

# Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution

Patrick Aubin Dakia<sup>(1,2)</sup>, Bernard Wathelet<sup>(1)</sup>, Michel Paquot<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> ULg - Gembloux Agro-Bio Tech. Unité de Chimie biologique industrielle. Passage des Déportés, 2. B-5030 Gembloux (Belgique). E-mail : dakia.patrick@gmail.com

<sup>(2)</sup> Université d'Abobo-Adjamé (UAA). Unité de Formation et de Recherche en Sciences et Technologie des Aliments. 02 BP 801 Abidjan 02 (Côte d'Ivoire).

Reçu le 8 mai 2008, accepté le 8 mai 2009.

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'effet de la teneur en galactose sur les phénomènes d'interactions moléculaires et sur les propriétés des galactomannanes en solution. Il ressort de cette étude bibliographique que le degré de ramification des galactomannanes [exprimée par le rapport mannose sur galactose (M/G)] et leur distribution contrôlent la force des interactions qui influencent les propriétés macromoléculaires, rhéologiques, synergiques et émulsifiantes des galactomannanes. Les galactomannanes, bien que de structure générale similaire, se distinguent principalement dans leur degré de ramification en galactoses suivant l'origine, la distribution des unités galactose le long de la chaîne et la méthode d'extraction. Les galactomannanes, dont la chaîne principale de mannane est moins substituée par les unités de galactose, sont ceux qui interagissent le plus ou forment plus facilement des complexes avec d'autres biopolymères conduisant à la formation de réseaux en solution.

**Mots-clés.** Galactomannanes, teneur en galactose, interaction moléculaire, rhéologie.

## **Influence of galactose content on interactions phenomena and on galactomannans physicochemical properties in solution.**

The objective of this work was to study the effect of the galactose content on interactions phenomena and galactomannans properties in solution. This review indicates that the galactose content [expressed by the ratio mannose to galactose (M/G)] and galactose distribution control the strength of the interactions that influence the macromolecular, rheological, synergistic and emulsification properties of galactomannans. It appeared that all the galactomannans have a similar general structure but differ primarily in their galactose content and distribution of galactose units along the mannan backbone depending on the origin and the method of extraction. Galactomannans whose main chain of mannan is less substituted by galactose units are those that interact more among themselves or with other biopolymers forming a loose network.

**Keywords.** Galactomannan, galactose content, intermolecular association, rheology.

## 1. INTRODUCTION

Les galactomannanes (GM) sont des polysaccharides hydrosolubles et neutres, isolés de l'endosperme de graines d'environ 70 espèces de légumineuses (Dea et al., 1975) et de la paroi cellulaire de certaines bactéries. Les galactomannanes sont connus pour leurs propriétés de liaison depuis l'Antiquité. Les Égyptiens employaient la gomme de caroube pour coller les bandages des momies. Cependant, c'est seulement au 20<sup>e</sup> siècle que les galactomannanes sont devenus des produits industriels. Ils ont de nombreuses utilisations comme agent épaississant dans l'industrie alimentaire

(crèmes glacées, mayonnaises, sauces, produits de boulangerie, etc.) et dans l'industrie non-alimentaire [imprimerie, photographie, béton, explosifs, fluide de forage (pétrole), peinture, encre, cirage, textiles, produits de beauté, produits antidiarrhéiques, etc.] (Multon, 1984 ; Goycoola et al., 1995 ; Stephen et al., 1995 ; Batlle et al., 1997 ; Garti et al., 1997 ; Patmore et al., 2003).

Parmi les galactomannanes les plus connus et les plus commercialisés, on peut citer la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua* L.) produite principalement dans le pourtour méditerranéen ; la gomme de guar (*Cyamopsis tetragonolobus* (L.) Taub.) produite en Inde, au Pakistan

et aux USA ; la gomme de tara (*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze) produite au Pérou et la gomme de fenugrec (*Trigonella foenum-graecum* L.) produite en Inde, en Chine et au Canada (Garcia-Ochoa et al., 1992 ; Maier et al., 1993 ; Rejeb, 1995 ; Batlle et al., 1997). Ce sont toutes des plantes annuelles, à l'exception du caroubier qui est un arbre.

Il existe donc plusieurs sources de galactomannanes. Ils ont tous une structure générale semblable, constituée d'une chaîne principale de mannane sur laquelle il existe des ramifications d'une unité galactose. Ils se distinguent dans leur teneur en unité galactose exprimée par le rapport mannose sur galactose (M/G), dans la répartition des unités galactose le long de la chaîne de mannane et aussi dans leur masse molaire. (Fox, 1992 ; Azero et al., 2002). Cette différence dans la « microstructure » influencerait fortement les interactions moléculaires (da Silva et al., 1990 ; Mao et al., 2006) et les propriétés rhéologiques des solutions de galactomannanes.

L'objectif de ce travail est d'étudier, au regard de la bibliographie, l'influence de la teneur en galactose et des phénomènes d'interactions sur les caractéristiques macromoléculaires et les propriétés physico-chimiques ou fonctionnelles (solubilité, viscosité, viscoélasticité, tensioactivité) des galactomannanes.

## 2. STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES GALACTOMANNANES

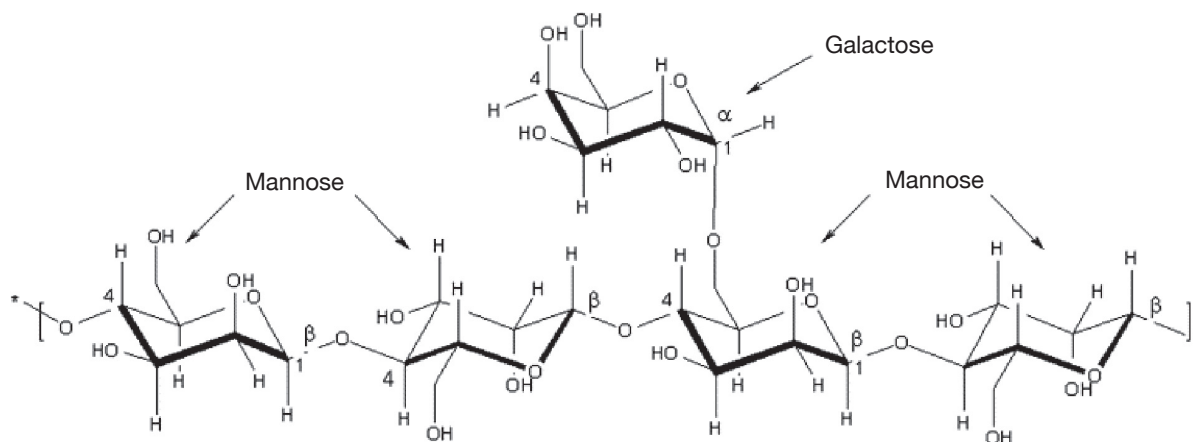
### 2.1. Teneur en galactose

Les galactomannanes présentent une structure primaire similaire consistant en une chaîne principale d'unités de  $\beta$ -D-mannose liées en (1 $\rightarrow$ 4) avec des ramifications d'unité  $\alpha$ -D-galactose liée en (1 $\rightarrow$ 6) à la chaîne

principale de mannane (Sabater de Sabates, 1979 ; Mallett et al., 1987 ; McClearly et al., 1988 ; Richardson et al., 1998). Cependant, la teneur en galactose (le degré de ramification exprimé aussi par le rapport mannose sur galactose M/G) de ces polymères naturels est sensiblement différent (**Figure 1**). Le rapport mannose sur galactose (M/G) (le nombre de résidus de mannose pour un résidu galactose) de la gomme de caroube (LBG) est approximativement égal à 4:1, tandis que celui de la gomme de tara (TG) est d'environ 3:1, celui de la gomme guar (GG) est d'environ 2:1 et celui de la gomme de fenugrec (FG) d'environ 1:1.

