**Carragennan – chất làm đặc, tạo cấu trúc nguồn gốc thiên nhiên.**

Bùi Văn Tú- Khoa TP&HH, Trường Đại học Sao Đỏ

**1. Đặt vấn đề**

Carrageenan là một loại colloid nhóm phycocolloid cùng với agar, alginat. Carrageenan được chiết rút từ rong biển đỏ có cấu trúc là một polysaccharite. Carrageenan đã được biết đến từ rất lâu đời ở các nước phương tây. Vào những năm 1842-1862, các nhà khoa học như: Schimdt, Stantord… đã phát hiện ra Carrageenan có trong một loài tảo đỏ có tên là Chondrus Cripus và loài Irish moss thuộc họ Rhodophyceae, nhưng những khám phá của họ còn thô sơ, chưa xác định được những tính chất cũng như đặc điểm của nó. Mãi đến những năm khi chiến tranh thế giới thứ nhất bùng nổ, việc chiết xuất gelatin để phục vụ quân đội trở nên cấp thiết. Do đó cần phải có chất thay thế, rất nhiều các nghiên cứu đã được tiến hành để giải đáp cho vần đề này và cuối cùng họ đã tìm được một chất có tính chất giống như gelatin. Đó chính là Carrageenan.

Tên Carrageenan hay Carrageenan – irish moss là tên của một thị trấn ven biển Irish thuộc Carrageenan. Cùng vơí sự tiến bộ về khoa học kỹ thuật cũng như thiết bị hiện đại, ngày nay chúng ta đã khám phá ra những diều hữu ích mà Carrageenan đã mang lại. Từ những loài tảo đỏ (*Rhodophyceae*) người ta đã phát hiện ra nhiều loại Carrageenan khác nhau. Các loại này bao gồm: Kappa-Carrageenan, Lamda-Carrageenan, Iota-Carrageenan.

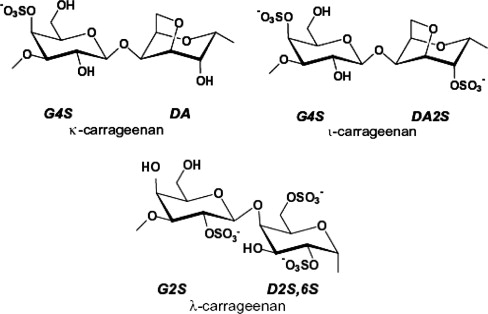
Carrageenan được tách chiết từ các loài rong đỏ, một trong những chỉ tiêu chất  
lượng quan trọng nhất của carrageenan chính là các tính chất lưu biến, liên quan đến sự chảy và sự biến dạng của vật chất dưới tác dụng của ngoại lực. Nghiên cứu về tính chất lưu biến của carrageenan để ứng dụng vào đời sống, sản xuất sẽ giúp chúng ta hiểu biết về vật chất, đánh giá được vật chất, thiết kế và xây dựng được quy trình thiết bị sản xuất, tạo ra những sản phẩm mới ứng dụng trong đời sống, định hướng được các vấn đề phát sinh cần giải quyết trong quá trình vận hành thiết bị,….

Trong ngành công nghệ thực phẩm, chế biến thủy sản, chất phụ gia là thành phần  
không thể thiếu và chúng đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của ngành. Trong các chất phụ gia, hydrocolloid hay polysaccharide như carrageenan, xanthan gum, alginate,…cũng đóng vai trò rất quan trọng. Chúng đảm nhiệm vai trò như chất tạo gel, tạo nhớt, tạo đặc, nhũ hóa, ổn định,….

