

WALDEMAR GUSTAW, STANISŁAW MLEKO, PAWEŁ GLIBOWSKI

## SYNERGISTYCZNE INTERAKCJE WYSTĘPUJĄCE POMIĘDZY POLISACHARYDAMI W ICH MIESZANINACH

### Streszczenie

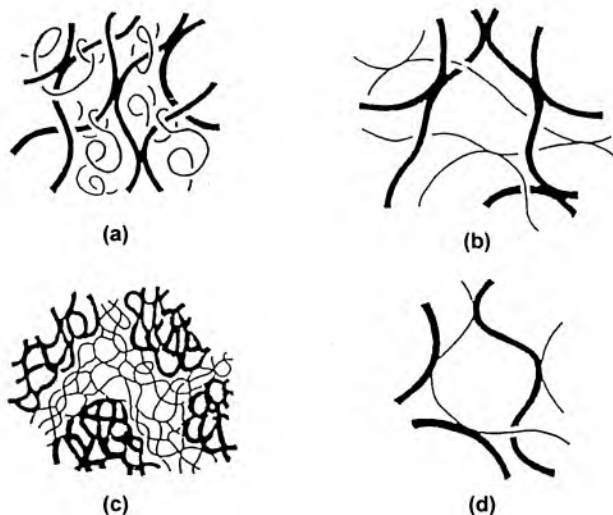
Celem pracy było przedstawienie dotychczasowej wiedzy o synergistycznych interakcjach zachodzących pomiędzy karagenem lub gumą ksantanową, a różnymi rodzajami galaktomannanów. Przedstawiono różne teorie opisujące ww. oddziaływania, a także czynniki wpływające na intensyfikację oddziaływań pomiędzy tymi polisacharydami.

### Wstęp

Synergistyczne oddziaływania pomiędzy różnymi polisacharydami są często wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Drogie polimery można zastępować przez tańsze, alternatywne mieszaniny, które pozwolą na uzyskanie nowych właściwości funkcjonalnych lub zmienią właściwości reologiczne produktów spożywczych. Od dawna wiadomo, że właściwości mieszanin pewnych biopolimerów mogą całkowicie różnić się od ich czystych roztworów [12]. Poprzez zastosowanie mieszanin polisacharydów można uzyskać roztwory o dużo wyższej lepkości lub żele, co nie występuje w przypadku czystych roztworów poszczególnych hydrokoloidów. Wiele badań poświęcono wyjaśnieniu natury oddziaływań synergistycznych i zidentyfikowaniu mechanizmów biorących w nich udział. Różne wytłumaczenia proponowane przez naukowców w dalszym ciągu wzbudzają wiele kontrowersji. Synergistyczne oddziaływania mogą być wynikiem zarówno przyciągania, jak i odpychania pomiędzy dwoma polimerami, powstają wtedy odpowiednio mieszane agregaty lub faza separacji [1, 34]. Według innych autorów, w żelach powstałych z mieszanin polisacharydowych można wyróżnić następujące typy struktur (rys. 1) [4]:

- pojedynczą sieć żelu jednego polisacharydu, w której uwięziony jest drugi polimer,
- wzajemnie przenikające się sieci żelowe,
- odseparowane sieci (faza separacji),
- poplątane sieci.

Najczęściej wykorzystywanymi w produkcji żywności mieszaninami polisacharydów są układy galaktomannanów, takich jak: guma guar (GG), guma tara, mączka konjak i mączka chleba świętojańskiego (MCS), z karagenami lub gumą ksantanową (GK).



Rys. 1. Typy struktur żeli mieszanin polisacharydów: a) pojedyncza sieć żelu jednego polisacharydu, w której uwięziony jest drugi polimer, b) wzajemnie przenikające się sieci żelowe, c) odseparowane sieci żelowe (faza separacji), d) poplątane sieci żelowe [5].

Fig. 1. Types of binary polysaccharide gel structure with: a) single-polymer network containing the second polymer within the gel, b) interpenetrating networks, c) phase-separated networks, d) coupled network [5].