Le **tableau 1** présente différentes valeurs des propriétés structurales des galactomannanes et les facteurs pouvant les influencer. Ces résultats rapportent que le rapport M/G chez les GM peut varier en fonction du type de plante : FG (1,0:1) < GG (1,5-2:1) < TG (3,0:1) < LBG (3,7-4,0:1) (Puhan et al., 1996<sup>1</sup> cité par Batlle et al., 1997 ; Morris, 1998 ; Richardson et al., 1998 ; Ramirez, 2002 ; Brummer et al., 2003 ; Tavares et al., 2005 ; Secouard et al., 2007).

Des auteurs, partant du même type de plante ou de la même source de galactomannanes (GM), ont montré que les caractéristiques moléculaires des GM, telles que le rapport M/G et la masse molaire ( $M_w$ ), peuvent varier en fonction de la variété et des conditions de culture (climat, sol) (Bargallo et al., 1997 ; Lazaridou et al., 2000 ; Rizzo et al., 2004), ainsi que de la méthode d'extraction ou de préparation du polymère (da Silva et al., 1990 ; Sittikijyothin et al., 2005 ; Dakia et al., 2008).



**Figure 1.** Structure moléculaire des galactomannanes suivant le type de plante (rapport M/G : 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1 pour les gommes de fenugrec, de guar, de tara et de caroube, respectivement), reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Galactomannans molecular structure (M/G ratios: 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1 for fenugreek, guar gum, tara and carob, respectively)*, reproduced with Elsevier's permission (Secouard et al., 2007).

<sup>1</sup>Puhan Z. & Wielinga M.W., 1996. Products derived from carob pods with particular emphasis on carob bean gum (CBG). Report Technical committee of INEC.

**Tableau 1.** Propriétés moléculaires des galactomannanes des gommes de caroube (LBG), de guar (GG), de tara (TG) et de fenugrec (FG) — *Molecular properties of carob (LBG), guar (GG), tara (TG) and fenugreek (FG) galactomannans.*

Source	Qualité	M/G	Mw (g·mol <sup>-1</sup> )	[η] (ml·g <sup>-1</sup> )	Références
<i>Ceratonia siliqua</i> (Caroube, LBG)	Gomme brute (w)	3,50	1,024 × 10 <sup>6</sup>	710	Dakia et al., 2008
	Gomme brute (a)	3,60	0,900 × 10 <sup>6</sup>	1300	-
	Gomme brute (LM)	4,00	2,600 × 10 <sup>6</sup>	-	Rizzo et al., 2004
	Gomme brute (T)	2,90	2,700 × 10 <sup>6</sup>	-	-
	Gomme brute (7)	3,14	2,270 × 10 <sup>6</sup>	-	Lazaridou et al., 2000
	Gomme brute (10)	3,82	3,630 × 10 <sup>6</sup>	-	-
	Gomme brute (c)	4,17	1,940 × 10 <sup>6</sup>	1320	da Silva et al., 1990
	Gomme purifiée (p)	4,58	1,840 × 10 <sup>6</sup>	1280	-
	Gomme purifiée (F25 °C)	2,57	-	-	Gaisford et al., 1986
	Gomme purifiée (F80 °C)	4,55	-	-	-
<i>Caesalpinia spinosa</i> (Tara, TG)	Gomme brute	2,95	2,310 × 10 <sup>6</sup>	1496	Sittikijyothin et al., 2005
	Gomme purifiée	3,03	2,530 × 10 <sup>6</sup>	1646	-
	Gomme purifiée	3,00	2,100 × 10 <sup>6</sup>	1420	Tavarez et al., 2005
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i> (Guar, GG)	Gomme brute	-	1,220 × 10 <sup>6</sup>	925	Richardson et al., 1998
	Gomme purifiée	1,50	3,120 × 10 <sup>6</sup>	1620	Tavarez et al., 2005
	Gomme purifiée	2,00	1,303 × 10 <sup>6</sup>	1050	Brummer et al., 2003
	Gomme purifiée	1,80	-	1030	Azero et al., 2002
<i>Trigonella foenum-graecum</i> (Fenugrec, FG)	Gomme brute	1,00	-	-	Garti et al., 1997
	Gomme brute	1,00	-	-	Funami et al., 2007a
	Gomme purifiée	1,00	1,418 × 10 <sup>6</sup>	961	Brummer et al., 2003

Gomme brute (w) et gomme brute (a) — *Crude gum (w) and crude gum (a)* : gommes obtenues par prétraitement de décorticulation de la graine de caroubier à l'eau (w pour « water » en anglais) bouillante (LBGw) ou à l'acide (LBGa) — *Locust bean gum extracted from carob whole seeds by boiling water dehulling pre-treatment (w for "water" in English) or by acid dehulling pre-treatment (a for "acid")* ; Gomme brute (LM) et gomme brute (T) — *Crude gum (LM) and crude gum (T)* : gommes provenant de différentes variétés de caroubier d'Italie : la variété 'Latinissima' « LM » et la variété 'Tantillo' « T » — *gums from different carob tree varieties of Italy: the variety 'Latinissima' "LM" and the variety 'Tantillo' "T"* ; Gomme brute (7) et gomme brute (10) — *Crude gum (7) and crude gum (10)* : gommes provenant d'une même variété de caroubier, 'Batzuria' mais issues de différentes régions (conditions climatiques et du sol) de Grèce : l'échantillon n°7 provient de la région de Gavalohori au sud, tandis que l'échantillon n°10 provient de la région de Klima au nord-est — *gums from the same carob tree variety named "Batzuria" but from different regions (about climate and soil) of Greece: the sample n°7 is from the regions of Gavalohori in the south, while the sample n°10 is from the region Klima in the northeast* ; Gomme brute (c) et gomme purifiée (p) — *Crude gum (c) and purified gum (p)* : Gomme brute (LBGc) (c pour « crude » en anglais) obtenue par simple broyage de l'endosperme (source de la gomme) de la graine de caroubier, tandis que la gomme purifiée (p) est obtenue après solubilisation de la gomme brute dans l'eau et précipitation dans l'alcool (LBGp) — *Crude gum (LBGc) (c for "crude" in English) obtained by grinding the carob seed endosperm (the source of gum) while purified gum (p) (p for "purified") is obtained by solubilization of crude gum in water followed by precipitation in alcohol (LBGp)* ; Gomme purifiée (F25 °C) et gomme purifiée (F80 °C) — *Purified gum (F25°C) and purified gum (F80°C)* : fraction purifiée de gomme de caroube soluble à froid (LBG F25 °C) et fraction purifiée de gomme de caroube soluble à chaud (LBG F80 °C) — *Fraction of purified locust bean gum soluble at cold (LBG F25°C) and fraction of purified locust bean gum soluble at hot (LBG F80°C)*.

Ainsi, Rizzo et al. (2004) ont étudié des gommes de caroube issues de différentes variétés de caroubiers d'Italie et ont mis en évidence une différence dans le M/G : la variété 'Latinissima' « LM » a un M/G = 4,0 tandis que la variété 'Tantillo' « T » a un M/G = 2,9.

Lazaridou et al. (2000) ont montré, par leurs travaux sur des caroubiers de Grèce, que les propriétés moléculaires des GM peuvent changer au sein d'une même variété en fonction de la région de culture ou des conditions climatiques et du sol : l'échantillon n°7 de la variété 'Batzuria' provenant de la région de Gavalohori au sud sur l'île de Crète a un M/G = 3,14

tandis que l'échantillon n°10 de la même variété 'Batzuria', mais provenant de la région de Klima au nord-est sur l'île de Samos, a un M/G = 3,82.

Dakia et al. (2008) ont montré que le prétraitement de décorticulation de la graine de caroubier à l'eau bouillante (LBGw) ou à l'acide (LBGa) peut donner des valeurs de M/G légèrement différentes : (LBGw, M/G = 3,5 ; LBGa, M/G = 3,6).