**2. Cấu trúc**

Carrageenan tồn tại trong ma trận nội bào và thành tế bào rong biển, là polysaccharide phân tử cao với hàm lượng ester-sulfate từ 15% - 40%. Chúng bao gồm các đơn vị cơ bản là galactose và 3,6-anhydrogalactose (3,6 AG) với các liên kết α-(1,3) and β-(1,4) glycosidic, cả 2 đơn vị này đều có thể được sulfate hóa hoặc không. Sự khác nhau về đặc tính giữa kappa, iota và lambda carrageenan là số lượng và vị trí nhóm estersulfate groups cũng như hàm lượng 3,6-AG. Hàm lượng ester sulfate cao đồng nghĩa với nhiệt độ hòa tan thấp và độ chắc gel thấp. Kappa carrageenan có hàm lượng ester sulfate khoảng 25% - 30% và hàm lượng 3,6-AG khoảng 28% - 35%. Iota carrageenan có hàm lượng ester sulfate khoảng 28% - 30% và hàm lượng 3,6-AG khoảng 25% - 30%. Lambda carrageenan có hàm lượng ester sulfate khoảng 32% - 39% và không có 3,6-AG [1].

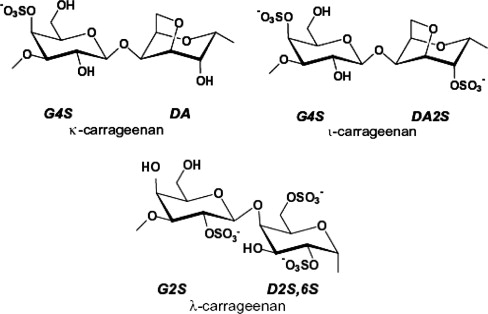
***Kappa-Carrageenan:*** Là một loại polymer mạch ngắn xen kẽ giữa D-galactose-4-  
sulphat (Gal S) và 3,6 – Anhydro-D-galactose (GalA). Cấu trúc phân tử kappa-Carrageenan là một vòng xoắn kép bậc 3.



**Hình 1.** Cấu trúc của Kappa carrageenan

Kappa-carrageenan **c**hứa 25% nhóm Sunfat,là một loại polymer của D-galactose- 4-sulfate và 3,6-anhydro D-galctose.

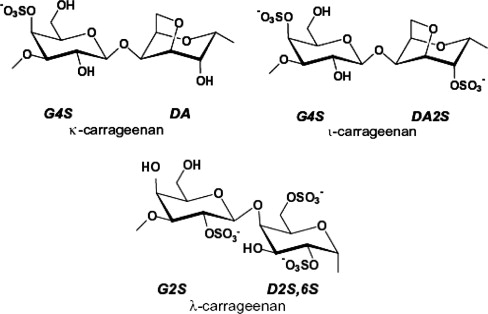
***Iota-Carrageenan:*** Cũng giống như Kappa-Carrageenan nhưng gốc 3,6-Anhydrogalactose lại ở vị trí cacbon thứ 2. Iota –Carrageenan là Carrageenan có nhóm SO42- nhiều nhất trong mạch phân tử, cấu trúc là vòng xoắn kép bậc 2. Gel Iota- Carrageenan có tính đàn hồi.



**Hình 2.** Cấu trúc của Iota carrageenan

Iota-carrageenan chứa 32% nhóm Sunfat.Iota-carrageenancũng có cấu tạo tương tự kappa-carrageenan, ngoại trừ 3,6-anhydro-galactose bị sulfate hóa ở C số 2.

***Lamda-Carrageenan:*** Trong mạch phân tử, các đơn vị monomeric được xen kẽ với  
nhau: đơn vị D-galactose-2-sulphat (1,3) và D-galactose 2,6-disulphat

  
**Hình 3.** Cấu trúc của Lambda carrageenan

Lambda-carrageenan chứa 35% nhóm Sunfat. Lambda-carrageenan có monomer hầu hết là các D-galactose- 2-sulfate (liên kết 1,3) và D-galactose-2,6-disulfate (liên kết 1,4).

