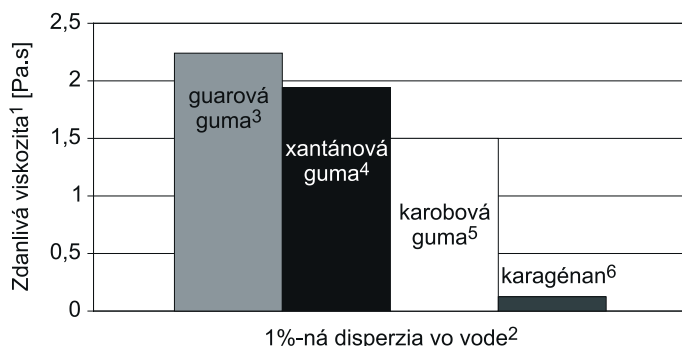


OBR. 1. Zahusťujúci účinok vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester Haake VT 550, senzory MV DIN 53019 (viskozita < 10 Pa.s) a SV DIN 53018 (viskozita ≥ 10 Pa.s), šmyková rýchlosť 10 s^{-1} , teplota $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIG. 1. Thickening effect of aqueous hydrocolloid dispersions.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019 (apparent viscosity < 10 Pa.s) and sensor SV DIN 53018 (apparent viscosity ≥ 10 Pa.s), shear rate 10 s^{-1} , temperature $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 - apparent viscosity, 2 - hydrocolloid concentration, 3 - xanthan gum, 4 - carrageenan, 5 - guar gum, 6 - carob gum.



OBR. 2. Viskozita 1% vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester Haake VT 550, senzor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10 s^{-1} , teplota $23 \pm 1^\circ \text{C}$.

FIG. 2. Viscosity of 1 % aqueous hydrocolloid dispersions.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10 s^{-1} , temperature $23 \pm 1^\circ \text{C}$.

1 - apparent viscosity, 2 - 1 % aqueous dispersion, 3 - guar gum, 4 - xanthan gum, 5 - carob gum, 6 - carrageenan.

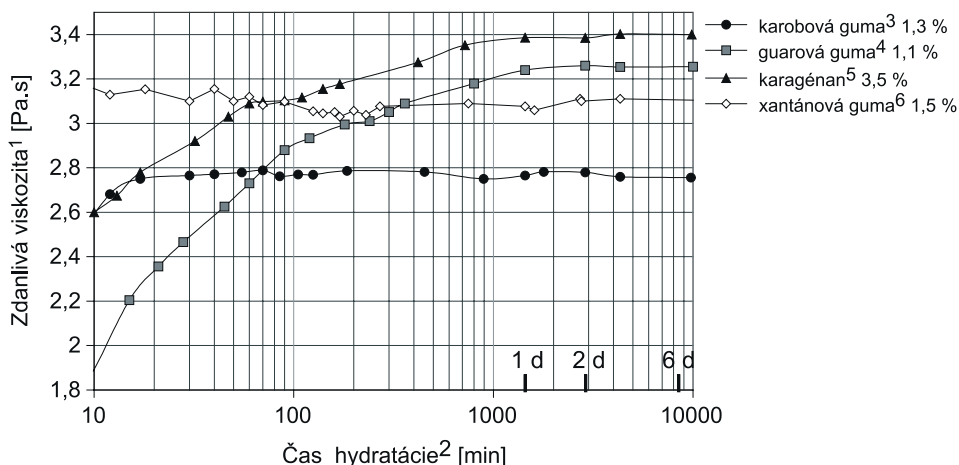
gumy sa pri použití xantánovej gumy dosiahlo 87 % hodnoty, karobovej gumy 67 % hodnoty a karagénanu iba 5,5 % hodnoty viskozity guarovej gumy.

Za účelom zaistenia komparatívnosti ďalších testov a ilustratívnosti grafických zobrazení ich výsledkov sa ako pomerná viskozita zvolila hodnota blízka 3 Pa.s (pri izbovej teplote a šmykovej rýchlosti $D = 10 \text{ s}^{-1}$). Dôvodom pre voľbu tejto relatívne vysokej viskozity bol predpoklad dobrej odozvy na testované podmienky. Takúto viskozitu dosahujú napríklad niektoré zahustené termizované krémy.

