

CHARAKTERYSTYKA WYKORZYSTANIA WYBRANYCH SUBSTANCJI KRIOOCHRONNYCH W ZAMRAŻANIU I PRZECHOWYWANIU ŻYWNOSCI

Katarzyna Kozłowicz

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Streszczenie. W pracy przeanalizowano problematykę wykorzystania i zastosowania hydrokoloidów jako substancji kriochronnych w procesie zamrażania i zamrażalniczego przechowywania żywności. Przedstawiono również charakterystykę i przykłady zastosowania karagenów. Stwierdzono, że wprowadzenie hydrokoloidów polisacharydowych do modyfikowanej żywności wpływa na przebieg procesu jej zamrażania. Ich działanie jest zróżnicowane w zależności od budowy i właściwości funkcjonalnych. Ponadto, ograniczają one w znacznym stopniu negatywny wpływ tego procesu na zmiany strukturalne zamrażanej i przechowywanej żywności.

Słowa kluczowe: zamrażanie, hydrokoloidy, karagen, krioprotektanty, przechowywanie

WSTĘP

Problem polegający na pogarszaniu się jakości przechowywanej żywności w czasie składowania znany jest od dawna. Stosowane wcześniej takie procesy utrwalające, jak: naturalne chłodzenie, suszenie, solenie i wędzenie żywności czy też procesy fermentacyjne, nie odbiegały znacznie od dziś prowadzonych. Wybór najkorzystniejszej technologii wydłużania okresu przydatności do spożycia (*shelf life*) surowców i produktów żywnościowych zależy zarówno od rodzaju produktu, zmian jego jakości podczas przetwarzania i przechowywania jak też od rodzaju opakowania i dystrybucji. Powszechnie stosowaną metodą w przemyśle i w życiu codziennym, która umożliwia długotrwałe zachowanie pożądanej jakości produktów żywnościowych jest zamrażanie. Na rozwój tej formy utrwalania żywności duży wpływ ma wzrost zainteresowania konsumentów żywnością wygodną o wysokim stopniu przetworzenia (*high-convenience food*), ułatwiającą szybkie przygotowanie posiłków oraz zniwelowanie skutków sezonowych wahań podaży niektórych surowców. W praktyce przemysłowej żywność jest poddawana działaniu niskich temperatur w celu zachowania naturalnych walorów żywienio-

Adres do korespondencji – Corresponding author: Katarzyna Kozłowicz, Katedra Chłodnictwa i Energetyki Przemysłu Spożywczego, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Doświadczalna 44, 20-280 Lublin, e-mail: katarzyna.kozlowicz@up.lublin.pl

wych, a niekiedy specjalnej struktury i konsystencji produktu, które są pożądane w konsumpcji, np. lodów, sorbetów, mrożonych jogurtów czy deserów. Zróżnicowana oferta tych produktów podlega ciągłemu technologicznemu, produktowemu i surowcowemu rozwojowi [Rahman 2007].

Zmiany fizycznego stanu wody zawartej w żywności oraz ich skutki, wraz z oddziaływaniem innych składników, powodują w czasie zamrażania i przechowywania zmiany strukturalne i teksturalne żywności, w niektórych przypadkach istotnie obniżając jej jakość. Zakres zachodzących zmian można ograniczyć m.in. poprzez wprowadzenie do produktów substancji ochronnych zwanych krioprotektantami, do których zaliczamy hydrokoloidy polisacharydowe. Wykazują one właściwości modyfikowania zdolności materiału do wiązania i utrzymywania wody w żywności, a tym samym wpływają na obraz i przebieg procesu zamrażania, m.in. poprzez wzrost lepkości produktu, utrudniając przebieg procesów dyfuzji. Dlatego też opracowanie technologii zamrażania odpowiednio kształtującej procesy tworzenia się kryształów lodu, celem ograniczenia ich niekorzystnych oddziaływań, daje możliwość zachowania założonych walorów żywieniowych, właściwości sensorycznych i przydatności użytkowej produktów zamrażanych.

Celem pracy jest analiza problematyki wykorzystania i uwarunkowań zastosowania hydrokoloidów polisacharydowych jako substancji kriochronnych (krioprotektantów) w procesie zamrażania i zamrażalniczego przechowywania żywności.

PROCESOWA I TECHNOLOGICZNA CHARAKTERYSTYKA UTRWALANIA ŻYWNOCI POPRZEZ ZAMRAZANIE

Zamrażanie jest najczęściej skutkiem procesu obniżania temperatury produktu, od jego temperatury początkowej do dowolnie niskiej temperatury, założonej technologicznie. Powstająca w produkcji podczas jego zamrażania struktura lodu, z zawartej w produkcie wody, sprzyja obniżeniu aktywności wody i spowolnieniu reakcji chemicznych, enzymatycznych i mikrobiologicznych, co prowadzi do stabilności produktu podczas jego przechowywania. Fundamentalne czynniki, które towarzyszą procesom formowania się kryształów lodu są stosunkowo złożone. Proces zamrażania, który obejmuje przechłodzenie, powstawanie zarodków (homo i heterogeniczne) i wzrost kryształów oraz rekrytalizację jest zależny od termodynamiki i kinetyki procesu (przepływ ciepła, właściwości przenikania masy) oraz od składu, wielkości i formy geometrycznej produktu. Modyfikacja tych czynników może ostatecznie prowadzić do określonych zmian w formowaniu się kryształów lodu i późniejszej jakości produktu [Bald 1991, Da-Wen Sun 2006, Finney i in. 1998].