Các phân đoạn này đều có tính đa phân tán nhưng chúng khác nhau về thành phần  
ester sulphat và gốc quay quang. Lamda-Carrageenan có khối lượng phân tử cao và mạch dài hơn kappa-Carrageenan. Thành phần của phân đoạn này cũng phụ thuộc và nhiệt độ chiết và loại nguyên liệu.

Ở Kappa-Carrageenan và Iota-Carrageenan các gốc D-galactose có hình thể 4C.1, còn gốc 3,6-Anhydro - D-galactose có hình thể 1C.4 . Trong lamda-Carrageenan thì chỉ có D-galactose có hình thể 4C1. Các Carrageenan khác nhau về mức độ sulphat hoá, kappaCarrageenan thường được sulphat hoá một phần ở hydroxyl C6 của gốc D-galactose và ở OH của C2 ở cả hai gốc. Trong Iota-Carrageenan thì OH ở vị trí C2 của gốc Anhydro galactose luôn luôn được sulphat hoá và chỉ có 10% có gốc galactose được sulphat hoá ở OH của C2 và C6. Còn trong lamda-Carrageenan thì ở một gốc galactose luôn được sulphat hoá ở C2 và C6 và gốc kia chỉ một phần ở vị trí C2.  
Mạch polysaccharide của các Carrageenan có cấu trúc xoắn kép mỗi vòng của xoắn  
đơn do 3 gốc disaccharide tạo nên.

Ở trong Iota-Carrageenan các gốc Monosaccharide của một xoắn này được phân bố ở giữa các gốc xoắn thứ hai. Vì có sự phân bố tương hỗ của các phân tử vốn đã có cấu trúc bậc 2 nên có thể nói là Carrageenan có cấu trúc bậc 3. Thường cấu trúc bậc 3 như thế được ổn định nhờ các liên kết hydro giữa oxy ở C6 của gốc galactose ở mạch này và của gốc tương tự ở một mạch khác. Trong dung dịch các xoắn kép có thể liên hợp với nhau để tạo thành cấu trúc bậc 4. cấu trúc 3 chiều như thế là cơ sở tạo thành gel khi làm nguội trong dịch nước của Carrageenan.

Trong môi trường acid yếu Carrageenan chuyển thành carrgeenic. Trong cây rong  
acid carrgeenic được trung hoà bởi các ion kim loại như: Ca2+, K+, Na+…  
Carrageenan có công thức cấu tạo đơn giảm là: R=(OSO3)

**3. Khả năng tạo gel và tính chất gel**

Dung dịch nước nóng của kappa và iota carrageenans có khả năng hình thành gel  
nhiệt phục hồi (thermo-reversible) khi được làm lạnh. Hiện tượng này xảy ra phụ thuộc vào sự hình thành cấu trúc xoắn đôi bởi polymer carrageenan. Tại nhiệt độ cao hơn điểm nhiệt tan chảy của gel, polymer carrageenan tồn tại trong dung dịch ở trạng thái cuộn ngẫu nhiên. Khi dung dịch được làm lạnh, mạng lưới polymer 3 chiều được hình thành, trong đó các xoắn đôi hình thành các điểm giao nhau trong chuỗi polymer. Xa hơn, khi làm mát sẽ tạo điều kiện đính kết các mắt xích để tạo cấu trúc gel 3 chiều. Sự hiện diện của liên kết trong chuối cũng như số lượng, kiểu và vị trí nhóm ester sulfate đều ảnh hưởng lên đặc tính hóa gel của carrageenan. Cơ chế gel hóa cơ bản dựa trên dung dịch kappa and iota carrageenan solutions. Muối calcium hoặc potassium là cần thiết trong gel nước, nhưng không cần thiết trong gel sữa.

Ví dụ: kappa carrageenan hình thành gel rắn với ion potassium trong khi iota và  
lambda ít bị ảnh hưởng bởi potassium hơn. Iota carrageenan tương tác với ion calcium để hình thành gel elastic mềm nhưng muối calcium không ảnh hưởng tới đặc tính của lambda carrageenan. Các cation tăng cường sự gel hóa của carrageenan, có thể cation ổn định cấu trúc xoắn của carrageenans thông qua việc chặn nhóm sulfate, sau đó liên kết phối trí giữa các phân tử [6].

