

WALDEMAR GUSTAW, STANISŁAW MLEKO

## WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNE I ZASTOSOWANIE KARAGENÓW W MLECZARSTWIE

### Streszczenie

W pracy przedstawiono strukturę chemiczną i właściwości funkcjonalne karagenów. Hydrokoloidy te mogą być stosowane w żywności jako czynnik stabilizujący, zagęszczający i żelujący. Ich właściwości zależą od: budowy chemicznej, interakcji z innymi składnikami i jonami. Synergistyczne oddziaływania pomiędzy karagenami a białkami mleka i serwatki decydują o zastosowaniu ich w mleczarstwie.

### Wstęp

Hydrokoloidy stanowią ważną grupę dodatków do żywności. Są to naturalne polimery, najczęściej polisacharydy o dużej masie cząsteczkowej, które mogą być rozpuszczone lub rozproszone w wodzie, dające efekt zagęszczania i/lub żelowania.

Duże znaczenie hydrokoloidów wynika z ich właściwości funkcjonalnych przede wszystkim: zdolności do wiązania wody, ograniczania intensywności parowania, zmiany szybkość zamrażania i tworzenia kryształów lodu, możliwości regulowania właściwości reologicznych a także zdolności do stabilizowania pian i emulsji [6].

Jednym z częściej wykorzystywanych w produkcji żywności hydrokoloidów jest karagen.

### Występowanie karagenu

Pierwotnie karagen identyfikowano najczęściej z ekstraktem z czerwonych alg morskich *Chndrus crispus* (Irish moss) z rodziny *Girgartinaceae* rosnących wzdłuż wybrzeży atlantyckich Irlandii, Stanów Zjednoczonych, Kanady, półwyspu Iberyjskiego i Bretani [4].

Obecnie do wodorostów, które są źródłem różnych typów karagenów zalicza się algi z następujących rodzin: *Solieriaceae*, *Rhabdoniaceae*, *Hypneaceae*, *Phyllophora*

ceae, Gigartineae, Furcellariaceae i Rhodophylliaceae. Występują one oprócz wyżej wymienionych obszarów, także wzdłuż wybrzeży wschodniej Afryki, Filipin, Japonii, Indonezji i Chile [4, 25].

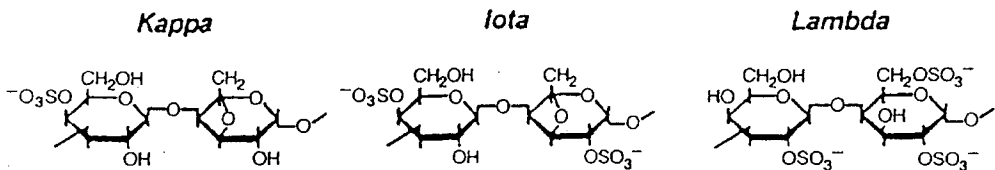
Do produkcji karagenów na skalę przemysłową wykorzystywane są tylko niektóre gatunki wodorostów. Najczęściej surowiec ten pozyskuje się z następujących gatunków: *Chondrus crispus*, *C. ocellatus*; *Gigartina stella*, *G. aciculans*, *G. pistillata*, *G. canaliculata*, *G. chamissoi*, *G. skattsbergii*, *G. radula*; *Gymnogongrus furcellatus*; *Eucheuma spinosum*, *E. cottoni*, *E. gelatinae*, *E. speciosa*, *E. uncatum*, *E. isoforme*, *Furcellaria fastigata*, *Aghardhiella tenera*, *Hypnea musciformis*, *H. spicifera* [4, 5, 26, 36, 38, 39].

### Budowa karagenu

Karageny są liniowymi polimerami zbudowanymi z reszt dwugalaktozowych, które mogą być połączone z innymi związkami [27].

W karagenach o niejednorodnym łańcuchu, niektóre ze związków anhydrogalaktozy zastąpione są przez monomery nazywane „skręcającymi”. Powodują one zmniejszenie mocy żelu wytwarzanego przez karagen, nawet przy obecności pojedynczego związku „skręcającego” na 200 „normalnych” związków galaktozy [36].