Oprócz pozytywnych efektów procesu zamrażania, powstałe kryształy lodu stanowią w większości przypadków efekt niepożądany, powodujący mechaniczne naruszenie struktury (nieodwracalne zmiany tekstury) i zmianę składu chemicznego zamrożonego produktu. Zakres tych zmian uzależniony jest przede wszystkim od metody realizacji i warunków zamrażania, głównie od szybkości tego procesu [Ferrero i Zaritzky 2000, Kozłowicz i Kluza 2012]. Zasadniczy wpływ na szybkość i efektywność zamrażania, oprócz cech wyjściowych produktu, mają parametry prowadzenia procesu i zastosowa-

na metoda zamrażania. W zależności od produktu, skali produkcji, rodzaju opakowania oraz dostępności i ceny czynników chłodniczych, obecnie stosuje się zamrażanie w powietrzu (owiewowe i fluidyzacyjne), zamrażanie kontaktowe, zamrażanie immersyjne oraz zamrażanie przy użyciu dwutlenku węgla i ciekłego azotu. Zamrażanie owiewowe w powietrzu odbywa się w tunelach i jest najpowszechniej wykorzystywane ze względu na łatwą eksploatację urządzeń i uniwersalność zastosowania. Zamrażanie kontaktowe należy do najstarszych technik zamrażania i bardzo szeroko jest wykorzystywane na statkach do zamrażania ryb. Zamrażanie immersyjne realizuje się jednym z trzech sposobów: przez zanurzenie produktu w ciekłym ośrodku chłodzącym, przez jego zraszanie lub omywanie produktu cieczą chłodzącą. Metoda ta pozwala uzyskać duże szybkości zamrażania, dzięki pełnemu kontaktowi całej powierzchni zamrażanego produktu z cieczą ochładzającą (duże współczynniki wnikania ciepła przy stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia czynnika od -25 do -35°C). Urządzenia tego typu posiadają małe wymiary i są proste w konstrukcji. Ostatnio coraz częściej wykorzystuje się zamrażanie produktów z zastosowaniem skroplonych gazów. Metoda ta zwana kriogeniczną, wykorzystując ciekły azot o temperaturze wrzenia -196°C lub ditlenek węgla o temperaturze sublimacji -78°C , charakteryzuje się bardzo wysokimi współczynnikami wnikania ciepła, znacznymi wartościami czynnej różnicy temperatur i w konsekwencji bardzo krótkimi czasami zamrażania [Da-Wen Sun 2006]. Badania własne [Kozłowicz i Kluza 2012] potwierdziły, że realizacja procesu w ciekłym azocie zapewniła najwyższą wartość szybkości zamrażania $35,7 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$, w porównaniu z zamrażaniem np. żeli przy użyciu kriostatu cieczowego (środowisko chłodzące glikol), szybkość zamrażania w takim samym przypadku wynosiła $5,0 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$. Do rozwoju postępu w przemyśle chłodniczym przyczyniają się prace nad zamrażaniem w podwyższonym ciśnieniu (*High Pressure Freezing*) [Chevalier i in. 2000].

Rozwiązaniem problemu nadmiernego wzrostu kryształów lodu i odwodnienia białek w trakcie zamrażania i przechowywania żywności mrożonej może być dodatek substancji określanych mianem stabilizatorów, substancji kriochronnych czy krioprotektantów [Hajduk 1994]. Oprócz wspomnianej modyfikacji zdolności materiału do wiązania i utrzymywania wody, wpływu na przebieg procesu zamrażania (m.in. poprzez obniżenie temperatury początku krystalizacji wody wymrażalnej) i na wzrost lepkości produktu utrudniający przebieg dyfuzji [Damodaran 2007, Fennema i in. 1973, Sutton i Wilcox 1998] wpływają one na wspomaganie korzystnego zachowania białek podczas zamrażania polegającego m.in. na zwiększaniu hydratacji łańcuchów polipeptydowych, zapobieganiu interakcjom podczas wymrażania wody w produkcji [Chikhalikar i in. 2000, Dziomdziora 2006, Dziomdziora i Krala 2003, Hajduk 1994].

Działanie substancji kriochronnych wyjaśnia się hipotezami tzw. „lodowego moderatora” oraz „strukturalnej wody” Karrowa i Webba [Kluza 1997]. Według hipotezy „lodowego moderatora” wiele substancji ochronnych czy stabilizatorów może wpływać na szybkość tworzenia się lodu i stopień przechłodzenia produktu. Utrudniają one orientowanie się molekuł wody w kierunku siatki krystalicznej, determinują rozmiar, kształt i rozmieszczenie kryształów lodu w produkcji oraz liczbę powstających kryształów w formie heksagonalnej. Według hipotezy „strukturalnej wody” większa część wody wolnej oraz związanej (np. z białkami), zawartej w produkcie ma strukturę „kratową”.