Na základe testu zahusťovacieho účinku sa z obr. 1 určili koncentrácie jednotlivých hydrokoloidov, ktoré je potrebné použiť pre dosiahnutie viskozity blízkej hodnote 3 Pa.s . Nasledujúce testy sa preto uskutočnili u vodných disperzií 1,1% guarovej gumy, 1,3% karobovej gumy, 1,5% xantánovej gumy, 3,5% karagénanu.

Rýchlosť hydratácie - zdanlivá viskozita = f (čas hydratácie)

Rýchlosť hydratácie testovaných hydrokoloidov bola rôzna (obr. 3). Najrýchlejšie sa hydratovala xantánová guma, ktorej disperzia nadobudla finálnu hodnotu viskozity hneď v prvých minútach od dispergácie. Disperzia karobovej gumy nadobudla po 15 min 97 % hodnoty a po 25 min finálnu viskozitu. Disperzia karagénanu nadobudla po 15 min 80 % hodnoty, po 2 h 92 % hodnoty a finálnu hodnotu viskozity až po 24 h. Najpomalšie



OBR. 3. Vplyv času na viskozitu vodných disperzií hydrokoloidov.
Viscotester Haake VT 550, senzor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10 s^{-1} , teplota $23 \pm 1^\circ \text{C}$.

FIG. 3. Effect of time on viscosity of aqueous hydrocolloid dispersions.
Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10 s^{-1} , temperature $23 \pm 1^\circ \text{C}$.
1 - apparent viscosity, 2 - hydration time, 3 - carob gum, 4 - guar gum, 5 - carrageenan, 6 - xanthan gum.

sa hydratovala guarová guma. Jej disperzia nadobudla po 15 min len 68 % hodnoty, po 2 h 90 % hodnoty a finálnu hodnotu viskozity až po 24–26 h od dispergácie.

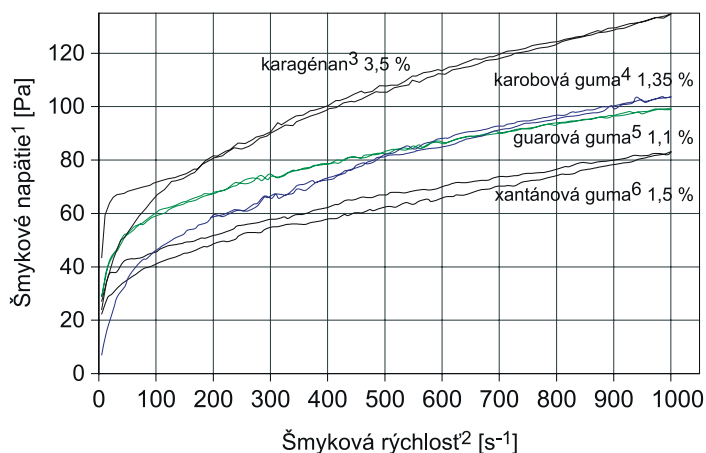
Tokové krivky - šmykové napätie = f (šmyková rýchlosť)

Z priebehu tokových kriviek (obr. 4) je možné získať dôležité informácie o reologickom charaktere hydrokoloidového základu. Všetky 4 disperzie sa v hodnotených koncentráciách správali ako nenenewtonovské kvapaliny, ktorých šmykové napätie a viskozita sa menili s rýchlosťou dynamického namáhania. Reogramy potvrdili, že vodné roztoky guarovej a karobovej gummy sú pseudoplastické kvapaliny nevykazujúce medzu toku, ktoré ani pri vysokej viskozite nevytvoria gély. Hydrokoloidové základy xantánovej gummy a karagénanu vykazovali istú medzu toku, ktorú však daným meracím zariadením nebolo možné objektívne kvantifikovať. Prakticky to znamená, že môžu byť vhodné na stabilizáciu niektorých emulzií, suspenzií alebo pien.