Les travaux de da Silva et al. (1990) sur la gomme commerciale brute de caroube et de Sittikijyothin et al. (2005) sur la gomme commerciale brute de tara ont montré que la gomme purifiée (p) obtenue après

solubilisation dans l'eau et précipitation dans l'alcool présente un M/G différent de celui de la gomme brute (c) d'origine : LBGc (M/G = 4,17) et LBGp (M/G = 4,58) et TGc (M/G = 2,95) et TGp (M/G = 3,03).

D'autres auteurs (Gaisford et al., 1986 ; da Silva et al., 1990) ont fractionné la gomme de caroube par solubilisation à différentes températures. Ils ont montré que les rapports moléculaires M/G augmentaient en fonction de la température de solubilisation. Ainsi, des fractions de gomme de caroube solubles à froid (LBG F25°C, M/G = 2,57) ont présenté un M/G moins élevé que celui de la fraction soluble à chaud (LBG F80°C, M/G = 4,55).

Par ailleurs, Mallet et al. (1986) ont montré que la structure du galactomannane peut aussi changer en fonction du stade de développement de la graine de *Gleditsia triacanthos* L. (appelée aussi *honey locust* en anglais) :  $[\eta] = 1180,0 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le galactomannane de graines de 9 mois ;  $[\eta] = 1210,0 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  pour 12 mois et  $[\eta] = 1350,0 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  pour 24 mois.

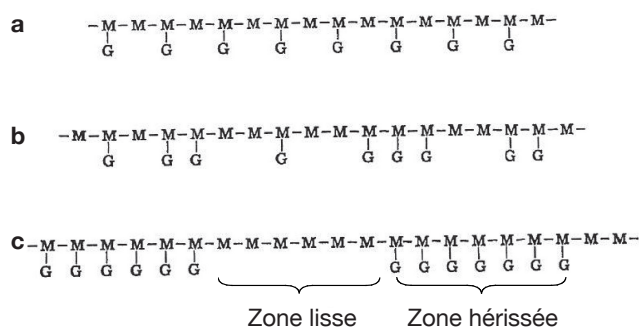
## 2.2. Répartition des unités galactose sur la chaîne de mannane

Il existe donc plusieurs types de galactomannanes de structure générale similaire, mais différents dans le nombre de galactose exprimé par le rapport mannose sur galactose (M/G). De plus, certains auteurs ont montré que la distribution des unités galactose sur la chaîne de mannose n'obéissait pas à une simple répartition statistique. L'utilisation d'enzyme (telle que la  $\beta$ -mannanase issue d'*Aspergillus niger* ou de graines de guar en germination) permet de dégrader le polymère de galactomannane. L'enzyme coupe les liaisons  $\beta$ -1,4 de la chaîne de mannane aux endroits dépourvus de galactose. L'analyse de la composition en monosaccharides sur les produits de dégradation (oligosaccharides) a permis de proposer trois types de distribution des unités galactose (**Figure 2**) :

- une disposition ordonnée ou régulière,
- une disposition aléatoire,
- une disposition en blocs uniformes (où les « zones lisses » totalement dépourvues de ramification de galactoses alternent avec les « zones hérissées » où les résidus galactose sont présents sur toutes les unités mannose) (Dea et al., 1975 ; Aspinall, 1983 ; Mc Cleary et al., 1984 ; 1985 ; 1988).

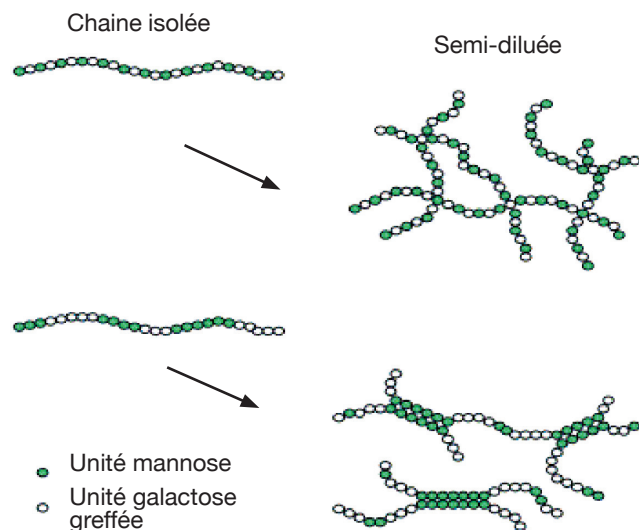
## 3. PHÉNOMÈNES D'INTERACTIONS MOLÉCULAIRES

Les zones non substituées des chaînes de galactomannanes sont à la base des interactions intra-moléculaires (la molécule se replie alors sur elle-même) et des associations inter-moléculaires (la



**Figure 2.** Différents types de distribution des résidus de galactose le long de la chaîne de mannane : une disposition régulière (a), une disposition aléatoire (b) et une disposition en blocs uniformes (c), reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Three typical distributions of galactose residues along the mannane chain are shown: ordered (a); random (b); blockwise (c), reproduced with Elsevier's permission* (Dea et al., 1975).

molécule s'associe alors à une autre molécule). En fait, le phénomène d'agrégation qui contrôle les propriétés de ces polymères hydrosolubles (en particulier quand ils sont neutres) trouve son origine dans l'établissement de ponts H coopératifs entre les zones des chaînes dépourvues de résidus galactose (**Figure 3**) (Rinaudo, 2001).

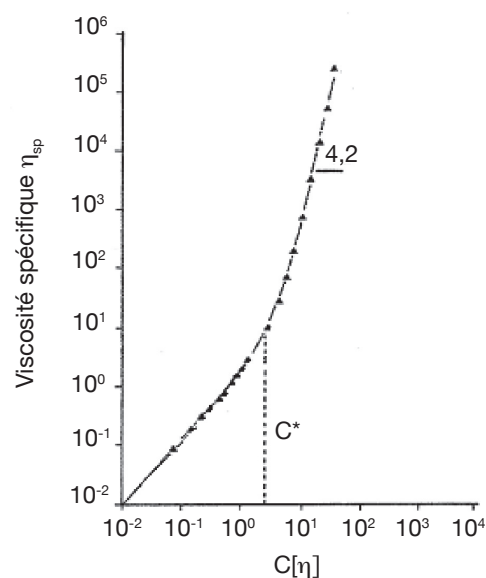


**Figure 3.** Représentation schématique des zones non substituées (absence d'unité galactose) responsables des interactions moléculaires dans les galactomannanes en solution semi-diluée, reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Schematic representation of the galactose distribution; role on semi-dilute solution properties. Blockwise mannose distribution favored cooperative interaction, reproduced with Elsevier's permission* (Rinaudo, 2001).



Rizzo et al. (2004) ont montré qu'un rapport rannose sur galactose élevé (équivalent à une faible teneur en résidus galactose dans la chaîne de galactomannane) entraînait une viscosité élevée. Ainsi, la variété 'Latinissima' « LM » (précédemment décrite au point 2.1, **tableau 1**) avec un M/G = 4,0 a présenté une viscosité de 0,280 Pa.s, tandis que la variété 'Tantillo' « T » avec un M/G = 2,9 a présenté une viscosité de 0,125 Pa.s pour les mêmes conditions d'extraction et de mesure [à 20 °C, à 1 % en masse, à pH 5 (tampon citrate)].