Substancje kriochronne w czasie zamrażania prawdopodobnie powodują wzbudzenie dalszego tworzenia tej struktury wody, zamiast formowania się lodu.

Efekt krioprotekcyjny wszystkich związków zależy w znacznej mierze od określonej budowy ich cząsteczek i masy molowej [Dziomdziora i Krala 2003, Mostowski i in. 2011]. Mechanizm stabilizujący takich substancji ochronnych jest zróżnicowany w zależności od typu substancji, a przede wszystkim od ich masy molowej. Substancje o wysokiej masie molowej mają zdolność podwyższania temperatury przemiany szklistej kryształów lodu do granic zbliżonych do temperatur stosowanych w utrwalaniu żywności. Dodanie do zamrażanego produktu związku wielkocząsteczkowego powoduje szybsze przejście tego produktu w tzw. „stan szklisty”. W stanie przechłodzonym na skutek dużego wzrostu lepkości roztworu, nie następuje krystalizacja lodu, dlatego, że woda jest unieruchomiona w tej strukturze [Fennema i in. 1973, Kondratowicz i Chwastowska 2005]. Do grupy substancji kriochronnych można zaliczyć hydrokoloidy polisacharydowe.

HYDROKOLOIDY I ICH KIERUNKOWE WYKORZYSTANIE W CHŁODNICTWIE

Wśród hydrokoloidów wyróżnić można hydrokoloidy polisacharydowe, naturalne polimery o dużej masie cząsteczkowej, które w przypadku rozpuszczenia lub rozproszenia w wodzie dają efekt zagęszczania i/lub żelowania. Duże znaczenie hydrokoloidów wynika z ich unikalnych właściwości funkcjonalnych, możliwych do wykorzystania w produkcji żywności w tym: zdolności wiązania wody [Kozłowicz i Kluza 2010], ograniczania intensywności parowania, zmiany szybkości zamrażania produktów i wpływu na krystalizację wody w nich zawartej [Buyong i Fennema 1988, Cornwell 1960, Flores i Goff 1999, Muhr i Blanshard 1986], ograniczanie zakresu rekrystalizacji [Harper i Shoemaker 1983], możliwości wpływu na właściwości reologiczne [Gustaw i in. 2007], a także zdolności do stabilizowania pian i emulsji [Gustaw i Mleko 1998]. Stosowane są praktycznie we wszystkich branżach przemysłu spożywczego i dodawane do wyrobów cukierniczych i ciastkarskich, mięsnych i garmażeryjnych, przetworów mlecznych oraz koncentratów spożywczych. Dodaje się je także do produktów tradycyjnych. Również z ich udziałem wytwarzane są produkty niskokaloryczne o obniżonej zawartości tłuszczu i/lub cukru oraz produkty bezglutenowe [Gambuś i in. 2007, Kozłowicz 2010, Rutkowski i in. 2003].

Hydrokoloidy polisacharydowe można podzielić na homopolisacharydy heteropolisacharydy, na liniowe i rozgałęzione oraz na anionowe i obojętne. Liniowe łańcuchy hydrokoloidów polisacharydowych zbudowane są z heksoz (glukoza, galaktoza lub mannoza), pentoz (arabinoza, ksyloza) lub kwasów uronowych (kwas galakturonowy). W łańcuchach bocznych mogą znajdować się również inne związki, np. kwasy organiczne i estry [Imeson 2010, Phillips i Williams 2000].

WŁAŚCIWOŚCI ŻELUJĄCE, SYNERGIZM I DZIAŁANIE KRIOOCHRONNE HYDROKOLOIDÓW

Niektóre hydrokoloidy mają zdolność do międzycząsteczkowych asocjacji, które prowadzą do utworzenia uporządkowanej, przestrzennej struktury cząsteczek polimeru – żelu, zdolnej do całkowitego zatrzymania wody i substancji w niej rozpuszczonych. Jednakże w wielu przypadkach obserwuje się wydzielanie wody (synerezę) w czasie przechowywania żeli, co jest konsekwencją agregacji łańcuchów polimeru. Synereza może być zredukowana przez dodatek nieżelujących gum, co również może przyczynić się do poprawy stabilności żeli w procesie mrożenia i rozmrażania. Temperatura żelowania, fizyczne właściwości żeli, w tym siła żelowania, elastyczność, twardość i łamliwość żeli różnią się istotnie w zależności od rodzaju zastosowanego hydrokoloidu. Ponadto, hydrokoloidy mogą tworzyć żele zarówno termoodwracalne jak i nieodwracalne [Imeson 2010, Phillips i Williams 2000, Rutkowski i in. 2003].

Zastosowanie mieszaniny, w miejsce pojedynczych hydrokoloidów, pozwala na uzyskanie nowych właściwości funkcjonalnych, wytworzenie produktów żywnościowych o zmienionych właściwościach reologicznych [Dziomdziora i Krala 2003]. Korzyści, jakie uzyskuje się, stosując mieszaniny hydrokoloidów, są wynikiem oddziaływań synergistycznych pomiędzy nimi [Gustaw i in. 2001].