Podstawowa jednostka dwucukrowa łańcucha karagenu składa się naprzemiennie ze związków (1,3)  $\alpha$ -D-galaktopiranozy i (1,4)  $\beta$ -D-galaktopiranozy (rys. 1), w niektórych frakcjach drugi związek galaktopiranozy zastąpiony jest przez 3,6 anhydrogalaktozę. Rodzaj otrzymanej frakcji karagenu zależy od gatunku wodorostu i sposobu ekstrakcji [27]. Poszczególne wyizolowane frakcje oznaczano kolejnymi literami alfabety greckiego:  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\kappa$ ,  $\iota$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $\beta$ ,  $\zeta$ .



Rys. 1. Struktura chemiczna niektórych frakcji karagenu.

Fig. 1. Chemical structure of some carrageenans.

Związki galaktozy w poszczególnych frakcjach różnią się ilością i rozmieszczeniem grup siarczanowych a karageny z niektórymi egzotycznymi wodorostami charakteryzują się obecnością grup metoksylowych i pirogronianowych. Zawartość siarczanów

wynosi średnio około 21%, grupy siarczanowe występują w pozycjach C-2, C-4, C-5; nie stwierdzono estrów siarczanowych w pozycji C-3.

Smith i Cook użyli KCl do wyizolowania z wodorostu *Chondrus crispus* dwóch frakcji karagenu  $\kappa$  i  $\lambda$ . Jako  $\kappa$  określono część wytrąconą z roztworu, natomiast frakcja  $\lambda$  nie uległa precypitacji w obecności KCl. Etanol również powodował wytrącenie  $\kappa$ -karagenu ( $\kappa$ -k) z mieszaniny różnych frakcji tego polisacharydu.

Dalsze badania chemiczne ujawniły, że  $\kappa$ -k zbudowany jest z 4-siarczanu galaktozy i 3,6 anhydrogalaktozy, podczas gdy  $\lambda$ -karagen ( $\lambda$ -k) nie zawiera tego drugiego związku (rys. 1) [32].  $\kappa$ -K zawiera około 27% estrów siarczanowych, natomiast frakcja  $\lambda$  do 39% [9].

Badając wodorost *Gigartina skottsbergi* zauważono, że w zależności od fazy jego rozwoju biosyntetyzuje on różne frakcje karagenu [4, 28]. To samo zjawisko odkryto u wodorostów z rodziny *Phyllophoraceae*. W fazie haploidalnej produkują one frakcję  $\kappa$ , natomiast w fazie diploidalnej frakcję  $\lambda$ . Zależność ta nie występuje u wodorostów z rodziny *Solieraceae* [36].

$\iota$ -Karagen ( $\iota$ -k) jest kolejną szeroko stosowaną frakcją. Jest on zbudowany z regularnie powtarzających się związków  $\rightarrow 3$ - $\alpha$ -D-galaktozo-6-siarczanu-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-3,6 anhydro-galaktozo-2-siarczanu-(1 $\rightarrow$ ) (rys. 1). Frakcję tę odkryto w wodorosie *Euchema spinosum* zawsze ze swoim prekursorem,  $\nu$ -karagenem, który przechodzi w  $\iota$ -k po reakcji z zasadami [27]. Łańcuchy  $\iota$ -k charakteryzują się dużą nieregularnością ich chemicznej struktury. Występujące w łańcuchu związki „skręcające” powodują wzrost jego elastyczności i redukcję przestrzeni zajmowanej przez cząsteczki karagenu [12].

W fazie stałej obie frakcje  $\kappa$  i  $\iota$  mają podobną współosiową budowę składającą się z równoległych prawoskrętnych podwójnych heliksów. Dla  $\iota$ -k obrót heliksu wynosi 2,66 nm, natomiast dla  $\kappa$ -k 2,5 nm [27].

$\beta$ -karagen wykryto w wodorostach *Euchema gelatinae* i *E. speciosa*, jest on idealnie liniowym polimerem niezawierającym estrów siarczanowych carrabiozy (4- $\beta$ -D-galaktopiranozo-3,6 anhydro- $\alpha$ -D-galaktopiranozy) [26].