Reogramy vodných disperzií karagénanu, guarovej a karobovej gummy nevykázali tixotropiu. Pri klesajúcej rýchlosti mechanického namáhania mali rovnakú viskozitu ako pri stúpajúcej rýchlosti, pretože ihneď po odstránení šmykového namáhania nadobudli pôvodnú štruktúru. Sú teda látkami s ča-

sovo nezávislými reologickými parametrami. Avšak tokové krivky xantánovej gummy merané pri postupnom zvyšovaní a opakovanom znižovaní šmykových rýchlostí neboli identické; vykazovali hysteréziu, ktorej plocha je mierou tixotropie. Xantánová guma je teda látkou s časovo závislými reologickými parametrami. Viskozita jej vodnej disperzie nie je iba funkciou veľkosti šmykového namáhania, ale tiež doby, počas ktorej toto namáhanie pôsobí. Pri pôsobení konštantného šmykového namáhania znižuje svoju viskozitu tak dlho, pokiaľ nedosiahne limitnú rovnovážnu hodnotu. Prakticky to znamená, že potraviny zahustené xantánom nadobudnú svoje pôvodné štruktúrne a viskozitné vlastnosti, ktoré mali pred začatím šmykového namáhania až po určitej dobe od jeho prerušenia - po tzv. zotavovacom čase. Testovaný typ xantánovej gummy môže byť preto vhodným zahusťovadlom pre výrobky, u ktorých je takýto prejav vítaný, napríklad pre kečupy, jogurty, nátierky, v kozmetike pre zubné pasty a pod.

Kvalitný hydrokoloid by mal stabilizovať produkt aj počas namáhania pri vysokých šmykových rýchlostiach $D \geq 1000 \text{ s}^{-1}$; na reograme by nemal byť zaznamenaný zlom krivky. Túto požiadavku splnili všetky testované hydrokoloidy.



OBR. 4. Tokové krivky vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester Haake VT 550, senzor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10–1000 s^{-1} , teplota $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

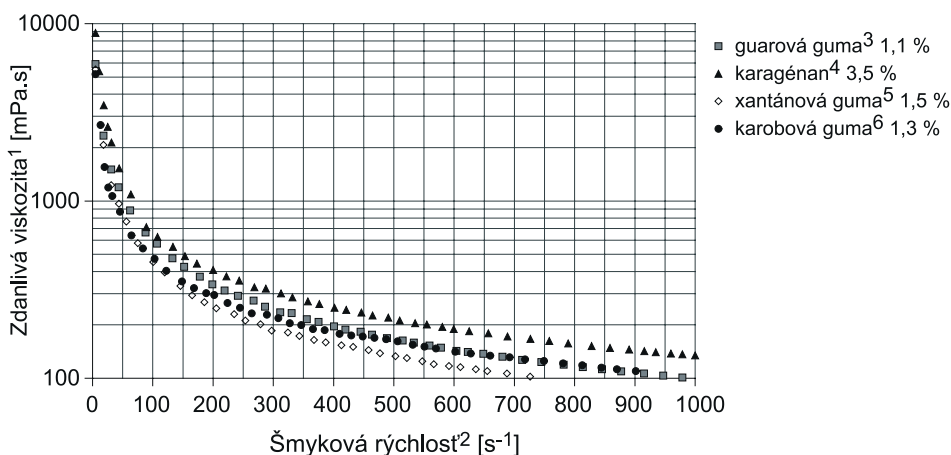
FIG. 4. Flow curves of aqueous hydrocolloid dispersions.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10–1000 s^{-1} , temperature $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 - shear stress, 2 - shear rate, 3 - carrageenan, 4 - carob gum, 5 - guar gum, 6 - xanthan gum.