Właściwości mieszanin niektórych polisacharydów różnią się od właściwości ich czystych roztworów. Poprzez zastosowanie takich mieszanin można uzyskać roztwory o dużo wyższej lepkości lub żele. Najczęściej w produkcji żywności wykorzystywane są mieszaniny galaktomannanów z karagenami lub gumą ksantanową. Dodatek mączki chleba świętojańskiego do kappa karagenu lub agaru powoduje wzrost elastyczności i wytrzymałości otrzymanych żeli. Synergistyczny efekt, polegający na stabilizacji i wzmocnieniu żeli κ karagenu polega na zapobieganiu łączenia się jego łańcuchów poprzez przyłączenie łańcuchów mączki chleba świętojańskiego. Efekt ten zależy m.in. od obecności jonów potasu, sodu i wapnia [Dłużewska i Krygier 2007].

Synergistyczne interakcje pomiędzy karagenami a białkami mleka są powszechnie wykorzystywane w przemyśle mleczarskim. Kappa karagen tworzy słabe żele w fazie wodnej mleka i jednocześnie wchodzi w interakcje z dodatnio naładowanymi aminokwasami białek na powierzchni miceli kazeinowych. Jest on wykorzystywany jako stabilizator zagęszczonego mleka, lodów, koktajli mlecznych, kremowych serków oraz deserów mlecznych. Stwierdzono, że zastosowanie hydrokoloidów polisacharydowych tzn. karagenów, gumy guar, mączki chleba świętojańskiego, gum ksantanowych oraz żelatyny, gdzie ich udział wynosi powyżej 0,2% w koncentratkach lodów owocowych wywiera wpływ na ich jakość. Każdy udział w stosunku do masy lodów, prowadził do istotnego zmniejszenia stopnia napowietrzenia lodów. Ale najlepszym stabilizatorem lodów owocowych była mieszanina żelatyny, gumy ksantanowej oraz gumy guar w proporcji 2:1:1, której masa w stosunku do masy lodów wynosiła 0,5% [Dłużewska i in. 2003]. Pozytywne oddziaływanie hydrokoloidów jako krioprotektantów udokumentowano w odniesieniu do mrożonego mięsa wieprzowego [Dziomdziora i Krala 2003, Dziomdziora 2006], lodów [Damodaran 2007], ciasta mrożonego [Kozłowicz i Kluza 2001] czy przeżywalności bakterii fermentacji mlekowej i drożdży [Dziugan i Dziomdziora 2006].

UWARUNKOWANIA ŻYWIENIOWE STOSOWANIA HYDROKOLOIDÓW

Możliwość wykorzystywania hydrokoloidów jako substancji umożliwiających uzyskanie specjalnych zdrowotnych funkcji żywności wynika z ich specyficznych właściwości. Dzięki właściwościom kształtującym cechy organoleptyczne i teksturę, hydrokoloidy umożliwiają częściowe lub całkowite zastąpienie niektórych składników żywności mniej pożądanym z punktu widzenia żywieniowego, np. tłuszczu czy też cukru. Przykładem jest żywność specjalnego przeznaczenia – niskoenergetyczna, bezglutenowa [Gambuś i in. 2007]. Spośród innych produktów zaliczanych do żywności funkcjonalnej niskoenergetycznej otrzymywanej z udziałem hydrokoloidów, wymienić należy: margaryny, majonezy, napoje mleczne, lody. Hydrokoloidy, takie jak pektyna i karagen, wykazują zdolność przywracania odczuć smakowych w wyrobach słodzonych środkami syntetycznymi. Karagen stosowany w produkcji mleka odtłuszczonego lub niskokalorycznych napojów mlecznych podwyższa ich smakowość. Niektórym hydrokoloidom przypisywane są właściwości prebiotyczne [Adamczak i in. 2003a, Imeson 2010, Świderski i Waszkiewicz-Robak 2001].

Karagen (E 407), (karageniany, kargeniny, mech irlandzki, agar duński, irydofokan) są to naturalnie występujące gumy poliwęglowodanowe otrzymywane na skalę techniczną w drodze ekstrakcji glonów *Rhodophyceae*. Obecnie do wodorostów, które są źródłem różnych typów karagenów, zalicza się algi z następujących rodzin: *Solieriaceae*, *Hypneaceae*, *Phyllophoraceae*, *Gigartinaceae*, *Furcellariaceae* i *Rhodophylliaceae*. *Euchema cottonii* produkuje kappa karagen (κ) i *Euchema spinosum* zawiera jota karagen (ι) [Phillips i Williams 2000, Rutkowski i in. 2003].

Karageny zbudowane są z cząsteczek D-galaktozy i 3,6-anhydro-D-galaktozy, połączonych wiązaniami $\beta(1\rightarrow3)$ lub $\beta(1\rightarrow4)$ glikozydowymi. Cechą charakterystyczną karagenów jest wysoki stopień zestyfikowania kwasem siarkowym. W zależności od liczby grup siarczanowych w łańcuchu polisacharydowym oraz ich umiejscowienia rozróżniamy pięć typów karagenów, tj. kappa (κ), iota (ι), lambda (λ), mi (μ), nu (ν), przy czym w przemyśle spożywczym największe i decydujące znaczenie mają trzy pierwsze rodzaje.

