

Složení ternárních směsí tavicích solí s citronanem sodným a jejich vliv na texturní vlastnosti tavených sýrů

Bc. Helena Bačová

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie potravin

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Helena Bačová**
Osobní číslo: **T12382**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Složení ternárních směsí tavicích solí s citronanem sodným a jejich vliv na texturní vlastnosti tavených sýrů**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Charakterizujte tavené sýry.
2. Charakterizujte látky využívané jako tavicí soli.
3. Popište využití citronanu sodného jako tavicí soli.

II. Praktická část

1. Vytvořte modelové vzorky tavených sýrů se čtyřmi typy kombinací ternárních směsí tavicích solí.
2. Modelové vzorky vyrobte s úpravou a bez úpravy pH.
3. Modelové vzorky podrobte texturní profilové analýze, a to 2., 9. a 30. den po výrobě.
4. Výsledky vyhodnoťte a vyvoďte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] CARIÉ, M., T. P. GUINEE and M. KALÁB. Pasteurized Processed Cheese and Substitute/Imitation Cheese Products. *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*. 2004, vol. 2, p. 349–394. ISSN 0–1226–3653–8.

[2] TAMIME, A. Y. *Processed Cheese and Analogues*. Hoboken: John Wiley. 2011. ISBN 978–144–4341–829.

[3] MOLINS, R. A. *Phosphates in Food*. Boca Raton: CRC Press. 1991. ISBN 978–0849345883.

[4] BUŇKA, F., L. DOUDOVÁ, S. KRÁČMAR, D. KUCHAR, J. MICHÁLEK, Š. SLAVÍKOVÁ and E. WEISEROVÁ. The Effect of Different Ternary Mixtures of Sodium Phosphates on Hardness of Processed Cheese Spreads. *International Journal of Food Science and Technology*. 2012, vol. 47, p. 2063–2071.

[5] DUGGAN, E., M. EL–BAKRY, E. D. O'RIORDAN and M. O'SULLIVAN. Effect of Chelating Salt Type on Casein Hydration and Fat Emulsification During Manufacture and Post-Manufacture Functionality of Imitation Cheese. *Journal of Food Engineering*. 2011, vol. 102, p. 145–153.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. František Buňka, Ph.D.

Ústav technologie potravin

Datum zadání diplomové práce:

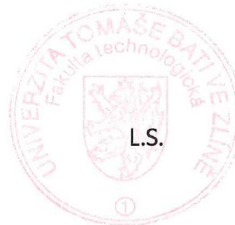
10. ledna 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

25. dubna 2014

Ve Zlíně dne 3. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: BACOVÁ HELENA

Obor: THEVP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 22.4.2014

Bacová Helena

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo studovat vliv ternárních směsí tavicích solí obsahující citronan sodný na vybrané texturní vlastnosti a pH modelových vzorků v průběhu 30 denního skladování. Pro účely experimentu byly použity fosforečnanové tavicí soli (hydrogenfosforečnan sodný – DSP, sodná sůl polyfosforečnanu – POLY, difosforečnan sodný – TSPP) a citronanová tavicí sůl (citronan sodný – TSC). Byly testovány čtyři typy tříložkových směsí (DSP:TSPP:POLY, DSP:TSC:POLY, DSP:TSPP:TSC a TSC:TSPP:POLY). V experimentu byly analyzovány vzorky bez a s úpravou pH (s cílovou hodnotou pH 5,60–5,80). Produkty byly podrobeny 2., 9. a 30. den skladování základní chemické analýze (obsah sušiny a hodnota pH) a texturní profilové analýze (tvrdost, kohezivnost a relativní lepi-vost). Vzorky byly skladovány při teplotě 6 ± 2 °C.

V průběhu experimentu bylo zaznamenáno významné zvyšování tvrdosti při použití DSP:TSPP v poměru 1:1–3:4 a při aplikaci TSC:TSPP v poměru 1:1, v obou případech při nulové koncentraci POLY. Bylo zjištěno, že s narůstající dobou skladování byla zvyšována i pevnost tavených sýrů.

Klíčová slova: tavený sýr, tavicí soli, fosforečnany, citronan sodný, texturní vlastnosti

ABSTRACT

The aim of this thesis was to study the effect of ternary mixtures of emulsifying salts containing trisodium citrate on selected textural properties and pH of model samples during a 30-day storage. Phosphate type emulsifying salts (disodium phosphate – DSP, sodium salt of polyphosphate – POLY, tetrasodium diphosphate – TSPP) and citrate type emulsifying salt (trisodium citrate – TSC) were used for the purposes of the experiment. Four types of ternary mixtures (DSP: TSPP: POLY, DSP: TSC: POLY, DSP: TSPP: TSC and TSC: TSPP: POLY) were tested. Samples without and with pH modification (the target pH value was 5.60–5.80) were analysed in the experiment. The samples were evaluated using basic chemical analysis (dry matter content, pH) and textural profile analysis (hardness, cohesiveness, relative adhesiveness). Samples were stored at 6 ± 2 °C.

A significant increase on hardness was recorded at DSP: TSPP ratio 1:1–3:4 and at TSC: TSPP ratio 1:1 in both cases at zero concentration POLY. It was found that with increasing storage time was increased hardness of processed cheese.