Galaktomannany są roślinnymi polisacharydami, zbudowanymi z głównego łańcucha składającego się z  $\beta$ -D-mannopiranozowych jednostek połączonych wiązaniami  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4), które są nieregularnie podstawione przez glukozę połączoną wiązaniami  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6). Różne rodzaje galaktomannanów różnią się źródłem pochodzenia, stopniem i wzorcem rozmieszczenia bocznych łańcuchów [26]. Są to niezjelujące hydrokoloidy, dające jednak roztwory o dużej lepkości.

Karageny są polisacharydami otrzymywanymi z czerwonych alg morskich, które znalazły szerokie zastosowanie w produkcji żywności ze względu na zdolność żelowania; są to rozpuszczalne w wodzie galaktany, wśród których rozróżnia się trzy główne frakcje:  $\kappa$ ,  $\iota$  i  $\lambda$ . Pierwszorzędowa struktura liniowa karagenów składa się z powtarzającej się sekwencji  $\beta$ -D-galaktopiranozy połączonej wiązaniami  $\beta$  ( $1 > 3$ ) i 3,6 anhydrogalaktopiranozy połączonych wiązaniami  $\beta$  ( $1 > 4$ ). Związki galaktozy w poszczególnych frakcjach różnią się ilością i rozmieszczeniem grup siarczanowych [17];  $\kappa$ -karagen (KK) zawiera najmniej grup siarczanowych przez co najłatwiej żeluje. Proponowano różne modele żelowania KK w celu wyjaśnienia tego zjawiska [31, 38, 43]. Ogólnie proces żelowania przebiega dwustopniowo, poprzez przejście ze stanu nieuporządkowanych spirali w stan uporządkowany podwójnych helis, które w wyniku agregacji tworzą siatkę żelu [31].

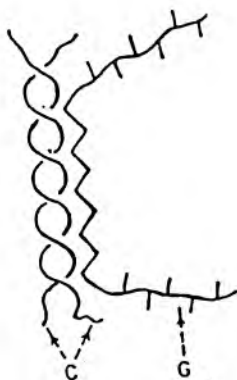
Guma ksantanowa (GK) jest zewnątrzkomórkowym polisacharydem wytwarzanym przez bakterie *Xanthomonas campestris*. Zbudowana jest z „celulozowego” głównego łańcucha, składającego się z  $\beta$ -D-glukozy powiązanej wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi i bocznych łańcuchów składających się z  $\alpha$ -D-mannozy, kwasu  $\beta$ -D-glukuronowego i  $\beta$ -D-mannozy które powiązane są z co drugą jednostką glukozy głównego łańcucha [23].

### Synergistyczne oddziaływania pomiędzy karagenem i galaktomannanami

Żele wytwarzane przez KK, najczęściej wykorzystywaną frakcję wśród karagenów, są kruche i wykazują dużą tendencję do synerezy [32]. Już Baker i wsp. [3] zaobserwowali, że galaretki otrzymane z mieszanin karagenu i mączki chleba świętojańskiego charakteryzowały się odpowiednią elastycznością, twardością i zdolnością utrzymywania odpowiedniej formy.

Badania nad wyjaśnieniem mechanizmów reakcji pomiędzy galaktanami, a galaktomannanami zapoczątkowane zostały przez Rees'a [36]. Zaobserwował on, iż KK formował żele w obecności MCS, kiedy stężenie galaktanu było poniżej minimalnego stężenia, w którym mógłby on sam żelować, nie żelował natomiast w takich samych warunkach w obecności GG. Dea i wsp. [11] zaproponowali mechanizm synergistycznych interakcji, w których włókna podwójnej helisy KK, po konformacyjnym przejściu z nieuporządkowanych spirali, łączą się z niepodstawionymi fragmentami uporządkowanego głównego łańcucha cząsteczek MCS (rys. 2). Dea i Morrison [12] badali również mieszaniny galaktomannanów z innym galaktanem, tj. agarozą i stwierdzili dużo wyższą reaktywność tych mieszanin w porównaniu z mieszaninami z KK. Zjawisko to mogło wynikać z faktu, iż agarozą nie zawiera grup siarczanowych. Wykazali oni również, że wzrost zawartości grup metylowych w łańcuchach agarozy spowodował spadek interakcji z galaktomannanami. Również Sewall [42] stwierdził, że inte-

rakcje pomiędzy galaktanami a galaktomannanami są w dużym stopniu zależne od zawartości estrów siarczanowych w galaktanie.