Notons que pour un polymère parfaitement soluble (les chaînes sont parfaitement indépendantes dans la solution), les enchevêtrements apparaissent progressivement au-delà de la concentration dite critique ( $C^*$ ) (occupation totale du volume par les macromolécules). C'est un phénomène très général pour un polymère de masse molaire suffisamment élevée. La concentration critique  $C^*$  (limite entre régime dilué et semi-dilué) est déterminée en première approximation par le croisement des deux segments de droite provenant d'une courbe maîtresse donnant la viscosité à gradient de vitesse nul ou très faible en fonction de la concentration en polymère ou du paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  en représentation log/log (**Figure 4**). L'augmentation de la concentration des molécules de galactomannanes en solution favorise l'interpénétration (ou le recouvrement)



**Figure 4.** Courbe maîtresse de variation de la viscosité spécifique newtonienne en fonction du paramètre de recouvrement  $C[\eta]$  pour le galactomannane de *Mimosa scabrella* (M/G ~ 1:1), reproduit avec la permission d'Elsevier — *Variation of the specific viscosity as a fonction of the overlap  $C[\eta]$  for galactomannan of *Mimosa scabrella* (M/G ~1 :1), reproduced with Elsevier's permission* (Ganter et al., 1992).

des chaînes macromoléculaires conduisant à la création d'enchevêtrements plus ou moins denses, mais favorisent aussi l'établissement d'interactions interchaînes. Ces phénomènes contribuent fortement au développement de la viscosité et expliquent la beaucoup plus forte dépendance de la viscosité avec la concentration que pour d'autres polymères. La valeur de la pente du segment de cette courbe dans le régime semi-dilué est directement reliée à la structure moléculaire du polymère de galactomannane en termes d'interactions (Doublier et al., 1981 ; Morris et al., 1981 ; Ganter et al., 1992 ; Kapoor et al., 1994, 1998 ; Rinaudo, 2001 ; Secouard et al., 2007).

#### 4. INFLUENCE DU DEGRÉ DE RAMIFICATION ET DES INTERACTIONS SUR LES PROPRIÉTÉS DES GALACTOMANNANES

##### 4.1. Influence sur les caractéristiques macromoléculaires

En premier lieu, il est utile de rappeler que les interactions intermoléculaires peuvent conduire à la formation d'agrégats qui peuvent rendre difficile la mise en solution des galactomannanes et encore compliquer leur étude, notamment la mesure de leurs masses molaires. D'importantes précautions sont à prendre à ce niveau.

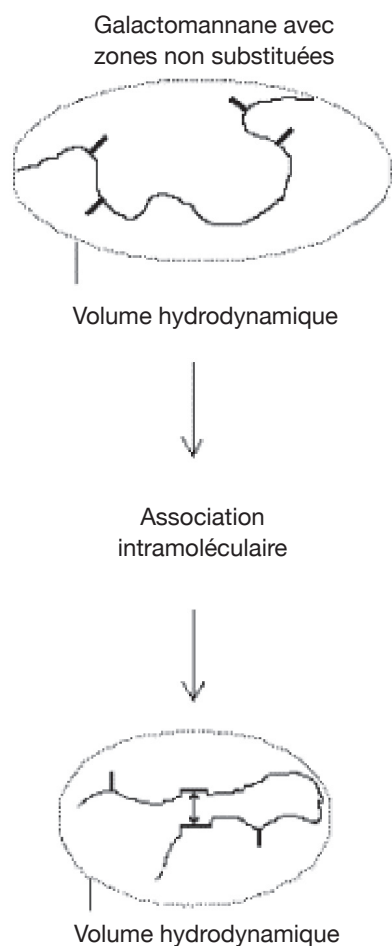
Richardson et al. (1998) ont évalué la masse molaire de la gomme de caroube par chromatographie d'exclusion (SEC) dans deux préparations, l'une avec de l'eau et l'autre avec du tampon phosphate pH 8 permettant d'éviter l'agrégation des polymères. La masse molaire moyenne ( $M_w$ ) de la gomme de caroube native (gomme brute) dans l'eau fut estimée à  $0,812 \times 10^6$  g·mol<sup>-1</sup>, tandis que dans le tampon phosphate, elle fut estimée à  $0,370 \times 10^6$  g·mol<sup>-1</sup>. Les valeurs de masse molaire des galactomannanes (de la LBG en particulier) sont en général artificiellement élevées en raison des associations intermoléculaires qui persistent souvent, même à de faibles concentrations ( $C = 0,1$  %) (Richardson et al., 1998).

Par conséquent, une certaine prudence doit être de mise si on compare les résultats obtenus par différents chercheurs. Outre les types de galactomannanes et leurs origines, les conditions de préparation et de mesure peuvent conduire à l'association des chaînes et, ainsi, influencer les mesures de masse molaires (Richardson et al., 1998 ; Brummer et al., 2003 ; Cunha et al., 2007).

Parmi les propriétés liées à la structure moléculaire, il y a aussi la viscosité intrinsèque ( $[\eta]$  exprimé en ml·g<sup>-1</sup>) qui correspond au volume spécifique hydrodynamique occupé par une unité de masse du polymère dans un

solvant donné. La valeur de ce paramètre peut aussi être influencée par les associations intramoléculaires et intermoléculaires. La **figure 5** représente les deux états d'une molécule isolée soit parfaitement soluble (et donc déployée ou bien gonflée par le solvant), soit une chaîne dans laquelle existeraient des liaisons H intrachaine.

Goycoola et al. (1995) ont observé une baisse de la viscosité intrinsèque des gommés de caroube (LBG) et de guar (GG) en milieu alcalin : LBG ( $[\eta] = 1210 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  dans 1 M NaCl ;  $[\eta] = 520 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  dans 1 M NaOH) et GG ( $[\eta] = 1250 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  dans 1 M NaCl ;  $[\eta] = 1190 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$  dans 1 M NaOH). Ces auteurs avancent que la réduction des valeurs macromoléculaires serait due à une dissociation des interactions moléculaires. En effet, bien que résistant à la dégradation aux pH extrêmes (en deçà de pH 3 et au-delà de pH 11)



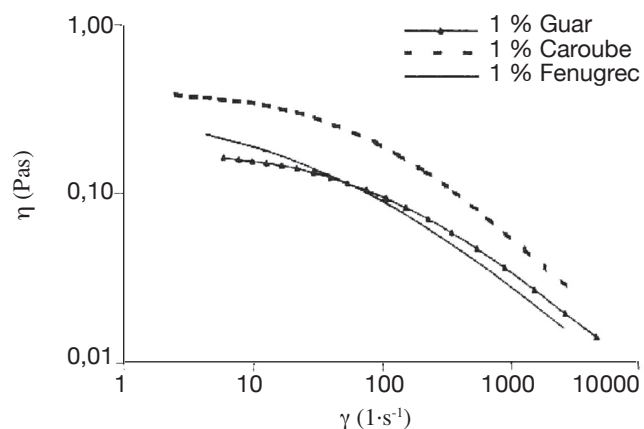
**Figure 5.** Représentation schématique de l'influence d'association intramoléculaire sur le volume hydrodynamique pour un échantillon de galactomannane en milieu dilué, reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Schematic model of the effect of intramolecular association on hydrodynamic volume for galactomannan samples in dilute solution, reproduced with Elsevier's permission* (Azero et al., 2002).

et à des températures élevées (au-delà de 80 °C), les hydroxyles des polysaccharides neutres sont ionisés à un pH élevé. Dès lors, l'apparition de répulsions électrostatiques entre les constituants des chaînes empêche ou réduit les associations intermoléculaires et provoque aussi la séparation des agrégats de polysaccharides.

#### 4.2. Influence sur la mise en solution et la viscosité

Les galactomannanes sont commercialisés et conservés sous forme de poudre. Lors de la mise en solution, les macromolécules contenant plus de résidus galactose seront plus facilement solubles à froid. C'est le cas du guar (M/G = 2:1) avec 40 % de galactose, qui atteint sa solubilité et sa viscosité maximum à partir de 40 °C. Par contre, les macromolécules peu ou pas ramifiées sont difficilement solubles et entraînent parfois la formation d'amas de polymères (grumeaux) très difficilement accessibles au solvant. Un chauffage (sous agitation forte) sera alors nécessaire pour atteindre une solubilisation et une viscosité maximum. C'est le cas de la caroube (M/G = 4:1) qui, avec 20 % de teneur en galactose, atteint sa solubilité et sa viscosité maximum à 80 °C (Doublier, 1975 ; Gaisford et al., 1986 ; Maier et al., 1993 ; Fennema, 1996 ; Kök et al., 1999 ; Dakia et al., 2008).