Karageny, z wyjątkiem formy lambda, należą do hydrokoloidów stosunkowo słabo rozpuszczalnych w wodzie, dlatego w sprzedaży występują przeważnie w postaci soli potasowych, wapniowych lub sodowych. W zimnej wodzie rozpuszczają się tylko sole sodowe, natomiast potasowe i wapniowe pęcznią, a pełnemu rozpuszczeniu ulegają dopiero po podgrzaniu do temperatury 50°C. Po ostudzeniu tworzy się termicznie odwracalny, mocny żel. Mechanizm powstawania żelu opiera się na formowaniu struktury podwójnej spirali przez polimery łańcucha karagenu [Kowalski i Malczak-Soliński 2009, Rutkowski i in. 2003].

Stabilność żeli karagenowych jest uzależniona od pH, temperatury, czasu, obecności jonów metali, zawartości białka, obecności innych koloidów (tab. 1) [Sołowiej i in. 2005], obecności soli kuchennej [Szaciło i Cieracha 2006] i cukrów. Kappa i jota karagen tworzą termoodwracalne żele w obecności kationów K^+ i Ca^{2+} . Żele uzyskane z kappa karagenu są twarde, kruche, nieznacznie opalizujące i łatwo ulegające synerezie. Jota karagen tworzy żele klarowne, bardziej elastyczne, z nieznaczną podatnością na synerezę, stabilne w czasie zamrażania lub rozmrażania. Dodanie do karagenu gum (np. guar) zwiększa jego elastyczność [Gustaw i Mleko 1998, Yuguchi i in. 2002].

Przykładem jest opisany wpływ pH i stężenia karagenu na właściwości reologiczne białek serwatkowych [Mleko i Gustaw 2003]. Lepkość żeli białek serwatkowych po dodaniu karagenu znacznie wzrasta. Najtwardsze żełe otrzymano przy 0,3% stężeniu polisacharydu i pH 7.

Tabela 1. Właściwości karagenianów [Phillips i Williams 2000]

Table 1. Carrageenan properties

	Właściwości	Lambda	Jota	Kappa
Rozpuszczalność Solubility	gorąca woda (80°C) hot (80°C) water	rozpuszczalny	rozpuszczalny	rozpuszczalny
	zimna woda (20°C) cold (20°C) water	wszystkie roztwory wody	rozpuszczalny w Na ⁺ przy Ca ⁺² pęcznieje w zimnej wodzie	żeluje w obecności jonów K ⁺
	gorące mleko (80°C) hot (80°C) milk	rozpuszczalny	rozpuszczalny	rozpuszczalny
	zimne mleko (20°C) cold (20°C) milk	właściwości zagęszczające	nierozpuszczalny	nierozpuszczalny
	50% roztwór cukru 50% sugar solutions	rozpuszczalny	nierozpuszczalny	rozpuszczalny na gorąco
	10% roztwór soli 10% salt solutions	rozpuszczalny na gorąco	rozpuszczalny na gorąco	nierozpuszczalny
Żelowanie Gelation	wpływ kationów effect of cations	nie żeluje	mocne żełe z Ca ⁺²	mocne żełe z K ⁺
	tekstura żeli gel texture	-	elastyczna	krucha, łamliwa
	synergizm syneresis	-	nie	tak
	histereza hysteresis	-	5–10°C	10–20°C
	stabilność rozmrażanie – zamrażanie freeze-thaw stable	tak	tak	nie
	synergizm z mączką chleba świętojańskiego synergy with locust bean gum	nie	nie	tak
	synergizm z mączką koniak synergy with konjac flour	nie	nie	tak
	synergizm ze skrobią synergy with starch	nie	tak	nie
	Tolerancja soli – Salt tolerance	dobrze	dobrze	słabo
	Stabilność kwasowa – Stability in acid	hydrolizuje	hydroliza roztworów ulegająca przyspieszeniu przez ogrzanie, żełe są stabilne	
Reakcja z białkami – Protein reactivity	silna interakcja zwiększająca się przy kwaśnym pH	-	specyficzne reakcje kappa z kazeiną	

Wodne żełe karagenu są termicznie odwracalne. Trwałość galaretek karagenowych zależy od pH środowiska, temperatury i czasu obróbki cieplnej. Galaretki te żelują w temperaturze 30°C, a rozplývają się w 45°C. W podwyższonej temperaturze i w kwaśnym środowisku (pH < 3,5) karagen ulega hydrolizie [Phillips i Williams 2000]. Zastosowanie karagenów w środowisku wodnym przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zastosowanie karagenów w środowisku wodnym [Phillips i Williams 2000]
Table 2. Applications for carrageenan in water

Zastosowanie Use	Funkcja Function	Rodzaj karagenudenu Carrageenan type	Poziom dodatku Use level (%)
Desery żelowe Dessert gels	żelowanie	kappa + iota kappa + iota + locust bean gum	0,5–1,0
Żele niskokaloryczne Low calorie gels	żelowanie	kappa + iota	0,5–1,0
Niemleczne desery Non-dairy puddings	stabilizacja emulsji	kappa	0,1–0,3
Sosy do pizzy Pizza sauces	zagęszczanie	kappa	0,2–0,5
Kremy Whipped toppings	stabilizacja emulsji	kappa, iota	0,1–0,3
Śmietanka do kawy Imitation coffee creams	stabilizacja emulsji	lambda	0,1–0,2
Pokarm dla zwierząt Pet foods	zagęszczanie, utrzymywanie zawiesiny żelowanie, stabilizacja tłuszczu	iota + guar gum kappa + locust bean gum	0,5–1,0 0,5–1,0