Viskozitné krivky - zdanlivá viskozita = f (šmyková rýchlosť)

Viskozitné krivky (obr. 5) sa zostrojili prepočtom hodnôt tokových kriviek. Z ich priebehu je možné určiť viskozitu produktu pri konkrétnych šmykových rýchlostiach, ktorým bude produkt vystavený počas dispergácie, miešania, čerpania, plnenia do obalu, ako aj v priebehu aplikácie spotrebiteľom. Čerpanie smotany potrubím s priemerom 10 cm a prietokom $50 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ sa uskutočňuje približne pri šmykovej rýchlosti $D = 30 \text{ s}^{-1}$, rozotieranie nátierky na chlieb pri $D = 1\text{--}10^2 \text{ s}^{-1}$, vylievanie kvapaliny z nádoby pri $D = 50\text{--}200 \text{ s}^{-1}$, vytlačovanie horčice z tuby otvorom s priemerom 0,5 cm pri $D = 80 \text{ s}^{-1}$, plnenie potraviny tryskou pri $D = 1000 \text{ s}^{-1}$ atď. [5, 6].

Napríklad vysoká viskozita hydratovanej xantánovej gummy pri nízkych šmykových rýchlostiach a nízka pri vysokých šmykových rýchlostiach predpokladá na jednej strane výbornú stabilizáciu disperzií v stave pokoja, na druhej strane dobrú miešateľnosť a prechod tryskou u potravín zahustených týmto hydrokoloidom.

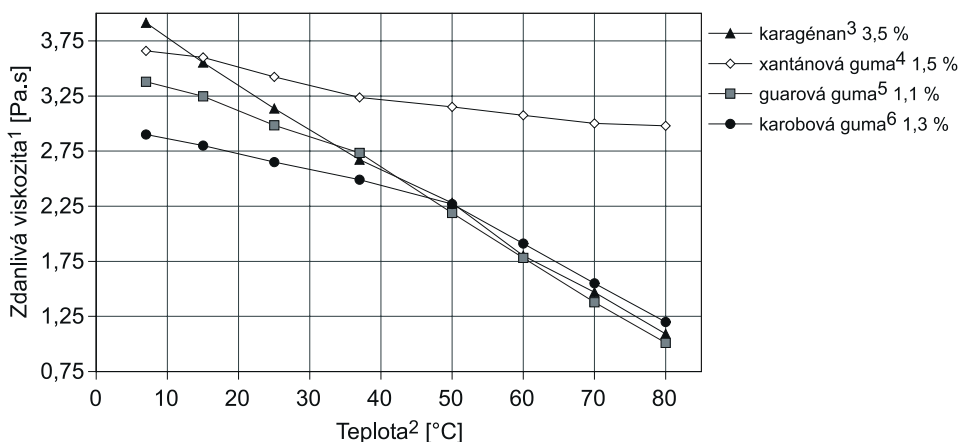


OBR. 5. Viskozitné krivky vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10–1000 s^{-1} , teplota $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIG. 5. Viscosity curves of aqueous hydrocolloid dispersions.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10–1000 s^{-1} , temperature $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 - apparent viscosity, 2 - shear rate, 3 - guar gum, 4 - carrageenan, 5 - xanthan gum, 6 - carob gum.



OBR. 6. Účinok teploty na viskozitu vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester VT 550, senzor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10 s^{-1} , teplota $7 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $80 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIG. 6. Effect of temperature on viscosity of aqueous hydrocolloid dispersions.

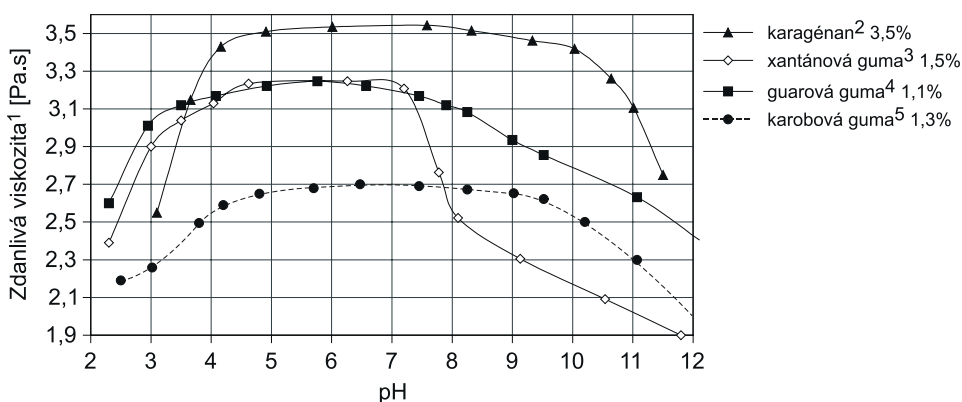
Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10 s^{-1} , temperature from $7 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 - apparent viscosity, 2 - temperature, 3 - carrageenan, 4 - xanthan gum, 5 - guar gum, 6 - carob gum.