Rys. 2. Model przedstawiający interakcje pomiędzy  $\kappa$ -karagenem w formie podwójnej helisy (C) i uporządkowanymi łańcuchami galaktomannanu (G) [11].

Fig. 2. Model proposed for interaction between double-helical chains of kappa-carrageenan (C) and ordered galactomannan chains (G) [11].

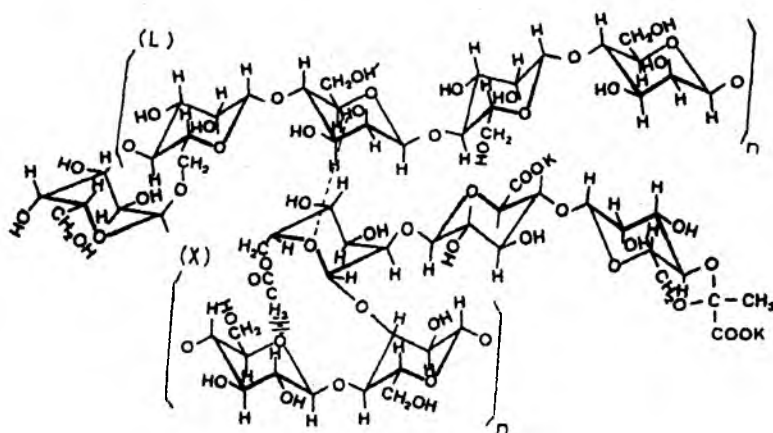
Wyniki otrzymane przy zastosowaniu magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykazały natomiast, że cząsteczki galaktomannanu miały ograniczoną „ruchliwość” i brak obecności łańcuchów MCS w pewnych połączeniach, co wskazywałoby na istnienie interakcji pomiędzy tymi hydrokoloidami [39, 53]. Rochas sugerował iż mieszany żel składał się z poplątanej siatki zawierającej specyficzne strefy połączeń KK i MCS; możliwość taką potwierdziły dalsze badania Torquois’a [49]. Zarówno Rochas, jak i grupa Torquois’a nie stawiają za pewnik przypuszczeń, że ograniczenie ruchliwości MCS mogło być spowodowane jego agregacją, wynikającą z obecności w roztworze KK. Badania Piculell’a [35] wskazują także na wpływ asocjacji helis galaktanu na żele mieszane. Zaproponowano również model układu galaktanu z galaktomannanem, opisujący go jako mieszaninę agregatów, w której giętkie cząsteczki galaktomannanu adsorbują na powierzchni agregatów galaktanu. Zjawisko asocjacji w mieszaninie galaktan/galaktomannan potwierdzają następne badania tych układów [33, 50, 51], jednak natura tego procesu jest nadal niezrozumiała. Natomiast Fernandes i wsp. [16] utrzymują, iż w mieszaninie polisacharydów następowało jednoczesne oddzielne żelowanie łańcuchów karagenu i galaktomannanu, powodując powstanie dwu wzajemnie przenikających się sieci żelu. Zachowanie takie stwierdzono w mieszaninach o bardzo niskim stężeniu KK. Sugerowano, iż w takich układach występują dwie fazy, jedna w postaci kropli KK zawieszonych w drugiej ciągłej fazie galaktomannanu [18].

Synergistyczne interakcje pomiędzy KK i MCS badano z wykorzystaniem rozpraszania promieni X [4, 5]. Nie wykryto jednak żadnych różnic pomiędzy badanymi preparatami karagenu, a mieszaninami karagenu z galaktomannanem; nie zauważono jednak również, aby w mieszaninach ww. polisacharydów występowała faza separacji, co tłumaczyłoby zmianę ich właściwości fizykochemicznych w odniesieniu do pojedynczych polisacharydów. Carins i wsp. założyli więc, że polimery MCS przenikały przez sieć żelową KK i stabilizowały jej strukturę [4, 5].