La **figure 6** présente les courbes de viscosité de solutions de différents galactomannanes. Ces courbes sont typiques des liquides rhéofluidifiants, c'est-à-dire que la viscosité apparente (en Pa.s) diminue lorsque la vitesse de cisaillement (en  $\text{s}^{-1}$ ) augmente. En effet, sous la



**Figure 6.** Comparaison des courbes de viscosité des galactomannanes de caroube (M/G = 4:1), de guar (M/G = 2:1) et de fenugrec (M/G = 1:1) à 25 °C et à 1 % de concentration en masse dans de l'eau distillée, reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Comparison of viscosity curve of galactomannans solutions at 25°C and 1% polymer concentration in distilled water for carob (M/G = 4:1), guar (M/G = 2:1) and fenugreek (M/G = 1:1), reproduced with Elsevier's permission* (Brummer et al., 2003).

contrainte du cisaillement imposée, les macromolécules de galactomannanes se déchevêtrent plus ou moins rapidement suivant la densité des enchevêtrements et la force des interactions pour s'orienter dans la direction du flux. Cette réorganisation des molécules se traduit par une baisse de la viscosité (Brummer et al., 2003 ; Sittikijyothin et al., 2005 ; Mao et al., 2006).

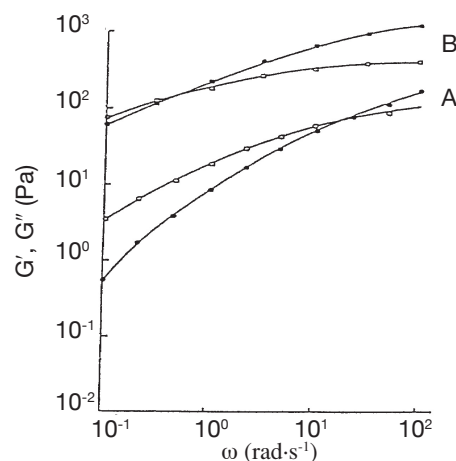
La **figure 6** montre, en outre, que pour une même concentration ( $C = 1\%$ ), la courbe de viscosité de la gomme de caroube ( $M/G \sim 4:1$ ) est au-dessus de celle des gommes de guar ( $M/G \sim 2:1$ ) et de fenugrec ( $M/G \sim 1:1$ ), traduisant une viscosité plus élevée avec la caroube. Cette observation traduit, selon les auteurs, la présence d'interactions plus importantes dans la solution de la caroube, du fait de ses nombreuses « zones lisses » (Brummer et al., 2003). Cependant, en toute rigueur, il faudrait comparer des produits de même masse molaire.

### 4.3. Influence sur les propriétés viscoélastiques

Les solutions macromoléculaires présentent également des propriétés viscoélastiques plus ou moins marquées du fait des interactions se produisant entre chaînes. L'utilisation des essais en régime harmonique (ou mesures en oscillation) est particulièrement efficace pour caractériser les propriétés viscoélastiques d'un matériau (c'est-à-dire analyser sa réponse lorsqu'il est soumis à différentes fréquences d'oscillation) et de renseigner sur la « structuration » du milieu.

Un exemple de courbes de variation des modules viscoélastiques  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence d'oscillation (ou de la pulsation) est montré à la **figure 7** pour des solutions de galactomannane de guar à 2 % (A) et 3 % (B). Nous constatons (**Figure 7**, courbe A) qu'aux basses fréquences, le module visqueux  $G''$  est au-dessus du module élastique  $G'$ . Ce comportement, au départ, est plus proche de celui d'un liquide visqueux car les enchevêtrements ont suffisamment de temps pour se dissocier et se reformer. Avec l'augmentation de la fréquence – donc la diminution du temps d'observation – le module élastique  $G'$  est dominant, le produit a un comportement plus proche de celui d'un solide élastique car les enchevêtrements n'ont plus le temps de se défaire.

Le point d'intersection des courbes  $G'$  et  $G''$  qui définit la zone de transition vers un comportement élastique dominant ( $G' > G''$ ) est caractéristique de la solution. Ce point se produira à des fréquences d'autant plus basses que la structuration (en termes de réseau) du milieu sera plus marquée. Il en sera ainsi lorsque la concentration de polymère en solution augmentera (comparaison des courbes A et B, **figure 7**). En effet, le développement des enchevêtrements ne peut se faire que si la concentration est suffisante pour obliger les pelotes individuelles à s'interpénétrer (Clark et al.,



**Figure 7.** Comportement viscoélastique d'une solution de galactomannane de guar pour des concentrations de 2 % (A) et 3 % (B) dans l'eau, à une température de 25 °C, □ module visqueux  $G''$  ■ module élastique  $G'$ , reproduit avec l'accord de Springer — *Plot of  $G'$  and  $G''$  vs frequency guar galactomannan at different concentration of 2% (A) and 3% (B) in water, at a temperature of 25°C.* □ *dynamic viscous modulus  $G''$* , ■ *dynamic elastic modulus  $G'$* , reproduced with Springer's permission (Clark et al., 1987).

1987 ; Kapoor et al., 1994 ; Coussot et al., 2002). Par ailleurs, certains auteurs (Dakia et al., 2008), après avoir comparé les propriétés viscoélastiques de divers galactomannanes de caroube, avancent qu'un galactomannane moins ramifié (de faible teneur en galactose) contribuerait aussi à la formation d'un réseau plus dense via des interactions moléculaires plus fortes. Les enchevêtrements se superposent donc toujours avec les interactions interchaines.

### 4.4. Influence sur les propriétés émulsifiantes

Malgré leur hydrophilie, car il s'agit de polysaccharides neutres riches en fonction OH (ne comportant pas de groupements hydrophobes mis à part les groupes C-H du cycle), les galactomannanes abaissent la tension de surface. En effet, des mesures de tension de surface ont montré que ces polymères peuvent modifier les valeurs de tension de surface et interfaciale (Gaonkar, 1991). Les raisons en sont encore mal connues. Bresolin et al. (1999a) et Huang et al. (2001) pensent qu'une petite quantité de protéine présente dans les préparations des polysaccharides est responsable des propriétés d'émulsification.

Garti et al. (1993 ; 1994 ; 1999) et Garti (2001) sont plutôt convaincus que les propriétés d'agent de surface des gommes caroube ( $M/G = 4$ ) et guar ( $M/G = 2$ ) sont des propriétés intrinsèques à ces polysaccharides et ne sont pas le fait d'une quelconque présence d'impuretés de nature protéique. Pour eux,

ces gommages stabilisent les émulsions en formant un film liquide autour des gouttelettes. Ils ont purifié la gomme de guar pour réduire sa teneur en protéine de 2,5 % à 0,8 % et ont trouvé des valeurs similaires de tensions de surface et interfaciales entre les deux types d'échantillons. Garti et al. (1997) ont obtenu des résultats allant dans le même sens avec la gomme de fenugrec ( $M/G = 1$ ).

Des expériences contradictoires existent dans ce domaine. Une étude récente de Brummer et al. (2003) sur la gomme de fenugrec purifiée a montré (Figures 8A et 8B) une réduction significative de la tensioactivité, après une dégradation enzymatique de la protéine à la pronase. Notons que la fraction A (FG A) a été purifiée par précipitation à l'éthanol, tandis que la fraction B (FG B) a été purifiée par précipitation à l'éthanol suivie d'une dégradation enzymatique de la protéine. Ces résultats tendent à montrer qu'une petite fraction protéique est associée (chimiquement ou physiquement) à la structure des polysaccharides. Dickinson (2003) a classé les galactomannanes parmi les hydrocolloïdes tensioactifs à côté de la gomme arabique et des pectines, après une large revue bibliographique.