Keywords: processed cheese, emulsifying salts, phosphates, trisodium citrate, textural properties

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, doc. Ing. Františku Buňkovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost, cenné rady a připomínky. Dále bych ráda poděkovala Ing. Richardosovi Nikolaosovi Salekovi a Bc. Lucii Mynarčíkové za spolupráci v laboratoři.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 TAVENÉ SÝRY	13
1.1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA TAVENÝCH SÝRŮ.....	13
1.2 SUROVINY PRO VÝROBU TAVENÝCH SÝRŮ.....	13
1.3 PRINCIP VÝROBY TAVENÝCH SÝRŮ	16
2 CHARAKTERISTIKA LÁTEK VYUŽÍVANÝCH JAKO TAVICÍ SOLI	18
2.1 TAVICÍ SOLI NA BÁZI FOSFOREČNANŮ.....	19
2.1.1 Výroba kyseliny fosforečné a fosforečnanů	20
2.1.1.1 Termická výroba kyseliny fosforečné	20
2.1.1.2 Extrakční výroba kyseliny fosforečné.....	20
2.1.1.3 Výroba fosforečnanů.....	21
2.1.2 Struktura a názvosloví fosforečnanů	22
2.2 ÚČINKY FOSFOREČNANOVÝCH TAVICÍCH SOLÍ.....	24
2.2.1 Vliv fosforečnanových tavicích solí na pH tavených sýrů	24
2.2.2 Vliv fosforečnanových tavicích solí na iontovou výměnu	26
2.2.3 Vliv fosforečnanových tavicích solí na emulgaci a proces utváření struktury taveného sýra.....	27
2.2.4 Vliv fosforečnanových tavicích solí na texturní vlastnosti tavených sýrů	28
2.3 TAVICÍ SOLI NA BÁZI CITRONANŮ	31
3 VYUŽITÍ CITRONANU SODNÉHO JAKO TAVICÍ SOLI	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
4 CÍL PRÁCE	38
5 METODIKA PRÁCE	39
5.1 POPIS EXPERIMENTU	39
5.2 VÝROBA MODELOVÝCH VZORKŮ TAVENÝCH SÝRŮ	39
5.3 POUŽITÉ METODY ANALÝZ	40
5.3.1 Základní chemická analýza	40
5.3.2 Texturní profilová analýza (TPA)	41
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	42
6.1 VÝSLEDKY Z CHEMICKÉ ANALÝZY	42
6.2 VÝSLEDKY TEXTURNÍ PROFILOVÉ ANALÝZY	48
6.2.1 Tvrdost	48
6.2.2 Kohezivnost a relativní lepivost.....	58
6.3 DISKUZE.....	58
ZÁVĚR	62

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
SEZNAM OBRÁZKŮ	73
SEZNAM TABULEK.....	77

ÚVOD

Historie tavených sýrů není příliš dlouhá. Na rozdíl od přírodních sýrů, tavené sýry zpestřují lidem jídelníček zatím jen jedno století. V českých domácnostech platí za velmi oblíbené mléčné výrobky. Mezi jejich přednosti patří zejména dlouhá doba trvanlivosti, pestrý a široký sortiment výrobků, nižší výrobní náklady a jejich široká uplatnitelnost. Tavené sýry jsou z technologického hlediska považovány za sýry, které jsou vyráběny z přírodních sýrů v různém stupni zralosti a tepelně upraveny za přídavku tavicích solí. Přítomnost tavicích solí je klíčová pro výrobu homogenních výrobků. Základní úlohou tavicích solí je iontová výměna vápenatých iontů v mléčné bílkovině přírodního sýra za ionty sodné. Tím vznikají rozpustnější mléčné bílkoviny, které jsou schopny emulgovat tuk, podílet se na vazbě vody a upravit hodnotu pH. Využívány jsou jak sodné soli fosforečnanů, respektive polyfosforečnanů, tak i sodné soli kyseliny citronové, tzv. citronany.

Teoretická část diplomové práce zahrnuje tři kapitoly, kdy úvodní část je zaměřena na charakteristiku tavených sýrů a zabývá se zejména jejich procesem výroby. Druhá kapitola je věnována látkám, které jsou využívány jako tavicí soli. Jsou zde popisovány tavicí soli na bázi fosforečnanů, zejména jejich základní úlohy při výrobě tavených sýrů. Menší pozornost je věnována charakteristice citronanových tavicích solí. V poslední kapitole jsou obsaženy zmínky o využití citronanu sodného jako tavicí soli.

Smyslem a cílem praktické části této diplomové práce bylo studovat vliv skladby směsí tavicích solí obsahující citronan sodný na vybrané texturní vlastnosti a pH modelových vzorků v průběhu skladování. Z vybraných fosforečnanových a citronanových tavicích solí byly utvořeny 4 kombinace ternárních směsí, které byly při výrobě tavených sýrů aplikovány v procentuálních poměrech s krokem po 20 % s rozšířením o některé specifické poměry s 50 % některých solí. Experiment zahrnoval i výrobu modelových vzorků, u nichž bylo upravováno pH do optimální oblasti intervalu 5,60–5,80. Experimentální část byla prováděna po dobu 30 dnů, v pravidelných intervalech (2., 9. a 30 den skladování).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TAVENÉ SÝRY

1.1 Obecná charakteristika tavených sýrů

Tavené sýry jsou nejmladší skupinou sýrů. Dle vyhlášky Ministerstva zemědělství České republiky č. 77/2003 Sb., v platném znění, jsou tavené sýry považovány za sýry, které byly tepelně upraveny za přídavku tavicích solí. Touto vyhláškou jsou vymezeny určité parametry, které musí daný mléčný výrobek splňovat. Více než polovina (51 % hmotnostních) hmotnosti sušiny taveného sýra musí pocházet ze sýra přírodního. Vyhláškou je limitován i obsah laktosy v tavených sýrech, který musí činit nejvýše 5 % hmotnostních. Ostatní sacharidy se sladícím účinkem nejsou pro výrobu tavených sýrů povoleny. Další zdravotně nezávadné potraviny jsou vyhláškou povoleny, ale pouze v množství nepřekračujícím jednu šestinu celkového obsahu sušiny konečného výrobku a za předpokladu, že mají dodávat pouze charakteristickou chuť [1].