### Synergistyczne oddziaływania pomiędzy gumą ksantanową a galaktomannanami

Występowanie silnych oddziaływań pomiędzy gumą ksantanową (GK) a galaktomannanami odkrył Rocks [40], który stwierdził powstawanie termoodwracalnych żeli z mieszanin GK:MCS, natomiast dodatek GG do GK powodował tylko wzrost lepkości mieszanin. W następnych latach dużo prac poświęcono badaniu właściwości żeli utworzonych z mieszanin GK i MCS [7, 12, 13, 26, 46, 54].

Oddziaływania pomiędzy tymi polisacharydami Rocks [40] i Kovac [24] określili mianem niezgodności. W następnych badaniach tych mieszanin, interakcje opisano jako specyficzne oddziaływania występujące pomiędzy uporządkowanym łańcuchem GK i łańcuchem galaktomannanu [12, 13, 29]. Tako i wsp. [46] badali interakcje pomiędzy GK i MCS poprzez oznaczanie właściwości reologicznych mieszanin. Stwierdzili oni, że cząsteczka GK ma dwa razy więcej dostępnych miejsc połączeń w porównaniu z cząsteczką MCS, jak również, że żele otrzymane z mieszanin deacetylowanej GK były dwa razy mocniejsze. Na tej podstawie zaproponowano model, w którym międzycząsteczkowe interakcje występowały pomiędzy bocznymi łańcuchami GK i głównym łańcuchem MCS. Przyjęto również, że pomiędzy atomem tlenu wewnętrznej cząsteczki D-mannozy, umiejscowionej w bocznym łańcuchu GK, a hydroksylową grupą przy C-2 głównego łańcucha galaktomannanu istnieją wodorowe wiązania stabilizujące układ (rys. 3). Cheetham i Mashimba [8] przedstawili model siatki żelu, bazujący na interakcjach pomiędzy cząsteczką GK, a niepodstawionymi przez galaktozę odcinkami głównego łańcucha galaktomannanu. Wywnioskowano również, że czynnikiem niezbędnym do powstania tych interakcji było to, aby GK znajdowała się w fazie nieuporządkowanej.



Rys. 3. Przepuszczalne miejsca wiązań pomiędzy deacetylowaną gumą ksantanową (X) i mączką chleba świętojańskiego (L) [45].

Fig. 3. Possible binding sites between deacetylated xanthan (X) and locust bean gum (L) [45].

## Czynniki wpływające na oddziaływania synergistyczne pomiędzy helikalnymi polisacharydami a galaktomannanami

### a) stosunek mannozy do galaktozy w cząsteczce galaktomannanu

Fernandes i wsp. [16] badali słuszność założenia, że interakcje pomiędzy karagenem, a galaktomannanem zależą od ilości wolnych od galaktozy odcinków głównego łańcucha mannozowego MCS i stwierdzili wyraźny wzrost reaktywności mieszaniny polisacharydów wraz ze wzrostem obszaru „gładkich regionów”. Nie zaobserwowano natomiast wpływu stosunku M/G galaktomannanu na temperaturę żelowania mieszanin KK/MCS [16]. Dużo mniej uwagi poświęcono mieszaninom KK:GG w porównaniu z mieszaninami KK/MCS. W cząsteczce MCS stosunek mannozy do galaktozy wynosi około 3,5, natomiast w cząsteczce GG około 1,55 [30], dlatego też nie spodziewano się, aby w mieszaninach z GG mogły zachodzić synergistyczne interakcje. Jednak w pewnych przypadkach mieszaniny galaktanów z GG charakteryzują się całkiem odmiennymi właściwościami w porównaniu z roztworami pojedynczych polisacharydów [41].

Na podstawie danych uzyskanych z badań reologicznych mieszanin GK:MCS stwierdzono wyraźną zależność pomiędzy siłą synergistycznych oddziaływań i temp. żelowania, a stosunkiem M/G w cząsteczce galaktomannanu. Im wyższy był stosunek M/G tym silniejsze interakcje obserwowano, jak również wzrastała temperatura żelowania [14].