Karagenem jest także furcelaran pozyskiwany z wodorostu *Furcellaria fastigata*. Ma on budowę bardzo podobną do  $\kappa$ -k, różni się tylko zawartością półestrowych grup siarczanowych. Furcelaran zawiera jedną taką grupę na 3 lub 4 związki galaktozy, natomiast frakcja  $\kappa$ -k jedną grupę na 2 związki cukrowe [35].

Natywny karagen występuje najczęściej w postaci hybrydy więcej niż jednej frakcji [4].

## Właściwości reologiczne roztworów karagenu

Właściwości reologiczne roztworów różnych frakcji karagenu decydują o ich zastosowaniu. Karageny są rozpuszczalne w wodzie dając roztwory o dużej lepkości. Właściwość ta spowodowana jest ich nierozgałęzioną, liniową strukturą i polielektryczną naturą. Wzajemne odpychanie się wielu ujemnie naładowanych grup estrowych kwasu siarkowego, rozmieszczonych wzdłuż łańcucha polimeru jest przyczyną rozproszenia cząsteczek w roztworze, co spowodowane jest przez otoczenie grup hydrofilowych karagenu cząsteczkami wody.

Rozpuszczalność karagenu w wodzie zależy od budowy chemicznej frakcji, środowiska i temperatury. Rozpuszczalność galaktanów wzrasta wraz ze zwiększeniem stopnia estryfikacji, a maleje ze wzrostem liczby cząsteczek anhydrogalaktozy. Karageny żelujące rozpuszczają się po podgrzaniu do 60–75°C, podczas gdy nieżelujące rozpuszczają się w zimnej wodzie. W rozpuszczalnikach organicznych i w oleju karagen jest nierozpuszczalny [29].

Wodne roztwory karagenów stosowanych przemysłowo o stężeniu 1,5%, cechują się lepkością od 5 mPas do 800 mPas podczas pomiaru w temp. 75°C. Lepkość roztworów karagenu zależy od stężenia, budowy chemicznej frakcji i masy cząsteczkowej karagenu, a także od obecności jonów i temperatury. Lepkość wzrasta wykładniczo wraz ze wzrostem koncentracji, co jest typowym zachowaniem dla liniowych polimerów, a związane jest ze zwiększeniem interakcji pomiędzy łańcuchami [2].

Wśród różnych typów karagenów można wyróżnić dwie grupy: żelującą i nieżelującą. Do pierwszej zaliczamy frakcje:  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\kappa$ ,  $\iota$ ,  $\beta$  i ich hybrydy. Żelują one w obecności jonów potasowych lub po potraktowaniu ich alkaliami w wysokiej temperaturze. W wyniku tego procesu usuwane są grupy siarczanowe z pozycji C-6, co poprawia właściwości żelujące karagenu.

Do drugiej grupy zaliczane są frakcje:  $\lambda$ ,  $\zeta$ ,  $\theta$  i ich hybrydy, które nie żelują po potraktowaniu ich alkaliami [37].

„Żelujące” typy karagenów, aby uległy rozpuszczeniu, wymagają podgrzania, żelują natomiast podczas chłodzenia. Odkryto jednak, że  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k żelują po zneutralizowaniu ich alkalicznych roztworów w fazie stacjonarnej [11]. Poszczególne frakcje karagenu wymagają różnych stężeń do wytworzenia żelu o określonych właściwościach,  $\iota$ -k żeluje przy mniejszym stężeniu w porównaniu do  $\kappa$ -k i furcellaranu [36].

Zachowanie pojedynczych cząsteczek, jak i agregatów cząsteczkowych ma duży wpływ na powstawanie żeli. Przy wzroście stężenia polisacharydu, wzrastają interakcje pomiędzy jego cząsteczkami, co ma bezpośredni wpływ na wzrost lepkości wewnętrznej, która u  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k wynosi ok. 300 ml/g. Frakcja  $\kappa$ -k cechuje się jednak mniejszą lepkością wewnętrzną w porównaniu do  $\lambda$ -k [9]. W roztworach o stężeniu

powyżej 0,4% obu powyższych frakcji pomiar lepkości wewnętrznej nastęrcza dużo trudności [29].