Par ailleurs, les figures 8B et 8C semblent montrer que l'augmentation de la teneur en galactose chez les galactomannanes [LBG ( $M/G = 4$ ), GG ( $M/G = 2$ ), FG B ( $M/G = 1,05$ ), FG A ( $M/G = 1,02$ )], entraîne une diminution de la valeur de tension interfaciale. La gomme de fenugrec purifiée à l'éthanol, FG A ( $M/G = 1,02$ ), abaisse rapidement les valeurs de tension interfaciale en dessous de  $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  pour une concentration d'au moins 0,05 %, tandis que la gomme

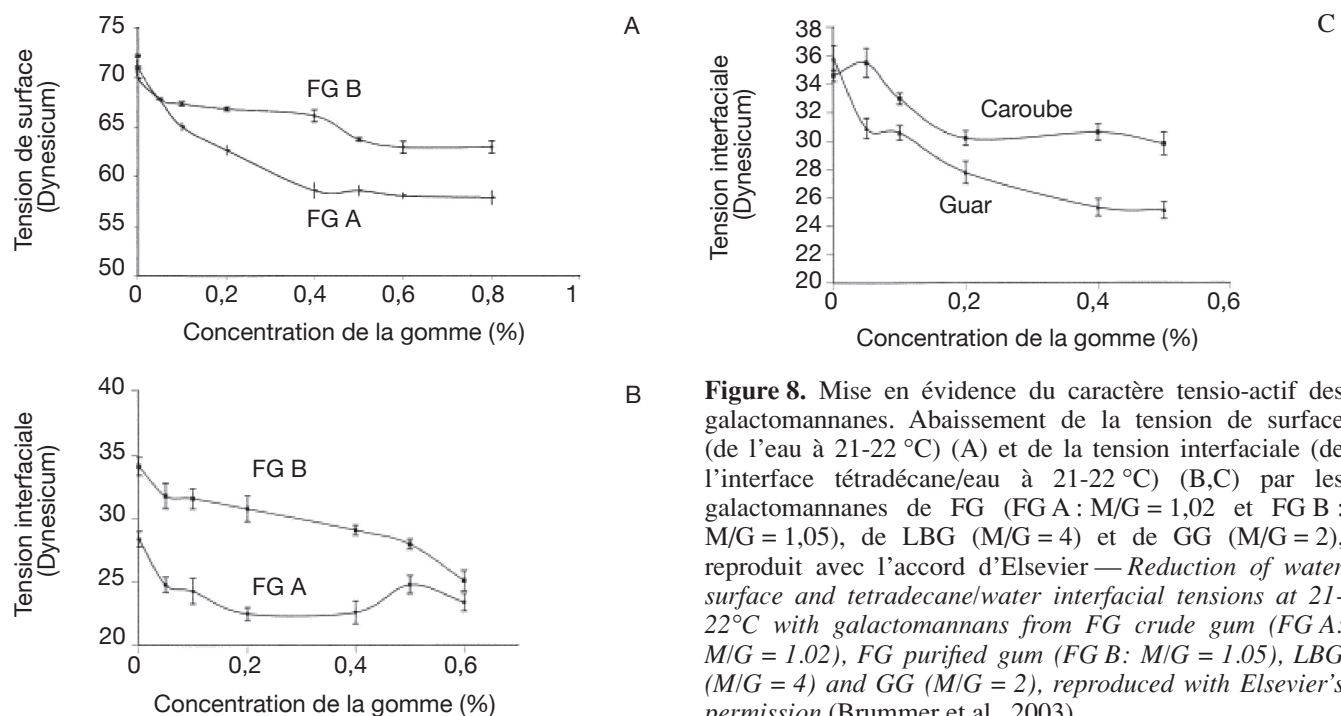
guar, GG ( $M/G = 2$ ), le fait pour une concentration d'au moins 0,4 %. Par contre, la gomme caroube, LBG ( $M/G = 4$ ), reste aux valeurs de  $\pm 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  aux concentrations étudiées (0 à 0,6 %).

Ces observations font penser qu'une structure plus ramifiée (équivalent à une teneur élevée en galactose) des galactomannanes favorise leurs propriétés de surface.

#### 4.5. Influence sur la formation de complexe avec d'autres biopolymères

La teneur en galactose des galactomannanes (GM) contrôle aussi le mécanisme d'interaction avec d'autres polymères tels que les carraghénanes ( $\kappa$  et  $\lambda$ ) (Fernandes et al., 1993 ; Turquois et al., 1994 ; Dunstan et al., 2001 ; Hernandez et al., 2001), le xanthane (Mannion et al., 1992 ; Fernandes, 1995 ; Bresolin et al., 1998 ; 1999b ; Goycoolea et al., 2001 ; Ramirez, 2002 ; Secouard et al., 2007), l'agar (Gonçalves et al., 2005), l'agarose (Viebke et al., 1996 ; Child et al., 2004), la cellulose (Newman et al., 1998), l'amidon (Sudhakar et al., 1996), les pectines (da Silva et al., 1994), les  $\beta$ ,  $\kappa$  and  $\alpha$ -caséines (Bourriot et al., 1999a ; 1999b ; Perissutti et al., 2002), les gélatines (Alves et al., 2001) et les protéines de soja (Sánchez et al., 1995 ; Tavares et al., 2005).

Les galactomannanes sont donc rarement utilisés seuls pour obtenir des textures gélifiées ou des solutions visqueuses. La force des interactions dans ces mélanges augmente avec la diminution de la teneur en galactose dans le galactomannane.



**Figure 8.** Mise en évidence du caractère tensio-actif des galactomannanes. Abaissement de la tension de surface (de l'eau à 21-22 °C) (A) et de la tension interfaciale (de l'interface tétradécane/eau à 21-22 °C) (B,C) par les galactomannanes de FG (FG A :  $M/G = 1,02$  et FG B :  $M/G = 1,05$ ), de LBG ( $M/G = 4$ ) et de GG ( $M/G = 2$ ), reproduit avec l'accord d'Elsevier — *Reduction of water surface and tetradecane/water interfacial tensions at 21-22°C with galactomannans from FG crude gum (FG A:  $M/G = 1.02$ ), FG purified gum (FG B:  $M/G = 1.05$ ), LBG ( $M/G = 4$ ) and GG ( $M/G = 2$ ), reproduced with Elsevier's permission (Brummer et al., 2003).*

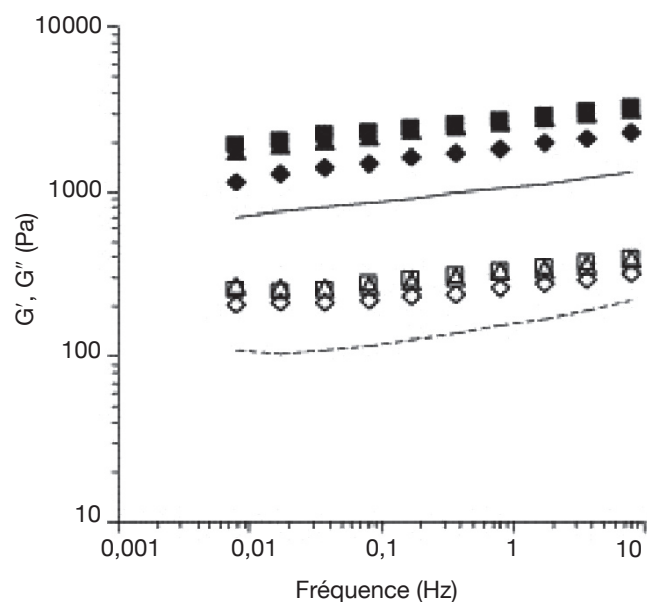


Ainsi, la gomme de caroube ( $M/G = 4$ ) interagit mieux que le guar ( $M/G = 2$ ) avec les carraghénanes pour former des gels plus consistants et plus élastiques (Andrade et al., 1999 ; Dunstan et al., 2001 ; Hernandez et al., 2001). Cette association avec les carraghénanes est développée pour fabriquer des substituts de gélatine.