Účinok teploty - zdanlivá viskozita = $f(\text{teplota})$

Požiadavkou kladenou na niektoré potraviny je, aby v rozsahu teplôt, ktorým budú vystavené, sa ich viskozita menila čo najmenej. Z obr. 6 je zrejmé, že tepelne najstabilnejšou bola disperzia xantánovej gummy, čo je v zhode s výsledkami iných autorov [10, 12, 13, 22]. Jej viskozita sa v rozpätí 7–80 $^{\circ}\text{C}$ znížila len o 18 %. Prakticky to znamená, že testovaná xantánová guma je vhodným zahusťovadlom potravín, ktoré nemajú výrazne zmeniť viskozitu ani pri vysokých teplotách, napríklad v priebehu technologického procesu (pasterizácia) alebo aplikácie (omáčky). Tepelne najmenej tolerantným sa prejavil karagénan, ktorého viskozita sa v intervale 7–80 $^{\circ}\text{C}$ znížila až o 72 %.

Naopak, od iných potravín sa očakáva, že pri vysokých teplotách (dosahovaných v procesoch emulgácie, miešania alebo čerpania) budú mať nízku viskozitu a pri nízkych teplotách (aplikácia) vysokú viskozitu. Z tohoto hľadiska najlepším kandidátom z testovaných hydrokoloidov napríklad pre zahusťenie a stabilizáciu mrazených smotanových krémov je karagénan.

Pri ďalších výrobkoch, napríklad zahustených nátierkach, jogurtoch alebo dressingoch, je požadovaná iba malá viskozitná senzitivita medzi chladničko-



OBR. 7. Vplyv pH na viskozitu vodných disperzií hydrokoloidov.

Viscotester Haake VT 550, senzor MV DIN 53019, šmyková rýchlosť 10 s^{-1} , teplota $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIG. 7. Effect of pH on viscosity of aqueous hydrocolloid dispersions.

Viscotester Haake VT 550, sensor MV DIN 53019, shear rate 10 s^{-1} , temperature $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
1 - apparent viscosity, 2 - carrageenan, 3 - xanthan gum, 4 - guar gum, 5 - carob gum.

vou ($7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a izbovou teplotou ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Zatiaľ čo viskozita disperzie xantánovej gummy sa znížila o 6,4 %, karobovej o 8,6 % a guarovej o 11,8 %, v prípade disperzie karagénanu sa znížila až o 19,8 %.

pH senzitivita - zdanlivá viskozita = f (pH)

Poznanie závislosti viskozity od pH je dôležité z dôvodu selekcie zahusťovadla do určitých typov potravín, z dôvodu predikcie viskozity pri meniacom sa pH v priebehu doby spotreby, z dôvodu použiteľnosti pre viacero druhov potravín s rozličným pH, atď.

Úprava pH sa uskutočnila až po príprave vodných disperzií, do kyslej oblasti prídavkom 10%-nej kyseliny citrónovej, do alkalického oblasti prídavkom 10%-ného hydroxidu sodného. Podľa GLICKMANA [9] a KODETA [10] niektoré hydrokoloidy, napríklad guma karaya [10], vykazujú inú pH senzitivitu v prípade úpravy pH disperzie, ako keď sú hydratované priamo v kyslom alebo alkalickom prostredí. Uvedený vplyv nebol v tejto práci sledovaný.

Najširší rozsah pH stability vykázala vodná disperzia karagénanu a to v rozpätí pH 4–10. Viskozita disperzie karobovej gummy sa výraznejšie nemerala v rozsahu pH 5–9,5. Guarová guma prejavila pH stabilitu v rozsahu pH 3,5–8. Xantánová guma vykázala najužší interval pH stability (4–7,2) a mimoriadne prudký pokles viskozity v alkalickom oblasti (obr. 7).