W badaniach z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej zaobserwowano, iż  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k o właściwościach żelujących, wytwarzają mikrowłókna o szerokości od 80 do 50 angstromów, natomiast  $\lambda$ -k o szerokości około 15 angstromów [11].

Zdolność żelowania karagenu związana jest bardzo wyraźnie z obecnością jonów w roztworze, a szczególnie kationów. Zarówno jednowartościowe jak i dwuwartościowe kationy wzmagają żelowanie karagenu.

Wartość modułu elastyczności  $G'$  dla żeli  $\kappa$ -k w obecności jonów jednowartościowych była najwyższa dla cezu i potasu, a dużo niższa w przypadku sodu i litu [21].

Stwierdzono, że dwuwartościowe jony  $Ba^{2+}$  i  $Sr^{2+}$  najbardziej sprzyjały żelowaniu  $\kappa$ -k, podczas gdy  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  wpływ w mniejszym stopniu [36].

Żele  $\kappa$ -k powstałe w środowisku jonów potasowych są najmocniejsze w porównaniu do innych jonów i moc ich wzrasta ze wzrostem stężenia  $K^+$ . Moc żeli  $\kappa$ -k z czystym sodem w małym stopniu zależy od stężenia  $Na^+$  [10]. Inni badacze podają, że  $\kappa$ -k w obecności jonów sodowych nie wykazuje zdolności do tworzenia żeli [2]. Natomiast żele tej frakcji z jonami wapniowymi są słabe o porównywalnej wartości modułu  $G'$  do żeli w środowisku jonów sodowych [10].

Furcelaran i  $\kappa$ -k w obecności jonów potasowych tworzą łamliwe, kruche i skłonne do synerazy żele [3].

$\iota$ -K wykazuje małą specyficzność do jonów jednowartościowych  $Na^+$  i  $K^+$ , natomiast obecność jonów wapniowych wyraźnie sprzyja żelowaniu tej frakcji. Dominujący wpływ  $Ca^{2+}$  na żelowanie  $\iota$ -k wywołany jest dużą gęstością ładunków rozmieszczonych na łańcuchach tego polimeru [20]. Żele formowane przez  $\iota$ -k są bardziej elastyczne, niełamliwe, klarowne i nie ulegają synerazie, są bardzo podobne do żeli żelatynowych, ale mają wyższą temperaturę topnienia [3].

W badaniach poświęconych wpływowi różnych jonów na żelowanie karagenu skoncentrowano się głównie na kationach, natomiast jest stosunkowo mało prac badawczych dotyczących wpływu anionów. Stwierdzono brak wpływu  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $JO_3^-$  lub  $SO_4^{2-}$  jako soli potasowych na żelowanie  $\kappa$ -k [36]. W obecności jodowych i rodankowych soli sodu, litu i amonu  $\kappa$ -k wytwarza podwójny heliks, ale nie żeluje [1]. Przebadano również wpływ różnych anionów dodawanych w postaci soli amonowych na żelowanie  $\kappa$ -k. Najwyższą wartość modułu elastyczności oznaczono dla  $NH_4F$  przy stężeniu 0,3M a nieco niższe dla  $NH_4Cl$  i  $NH_4Br$ , natomiast  $NH_4J$  przeciwdziałał agregacji i żelowaniu  $\kappa$ -k [40].

Cukry również mają wpływ na żelowanie  $\kappa$ -k a ma to szczególnie duże znaczenie przy produkcji żelowanych deserów i innych produktów spożywczych. Stwierdzono,

że temperatura topnienia i żelowania  $\kappa$ -k jest liniowo zależna od stężenia cukru i ilości grup hydroksylowych dodanego cukru. Ryboza i gliceryna powodują obniżenie temperatury przejścia zolu w żel agarowy, a w przypadku karagenu jej podwyższenie [18].