La gomme de caroube et le xanthane réagissent en synergie pour donner des gels thermoréversibles qui restent stables à la congélation (Rinaudo, 2001 ; Ramirez, 2002). Les interactions au sein d'un gel de xanthane/galactomannane de *Schizolobium parahybae* ( $M/G = 3$ ) sont plus fortes et plus stables que dans un gel de xanthane/galactomannane de *Mimosa scabella* ( $M/G = 1,1$ ) (Bresolin et al., 1998 ; 1999b).

Par ailleurs, l'utilisation d' $\alpha$ -D-galactosidase permet de réduire la teneur en galactose du guar (au départ avec 40 % de teneur en galactose,  $M/G = 2$ ) pour aboutir à la production de galactomannanes qui interagissent mieux avec le xanthane, parfois au même degré que la caroube (20 % de teneur en galactose,  $M/G = 4$ ) (McClearly, 1981 ; 1984).

Tavares et al. (2005) ont montré que les propriétés viscoélastiques de protéines de soja sont améliorées par l'ajout de galactomannanes. On peut observer dans



**Figure 9.** Amélioration des propriétés viscoélastiques de protéines de soja (les lignes représentent la protéine seule) par l'ajout (0,2 % w/w) de galactomannane de GG ( $M/G : 1,5$ ) ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ ), de TG ( $M/G : 3,0$ ) ( $\blacktriangle, \blacktriangle$ ) et de LBG ( $M/G : 3,7$ ) ( $\blacksquare, \blacksquare$ ).  $G'$  : symboles pleins (en noir);  $G''$  : symboles ouverts (en blanc) — *Improvement of viscoelastic properties of soy protein (lines denote for the WPI alone) by adding (0.2% w/w) of galactomannan of GG ( $M/G : 1.5$ ) ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ ), TG ( $M/G : 3.0$ ) ( $\blacktriangle, \blacktriangle$ ), and LBG ( $M/G : 3.7$ ) ( $\blacksquare, \blacksquare$ ).  $G'$  : filled symbols;  $G''$  : open symbols; reproduced with Elsevier's permission (Tavares et al., 2005).*

leurs travaux (**Figure 9**) que la LBG ( $M/G = 3,7$ ), contenant moins de galactose et donc plus de zones non substituées, interagit mieux que la TG ( $M/G = 3,0$ ) et la GG ( $M/G = 1,5$ ) avec la protéine de soja pour former des gels physiques plus denses ou plus rigides (Tavares et al., 2005).

## 5. CONCLUSION

Il ressort de cette revue bibliographique que les chaînes de galactomannanes fortement ramifiées (avec un rapport  $M/G$  bas) interagissent préférentiellement avec l'eau, tandis que les chaînes peu ou pas ramifiées interagissent entre elles ou avec d'autres biopolymères par le biais des zones non-substituées. L'augmentation (ou la force) des interactions évolue avec la diminution du nombre d'unités galactose et la distribution en bloc des galactoses dans les galactomannanes. Cela montre que la teneur en galactose contrôle le mécanisme des interactions qui influencent les caractéristiques macromoléculaires (masse molaire et viscosité intrinsèque apparentes) et les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (solubilité, viscosité, viscoélasticité, agent de surface, effet synergique) des galactomannanes.

## Bibliographie

- Alves M.M., Garnier C., Lefebvre J. & Gonçalves M.P., 2001. Microstructure and flow behaviour of liquid water-gelatin-locust bean gum systems. *Food Hydrocolloids*, **15**(2), 117-125.
- Andrade C.T., Azero E.G., Luciano L. & Gonçalves M.P., 1999. Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *Int. J. Biol. Macromol.*, **26**(7), 181-185.
- Aspinall G.O., 1983. *The polysaccharides*. Vol. 2. New York, USA: Academic Press.
- Azero E.G. & Andrade C.T., 2002. Testing procedures for galactomannan purification. *Polymer Testing*, **21**(5), 551-556.
- Bargallo M.G., Di Lorenzo R., Meli R. & Crescimanno F. G., 1997. Characterization of carob gerplasm (*Ceratonia siliqua* L.) in Sicily. *J. Hort. Sci.*, **72**(4), 537-543.
- Batlle I. & Tous J., 1997. Properties. Agronomy: processing. *In: Carob tree, Ceratonia siliqua* L. Roma: IPGRI, CGIAR, 24-29, 61-62.
- Bourriot S., Garnier C. & Doublier J.L., 1999a. Phase separation, rheology and microstructure of micellar casein-guar mixtures. *Food Hydrocolloids*, **13**, 43-49.
- Bourriot S., Garnier C. & Doublier J.L., 1999b. Phase separation, rheology and structure of micellar casein-galactomannan mixtures. *Int. Dairy J.*, **9**, 353-357.

- Bresolin T., Milas M., Rinaudo M. & Ganter M., 1998. Xanthan-galactomannan interactions as related to xanthan conformations. *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**, 263-275.
- Bresolin F., Kennicutt R.C. & Garnett D.R., 1999a. The ionizing stars of extragalactic HII region. *Astrophys. J.*, **510**, 104.
- Bresolin T. et al., 1999b. Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan. *Int. J. Biol. Macromol.*, **26**, 225-231.
- Brummer Y., Cui W. & Wang Q., 2003. Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food Hydrocolloids*, **17**, 229-236.
- Child T.F. & Pryce N.G., 2004. Steady-state and pulsed NMR studies of gelation in aqueous agarose. *Biopolymers*, **11**(2), 409-429.
- Clark A.H. & Ross-Murphy S.B., 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels. *Adv. Polym. Sci.*, **83**(1987), 57-192.
- Coussot Ph. & Grossiord J.-L., 2002. Des sauces aux émulsions alimentaires. In : *Comprendre la rhéologie. De la circulation du sang à la prise du béton*. Les Ulis, France : EDP Sciences Éditions, 115-122.
- da Silva J.A.L. & Gonçalves M.P., 1990. Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food Hydrocolloids*, **4**, 277-287.
- da Silva J.A.L., Gonçalves M.P. & Rao M.A., 1994. Viscoelastic behaviour of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. *J. Food Eng.*, **18**(3), 211-228.
- Dakia P.A. et al., 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, **22**(5), 807-818.
- Dea I.C.M. & Morrison A., 1975. Chemistry and interactions of seed galactomannans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **31**, 241-242.
- Dickinson E., 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, **17**, 25-39.
- Doublier J.L., 1975. *Propriétés rhéologiques et caractéristiques macromoléculaires des solutions aqueuses de galactomannanes*. PhD thesis : Université Paris VI (France).
- Doublier J.R. & Launay B., 1981. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum food. *J. Texture Stud.*, **12**(2), 151-172
- Dunstan D.E. et al., 2001. Structure and rheology of the  $\kappa$ -carrageenan/locust bean gum gels. *Food Hydrocolloids*, **15**(4-6), 475-484.
- Fennema O.R., 1996. *Food Chemistry*. Vol. 1. New York, USA: Marcel Dekker.
- Fernandes P.B., Goncalves M.P. & Doublier J.L., 1993. Influence of locust bean gum on the rheological properties of kappa-carrageenan systems in the vicinity of the gel point. *Carbohydr. Polym.*, **22**(2), 99-106.
- Fernandes B.P., 1995. Influence of galactomannan on the structure and thermal behaviour of xanthan/galactomannan mixtures. *J. Food. Eng.*, **24**(2), 269-283.
- Fox J.E., 1992. Seed gums. In: Imeson A., ed. *Thickening and gelling agents for food*. London: Blackie Academic and Professional.
- Funami T. et al., 2007a. Functions of iota-carrageenan on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch in the presence or absence of various salts. *Food Hydrocolloids*, **22**(7), 1273-1282.
- Gaisford S.E., Harding S.E., Mitchell J.R. & Bradley T.D., 1986. A comparison between the hot and cold water-soluble fractions of two locust bean gum samples. *Carbohydr. Polym.*, **6**, 423-442.
- Ganter J.L.M.S. et al., 1992. Study of solution properties of galactomannan from the seeds of *Mimosa scabrella*. *Carbohydr. Polym.*, **17**(3), 171-175.
- Gaonkar A.G., 1991. Surface and interfacial activities and emulsion characteristics of some foods hydrocolloids. *Food Hydrocolloids*, **5**, 329-337.
- Garcia-Ochoa F. & Casas J.A., 1992. Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. *J. Sci. Food Agric.*, **59**, 97-100.
- Garti N., 2001. Food emulsifiers and stabilizers. In: Eskin N. A.M. & Robinson D.S., eds. *Food shelf life stability*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 211-263.
- Garti N. & Reichman D., 1993. Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers. *Food Microstruct.*, **12**, 411-426.
- Garti N. & Reichman D., 1994. Surface properties and emulsification activity of galactomannans. *Food Hydrocolloids*, **8**, 155-173.
- Garti N., Madar Z., Aserin A. & Sternheim B., 1997. Fenugreek galactomannans as food emulsifiers. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **30**(3), 305-311.
- Garti N., Aserin A. & Slavin Y., 1999. Competitive adsorption in O/W emulsions stabilized by the new *Portulaca oleracea* hydrocolloid and nonionic emulsifiers. *Food Hydrocolloids*, **13**(2), 139-144.
- Gonçalves S. & Romano A., 2005. Locust bean gum (LBG) as a gelling agent for plant tissue culture media. *Sci. Hortic.*, **106**(1), 129-134.
- Goycoolea F.M., Morris E.R. & Gidley M.J., 1995. Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of "hyperentanglement" in solution. *Carbohydr. Polym.*, **27**, 69-71.
- Goycoolea F.M., Milas M. & Rinaudo M., 2001. Associative phenomena in galactomannan-deacetylated xanthan system. *Int. J. Biol. Macromol.*, **29**, 181-192.
- Hernandez M.J. et al., 2001. Viscous synergism in carrageenans ( $\kappa$  and  $\lambda$ ) and locust bean gum mixtures: influence of adding sodium carboxymethylcellulose. *Food Sci. Technol. Int.*, **7**(5), 383-391.
- Huang X., Kakuda Y. & Cui W., 2001. Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, **15**(4-6) 533-542.