Ở 250C, gel κ-carrageenan thể hiện đặc tính lưu biến kiểu rắn. Sự kết hợp giữa nồng độ KCl và κ-carrageenan khác nhau dẫn đến mô hình mạng lưới không gian 3 chiều với độ cứng khác nhau, điều này thể hiện ở sự tồn tại ngưỡng nồng độ muối [55]. Κ-carrageenan tinh chế chỉ chứa potassium hình thành gel yếu khi ở nồng độ 0,7 – 1,4%. Sự đông đặc mạnh mẽ được quan sát đối với hệ thống gel khi tồn tại cả 2 loại ion potassium và calcium [3].

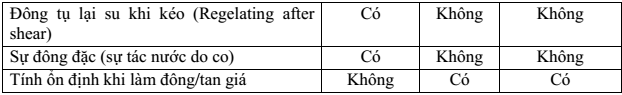
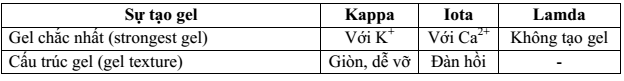
Ứng dụng 1,3-di(-1-pyrenyl)propane (P3P) để kiểm soát quá trình chuyển đổi gel– sol cho thấy, đã hiệu quả trong việc giảm vi nhớt (microviscosity) trong vùng lân cận của điểm dịch chuyển. Sự thay đổi tính chất lưu biến và hình thái carrageenan được nghiên cứu bởi phép đo độ nhớt và góc quay cực. Nhiệt độ ban đầu của quá trình chuyển đổi cho thấy tương quan tốt với góc quay cực và độ nhớt thông qua dữ liệu vi nhớt [7].

Elasticity (độ đàn hồi) của gel carrageenan lớn có thể được giải thích là số lượng  
nhóm sulfate thấp. Đo độ đàn hồi là phương pháp trực tiếp xác định số lượng đơn vị không gel hóa trong cấu trúc polysaccharide. Độ đàn hồi của các homopolymers và carrageenan tăng khi nhóm sulfate giảm cũng được chỉ ra bởi [14]. Điều này được giải thích bởi nhóm sulfate ngừng hình thành cấu trúc lập thể, dẫn đến ngăn chặn sự chuyển hóa cấu trúc dạng thẳng sang dạng xoắn và quá trình gel hóa không được hoàn thiện vì monomers không gel hóa [13]. Kappa carrageenan nhạy với ion potassium và chúng tạo ra gel cứng và giòn. Gel kappa carrageenan thể hiện khả năng đông đặc và nồng độ potassium cao trong dung dịch thì khả năng đông đặc của dung dịch sẽ cao hơn. Gel iota type carrageenan nhạy với ion calcium và chúng hình thành gel mềm và đàn hồi. Iota carrageenan không có khả năng đông đặc. Độ chắc gel tỷ lệ thuận với nồng độ carrageenan và muối. Muối potassium được sử dụng quá nhiều sẽ tạo ra độ chắc yếu của gel. Gel được hình thành dạng gel nhiệt phục hồi sẽ có sự biến đổi rất ít khi chúng tham gia chu trình gia nhiệt và làm lạnh khi ở pH trung tính. Nhiệt độ gell hóa và tan chảy phụ thuộc vào nồng độ cations. Khi tăng nồng độ muối potassium hoặc calcium trong dung dịch carrageenan sẽ tăng nhiệt độ gel hóa của dung dịch. Độ chắc gel có thể nhận biết thông qua mô đun đàn hồi (elastic modulus (E)).