Proces żelowania frakcji  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k jest odwracalny pod wpływem działania wysokich temperatur [32].

Morris i wsp. [16] przypuszczają, że żelowanie  $\kappa$ -k jest procesem dwustopniowym. Cząsteczki polimeru w wysokich temperaturach np. powyżej 40°C w 1% roztworze tworzą nieuporządkowane spirale. W drugim etapie podczas obniżania temperatury lub wzrostu koncentracji polisacharydu następuje transformacja w strukturę podwójnego heliksu. Heliksy ulegają dalej agregacji na skutek obecności specyficznych jonów metali i spadku temperatury. Rochas i Rinaudo [28] sugerują także, że w czasie dwustopniowego procesu zachodzi również częściowa krystalizacja helikalnych dimerów, tj. łączenie dwóch pojedynczych heliksów. Ostatnio Picullel [23] potwierdził słuszność przypuszczeń Morris'a i wsp. [16] na temat tworzenia podwójnego heliksu podczas żelowania karagenu. Stwierdził on, że powstawanie tej struktury zapoczątkowane jest przez obecność kationów, które stabilizują helikalną konformację. Kationy wspomagające żelowanie karagenu np.  $K^+$ , są bardziej efektywnymi stabilizatorami niż te, które nie mają takiej zdolności (np.  $Li^+$ ). Stabilizowanie struktury helikalnej przez jony  $K^+$  polega na ekranowaniu ładunku grupy siarczanowej  $\kappa$ -k. Duża skuteczność jonów  $K^+$  w promowaniu tworzenia heliksu w porównaniu do  $Na^+$  wynika z dużego powinowactwa jonów potasowych do słabych anionów [2]. Nilsson i Picullel [17] zaproponowali termodynamiczny/elektrostatyczny model działania jonów na transformację nieuporządkowanej spirali w podwójny heliks, który jest zgodny z następującymi przypuszczeniami:

- między nieuporządkowanymi spiralami a wszystkimi jonami występują interakcje w postaci przyciągania elektrostatycznego (siły kolumbowskie),
- interakcje zachodzą również pomiędzy uporządkowaną strukturą podwójnego heliksu a wszystkimi dwuwartościowymi jonami oraz litem, sodem i jonami amonowymi; heliksy mają miejsca selektywnego wiązania jonów potasu, rubidu i cezu.

W innym modelu żelowania wyjaśniono przejście zolu w żel prostym modelem międzycząsteczkowego, strukturalnego przejścia nieuporządkowanej spirali w pojedynczy heliks. Następnie pojedyncze heliksy ulegają agregacji przy udziale jonów [39].

Mało uwagi poświęcono żelowaniu mieszanin  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k. Duże podobieństwo struktur wytwarzanych podczas żelowania obu frakcji sugeruje możliwość powstawa-

nia podwójnego heliksu przy udziale obu związków [27]. Jednak Picullel [24] opisuje żelowanie obu frakcji jako niezależne od siebie.

### **Żelowanie karagenu w mieszaninach z białkami mleka i serwatki**

Jednym z najważniejszych zastosowań karagenu jest użycie go do wytwarzania deserów mlecznych o wymaganej teksturze. Związane jest to z unikalną właściwością tego polisacharydu tj. reaktywnością z białkami i zdolnością do stabilizowania białek mleka [3].

Właściwości żeli mleka uzyskanych po dodaniu  $\kappa$ -k i  $\iota$ -k są bardzo podobne do żeli wodnych.  $\kappa$ -K daje żele sztywne i łamliwe, podczas gdy  $\iota$ -k gumowate i elastyczne. Żele mleczne karagenu w porównaniu do wodnych, przy takim samym stężeniu hydrokoloidy są od 3 do 10 razy twardsze, a różnicy nie można tłumaczyć obecnością w mleku jonów promujących żelowanie karagenu ani też wpływem części stałych mleka [13, 41].

$\lambda$ -K o odpowiednio dużej masie cząsteczkowej, nieżelujący w wodzie w obecności jonów potasowych i wapniowych, tworzy giętkie żele w mleku jeżeli stosuje się go w dostatecznie dużym stężeniu [34].