### b) jony obecne w środowisku

Właściwości roztworów GK i KK zależą od jonów obecnych w środowisku, a wzrost stężenia soli stabilizuje helikalną strukturę polisacharydów i wpływa na wzajemne łączenie się helis KK [31]. Lundin i Hermansson [26] zaobserwowali, że dodatek NaCl do roztworów MCS z GK powodował wyraźny spadek wartości modułu magazynowania  $G'$  (opisuje właściwości sprężyste żelu).

KK wykazuje różnice w stopniu wzajemnego łączenia się helis, w zależności od jonów obecnych w roztworze. Zaobserwowano iż w obecności jonów  $K^+$  proces łączenia się helis ze sobą był bardzo nasilony, natomiast w obecności jonów  $Na^+$  i  $Ca^{2+}$  wyraźnie spadał [27]. Watase i Nishinari [52] zaobserwowali wzrost sztywności żeli KK w obecności jonów  $K^+$ , tłumaczono to zasłanianiem przez jony ujemnych ładunków grup siarczanowych karagenu, co ułatwiało proces asocjacji heliksów tego polisacharydu. Także oddziaływania pomiędzy KK i MCS zależały od jonów obecnych w środowisku. Wpływ MCS na synergistyczne oddziaływania z KK był najsilniejszy w obecności jonów  $K^+$ , a wyraźnie słabszy w przypadku jonów  $Na^+$  i  $Ca^{2+}$  [21, 25, 27]. Stading i Hermansson [44] zauważyli natomiast, że interakcje pomiędzy KK i MCS nie zachodziły przy stężeniu 0,2M KCl. Tako i Nakamura [48] nie zaobserwowali

występowania synergistycznych interakcji pomiędzy KK i MCS w obecności jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### *c) proporcja polisacharydów w mieszaninie*

Kolejnym czynnikiem znacząco wpływającym na synergistyczne interakcje w mieszaninie ww. polisacharydów jest proporcja w jakiej sporządzono mieszaninę. Stading i Hermansson [44] badali właściwości reologiczne mieszanin  $\text{K}^+$ -KK i MCS przy całkowitym stężeniu polisacharydów na poziomie 1% i zaobserwowali, że przy wysokiej zawartości KK otrzymywano maksymalne wielkości modułu sprężystości, natomiast wraz ze wzrostem udziału MCS w mieszaninie interakcje słabły. Optymalna synergia według różnych autorów ma miejsce przy stosunku KK/MCS od 1/1 do 10/1, zależnie od ogólnego stężenia polisacharydów i zawartości KCl [2, 4, 15, 48]. Torquois i wsp. [49] stwierdzili maksymalną synergię układu KK:MCS, sporządzonego w stosunku 50:50 w 0,1 M KCl, natomiast w przypadku mieszanin sporządzonych w 0,05 M KCl, w stosunku 60:40. W mieszaninach GK:MCS optymalna proporcja u różnych autorów wynosiła: 1:2, 1:1, 2:4 i 3:2 [7, 28, 41, 46], natomiast w układach GK:GG 2:1, 1:1 i 2:3 [22, 41, 47]. Oznaczano również właściwości tiksotropowe mieszanin GK:GG; najwyższym współczynnikiem tiksotropii charakteryzował się układ w stosunku 30:70 [22].

#### *d) temperatura*

Cainras i wsp. [4] przedstawili tezę, że aby nastąpiło żelowanie GK z MCS, układ musi być podgrzany do temperatury powyżej temperatury przejścia GK z formy uporządkowanej w formę nieuporządkowaną, co potwierdzały badania innych autorów [54]. Jednakże konieczność podgrzewania układów GK z galaktomannanami w celu uzyskania żelu jest tematem ciągłych sporów [8, 9, 37]. Mannion i wsp. [28] badali właściwości reologiczne ogrzewanych i nieogrzewanych mieszanin GK z MCS i mieszanin GK z frakcjami MCS. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowali dwa różne mechanizmy oddziaływań. Pierwszy występował w temperaturze pokojowej i powodował powstanie słabego i sprężystego żelu, który był niezależny od stosunku M:G w galaktomannanie i drugi, który miał miejsce po podgrzaniu i wyraźnie zależał od składu galaktomannanu. Lundin i Hermansson [26] zauważyli, że właściwości reologiczne mieszanin przygotowanych w temperaturze pokojowej zależały od stosunku M:G użytej MCS i wraz ze wzrostem stosunku M:G wrosła wartość  $G'$  badanej mieszaniny. Sugerowali iż wynika to z niszczenia siatki żelowej podczas mieszania w temperaturze pokojowej, co uniemożliwia powstanie silnego żelu. Zhan i wsp. [54] tłumaczą to natomiast tym, że wzrost temperatury powoduje zwiększenie stopnia nieuporządkowania, co sprzyja zachodzeniu interakcji z galaktomannanami. Natomiast Mannion i wsp. [28] ogrzewali roztwory GK i MCS do 60°C, a więc wyraźnie poniżej