- Kapoor V.P., Milas M., Taravel F.R. & Rinaudo M., 1994. Rheological properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa*. buch.-hem. *Carbohydr. Polym.*, **25**, 79-84.
- Kapoor V.P. et al., 1998. *Cassia spectabilis* DC seed galactomannan: structural crystallographical and rheological studies. *Carbohydr. Res.*, **306**, 231-241.
- Kök M.S., Hill S.E. & Mitchell J.R., 1999. Viscosity of galactomannanes during high temperature processing: influence of degradation and solubilisation. *Food Hydrocolloids*, **13**(6), 535-542.
- Lazaridou A., Biliaderis C.G. & Izydorczyk M.S., 2000. Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: a comparison of samples from different carob tree populations. *J. Sci. Food Agric.*, **81**, 68-75.
- Maier H. et al., 1993. Guar, locust bean, tara and fenugreek gums. In: Whistler R.L. & BeMiller J.N., eds. *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives*. San Diego, CA, USA: Academic Press, 205-215.
- Mallett I., McCleary B.V. & Matheson N.K., 1987. Galactomannan changes in developing *Gleditsia triacanthos* seeds. *Phytochemistry*, **26**(7), 1889-1894.
- Mannion R.O. et al., 1992. Xanthan/locust bean gum interactions at room temperature. *Carbohydr. Polym.*, **19**(2), 91-97.
- Mao C.-F. & Chen J.-C., 2006. Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: an interpretation based on thixotropic behavior. *Food Hydrocolloids*, **20**(5), 730-739.
- McCleary et al., 1981. Effect of galactose content on the solution and interaction properties of guar and carob galactomannans. *Carbohydr. Res.*, **92**(2), 269-285.
- McCleary B.V., Dea I.C.M., Windust J. & Cooke D., 1984. Interaction properties of D-galactose-depleted guar galactomannan samples. *Carbohydr. Polym.*, **4**(4), 253-270.
- McCleary B.V., Clark A.H., Dea I.C.M. & Rees D.A., 1985. The fine structures of carob and guar galactomannans. *Carbohydr. Res.*, **139**, 237-260.
- McCleary B.V., 1988. Carob and guar galactomannans. *Methods Enzymol.*, **160**, 523-527.
- Morris V.J., 1998. Gelation of polysaccharides. In: Hill S. E., Ledward D.A. & Mitchell J.R. *Functional properties of food macromolecules*. Gaithersburg, MD, USA: Aspen Publishers Inc., 143-226.
- Morris E.R. et al., 1981. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polym.*, **1**, 5-21.
- Multon J.L., 1984. *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires*. Paris : Lavoisier.
- Newman R.H. & Hemmingson J.A., 1998. Interactions between locust bean gum and cellulose characterized by <sup>13</sup>C n.m.r. spectroscopy. *Carbohydr. Polym.*, **36**(2-3), 167-172.
- Cunha P.L.R., de Paula R.C.M. & Feitosa J.P.A., 2007. Purification of guar gum for biological applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, **41**(3), 324-331.
- Patmore J.V., Goff H.D. & Fandes S., 2003. Cryo-gelation of galactomannans in ice cream model systems. *Food Hydrocolloids*, **17**(2), 161-169.
- Perissutti G.E., Bresolin T.M.B. & Ganter J.L.M.S., 2002. Interaction between the galactomannan from *Mimosa scabrella* and milk proteins. *Food Hydrocolloids*, **16**(5), 403-417.
- Ramirez J.A., 2002. Effect of xanthan and locust bean gums on the gelling properties of myofibrillar protein. *Food Hydrocolloids*, **16**, 11-16.
- Rejeb N.M., 1995. *Le caroubier en Tunisie : situation et perspectives d'amélioration*. Paris : Centre de Recherches du Génie Rural.
- Richardson P.H., Willmer J. & Foster T.J., 1998. Dilute properties of guar and locust bean gum in sucrose solutions. *Food Hydrocolloids*, **12**, 339-348.
- Rinaudo M., 2001. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocolloids*, **15**, 433-440.
- Rizzo V. et al., 2004. Rheological properties and sugar composition of locust bean gum from different carob varieties (*Ceratonia siliqua* L.). *J. Agric. Food Chem.*, **52**(26), 7925-7930.
- Sabater de Sabates A., 1979. *Contribution à l'étude des relations entre caractéristiques macromoléculaires et propriétés rhéologiques en solution aqueuse concentrée d'un épaississant alimentaire : la gomme de Caroube*. Thèse de doctorat : ENSIA, Massy (France).
- Sánchez V.E., Bartholomai G.B. & Pilosof A.M.R., 1995. Rheological properties of food gums as related to their water binding capacity and to soy protein interaction. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **28**(4), 380-385.
- Secouard S., Grisel M. & Malhiac C., 2007. Flavour release study as a way to explain xanthan-galactomannan interactions. *Food Hydrocolloids*, **21**(8), 1237-1244.
- Sittikijyothin W., Torres D. & Gonçalves M.P., 2005. Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, **59**(3), 339-350.
- Stephen A.M. & Churns S.C., 1995. Introduction. In: Stephen A.M., ed. *Food polysaccharides and their application*. New York, USA: Marcel Dekker, 1-18.
- Sudhakar V., Singhal R.S. & Kulkarni P.R., 1996. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. *Food Chem.*, **55**(3), 259-264.
- Tavares C., Monteiro S.R., Moreno N. & Lopes da Silva J. A., 2005. Does the branching degree of galactomannans influence their effect on whey protein gelation? *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **270-271**, 213-219.
- Turquois T., Doublier J.L., Taravel F.R. & Rochas, 1994. Synergy of the kappa-carrageenan-carob galactomannan blend inferred from rheological studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, **16**(2), 105-107.
- Viebeck C. & Piculell L., 1996. Adsorption of galactomannans onto agarose. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 1-5.