Sugeruje to, że tworzenie trójwymiarowej siatki zachodzi nie tylko przy udziale interakcji pomiędzy karagenem a jonami  $\text{Ca}^+$  i  $\text{K}^+$ , ale musi być spowodowane wiązaniem grup siarczanowych polisacharydu z micelami kazeiny. Hansen [8] odkrył, że podczas gdy mleko odtłuszczone zawierające rozpuszczony karagen poddano ultrawirrowaniu, cały karagen uległ sedymentacji razem z kazeiną.  $\beta$  i  $\alpha_s$  kazeina reagowały z karagenem tylko w obecności jonów wapniowych, natomiast  $\kappa$ -kazeina może łączyć się z karagenem również bez udziału jonów wapnia [7, 22].

Snoeren [34] stwierdził obecność wiązań elektrostatycznych pomiędzy  $\kappa$ -kazeiną a  $\kappa$ -k,  $\iota$ -k i  $\lambda$ -k. Hydrokoloidy te wiążą się z posiadającymi pozytywny ładunek grupami aminokwasów kazeiny. Reakcja ta może zachodzić również w normalnym pH mleka (ok. 6,6), gdyż mimo tego, iż sumaryczny ładunek białek jest w tych warunkach ujemny, fragmenty  $\kappa$ -kazeiny pomiędzy 97 a 112 resztą aminokwasową posiadają dodatni ładunek i mogą oddziaływać z grupami siarczanowymi karagenu. Najprawdopodobniej w czasie żelowania karagenu w mleku zachodzą oba typy wiązań pomiędzy polisacharydem a micelami kazeinowymi: elektrostatyczne i przy udziale jonów. Wiązania elektrostatyczne występują tylko przy żelowaniu  $\lambda$ -k w mleku, natomiast w przypadku  $\iota$ -k i  $\kappa$ -k łączą się one z micelami za pomocą obu wiązań.

Mączka chleba świętojańskiego zachowuje się w mleku podobnie do  $\lambda$ -k. Hydrokoloid ten również nie żeluje w wodzie, żeluje natomiast w mleku. Po dodaniu mączki chleba świętojańskiego do roztworu  $\kappa$ -k zaobserwowano występowanie efektu syner-

gistycznego pomiędzy tymi polisacharydami, który uwidocznił się zmianą tekstury żelu z łamliwej na elastyczną oraz zmniejszeniem synerezy [19].

$\kappa$ -K może również stabilizować  $\alpha_s$ -kazeinę, przez co zapobiega jej precypitacji w obecności jonów wapniowych [9].

Reakcje między białkami serwatkowymi, a karagenem są bardzo słabo poznane, jednak dodatek koncentratu białek serwatkowych (Whey Protein Concentrate – WPC) do roztworu karagenu powodował istotny wzrost lepkości [31]. Mleko [15] stwierdził, iż desery otrzymane z użyciem izolatu białek serwatkowych oraz  $\kappa$ -k posiadały lepsze właściwości w porównaniu do deserów otrzymanych z dodatkiem białek mleka. Badania nad żelami białek serwatkowych z  $\kappa$ -k wykazały, iż interakcje pomiędzy kazeiną a karagenem zachodzą w temperaturze pokojowej, natomiast białka serwatkowe reagują z  $\kappa$ -k podczas ogrzewania.

### Zastosowanie karagenu

Karagen wykorzystywany jest głównie w mleczarstwie do produkcji m.in. mleka zagęszczonego i skondensowanego, mleka czekoladowego, napojów mlecznych, jogurtów i deserów mlecznych oraz śmietanki UHT [30].

Karagen w produktach mlecznych stosowany jest w stężeniach od 0,025% (w mleku czekoladowym w celu stabilizowania cząstek kakao) do 0,3% w żelowanych deserach mlecznych [4, 25].