Mô đun đàn hồi tăng với nồng độ polymer và sự đa dạng của các kiểu carrageenan [12]. Tài liệu [10] dựa trên đặc tính quá trình gel hóa của k-carrageenan, chế tạo sợi kích thước nhỏ từ k-carrageenan đã được thực hiện theo phương pháp kéo sợi ướt. Trong đó, k và i-carrageenan tương tác trong gel pha trộn, có thể xảy ra hiện tượng phân pha và sự phân tách từng phần trong mạng lưới. Bổ sung thêm i-carrageenan sẽ làm tăng kích thước sợi và sấy khô. Mặc dù khi bổ sung i-carrageenan đã làm tăng tính đồng bộ của sợi, nhưng sợi vẫn còn cứng và giòn. Những cấu trúc khác nhau của carrageenans đã đưa ra những tín hiệu tốt cho đặc tính của sợi. Thành công này đã cung cấp vật liệu mới cho thực phẩm, lọc, dệt may và y dược.

Độ nhớt đàn hồi (viscoelastic) ở trạng thái này tương tự điều kiện cuộn ngẫu nhiên ở nhiệt độ thấp và cao. Vì vậy các đặc tính của carrageenan có thể không thay đổi nhiều khi thay đổi nhiệt độ trong vùng nhiệt cho phép. Với các điều kiện quan trong và ở nhiệt độ 250C, k-carrageenan hình thành cấu trúc không gian 3 chiều. Tuy nhiên hàm lượng k-carrageenan và KCl phải đủ để hình thành mạng lưới trong môi trường.

**Tính chất gel của các loại caragennan khác nhau**



**4. Ứng dụng trong thực phẩm**

- Sản xuất dấm công nghiệp là quá trình sinh hóa sử dụng vi khuẩn hữu ích. Những hạt gel κ-carrageenan đã được sử dụng như chất mang trong quá trình sản xuất liên tục acid acetic [9].

- Quá trình sản xuất dấm ăn liên tục thành công do sử dụng kết hợp giữa phản ứng sinh học bàn bong bóng (bubblemixed tabletop) với κ-carrageenan đã cố định tế bào *Acetobacter suboxydans*.

- Gel κ-carrageenan/gum đậu locust theo tỷ lệ 2,75% và 0,25% w/w được sử dụng  
để cố định riêng biệt 3 chủng khác nhau của *Lactococcus lactis* và một chủng của  
*Leuconostoc mesenteroides* [8]*.*

- Trong quá trình sản xuất bia, những hạt κ-carrageenan đã được sử dụng để cố  
định tế bào nấm men (*Saccharomyces* sp*.*) [2]. Trong quá trình sản xuất ethanol từ đường glucose với phương pháp lên men tầng sôi, κ-carrageenan được sử dụng để cố định tế bào nấm men *Zymomonas mobilis*. Sản xuất ethanol từ tinh bột theo phương pháp lên men cột kính, những hạt gel carrageenan sử dụng để đồng cố định vi khuẩn và enzyme glucoamylase. Ma trận gel carrageenan được sử dụng để cải thiện khả năng cố định tế bào *Saccharomyces cerevisiae* và tiếp tục sử dụng nấm men đã được cố định trong κ-carrageenan để sản xuất ethanol từ chất thải dứa đóng hộp.

- Hydrocolloids được đưa vào trong bột nhằm tác động lên nhưng textural khác nhau của bánh mì, như alginate đảm bảo độ chắc của bột và k-carrageenan giảm độ rắn của bánh mì. Tất cả hydrocolloids đã biết và được ứng dụng trong polymers công nghiệp bao gồm các cơ chất như alginates, carrageenans, agar, guar gum, arabic gum, methycellulose và carboxymethylcellulose [4].