Záver

Uplatnenie hydrokoloidov v modernom potravinárstve má stúpajúci trend. Aj keď v literatúre možno nájsť rámcové odporúčania pre určité potravinárske aplikácie, z hľadiska riadenia kvality a predikcie vlastností finálneho produktu je potrebný selektívny výber hydrokoloidu pre konkrétnu technológiu a požadované parametre produktu. Príkladom je rozmanitosť druhov a spôsobov výroby zakysaných mliečnych výrobkov. Po selekcii obchodného preparátu hydrokoloidu je potrebné exaktne overiť reologické vlastnosti jeho vodnej disperzie ako aj ním zahustenej potraviny. Napríklad literárne údaje z rôznych zdrojov sa pomerne líšia v opise vlastností xantánu. Dôvodom týchto rozdielov sú najmä použité bakteriálne kultúry; v rôznych krajinách sa používajú rôzne mutácie a rôzne podmienky kultivácie. Zatiaľ čo GLICKSMAN [9] uvádza stabilitu xantánovej gumy v oblasti pH 2–13, disperzia xantánu v tejto práci bola stabilná len v rozsahu pH 4–7,2. Aj táto skutočnosť potvrdzuje opodstatnenosť reologického hodnotenia konkrétnych obchodných preparátov hydrokoloidov.

Z výsledkov vyplýva, že demonštrovanými reometrickými analýzami je možné získať exaktné, objektívne a rýchle poznatky o viskozitnom správaní sa hydrokoloidu a jeho vhodnosti pre zamýšľaný účel použitia. V závislosti od typu potraviny, pre ktorú sa uskutočňuje výber hydrokoloidu, môže byť užitočné uskutočniť i testy citlivosti na rozličné soli, sacharidy, proteíny, test viskozitnej stability počas doby spotreby alebo kolísania teploty v priebehu skladovania a prepravy potraviny, test odolnosti voči dlhšie trvajúcemu mechanickému namáhaniu pri šmykovej rýchlosti dosahovanej v určitej fáze technologického procesu a pod. Nemenej pozoruhodné sú tiež hodnotenia synergického účinku dvoch alebo troch kompatibilných hydrokoloidov, ktorých správne použitie môže mať veľký kvalitatívny či ekonomický efekt.

Literatúra

1. ROLLS, E. T. - VERHAGEN, J. V. - KADOHISA, M.: Representations of texture of food in the primate orbitofrontal cortex: Neurons responding to viscosity. *Journal of Neurophysiology*, 90, 2003, s. 3711-3724.
2. HOUSKA, M. - VALENTOVA, H. - NOVOTNA, P. - STROHALM, J. - SESTAK, J. - POKORNY, J.: Shear rates during oral and nonoral perception of viscosity of fluid foods. *Journal of Texture Studies*, 29, 1998, č. 6, s. 603-615.
3. SURÓWKA, K.: Tekstura żywności i metody jej badania. *Przemysł Spożywczy*, 22, 2002, č. 10, s. 12-17.
4. STERN, P. - POKORNY, J.: Psychorheology of multiphase emulsion systems. In: *Proceedings*