Tabela 3. Zastosowanie karagenu w produktach mlecznych [Phillips i Williams 2000]
Table 3. Applications for carrageenan in dairy products

Zastosowanie Use	Funkcja Function	Rodzaj karagenu Carrageenan type	Poziom dodatku Use level (%)	
Żele mleczne Milk gels	dessery i nadzienia pudding and pie fillings desery gotowe do spożycia ready-to-eat desserts	zapobieganie degradacji skrobi;	kappa	0,1–0,2
		odczucie pełności w ustach	iota	0,1–0,2
Produkty ubijane Whipped products	bita śmietana whipped cream	stabilizacja	lambda	0,05–0,15
	śmietana w aerozolu aerosol cream	stabilizacja	kappa	0,02–0,05
Napoje mleczne Cold-prepared milks	shaker shakes	stabilizacja	lambda	0,1–0,2
Mrożone desery Frozen desserts	lody, zimne mleko ice cream, ice milk	zapobieganie powstawaniu serwatki, kontrola topnienia, ograniczenie wzrostu krysz- tałów lodu	kappa	0,01–0,02
Pasteryzowane mleko Pasteurised milks	czekoladowe mleko chocolate milks	stabilizacja, odczucie pełności w ustach;	kappa	0,015–0,03
	mleko sojowe soy milks	stabilizacja, odczucie pełności w ustach	kappa + lambda kappa+ iota	0,03–0,1 0,02–0,04
Mleko UHT Sterilised milks	czekoladowe mleko chocolate milks	stabilizacja, odczucie pełności w ustach;	kappa, lambda	0,01–0,03
	skondensowane mleko evaporated milks	stabilizacja emulsji	kappa	0,005–0,015
Sery Processed cheese	sery krojone i w blokach cheese slices and blocks sery śmietankowe i topione cream cheese and spreads	poprawa krojenia i ściere- nia, stabilizacja topnienia; żelowanie, wiązanie wody	kappa kappa+ mączka chleba świętojańskiego	0,5–3,0 0,3–0,6

W przetwórstwie mięsnym karageny znajdują zastosowanie jako substancje wiążące wodę oraz zagęszczające i żelujące [Michalski 1998, Szymański 2007, Wajdzik 2009], zamienniki tłuszczu, stabilizatory farszu oraz emulsji mięsnych, jako dodatki funkcjonalne w restrukturyzacji mięsa [Cierach i Bieck 2010] oraz w niskotłuszczowych kiełbasach drobno rozdrobnionych [Adamczak i in. 2003a, 2003b].

W przemyśle mleczarskim (tab. 3) stosowane są w celu stabilizacji mleka skondensowanego, kremów i deserów mlecznych, budyniów, jogurtów, serów topionych i pochodnych, śmietanki UHT itp. Wykazują właściwości trwałego zawieszenia kakao w napojach mlecznych przechowywanych w niskiej temperaturze. Mają one szerokie zastosowanie w produkcji lodów i innych produktów mrożonych, w których zapewniają odpowiednią teksturę ograniczając wzrost kryształków lodu i większą stabilność produktu w czasie zmian temperatury przechowywania [Kowalski i Sikora 2004, Phillips i Williams 2000].

Ze względu na wpływ, jaki karageny wywierają na teksturę ciasta stosuje się je w przemyśle piekarskim i cukierniczym. Dodatek do ciasta karagenu w ilości 0,1% spełnia rolę polepszacza i wpływa na poprawienie tekstury pieczywa. Efekt synergistyczny karagenu w kombinacji z lecytyną i białkami mleka w cieście wzmacnia wytrzymałość takiego ciasta, poprawia objętość bochenków, ich kształt i teksturę. Dodatek karagenu w ilości 0,1% do ciast słodkich, owocowych i drożdżowych nadaje wilgotniejszą teksturę i pozwala na bardziej równomierne rozprowadzenie w objętości ciasta dodatków owocowych i orzechów [Kowalski i Sikora 2004, Kowalski i in. 2011].

PODSUMOWANIE

Zamrażanie i zamrażalnicze przechowywanie żywności jest powszechną metodą przedłużania jej trwałości. Utrwalające efekty zamrażania uzyskuje się w wyniku dostatecznie głębokiego obniżenia temperatury produktów (znacznie poniżej ich temperatury krioskopowej) i towarzyszącej temu przemiany fazowej wody w lód, z postępującym obniżeniem aktywności wody i wzrostem stężenia substancji rozpuszczonych w pozostałym roztworze. Zmiany fizycznego stanu wody w żywności oraz zakres jej oddziaływania z innymi składnikami żywności w czasie przechowywania powoduje zmiany strukturalne i teksturalne produktów, które w niektórych przypadkach mogą obniżyć ich jakość. Zmiany te można ograniczyć poprzez stosowanie substancji ochronnych, krioprotektantów, do których można zaliczyć grupę hydrokoloidów polisacharydowych. Modyfikują one m.in. zdolność materiału do wiązania i utrzymywania wody, a tym samym wpływają również na przebieg procesu zamrażania poprzez wzrost lepkości produktu i utrudniając w ten sposób przebieg procesów dyfuzji. Dlatego też, opracowanie odpowiedniej technologii zamrażania, która minimalizuje procesy tworzenia się kryształów lodu, jak i ich niekorzystnych oddziaływań na produkty daje możliwość zachowania właściwości sensorycznych, przydatności użytkowej i walorów żywieniowych produktów zamrażanych.