temperatury zmiany uporządkowania GK, następnie ochładzali mieszaninę i uzyskiwali żel.

### Wykorzystanie synergistycznych oddziaływań pomiędzy polisacharydami

Mieszaniny KK-MCS znalazły bardzo wszechstronne zastosowanie. Wykorzystywane są w przemyśle spożywczym do produkcji galaretek owocowych, w wyrobach cukierniczych, pastach owocowych [19], natomiast mieszanina  $\lambda$ -karagenu z MCS, pomimo iż nie zaobserwowano żadnych synergistycznych oddziaływań pomiędzy tymi polisacharydami, poprawiała właściwości reologiczne bitej śmietany [6]. Zastosowanie w produktach mleczarskich samych galaktomannanów, jako stabilizatorów, wpływało na powstanie dużej synerezy, która nie występowała po zastosowaniu mieszanin galaktomannanów z karagenem. [20]. Mieszaniny KK-MCS wykorzystywane są również w biotechnologii do immobilizacji komórek różnych mikroorganizmów [2].

Układy GK:MCS znalazły zastosowanie w produkcji czekoladowych puddingów w proszku, lodów w proszku, niskocukrowych galaretek owocowych i itp. [10]. Natomiast mieszaniny GK:GG pomimo, że nie tworzą żeli, a tylko wykazują wyraźnie wyższą lepkość, wykorzystywane są w przemyśle tekstylnym, w produkcji żywności, w rolnictwie, a także podczas gaszenia pożarów [12, 46].

## LITERATURA

- [1] Andrade C., Garcia R., Abrrita T.: Viscometric and transmitted light investigation of agarose and agarose-guar water systems. *Polymer Bull.*, **27**, 1991, 297.
- [2] Arnaud J., Choplin L., Lacroix C.: Rheological behavior of kappa carrageenan/locust bean gum mixed gels. *J. Texture Studies*, **19**, 1989, 419.
- [3] Baker B., Carrow J., Woodmansee C.: Three-elemental colloid makes better low solid gel. *Food Ind.*, **21**, 1949, 617.
- [4] Cairns P., Miles M., Morris V., Brownsey G.: Comparative studies of the mechanical properties of mixed gels formed by kappa-carrageenan and tara or carob gum. *Food Hydrocolloids.*, **1**, 1986, 89.
- [5] Cairns P., Miles M., Morris V., Brownsey G.: X-Ray fibre diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. *Carbohydr. Res.*, **160**, 1987, 411.
- [6] Camacho M., Martinez-Navarrete N., Chiralt A.: Influence of locust bean gum/ $\lambda$ -carrageenan mixtures on whipping and mechanical properties and stability of dairy creams. *Food Res. Int.* **31**(9), 1998, 653.
- [7] Casas J., Garcia-Ochoa F.: Viscosity of solutions of xanthan/locust bean gum mixtures. *J. Sci. Food Agric.*, **79**, 1999, 25.
- [8] Cheetham N., Mashimba E.: Conformational aspects of xanthan-galactomannan gelation. *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1988, 195.
- [9] Cuvlier G., Launay B.: Xanthan – carob interactions at very low concentration. *Carbohydr. Polym.*, **8**, 1988, 271.