Właściwości żelujące karagenu i jego zdolność do wiązania wody wykorzystywane są przy produkcji niskocukrowych dżemów, galaretek, lodów, wyrobów mięsnych i past. Ponieważ karagen nie ulega hydrolizie w przewodzie pokarmowym i może formować żele o niskiej zawartości cukru jest stosowany do produkcji niskokalorycznej żywności, a przy produkcji keczupów i sosów sałatkowych wykorzystuje się go jako stabilizatora. Hydrokoloid ten znalazł również zastosowanie przy produkcji kremów cukierniczych, deserów mrożonych, pasztetów i pokarmu dla zwierząt [29].

## LITERATURA

- [1] Borgstom J., Picullel L., Viebke C., Talmon Y.: On the structure of aggregated kappa- carrageenan helices. A study by cryo-TEM, optical rotation and viscometry. *International Journal of Biological Macromolecules*, **18**, 1996, 223.
- [2] Braudo E.E.: Mechanism of galactan gelation. *Food Hydrocolloids*, **6** (1), 1992, 25.
- [3] Chinachoti P.: Carbohydrates: functionality in food. *Am. J. Clin. Nutr.*, **61**, 1995, 922S.
- [4] Dziezak J.D.: A focus on gums. *Food Technology*, **45** (3), 1991, 118.
- [5] Falshaw R., Furneaux R.H.: Carrageenan from the tetrasporic stage of *Gigartina decipiens* (*Gigartinaeae*, *Rodophyta*). *Carbohydr. Res.*, **252**, 1994, 171.



- [6] Glicksman M.: Utilization of natural polysaccharide gums in the food industry. *Adv. Food Res.*, **11**, 1962, 110.
- [7] Grindrod J., Nickerson T.A.: Effect of various gums on skimmilk and milk proteins. *J. Dairy Sci.*, **51** (6), 1968, 834.
- [8] Hansen P.M.T.: Distribution of carrageenan stabilizers in milk. *J. Dairy Sci.*, **49**, 1966, 698.
- [9] Hansen P.M.T.: Stabilisation of  $\alpha_s$ -casein by carrageenan. *J. Dairy Sci.*, **51** (2), 1968, 192.
- [10] Hermansson A-M., Eriksson E., Jordansson E.: Effects of potassium, sodium and calcium on the microstructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels. *Carbohydr. Polym.*, **16**, 1991, 297.
- [11] Kanzawa Y., Koreeda A., Harada A., Harada T.: Electron microscopy of the gel-forming ability of polysaccharide food additives. *Agric. Biol. Chem.*, **53** (4), 1989, 979.
- [12] Kirby A.R., Gunning A.P., Morris V.J.: Imaging polysaccharides by atomic force microscopy. *Biopolymers*, **38**, 1996, 355.
- [13] Lynch G.M., Mulvihill D.M.: The influence of casein on rheology of kappa carrageenan gels. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 7th Ed.* 1993 (ed. 1994), 323.
- [14] Mleko S.: Rheological properties of milk and whey protein desserts. *Milchwissenschaft*. **52** (5), 1997, 262.
- [15] Mleko S., Li-Chan E., Pikus S.: Interactions of kappa carrageenan with whey proteins in gels obtained at different pH. *Food Research International* (w druku).
- [16] Morris E. R., Rees D.A., Robinson G.: Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *J. Mol. Biol.*, **138**, 1980, 349.
- [17] Nilsson S., Piculle L.: Helix-coil transition of ionic polysaccharides. Analyzed within the Poisson-Boltzman model. 2. Effects of salt concentration on the thermal transition. *Macromolecules*, **22**, 1989, 3011.
- [18] Nishinari K., Watase M., Miyoshi E., Takaya T., Oakenfull D.: Effects of sugar on the gel-sol transition of agarose and  $\kappa$ -carrageenan. *Food Technology*, **49** (10), 1995, 90.
- [19] Noronha R.L., Damasio M.H., Pivatto M.M., Negrillo B.G.: Development of the attributes and for texture descriptive analysis of milk gels aided by multivariate statistical procedures. *Food Quality and Preference*, **6**, 1995, 49.
- [20] Norton I.T.: The influence of ionic environment and polymeric mixing on physical properties of iota and kappa carrageenan systems. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 5th Ed.* 1989, 511.
- [21] Oakenfull D., Scott A.: The role of the cation in the gelation of kappa carrageenan. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 5th Ed.* 1989, 507.
- [22] Payens T.A.J.: Light scattering of protein reactivity of polysaccharides especially of carrageenans. *J. Dairy Sci.*, **55** (2), 1972, 141.
- [23] Piculle L.: Gelling Carrageenans. *Food Polysaccharides*. 1995, 205.
- [24] Piculle L.: Rheology of iota carrageenan gels containing small amounts of kappa-carrageenan. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 6th Ed.* 1991, 155.
- [25] Rasmussen J.: Carrageenan a versatile food additive. *Scandinavian Dairy Information*, **8** (2), 1994, 54.
- [26] Reen D., Santos G., Dumont L., Parent C., Stanley N., Stancioff D.:  $\beta$ -carrageenan : isolation and characterization. *Carbohydr. Polym.*, **22**, 1993, 247.
- [27] Ridaut M.J., Garza S., Brownsey G.J., Morris V.J.: Mixed iota-kappa carrageenan gels. *International Journal of Biological Macromolecules*, **18**, 1996, 5.
- [28] Rochas C., Rinaudo M.: Activity coefficients of counterions and conformation in kappa carrageenan systems. *Biopolymers*, **19**, 1980, 1675.