PIŚMIENNICTWO

- Adamczak L., Słowiński M., Ruciński M., 2003a. Wpływ dodatku κ karagenu, izolatu białka sojowego i błonnika pszennego na jakość technologiczną niskotłuszczowych kielbas drobno rozdrobnionych. *Acta Sci. Pol. Technologia Alimentaria*, 2, 85–93.
- Adamczak L., Słowiński M., Skup M., 2003b. Wpływ wybranych hydrokoloidów na jakość niskotłuszczowych kielbas parzonych drobno rozdrobnionych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3, 32–44.
- Bald W.B., 1991. *Food Freezing: Today and Tomorrow*. Springer-Verlag London.
- Buyong N., Fennema O., 1988. Amount and size of ice crystal in frozen samples as influenced by hydrocolloids. *J. Dairy Sci.*, 71, 2630–2639.
- Chevalier D., Bail A. Le., Ghoul M., 2000. Freezing and ice crystal formed in a cylindrical food model: part II. Comparison between freezing at atmospheric pressure and pressure shift freezing. *J. Food Eng.*, 46 (4), 287–293.
- Chikhalikar N.V., Sahoo A.K., Singhal R.S., Kulkarni P.R., 2000. Studies on frozen pourable custard apple (*Annoma squamosa* L.) pulp using cryoprotectants. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 1339–1342.
- Cierach M., Bieck K., 2010. Zastosowanie dodatków funkcjonalnych w restrukturyzacji mięsa wołowego. *Gospodarka Mięsna*, 12, 16–18.
- Cornwell A.S., 1960. Theoretical aspects of hydrocolloids in controlling crystal structure in foods. Physical foundation and hydrocolloids. *Adv. Chem. Ser. Am. Soc.*, 25, 59–70.
- Damodaran S., 2007. Inhibition of ice crystal growth in ice cream mix by gelatin hydrolysate. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 10918–10923.
- Da-Wen Sun 2006. *Handbook of frozen food processing and packing*. CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, 723 p.
- Dłużewska E., Gazda B., Leszczyński K., 2003. Wpływ wybranych hydrokoloidów polisacharydowych na jakość koncentratów lodów owocowych. *Acta Sci. Pol. Technologia Alimentaria*, 2(1), 97–107.
- Dłużewska E., Krygier K., 2007. Hydrokoloidy we współczesnej produkcji żywności. *Przem. Spoż.*, 5, 12–16.
- Dziomdziora M., 2006. Termostabilność białek mięsa wieprzowego mrożonego z dodatkiem krioprotektantów. *Chłodnictwo*, 1–2, 74–78.
- Dziomdziora M., Krala L., 2003. The effect of hydrocolloids mixtures on frozen pork properties. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 12(53), 4, 55–58.
- Dziugan P., Dziomdziora M., 2006. Wpływ wybranych krioprotektantów na przeżywalność bakterii fermentacji mlekowej i drożdży podczas zamrażania. *Chłodnictwo*, 9, 48–50.
- Fennema O., Powrie W., Marth E., 1973. *Low temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Ferrero, C., Zaritzky, N. E. 2000., Effect of freezing rate and frozen storage on starch-sucrose-hydrocolloid systems. *J. Sci. Food Agric.* 80, 2149–2158.
- Finney J.L., Lobban C., Kush W.F., 1998. The phase diagram of water/ice and new metastable phase of ice. *Nature*, 391, 268–270.
- Flores A.A., Goff H.D., 1999. Ice crystal size distributions in dynamically frozen model solutions and ice cream as affected by stabilizers. *J. Dairy*, 82, 1399–1407.
- Gambuś H., Sikora M., Ziobro R., 2007. The effect of composition of hydrocolloids on properties of gluten-free bread. *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria* 6(3), 61–74.
- Gustaw W., Mleko S., 1998. Właściwości funkcjonalne i zastosowanie karagenów w mleczarstwie. *Żywność. Nauka Technologia. Jakość*, 1 (14), 71–80.