- [10] Damasio H., Costel E., Duran L.: Sensory quality of low-sugar orange gels with gellan, xanthan and locust bean gums. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.*, **204**, 1997, 183.
- [11] Dea I., McKinnon A., Rees D.: Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galacto-mannan. *J. Mol. Biol.*, **68**, 1972, 153.
- [12] Dea I., Morrison A.: Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **31**, 1975, 241.
- [13] Dea I., Morris E., Rees D., Welsh E., Barnes H., Price J.: Associations of like and unlike polysaccharides: mechanism and specificity in galactomannans interacting bacterial polysaccharides, and related systems. *Carbohydr. Res.*, **57**, 1977, 249.
- [14] Fernandes P.: Influence of galactomannan on the structure and thermal behaviour of xanthan/galactomannan mixtures. *J. Food Eng.*, **24**, 1995, 269.
- [15] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: A rheological characterization of kappa-carrageenan/galactomannan mixed gels: a comparison of locust bean gum samples. *Carbohydr. Polym.*: **16**, 1991, 253.
- [16] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Effect of galactomannan addition on the thermal behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydr. Polym.*: **19**, 1992, 261.
- [17] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Influence of locust bean gum on the rheological properties of kappa-carrageenan systems in the vicinity of the gel point. *Carbohydr. Polym.*, **22**, 1993, 99.
- [18] Fernandes P., Goncalves M., Doublier J.: Rheological behaviour of kappa-carrageenan/galactomannan mixtures at very low level of kappa-carrageenan. *J. Texture Stud.*, **25**, 1994, 267.
- [19] Fiszman S., Duran L.: Mechanical properties of kappa carrageenan-locust bean gum mixed gels with added sucrose. *Food Hydrocolloids* **3**(3), 1989, 209.
- [20] Fox J.: Thickening and gelling agents for food. Red. Imeson A. Blackie Academic & Profesional. London. 1997, 277.
- [21] Goncalves M., Gomes C., Langton M., Viebke C., Williams P.: Studies on  $\kappa$ -carrageenan/locust bean gum mixtures in the presence of sodium chloride and sodium iodide. *Biopolymers.*, **41**, 1997, 657.
- [22] Gustaw W., Achremowicz B., Mleko S.: Wpływ NaCl na właściwości reologiczne wybranych hydrokoloidów i ich mieszanin. *Żywność* **1** (18), 1999, 38.
- [23] Jansson P.E., Kenne L., Lindberg B.: Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydr. Res.*, **45**, 1975, 275.
- [24] Kovac P.: Useful incompatibility of xanthan gum with galactomannans. *Food Technol.*, **3**, 1973, 26-30.
- [25] Lundin L., Hermansson A.M.: Influence of locust bean gum on the rheological behaviour and microstructure of  $K^+$ -  $\kappa$ -carrageenan. *Carbohydr. Polym.*, **28**, 1993, 91.
- [26] Lundin L., Hermansson A-M.: Supermolecular aspects of xanthan – locust bean gum gels based on rheology and electron microscopy. *Carbohydr. Polym.*, **26**, 1995, 129.
- [27] Lundin L., Hermansson A-M.: Rheology and microstructure of Ca- and Na- carrageenan and locust bean gum gels. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 1997, 365.
- [28] Mannion R., Melia C., Launay B., Couvelier G., Hill S., Harding S., Mitchell J.: Xanthan/locust bean gum interactions at room temperature. *Carbohydr. Polym.*, **19**, 1992, 91.
- [29] McCleary B., Clark A.; Dea I., Rees D.: Enzymic hydrolysis, fine structure and gelling interactions of legume – seed and D-galacto-D-mannans. *Carbohydr. Polym.*, **8**, 1988, 271.
- [30] Morris E.: Mixed polymer gels. *Food Gels*, pod redakcją P. Harris. Elsevier Applied Science, London. 1990, 291.