Các hydrocolloid như sodium alginate, k-carrageenan, xanthan gum và HPMC thường được bổ sung vào trong bột mì nhằm cải thiện độ ổn định của chúng trong công đoạn cuối cùng sản xuất sản phẩm. Khi carrageenan được bổ sung 0,5% vào bột, khả năng hấp thụ nước của bột sẽ tăng lên, trong khi đó khả năng hấp thụ nước của bột sẽ giảm xuống khi nồng độ carrageenan cao hơn. Khi bổ sung cùng nồng độ 0,5% vào bột, thấy rằng bột chứa hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) có khả năng hấp thụ nước cao hơn so với bột bổ sung gum guar. Từ đó thấy rằng, ảnh hưởng của hydrocolloids lên đặc tính bột và bánh mì phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, kích thước hạt và loại hydrocolloids, công thức bánh mì, bột và phương pháp làm bánh mì cũng như kiểu bánh mì.

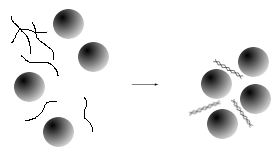
- Hydrocolloids như carrageenan cũng được quan tâm lớn trong việc ứng dụng chúng vào trong sản phẩm thịt chế biến, vì đặc tính gel hóa, làm đặc và liên kết nước của chúng [11].

- Carrageenan được sử dụng như chất ổn định để làm tăng độ nhớt của pha liên tục, từ đó chúng đảm bảo chất béo không bị phân riêng trong dung dịch [H50]. Nhiều sản phẩm có thành phần carrageenan như sữa đậu nành, chocolate và sữa  
có hương vị khác, các sản phẩm khác từ sữa, công thức thực phẩm cho trẻ sơ sinh và đồ uống dinh dưỡng chức năng. - Carrageenans được sử dụng để tạo gel, làm đặc. Vì vậy chúng được sử dụng như chất nhũ hóa, kiểm soát quá trình đặc, phân bố và cố định trong cơ thể. Iota-carrageenans thuận lợi hơn gel gelatin là có điểm tan chảy cao hơn, nên chúng phù hợp với khí hậu nhiệt đới, nhưng nhiệt độ lạnh không phù hợp với chúng. Đặc tính lưu biến này là điểm mạnh của iota-carrageenans, khi mà chúng không tan chảy trong miệng được như gelatin. Hơn nữa, gel iota-carrageenans duy trì được tính mềm theo thời gian, trong khi gelatin có khuynh hướng rắn theo thời gian. Tính chất này là quan trọng trong sản xuất đồ ăn tráng miệng ở Châu Âu. - Kappa carrageenan hoặc furcellaran ít được sử dụng trong sản xuất gel tráng miệng bởi cấu trúc giòn và mạch ngắn của gel. Nhược điểm này được khác phục bằng cách đồng bổ sung galactomannan của đậu locust vào trong gel tráng miệng, và kappa-đậu locust hoặc iota- kappa-đậu đã được sử dụng. Đậu locust được đồng bổ sung sẽ tạo ra trạng thái gel không có bọt và vật chất lơ lửng được làm sạch trong công đoạn lọc. Nhiều nhà sản xuất kẹo cao su lớn trên thế giới cũng sử dụng tính năng này của carrageenan để nâng cao chất lượng kẹo. - Ở Scotland và Ireland, carrageenan được đun sôi trong sữa, sau đó bổ sung thêm đường, hương vị (vanilla, quế, rượu mạnh hoặc whisky). Sản phẩm cuối cùng ở trạng thái gel hóa tương tự pannacotta, tapioca, hay blancmange ở Scotland và Ireland. Khi *iota*carrageenan được tổ hợp với sodium stearoyl lactylate (SSL), sự đông đặc được tạo ra, khả năng nhũ hóa/ ổn định của hỗn hợp này tốt hơn tất cả khả năng nhũ hóa/ ổn định của (*kappa*/*lambda*) carrageenan hay chất nhũ hóa khác đã có. SSL tổ hợp với iota carrageenan tạo ra hệ nhũ ở cả điều kiện nóng và lạnh trong môi trường thực phẩm có rau và/ hoặc mỡ động vật.