Podle již výše zmíněné vyhlášky je možno tavené sýry vyčlenit na 2 podskupiny, a to podle jejich obsahu tuku v sušině. Jedná se o tavené sýry nízkotučné, jejichž obsah tuku v sušině činí nejvýše 30 % hmotnostních a tavené sýry vysokotučné s obsahem tuku v sušině nejméně 60 % hmotnostních. Třetí skupina sýrů, která však není vyhláškou vůbec definována, jsou sýry s obsahem tuku v sušině 30–60 % hmotnostních [1]. Zde však spadá drtivá většina tavených sýrů.

1.2 Suroviny pro výrobu tavených sýrů

Základní surovinou pro výrobu tavených sýrů jsou přírodní sýry v různém stupni zralosti. V České republice jsou využívány zejména sýry eidamského typu (eidamská cihla či eidamský blok), v malém množství jsou využívány sýry Primátor a Moravský blok. Výhodou technologie výroby je skutečnost, že do surovinové skladby lze zařadit i mechanicky poškozené přírodní sýry, které nejsou vhodné pro přímý prodej spotřebiteli pro své sensorické vady. Lze použít i sýry, které pro přímý prodej nemají požadované analytické vlastnosti, např. nízký nebo vysoký obsah sušiny, nízký nebo vysoký obsah tuku apod. Při výrobě je vhodné vyhýbat se přírodním sýrům, u nichž byly zjištěny mikrobiologické problémy [2].

Dále mohou být přidávány i další mléčné bílkovinné složky, např. tvaroh, kaseinát, sušené mléko, sušená syrovátka apod. Tvaroh je přidáván z důvodu zvýšení obsahu tukuprosté

sušiny a mírnému snížení pH. Pokud směs zahrnuje velmi zralé sýry, je aplikován za účelem dodání tzv. intaktní bílkoviny. Jedná se zejména o kasein, u kterého neproběhly rozsáhlé hydrolytické procesy, což má vliv zejména na výslednou konzistenci výrobku. U výsledného produktu je tím zabezpečena tvorba stabilní proteinové matrice, čímž je zabráněno příliš měkké či rozbředlé konzistenci. Ostatní zmíněné mléčné koncentráty jsou dávkovány nejčastěji za účelem nahrazení části základní suroviny (přírodních sýrů), a tudíž i ke snížení nákladů na vstupní suroviny [2, 3, 4].

Další důležitou složkou surovinové skladby je i mléčný tuk, který je dávkován nejčastěji ve formě másla, smetany či bezvodého mléčného tuku. Slouží pro zvýšení obsahu tuku ve finálním výrobku, a taktéž se podílí na výsledné chuti a struktuře výrobku [2, 4].

Do surovinové skladby může být zahrnut i tzv. krém neboli nátavek („rework“), což je již utavený sýr např. z předchozí výroby či tavby. Do směsi může být aplikován za účelem dosažení stabilnější a jemnější konzistence [2]. Nutný je přídavek pitné vody, která slouží k regulaci a úpravě sušiny [4].

Velmi důležitou složkou surovinové směsi, bez které by tavené sýry nemohly být vyrobeny, jsou tavicí soli. Dle Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 se tavicími solemi rozumějí látky, které převádějí bílkoviny obsažené v sýru do disperzní formy za účelem homogenního rozložení tuků a ostatních složek [5]. Jsou to emulgující činidla, která upravují prostředí v tavenině tak, aby přítomné bílkoviny (zejména kaseiny, popř. jejich hydrolytické štěpy) mohly uplatnit své přirozené emulgační schopnosti [6]. Za normálních okolností jsou tyto bílkoviny „svázané“ ve své matici, a to zejména za pomoci přítomných vápenatých iontů. Přídavek tavicích solí má za následek odebrání vápenatých iontů z matrice a jejich nahrazení sodnými ionty, čímž dojde k uvolnění bílkovin z matrice. Takto uvolněné bílkoviny již mohou být zapojeny do procesu emulgace tuku, ale také vázání a stabilizace přítomných složek, např. vody. Pomocí tavicích solí je také zajišťována úprava a stabilizace pH taveného sýra. Spolupůsobí i při vytváření finální struktury taveného sýra v tzv. procesu krémování. Jako tavicí soli jsou používány zejména sodné soli fosforečnanů, polyfosforečnanů anebo citronanů [4]. Dle české legislativy je množství fosforečnanů, kyseliny fosforečné či jejich směsí v tavených sýrech dáno nejvyšším povoleným množstvím 20 000 mg (vyjádřeno jako P_2O_5) na 1 kg výrobku [7]. Dle „průměrného“ přepočítávacího faktoru by daný obsah tavicích solí neměl přesáhnout přibližně 3,5 % hmotnostních fosforečnanových tavicích solí v konečném produktu. Dle Nařízení Evropského Parlamentu a

Rady (ES) č. 1333/2008 je maximální povolené množství kyseliny fosforečné, fosforečnanů či jejich směsí obecně stanoveno na 40 000 mg (vyjádřeno jako P_2O_5) [5]. Český legislativní předpis je v tomto ohledu přísnější. Vzhledem k tomu, že je dávkování tavicích soli v rozmezí 2–3 % hmotnosti taveného sýra, pak s dodržováním tohoto limitu není prakticky problém [6]. Vládní agenturou Spojených států amerických Food and Drug Administration (FDA) je schváleno jen 13 emulgačních činidel, které mohou být při výrobě tavených sýrů použity jen v takovém množství, že hmotnost pevné látky emulgačního činidla nepřekročí více než 3 % z celkové hmotnosti taveného sýra. Jedná se o:

- dihydrogenfosforečnan sodný (NaH_2PO_4),
- hydrogenfosforečnan sodný (Na_2HPO_4),
- hydrogenfosforečnan draselný (K_2HPO_4),
- fosforečnan sodný (Na_3PO_4),
- hexametafosforečnan sodný ($NaPO_3$)_n,
- dihydrogendifosforečnan sodný ($Na_2H_2P_2O_7$),
- difosforečnan sodný ($Na_4P_2O_7$),
- fosforečnan sodno-hlinitý ($Na_8Al_2(OH)_2(PO_4)_4$),
- citronan sodný ($C_6H_5Na_3O_7$),
- citronan draselný ($C_6H_5K_3O_7$),
- citronan vápenatý ($Ca_3(C_6H_5O_7)_2$),
- vinan sodný ($Na_2C_4H_4O_6$),
- vinan sodno-draselný ($KNaC_4H_4O_6$) [8].

Druh a množství přídavku je závislý na charakteru směsi a požadovaných vlastnostech taveného sýra [9]. O tavicích solích bude podrobněji pojednáno v následujících kapitolách.

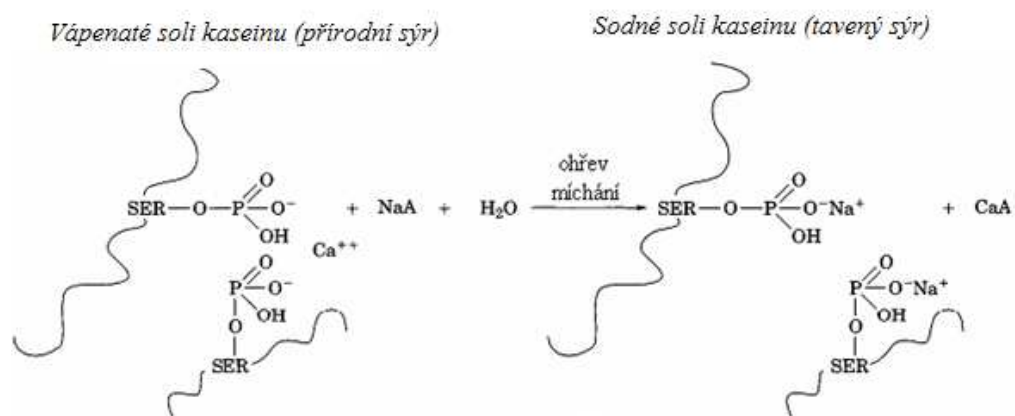
V současné době jsou součástí surovinové skladby i suroviny nemléčného původu. Jedná se zejména o přídatné látky na bázi hydrokoloidů (karagenany, algináty, modifikované škroby apod.), které zlepšují vaznost vody, stabilizují celkovou konzistenci výrobku nebo zabezpečují dobré oddělování výrobků od spotřebitelského obalu. Smyslem přídavku těchto látek je i snížení nákladů na výrobu. Dalšími nemléčnými složkami mohou být přísady ovlivňující chuť a barvu výrobku, kde patří koření, byliny, houby, ořechy, masová složka a další [2, 10, 11].

1.3 Princip výroby tavených sýrů

Tavené sýry jsou vyráběny zahříváním směsi přírodních sýrů s tavicími solemi za stálého míchání a částečného podtlaku do vytvoření homogenní hmoty požadovaných vlastností [12]. V České republice jsou tyto mléčné výrobky vyráběny většinou diskontinuálně v tzv. tavicích kotlích. Tento způsob výroby většinou zahrnuje 4 fáze:

- příprava směsi určené k tavení,
- určení složení tavicích solí,
- vlastní proces tavení,
- balení taveniny, chlazení, skladování a expedice [13].

Při diskontinuálním procesu je směs surovin zahřívána na tavicí teplotu, která je obvykle 90–100 °C [2]. Přítomnost zejména tavicích solí a vody v tavenině způsobí, že v průběhu tavení dochází k narušení vápenato-fosforečnanového spojení proteinové sítě přírodních sýrů. Vápenaté ionty spojují jednotlivé kaseinové bílkoviny (resp. jejich hydrolytické štěpy) do trojrozměrné sítě. Takto vázaný parakaseinan vápenatý se nemůže v systému pohybovat, čímž je omezena jeho schopnost následné emulgace přidaného tuku. V průběhu tavení, kdy je směs podrobena účinkům vysoké teploty a stálého promíchávání, dochází k výměně iontů Ca^{2+} (z přírodního sýra) na ionty Na^+ (z tavicích solí). Tímto je umožněna přeměna nerozpustných vápenatých solí kaseinu (parakaseinan vápenatý) na rozpustnější sodné soli (parakaseinan sodný). Přítomným proteinům je takto umožněno, aby uplatnily své typické vlastnosti emulgátorů, což je nezbytné pro tvorbu emulze olej (tuk) ve vodě [6, 14, 15].



Obrázek 1.: Schéma iontové výměny pomocí tavicích solí při výrobě tavených sýrů (A-aniont tavicí soli, tj. fosforečnan či citronan; NaA-tavicí sůl obsahující sodný kationt; CaA-tavicí sůl s navázaným vápenatým kationtem) [2]

Parakaseinan sodný je dále charakteristický tím, že má poměrně dobrou schopnost vázat vodu a za současného navazování fosforečnanů je tato jeho schopnost ještě více podpořena. Zvyšujícím se obsahem vody roste viskozita taveniny, což vede ke stabilizaci celé matrice a následně k tzv. krémování [5, 14, 15]. Dle práce Lee *a kol.* [16] je proces krémování reakcí zejména přítomných bílkovin. Hydratované proteiny, které jsou přítomny ve vodné fázi, „obalují“ povrch tukových kuliček, což má za následek emulgaci tuku. Při dalším působení teploty a promíchávání dochází k bobtnání rozptýlených bílkovin, čímž dochází k nárůstu viskozity taveniny. K vytvoření konečné struktury taveného sýra dochází při chladnutí taveniny, kdy dojde k opětovnému spojení kaseinových molekul za vzniku gelu. Tento proces je podpořen různými interakcemi, zejména vodíkovými, vápenatými a disulfidickými můstky, vlivem elektrostatických a hydrofobních interakcí, a také vazby fosforečnan-vápenatých komplexů [2, 3, 6, 14].