- Gustaw W., Mleko S., Glibowski P., 2001. Synergiczne interakcje występujące pomiędzy polisacharydami w ich mieszaninach. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3(28), 5–15.
- Gustaw W., Nastaj M., Sołowiej B., 2007. Wpływ wybranych hydrokoloidów na właściwości reologiczne jogurtu stałego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(54), 274–282.
- Hajduk E., 1994. Substancje ochronne w zamrażalnictwie żywności. *Chłodnictwo*, 11, 21–23.
- Harper E.K., Shoemaker C.F., 1983. Effects of locust bean gum and selected sweetening agents on ice recrystallization rates. *J. Food Sci.*, 48, 1801–1809.
- Imeson A., 2010. *Food Stabilisers, thickeners and gelling agents*, Blackwell Publishing, United Kingdom 116 p.
- Kluza F., 1997. Zakres zamrażania owoców, warzyw oraz soków owocowo-warzywnych jako wynik oddziaływania warunków ich chłodzenia i właściwości fizycznych oraz modyfikacji składu produktu. *Chłodnictwo* 32(1), 35–37.
- Kondratowicz J., Chwastowska I., 2005. Substancje ochronne stosowane w procesie zamrażalniczego utrwalania mięsa i jego przetworów. *Chłodnictwo* 5, 38–41.
- Kozłowicz K., 2010. Skrócona ocena tekstury herbatników z mrożonego ciasta kruchego wzbogaconego prozdrowotnymi dodatkami. *Acta Sci. Pol., Technica Agraria*, 9(1–2), 11–17.
- Kozłowicz K., Kluza F., 2001. Experimental characteristics of dough freezing and products obtained from frozen doughs. *EJPAU. Agricultural Engineering*. 4, 1, www.ejpau.media.pl.
- Kozłowicz K., Kluza F., 2010. Modelowanie zakresu krioskopowego systemów spożywczych zawierających wybrane hydrokoloidy. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 546, 179–184.
- Kozłowicz K., Kluza F., 2012. Gel products properties influenced by freezing in different conditions. *Int. J. Refrig.* 35, 1715–1721.
- Kowalski R., Malczak-Solińska J., 2009. Karageny– substancje kształtujące teksturę przetworów mięsnych. *Przem. Spoż. Gastron.*, 4, 3–5.
- Kowalski S., Sikora M., 2004. Hydrokoloidy polisacharydowe jako substancje dodatkowe w przemyśle spożywczym. Część II. Karageny. *Przegl. Piekarski i Cukierniczy* 8, 10–11.
- Kowalski S., Łukasiewicz M., Juszcza L., 2011. Charakterystyka teksturalna i sensoryczna mas cukierniczych otrzymanych na bazie miodu naturalnego i wybranych hydrokoloidów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3 (76), 40–52.
- Michalski M.M., 1988. Karageny w przemyśle mięsnym. *Przem. Spoż. Gastron.*, 9, 62–67.
- Mleko S., Gustaw W., 2003. The effect of pH and carrageenan concentration on the rheological properties of whey protein gels. *Pol. J. Food Nutrition*, 12(53), 4, 39–44.
- Mostowski R., Bagnowska A., Krala L., 2011. Krioprotekcyjny wpływ lecytyny na właściwości mrożonego mięsa. *Chłodnictwo*, 46(8), 38–42.
- Muhr A.H., Blanshard J.M., 1986. Effect of polysaccharide stabilizers on the rate of growth of ice. *J. Food Technol.*, 21, 683–689.
- Phillips G. O., Williams P.A., 2000. *Handbook of hydrocolloids*. CRC Press, Washington DC
- Rahman M.S., 2007. *Handbook of food preservation*. CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, pp. 636–657.
- Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K., 2003. *Kompendium dodatków do żywności*. Hortimex, Konin.
- Szaciło K., Cierach M., 2006. Właściwości żeli karagenowych różnych typów pod kątem ich przydatności w przetwórstwie mięsa. *Mięso i Wędliny*, 18–20, 22–24.
- Sołowiej B., Gustaw W., Mleko S., 2005. Wpływ wybranych czynników na żelowanie κ - i ι -karagenu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (43) Supl., 193–202.
- Sutton R.L., Wilcox J., 1998. Recrystallization in ice cream as affected by stabilizers. *J. Food Sci.*, 63, 104–107.
- Szymański P., 2007. Substancje dodatkowe stosowane w przetwórstwie mięsa, część II. *Przem. Spoż. Gastron.*, 9, 18–21.

- Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., 2001. Hydrokoloidy – substancje dodatkowe i składniki żywności specjalnego przeznaczenia. *Przemysł Spożywczy* 3, 12–16.
- Wajdzik J., 2009. Hydrokoloidy jako dodatki funkcjonalne stosowane w przetwórstwie mięsnym. *Przem. Spoż. Gastron.*, 8, 28–35.
- Yuguchi Y., Thuy T.T.T., Urakowa H., Kajiwana K., 2002. Structural characteristics of carrageenan gels: temperature and concentration dependence. *Food Hydrocol.* 16, 515– 522.

CHARACTERISTICS OF THE USE OF CHOSEN CRYOPROTECTANTS IN FREEZING AND STORAGE OF FOOD

Abstract. The analysis of hydrocolloids applying as cryoprotective substances in freezing and storage of frozen food was the aim of this study. Characteristics and examples of carrageens application were also described. It was stated that including of polisaccharide hydrocolloids in the modified food influenced the course of freezing process. Their activity is different and depends on their structure and functional properties. Moreover carrageens significantly reduce the negative influence of the process on structural changes of stowed frozen food.

Key words: freezing, hydrocolloids, carrageen, cryoprotectants, storage

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 10.12.2012