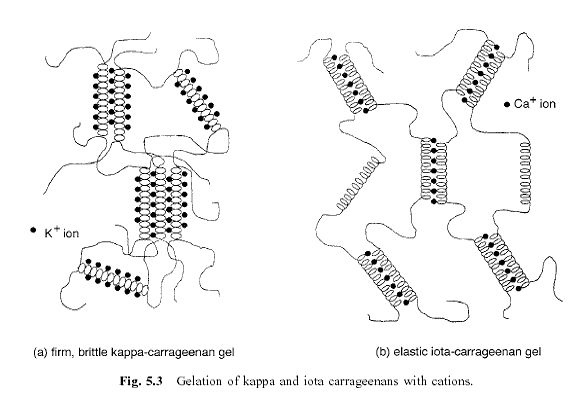
- Carrageenan được sử dụng trong nhiều sản phẩm sữa như pho mát kem, pho mai, sữa tách kem, yogurt cũng như các món tráng miệng và đồ ngọt như: custards, kem, sữa, chocolate pie. Đặc tính vật lý của polysaccharide như: độ hòa tan, làm đặc, ổn định hoặc gel hóa phụ thuộc vào kích thước và cấu trúc của phân tử polysaccharide, hình thái của chúng, sự hiện diện của nhóm sulfate, nhóm methyl ether và nhóm pyruvate cũng như nhóm acetyl esters, độ linh hoạt và khả năng tự liên kết của chúng [15]. - Trong gel carrageenan, sự thay thế 4C1 và 1C4 trong cấu trúc cho phép chuỗi carrageenan hình thành cấu trúc xoắn bậc 2, trong cấu trúc xoắn này hình thành vùng liên kết hoặc liên kết giữa các mạch trong cấu trúc xoắn. Do đặc tính hình thành gel rắn, κ-carrageenan được ứng dụng trong sản xuất thịt lợn đóng hộp. Khả năng hydrate và ổn định nhiệt của gel thịt lợn tăng lên nhờ bổ sung thêm carrageenan. Khả năng giữ nước của gel thịt tăng lên khi bổ sung 2% carrageenan. Đặc tính cứng và các thông số texture khác nhau của thịt viên ít béo đã nhũ hóa tăng lên khi được bổ sung 2% carrageenan. Khi bổ sung carrageenan ở các nồng độ 0,25, 0,4 và 0,5 (%) vào thịt lợn xông khói đóng lon, sự tiêu tốn nhiệt trong quá trình chế biến giảm và độ cứng của sản phẩm tăng [5].

|  |  |
| --- | --- |
|  | http://www.fmcbiopolymer.com/Portals/food/content/Images/ingredients/Carrageenan/carrageenan_milk_protein_figure14.gif |

**Hình 4.** Cơ chế tạo gel của Carrageenan với K+: K+ sẽ trung hòa bớt gốc SO42- làm mạch Carrageenan giảm tích điện âm 🡪 2 mạch Carrageenan đẩy nhau giảm 🡪 tăng khả năng tạo gel.



**Hình 5.** Tương tác giữa carrageenan (150-250ppm) và protein sữa



**Hình 6.** Sự tạo gel của kappa và iota carragennan với các cation

**5. Kết luận**

Carrageenans là hydrophilic colloids thương mại quan trọng (gum hòa tan trong  
nước). Phản ứng hóa học của carrageenans cơ bản phụ thuộc vào nhóm ester sulfate của chúng và nhóm ester sulfate là anionic mạnh nên carrageenan là polymers anionic. Các cation và các đơn vị đường trong chuỗi góp phần quyết định đặc tính vật lý của  
Carrageenan. Tính năng của Carrageenan trong những ứng dụng khác nhau phụ thuộc phần lớn vào đặc tính lưu biến của Carrageenan. Độ nhớt phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ, kiểu Carrageenan, khối lượng phân tử và sự hiện diện của các chất hòa tan khác. Độ nhớt tăng theo cấp số nhân so với nồng độ.