Přídavek tavicích solí má vliv na zvýšení pH či na jeho stabilitu. Optimální pH pro roztíratelné tavené sýry se obvykle pohybuje v rozmezí 5,6–6,1 [4, 17]. Pro výrobu tavených sýrů s požadovanou konzistencí je proto nutné pečlivě vybrat takovou kombinaci tavicích solí, která kromě jiných funkcí zabezpečí i optimální pH výsledného produktu. Pro polotuhé a tuhé tavené sýry je udáváno pH v rozmezí intervalu 5,5–5,7 [18]. U tavených sýrových omáček je hodnota pH udávána až kolem 7 [19]. O vlivu tavicích solí na pH tavených sýrů bude více pojednáno v následujících kapitolách.

2 CHARAKTERISTIKA LÁTEK VYUŽÍVANÝCH JAKO TAVICÍ SOLI

Dle Vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 4/2008 Sb., v platném znění, kterou se stanoví druhy a podmínky použití přídatných látek a extrakčních činidel při výrobě potravin, jsou tavicí soli látky, které mění vlastnosti bílkovin při výrobě tavených sýrů za účelem zamezení oddělování tuku [7]. Dle Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 se tavicími solemi rozumějí látky, které převádějí bílkoviny obsažené v sýru do disperzní formy za účelem homogenního rozložení tuků a ostatních složek [5]. Tavicí soli jsou řazeny mezi přídatné látky, tudíž musí být na obale výrobku označeny číselným kódem, tzv. E-kódem [7].

Tavicí soli neboli emulgující činidla představují jednu z hlavních složek výroby tavených sýrů, a také důležitý faktor ovlivňující jejich funkční vlastnosti [20]. Tyto sloučeniny nejsou skutečnými emulgátory, protože nejsou povrchově aktivními látkami. Zásadní rolí tavicích solí je tedy zlepšit emulgační schopnost přítomných proteinů v sýru odstraněním vápníku z kaseinů a následné rozptýlení a hydratace bílkovin. Prostřednictvím iontové výměny mohou být přítomné proteiny uvolněny z matrice a projevit své emulgační schopnosti. Dalšími účinky těchto přídatných látek jsou například posun pH (ve většině případů), stabilizace emulze typu olej ve vodě, tvorba finální struktury sýra [6, 20, 21, 22]. Zajímavým vedlejším efektem tavicích solí, zejména na bázi fosforečnanů, jsou i jejich antimikrobiální účinky. Fosforečnany mají schopnost vázat vápenaté ionty. Předpokládá se, že vápenaté ionty mají stabilizační účinek na buněčnou stěnu mikroorganismů a jejich chelatace může destabilizovat tuto strukturu, čímž jsou sníženy metabolické funkce a ovlivněna vitalita mikroorganismů. Inhibice bakteriálního růstu vyvolaná fosforečnany byla již předmětem velké řady výzkumů a lze obecně říci, že gram-pozitivní bakterie jsou k účinku fosforečnanů více citlivé než gram-negativní bakterie [23]. Dále bylo také zjištěno, že u gram-pozitivních bakterií je inhibiční efekt závislý na délce řetězce fosforečnanů. Řetězce s větším počtem fosforečnanových jednotek mají vyšší inhibiční účinek, než řetězce s menším počtem fosforečnanových jednotek. Buněčná stěna gram-pozitivních bakterií je tvořena silnou vrstvou peptidoglykanu, který je zpevněn přítomnými molekulami tzv. teikoových kyselin. Mezi jednotlivými kyselinami se za pomoci dvoumocných iontů (zejména vápenatých) utváří příčné můstky. Při nedostatku či úplné absenci těchto iontů může dojít k porušení soudržnosti buněčné stěny gram-pozitivních bakterií. Do skupiny

gram-pozitivních bakterií patří celá řada potenciálních kontaminantů tavených sýrů, například zástupci rodů *Bacillus*, *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Enterococcus*, *Listeria* aj. Účinky fosforečnanů na gram-negativní bakterie jsou v literatuře popisovány jen zřídka. Buněčná stěna gram-negativních bakterií je tvořena z větší části tenkou vrstvou peptidoglykanu a lipoproteinů bez přítomnosti teikoových kyselin, tudíž odpadá primární místo ataku fosforečnanů [6, 24, 25, 26].

V potravinářském průmyslu jsou jako tavicí soli nejvíce využívány vícesytné anionty fosforečnanů a citronanů s monovalentními alkalickými kovy (zejména sodíkem). Používání draselných solí fosforečnanů bylo dřívější literaturou popisováno jako riziko vzniku hořké příchuti finálního výrobku [6, 20]. Novější práce se však o tomto riziku nezmiňují. Například podle studie El-Bakry *a kol.* [27] náhrada sodných solí za draselné vede pouze k mírným změnám funkčních vlastností finálních výrobků. Na základě provedené studie byl pozorován mírný pokles tvrdosti a soudržnosti, ale zvýšení přilnavosti a roztékavosti [27].