- [31] Morris E.R., Rees D.A., Robinson G.: Cation – specific aggregation helices: domain model of polymer gel structure. *J. Mol. Biol.*, **138**, 1980, 349.
- [32] Murayama A., Ichikawa Y., Kawabata A.: Rheological properties of mixed gels of  $\kappa$ -carrageenan with galactomannan. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **59** (1), 1995, 5.
- [33] Parker A., Lelimosin D., Miniou C., Boulenguer P.: Binding of galactomannans to kappa-carrageenan after cold mixing. *Carbohydr. Res.*, **272**, 1995, 91.
- [34] Piculell L., Iliopoulos I., Linse R., Nilsson S., Torquois I., Viebke C., Zhang W.: Association and segregation in ternary polymer solution and gels. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 7*. IRL Press, Oxford. 1994, 309.
- [35] Piculell L., Zhang W., Torquois T., Rochas C., Tavel F., Williams P.: Effects of added galacto- and gluco-mannans on the NMR spectra of  $^{133}\text{Cs}$  ions in kappa-carrageenan gels. *Carbohydr. Res.* **265** (2), 1994, 281.
- [36] Rees D.: Shapely polysaccharides. *Biochem. J.*, **126**, 1972, 257.
- [37] Robinson G.: Rheological characterization of manufactured materials. *Rheology*. **1**, 1991, 91.
- [38] Rochas C., Landry S.: Molecular organization of kappa-carrageenan in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* **7**, 1987, 435.
- [39] Rochas C., Tavel F., Torquois T.: NMR studies of synergistic  $\kappa$ -carrageenan – carob galactomannan gels. *Int. J. Biol. Macromol.*, **12**, 1990, 353.
- [40] Rocks J.: Xanthan gum. *Food Technol.* **25**, 1971, 476.
- [41] Schorch C., Garnier C., Doublier J.: Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 1997, 165.
- [42] Sewall C.: Gelling interactions of phycocolloids extracted from red algae with a galactomannan from locust bean and a glucomannan from konjac tuber. *J. Appl. Phycology* **4**, 1992, 347.
- [43] Smidsrod O.: Structure and properties of the charged polysaccharides. IUPAC. 27<sup>th</sup> Int. Congr. Of Pure and Applied Chemistry. Ed. A. Vararavuon. Pergamon Press. New York, 1980, 315.
- [44] Stading M., Hermansson A-M.: Rheological behaviour of mixed gels of  $\kappa$ -carrageenan-locust bean gum. *Carbohydr. Polym.*, **22**, 1993, 49.
- [45] Tako M.: Synergistic interaction between deacylated xanthan and galactomannan. *J. Carbohydr. Chem.*, **10**, 1991, 619.
- [46] Tako M., Asato A., Nakamura S.: Rheological aspects of the intermolecular interaction between xanthan and locust bean gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1984, 2995.
- [47] Tako M., Nakamura S.: Synergistic interaction between xanthan and guar gum. *Carbohydr. Res.*: **16**, 1985, 207.
- [48] Tako M., Nakamura S.: Synergistic interaction between kappa-carrageenan and locust bean gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1986, 2817.
- [49] Torquois T., Rochas C., Tavel F.: Rheological studies of synergistic kappa carrageenan – carob galactomannan gels. *Carbohydr. Polym.*, **17**, 1992, 263.
- [50] Viebke Ch.: A light scattering study of carrageenan/galactomannan interactions. *Carbohydr. Polym.*, **28**, 1995, 101.
- [51] Viebke Ch., Piculell L.: Adsorption of galactomannans onto agarose. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 1996, 1.
- [52] Watase M., Nishinari K.: The rheological study of interaction between alkali metal ions and kappa-carrageenan gels. *Colloid & Polymer Sci.* **260**, 1982, 971.
- [53] Williams P., Clegg S., Langton M., Nishinari K., Piculell L.: Investigation of the gelation mechanism in  $\kappa$ -carrageenan/ konjac mannan mixtures using differential scanning calorimetry and electron spin resonance spectroscopy. *Macromolecules* **26**, 1993, 5441.

- [54] Zhan D.; Ridout M.; Brownsey G.; Morris V.: Xanthan – locust bean gum interactions and gelation. *Carbohydr. Polym.*, **21**, 1993, 53.

## SYNERGISTIC INTERACTIONS BETWEEN POLYSACCHARIDES IN MIXED SYSTEMS

### S u m m a r y

In this article, knowledge about synergistic interactions between the helical – forming polysaccharides, like carrageenan and xanthan gum and non-gelling galactomannans has been presented. Various theories about gelation mechanisms in mixed polysaccharides systems and the influence of several factors on the synergistic interactions have been reviewed. ❖