Carrageenan là an toàn trong cuộc sống. Trên cơ sở các tính chất lưu biến và tính chất đặc trưng cũng như tính an toàn của carrageenan mà được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của cuộc sống.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Ngô Đăng Nghĩa and Trang Sĩ Trung. (2012), *Polymer Sinh học biển*, NXB Giáo dục Việt Nam, 160.
2. A., Mensour N., A., Margaritis, L., Briens C., H., Pilkington and I., Russel (1996), "Application of immobilized yeast cells in the brewing industry*"*, *Progress in Biotechnology*. 11, pp. 661 -671.
3. Chen, Yu, Liao, Ming-Long and Dunstan., Dave E. (2002), "The rheology of K+ Κ- carrageenan as a weak gel.*"*, *Carbohydrate polymers* 50 pp. 109 - 116.
4. D., Gómez-Díaz and J.M., Navaza (2003), "Comments about rheological effects of food hydrocolloids addition*"*, *Food Agric. Environ*. 1, pp. 98-102
5. D., Ivanovic M., V., Bulatovic A., J., Popov-Raljic V. and M., Perunovic N. M. & Yivcovic D. (2002), " Influence of carrageenan addition on some technological and sensory properties of smoked pork loin*"*, *BIBLID*. 1450-7188(33), pp. 11 -17.
6. E., Braudo E. (1992), "Mechanism of galactan gelation*"*, *Food Hydrocoll* 6(25-43).
7. Hugerth, Andreas, Nilsson, Stefan and Sundelo¨f., Lars-Olof (1999), "Gel–sol transition in k-carrageenan systems: microviscosity of hydrophobic microdomains, dynamic rheology and molecular conformation*"*, *International Journal of Biological Macromolecules*. 26 pp. 69-76.
8. I., Sodini, Y., Boquien C., G., Corrieu and C., Lacroix (1997b), "Microbial dynamics of co- and separately entrapped mixed cultures of mesophilic lactic acid bacteria during the continuous prefermentation of milk*"*, *Enzyme and Microbial Technology*. 20, pp. 381 -388.
9. J., Osuga, A., Mori and J., Kato (1984), "Acetic acid production by immobilized  
   Acetobacter aceti cells entrapped in a κ-carrageenan gel*"*, *Journal of Fermentation Technology*. 62, pp. 139-149.
10. Kong, Lingyan and Ziegler, Gregory R. (2013), "Fabrication of k-carrageenan fibers by wet spinning: Addition of i-carrageenan*"*, *Food Hydrocolloids*. 30, pp. 302-306
11. L., Cardoso C. M., R., Mendes, L., Nunes M. and K., Candogan (2009), " Instrumental texture and sensory characteristics of cod frankfurter sausages*"*,  
    *International Journal of Food Properties*. 12(3), pp. 625-643.
12. L., Daniel-da-Silva A., R., Loio, A., Lopes-da-Silva J., T., Trindade and M., Goodfellow B. J. & Gil A. (2008), "Effects of magnetite nanoparticles on the thermorheological properties of carrageenan hydrogels*"*, *Journal of Colloid*  
    *Interface Science* 324, pp. 205-211.
13. L., Hilliou, S., Larotonda F. D., Abreu, P., M., Ramos A. and P., Sereno A. M. & Goncalves M. (2006), "Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ-/ι hybrid carrageenans obtained from Mastocarpus stellatus*"*, *Biomolecular Engineering*. 23, pp. 201 -208.
14. L., Nilsson S. & Picullel (1991 ), "Helix-coil transitions of ionic polysaccharides analyzed within the Poisson–Boltzmann cell model. 4. Effects of site-specific counterion binding*"*, *Macromolecules*. 24, pp. 3804-3811.
15. Labuzza, Walling ford L. and T. P. (1983), "Evaluation of the water binding properties of food hydrocolloids by phisical, chemical methods in low fat meat emulsions*"*, *J. Food Sci*. 48, pp. 1 -5.