Obvykle je tavicí sůl směsí několika chemických látek a při výrobě tavených sýrů se převážně používá ještě několik tavicích solí společně [6, 20, 21]. Při použití více tavicích solí ve směsi však nastává komplikovanější interpretace výsledků o jejich působení [22]. Dle autorů Palmer & Sly [28] jsou definovány vlastnosti, které by měly příslušet tavicím solím:

- měly být tak silnými emulgačními činidly, že jsou schopny změnit roztavený sýr na hladkou a krémovitou strukturu, bez odlučování olejové fáze,
- při ochlazování by vytvořená struktura měla vytvořit film s hladkým povrchem dobré krájitelnosti, popř. roztíratelnosti,
- chuť sýra nesmí být nepříznivě ovlivněna přítomností tavicích solí,
- při skladování tavených sýrů nesmí být pozorována krystalizace tavicích solí,
- tavicí soli by měly být rozpustné, bez škodlivých příměsí a jsou k dispozici za přijatelnou cenu [28].

2.1 Tavicí soli na bázi fosforečnanů

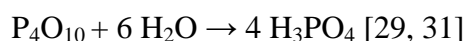
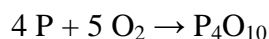
Fosforečnanů, jako tavicích solí, používaných při výrobě potravin a zejména tavených sýrů, jsou schopny díky své chemické struktuře modifikovat některé vlastnosti potravin, jako například texturu výrobku či jeho sensorické vlastnosti [6, 15].

2.1.1 Výroba kyseliny fosforečné a fosforečnanů

Kyselina fosforečná je jednou z nejdůležitějších průmyslově vyráběných anorganických kyselin. Kyselina trihydrogenfosforečná je bezbarvá, na vzduchu rozplývavá látka a ve vodném roztoku se projevuje jako středně silná trojsytná kyselina. Je neomezeně mísitelná s vodou. S rostoucí koncentrací kyseliny se značně zvyšuje viskozita roztoku, kdy při 85% kyseliny fosforečné je sirupovitá konzistence. Jedná se o netoxickou látku, která však dráždí oči a dýchací ústrojí. Běžně je aplikována do nealkoholických nápojů pro dosažení kyselé chuti. Jsou rozlišovány dva způsoby výroby kyseliny fosforečné, a to výrobu termickou a extrakční. V dnešní moderní průmyslové výrobě převažuje spíše termický způsob získávání [29, 30].

2.1.1.1 Termická výroba kyseliny fosforečné

Termická výroba, někdy nazývána též výroba suchou cestou, vychází z elementárního fosforu. Jedná se o silně exotermní proces výroby, který se sestává ze dvou fází. Nejprve dojde za přístupu vzduchu ke spálení fosforu na oxid fosforečný. Následně je oxid fosforečný hydratován za vzniku kyseliny fosforečné. Schéma výroby lze zjednodušeně vystihnout následujícími rovnicemi:

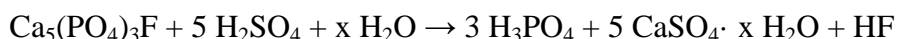


Tímto způsobem lze vyrobit kyselinu o 80–90% čistotě. Pokud je kyselina používána v potravinářském průmyslu, je třeba provést její purifikaci. Takto vyrobená kyselina je nejčastěji znečištěná těžkými kovy v podobě nerozpustných sulfidů arzenu a olova. Proto je třeba provést tzv. dearzenizaci, což je srážecí proces, kterým se z vyrobené kyseliny odstraní těžké kovy aplikací sulfidu sodného. V průběhu reakce se ze sulfidu uvolňuje sulfan, který reaguje s přítomnými těžkými kovy za vzniku nerozpustných sulfidů. Směs sraženiny je od kyseliny následně odstraněna pomocí filtrace [31, 32].

2.1.1.2 Extrakční výroba kyseliny fosforečné

Tato metoda je též nazývána jako výroba na mokré cestě či mokrým způsobem. Proces získávání kyseliny fosforečné je opět realizován ve dvou krocích. Výroba je nejprve zahájena rozkladem rudy obsahující fosfor, nejčastěji apatitu s obsahem fluoru, pomocí kyseliny

sírové. Následně je vytvořená kyselina fosforečná odfiltrována od vzniklé sraženiny síranu vápenatého.



Kyselina fosforečná připravená mokrou cestou je znečištěná, tudíž je třeba kyselinu vyčistit, a to použitím extrakce do organické fáze, např. butanolu, izopropylalkoholu, amylalkoholu aj. Většina nečistot, zejména kovů, zůstane ve vodné fázi. Po promytí extraktu je organická fáze odstraněna destilací a zůstane pouze kyselina fosforečná. Kyselina fosforečná získaná pomocí extrakce je využívána spíše pro zemědělskou praxi, kdy slouží pro výrobu minerálních hnojiv. Mokrou cestou však mohou být vyráběny i některé tavicí soli, např. značky JOHA či SOLVA [30, 33, 34, 35].