- [29] Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: Dodatki funkcjonalne do żywności. *Agro&Food Technology*, 1993.
- [30] Sanderson G.r.: Polysaccharides in food. *Food Technology*, **35** (6), 1981, 50.
- [31] Schmidt K.A., Smith D.E.: Milk reactivity of gum and milk protein solutions. *J. Dairy Sci.*, **72**, 1992, 3290.
- [32] Smith D., Cook W., Neal J.: Physical studies on carrageenin and carrageenin fractions. *Arch. Biochem. Biophys.*, **53**, 1954, 192.
- [33] Smith D., Cook W.: Fractionation of carrageenin. *Arch. Biochem. Biophys.*, **45**, 1953, 232.
- [34] Snoeren T.H.M.: Kappa- carrageenan. A study on its physicochemical properties, sol-gel transition and interaction with milk proteins. Thesis. Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek, Ede. The Netherlands, 1972.
- [35] Stading M.: Rheological behaviour of biopolymer gels in relation to structure. SIK-Report 1993, 594.
- [36] Stading M.: Gel structure and rheology in theory and practice. SIK-Report. 1991,553.
- [37] Stancioff D.J., Stanley N.J.: Infrared and chemical studies of algal polysaccharides. *Proc. XIth. Seaweed. Symp.*, 1969, 282.
- [38] Stortz C.A., Cerezo A.S.: The systems of carrageenan from cystocarpic and tetrasporic stages from *Ireda unulosa*: fractionation with potassium chloride and methylation analysis of the fractions. *Carbohydr. Res.*, **242**, 1993, 217.
- [39] Tanaka R., Hatakeyama H., Hatakeyama T., Phillips G.O.: Differential scanning calorimetric studies of Philippines natural grade  $\kappa$ - carrageenan. *Food Hydrocolloids*, **10** (4), 1996, 441.
- [40] Watase M., Nishinari K., Williams P.A., Phillips G.O.: Effect of ammonium salts on rheological and thermal properties of kappa- carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, **4** (3), 1990, 227.
- [41] Xu S.Y., Stanley H.D., Davdson V.J., Le Maguer M.: Hydrocolloid/milk gel formation and properties. *Journal of Food Science*, **57** (1), 1992, 96.

## FUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATION OF CARRAGEENANS IN DAIRY TECHNOLOGY

### S u m m a r y

In this article, the chemical structure and functional properties of carrageenans has been presented. This hydrocolloids can be used as a stabilizing, thickening and gelling agent. These properties of different carrageenans are based on their chemical structure and interactions with other molecules and ions. Synergistic effect of carrageenans with milk and whey proteins enables using them in dairy technology. ❖