- of XIVth International Congress on Rheology. Soul : The Korea Society of Rheology, 2004, s. 33.
5. ŠTERN, P. - HOJEROVÁ, J.: Uplatnení reologie v průmysle potravin a kosmetice. Bulletin potravinářského výskumu, 39, 2000, č. 3, s. 167-176.
 6. STEFFE, J. F.: Rheological methods in food process engineering. 2. vyd. East Lansing : Freeman Press, 1996. 428 s.
 7. KEALY, T.: Food and beverage rheology: influences of rheological and process parameters. Food Australia, 56, 2004, č. 4, s. 144.
 8. SINGH, G. H. - SHARMA, A. - SINGH, N.: Effect of hydrocolloids, storage temperatures and duration on the consistency of tomato ketchup. International Journal of Food Properties, 5, 2002, č. 1, s. 179-191.
 9. GLICKSMAN, M.: Food hydrocolloids. Volume 1. Boca Raton : CRC Press, 1982. 219 s.
 10. KODET, J. - ŠOTOLOVÁ, I. - ŠTĚRBA, S.: Plnící, zahušťovací, gelotvorné a stabilizační látky pro potraviny. Praha : Středisko potravinářských informací, 1993. 236 s.
 11. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 15.marca 2004 č.608/5/2004, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca prídavné látky v potravinách. Vestník Ministerstva pôdohospodárstva SR, 36, 10. februára 2004, č. 10, s. 231-717.
 12. HOEFLER, A. C.: Hydrocolloids. St. Paul : Eagan Press, 2004. 111 s.
 13. SANDERSON, G. R.: Gums and their use in food systems. Food Technology, 50, 1996, č. 3, s. 81-84.
 14. SUWONSICHON, T. - PELEG, M.: Rheological characterisation of almost intact and stirred yogurt by imperfect squeezing flow viscometry. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79, 1999, s. 911-921.
 15. HOBANI, A.: Rheological behaviour of date-water concentrates. Journal of Food Engineering, 36, 1998, č. 3, s. 349-357.
 16. HOJEROVÁ, J. - ŠTERN, P.: Application of the rheological investigations to the flow behaviour of the cosmetic thickeners. SÖFW-Journal, 126, 2000, č. 4, s. 38-44.
 17. GOMEZ-DÍAZ, D. - NAVAZA, J. M.: Rheology of food stabilizers blend. Journal of Food Engineering, 64, 2004, č. 2, s. 143-149.
 18. LEWIS, M. J.: Physical properties of foods and food processing systems. Chichester : Ellis Horwood, 1987. 465 s.
 19. GOFF, D.: Carrageenan functionality. Dairy Industries International, 69, 2004, č. 2, s. 31-33.
 20. FLINDT, C.: Natural hydrocolloids as food stabilizers. International Food Marketing and Technology, 17, 2003, č. 4, s. 6-9.
 21. MORESI, M. - MANCINI, M. - BRUNO, M. - RANCINI, R.: Viscoelastic properties of alginate gels by oscillatory dynamic tests. Journal of Texture Studies, 32, 2001, č. 5-6, s. 375-396.
 22. HOJEROVÁ, J.: Hydrokoloidy v našej výžive. Výživa a zdravie, 49, 2005, č. 1, s. 12-13.
 23. IMESON, A.: Thickening and gelling agents for food. London : Blackie Academic & Professional, 1992. 258 s.
 24. KAČEŇÁK, I.: Základy balenia potravín. Bratislava : ARM 333, 2001. 198 s.
 25. Arnaud-Slovensko s.r.o., Bratislava: Technická dokumentácia k produktom Guar Gum GC-23/2, Xantan gum X85 M, Milkvis IC-2020, Locust Bean Gum VB Grade. Bratislava, 2004. 6 s.

Do redakcie došlo 17. 1. 2005.

Rheology of food hydrocolloids

HOJEROVÁ, J. - ŠTERN, P. - ZSEMLYE, R.: Bull. potrav. Výsk., 44, 2005, p. 83-99.

SUMMARY. Hydrocolloids play a key role among rheological modifiers of food texture. The paper illustrates the importance of evaluation of flow characteristics at the selection of a hydrocolloid suitable for a specific food application. Aqueous dispersions of carrageenan, guar, carob and xanthan gum were investigated regarding their thickening efficiency, hydration rate, shear stress and apparent viscosity, thermostability and pH sensitivity. Guar gum manifested the highest thickening efficiency, lowest hydration rate and pH stability in the range of pH 3.5–8.0. Xanthan gum manifested the fastest hydration and the least dependence of viscosity on temperature but its pH stability was limited to the acidic region of pH 4–7.2. Carrageenan manifested the worst thickening efficiency, the greatest decrease in viscosity between 7–80 °C but the widest range of the pH stability (pH 4–10). Carob gum had intermediate properties compared to other tested hydrocolloids, pH stability in the range of pH 5–9.5.

KEYWORDS: rheology; hydrocolloids; xanthan; guar; carob; carrageenan