2.1.1.3 Výroba fosforečnanů

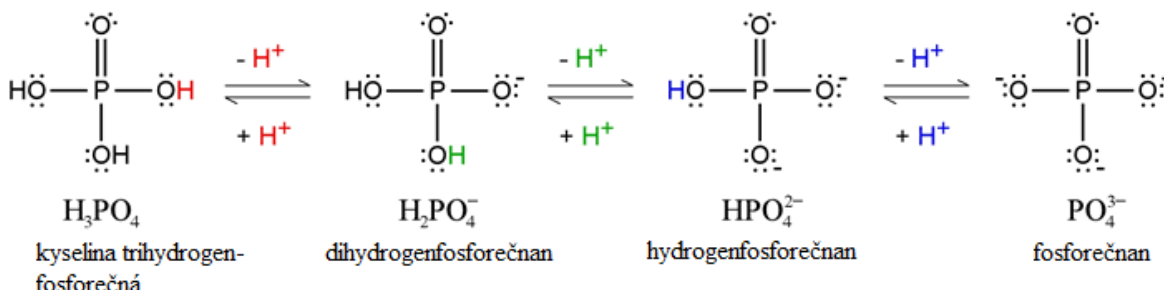
Vedle kyseliny fosforečné jsou důležité i její soli-fosforečnany. Podle struktury jsou rozlišovány fosforečnany jednoduché, které obsahují jednotlivé PO_4^- skupiny a fosforečnany kondenzované s vazbami $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$. Jednoduché fosforečnany jsou vyráběny ze vzniklé kyseliny fosforečné, která je neutralizována pomocí bazických sloučenin, nejčastěji hydroxidem sodným, uhličitanem sodným, amoniakem apod. Jedná se o neutralizační reakci, kdy výsledným produktem je sůl příslušné kyseliny [36]. Při ochlazení zneutralizovaného roztoku vykrytalizuje příslušný fosforečnan jako hydrát, který je následně odseparován pomocí odstředivky. K získání bezvodé soli je třeba odstranit krystalovou vodu z hydrátu kalcinací v rotační peci. Další způsob je uvádění roztoku fosforečnanu přímo do rozprašovací sušárny [32]. Kondenzované fosforečnany jsou nejčastěji připravovány z jednoduchých hydrogenfosforečnanů alkalických kovů vydělením vody účinkem vysokých teplot. Nejvíce vyráběným kondenzovaným fosforečnanem je trifosforečnan pentasodný $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, nazývaný též tripolyfosforečnan. Je připravován kalcinací sodných solí hydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu ve stechiometrickém poměru 2:1 při teplotě 300–550 °C. Reakce probíhá dle následující reakce:



Tavením směsi hydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu ve stechiometrickém poměru větším než 2:1 vzniká směs kondenzovaných fosforečnanů s délkou řetězce proměnlivou dle reakčních podmínek a následné zpracování taveniny [30, 32, 34].

2.1.2 Struktura a názvosloví fosforečnanů

Kyselina trihydrogenfosforečná je trojsytná kyselina, která ve vodném prostředí, teplotě 20 °C a koncentraci 1 mol/l disociuje podle znázorněného schématu:



Obrázek 2: Disociace kyseliny trihydrogenfosforečné; upraveno dle [33]

Z daného schématu lze vyvodit i disociační konstanty pro kyselinu trihydrogenfosforečnou:

- $$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{p}K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_1 = 7,09 \cdot 10^{-3}$$

- $$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{p}K_2(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_2 = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

- $$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{p}K_3(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$K_3 = 4,50 \cdot 10^{-12}$$

Od kyseliny trihydrogenfosforečné jsou odvozovány tři řady solí: fosforečnany, hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany. Soli kyseliny fosforečné obsahující jednu skupinu (PO₄)³⁻ označujeme jako fosforečnany (monofosforečnany, ortofosforečnany). Fosforečnanový iont (PO₄)³⁻ má tetraedrickou strukturu, ve které je centrální atom fosforu obklopen čtyřmi atomy kyslíku. V této molekule jsou obsaženy i tři substituovatelné atomy vodíku, prostřednictvím nichž lze vytvořit poměrně velké množství kombinací vodíku a kovových kationtů. Tyto kombinace zahrnují monofosforečnany s jedním zásaditým kovovým iontem, dvěma atomy vodíku a jedním fosforečnanovým iontem. Dále je možná kombinace dvou iontů kovu, jednoho iontu vodíku a jednoho fosforečnanového iontu. Poslední možnou kombinací je monofosforečnan se třemi kovovými ionty a jedním fosforečnanovým

iontem. Kondenzací dvou monofosforečnanů vznikají dimery (difosforečnany, někdy nazývané pyrofosforečnany). Ke kondenzaci dochází reakcí mezi hydroxylovými skupinami dvou sousedících fosforečnanových jednotek za podmínek vysoké teploty a současného odštěpení vody. Spojováním více monofosforečnanů a delších řetězců pak vznikají polyfosforečnany. Kromě lineárních struktur mohou vznikat prostorově větvené ultrafosforečnany. Další možností je výskyt uzavřených cyklů v řetězci. Takové struktury jsou nazývány metafosforečnany [2, 3, 30, 34]. Většina kondenzovaných fosforečnanů jsou snadno rozpustné ve vodě. Vyšší kondenzované fosforečnany však ve vodném roztoku snadno hydrolyzují na jednoduché monofosforečnany. Hydrolyzu polyfosforečnanů je možno označovat během výroby tavených sýrů a dále také v průběhu jejich skladování. Studie dle Caric *a kol.* [3] udávají, že po uplynutí 7–10 týdnů skladování, je hydrolyzována většina polyfosforečnanů, které jsou přítomny ve výrobku [3]. Tento proces může mít za následek ztrátu či změnu funkčních vlastností, jako například změnu pufracní schopnosti tavicích solí či změna v afinitě k vápenatým iontům. Může mít také za následek snížení inhibičních účinků tavicích solí na činnost mikroorganismů. Důsledkem hydrolyzy tavicích solí může být zapříčiněna tvorba krystalů tavicích solí, kdy v kombinaci s nevhodnou teplotou skladování, vzniká tzv. písčité senzoričké dojmy z daného výrobku [3, 30, 37]. V potravinách může být hydrolyza fosforečnanů způsobena dalšími různými činiteli, např. působením enzymů, vysokými teplotami či výsledkem činnosti kontaminující mikroflóry [30]. Rychlost hydrolyzy je závislá na koncentraci fosforečnanů, teplotě, pH a přítomnosti vápenatých iontů, které slouží jako katalyzátor. Hydrolyza nejčastěji probíhá od koncových skupin fosforečnanů. V příliš kyselém prostředí jsou polyfosforečnany hydrolyzovány velmi rychle a mohou být štěpeny náhodně v celém řetězci. Zatímco v neutrálním či slabě kyselém prostředí a pokojové teplotě 25 °C jsou stabilní. Pouze při vysoké působení teploty nad 60 °C se stávají nestabilními [15]. Cyklické fosforečnany jsou při pokojové teplotě a neutrálním pH stabilní, ale při vyšších teplotách a kyselém pH se velmi rychle rozkládají nejprve na lineární kondenzované fosforečnany, které se následně hydrolyzují na jednoduché fosforečnany. Intenzita hydrolytických procesů je snižována s klesající koncentrací roztoků. Fosforečnany tvoří díky svému polyvalentnímu aniontu snadno i komplexní sloučeniny. Napomáhá tomu zvýšená teplota a pH [3].

2.2 Účinky fosforečnanových tavicích solí

Fosforečnanové tavicí soli mají při výrobě tavených sýrů vliv zejména na pH, iontovou výměnu mezi vápníkem a jednomocnými ionty, od které se následně odvíjí i schopnost emulgace tuků či dispergace bílkovinných řetězců [15]. Obecně lze říci, že jednotlivé fosforečnanové tavicí soli při výrobě tavených sýrů, vykazují určité specifické vlastnosti. Monofosforečnany jsou látky schopné navázat se na kaseiny a účinně přitom zvyšovat jejich hydrataci [30]. Difosforečnany napomáhají vzniku gelu kaseinových bílkovin. V komplexu s vápenatými ionty mají vliv na vytvářející se příčné vazby mezi kaseiny. Snižují intenzitu odpuzování kaseinových frakcí, což napomáhá interakcím mezi hydrofobními segmenty kaseinů. Nadměrné množství difosforečnanů však váže příliš velké množství vápenatých iontů, což má za následek zabránění jejich efektivního zapojení do tvorby příčných vazeb mezi kaseinovými frakcemi. Dlouhé lineární polyfosforečnany jsou schopny silně poutat vápenaté ionty do komplexu a umožnit tak přítomným kaseinovým bílkovinám efektivně a účinně se dispergovat. Na druhou stranu však udílí kaseinům silný negativní náboj, což zapříčiní jejich vzájemnému odpuzování, čímž nepodporují tvorbu gelu [21, 22]. V následujících podkapitolách jsou účinky fosforečnanových tavicích solí více popsány.

2.2.1 Vliv fosforečnanových tavicích solí na pH tavených sýrů

Účinky tavicích solí jsou ovlivňovány pH. Tavicí soli pH zároveň ovlivňují (zvyšují či snižují). Podle Tabulky 1 lze taktéž odvodit, které tavicí soli budou ve směsi zvyšovat, a které naopak snižovat pH. Kromě úpravy pH prostředí vykazují některé fosforečnany i tzv. pufrální schopnost. Jedná se o schopnost udržet stabilní pH v úzkém intervalovém rozmezí v prostředí bez ohledu na vnější vlivy. Dle některých studií bylo zjištěno, že pufrální kapacita fosforečnanů klesá s narůstající délkou jejich lineárního řetězce. Z tohoto hlediska vyplývá, že nejlepší schopnost stabilizace pH mají monofosforečnany [6, 18].

Tabulka 1: Označování fosforečnanových tavicích solí a jejich pH [2]

Skupina	Látka	Vzorec	Obsah P ₂ O ₅ (%)	E-kód	pH 1% vodného roztoku
Monofosforečnany	Dihydrogenfosforečnan sodný	NaH ₂ PO ₄	59,15	E339 (i)	4,5
	Monohydrogenfosforečnan sodný	Na ₂ HPO ₄	50,00	E339 (ii)	9,1
	Fosforečnan sodný	Na ₃ PO ₄	43,94	E339 (iii)	11,9
Difosforečnany (pyrofosforečnany)	Dihydrogendifosforečnan sodný	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	63,95	E450 (i)	4,1
	Difosforečnan sodný	Na ₄ P ₂ O ₇	53,38	E450 (iii)	10,2
Trifosforečnany	Trifosforečnan sodný	Na ₅ P ₃ O ₁₀	57,88	E451 (i)	9,7
Polyfosforečnany	Polyfosforečnan sodný (Grahamova sůl)	*(NaPO ₃) _n	69,61	E452 (i)	6,6

*(NaPO₃)_n; n= 10–25 (průměrný stupeň kondenzace; stupeň kondenzace popisuje počet atomů fosforu v molekule) [14]

Velmi důležitou vlastností fosforečnanů je úprava pH prostředí v tavenině. Optimální pH pro roztíratelné tavené sýry se obvykle pohybuje v rozmezí intervalu 5,6–6,1. Při výraznější odchylce od tohoto intervalu dochází ke zhoršení jakosti finálních výrobků. Hodnota pH daného výrobku výrazně ovlivňuje jak reologické, tak i texturní vlastnosti tavených sýrů. Při zvýšení hodnoty pH roste i negativní náboj na kaseinech, čímž je zvětšován i elektrostatický náboj v kaseinové matici. Dochází tím k tvorbě volnější sítě, která má schopnost vyšší vaznosti vody. S nárůstem pH je schopnost tavicích solí odlučovat vápenaté ionty zvyšována, což má za následek větší disperzi kaseinů. Lze tedy očekávat, že při vyšším pH, nežli je optimum, budou tavené sýry spíše měkké. Navíc zde hrozí i riziko mikrobiálních vad [2, 18]. Při výrazně nižším pH (< 5,2) se kaseiny přibližují k jejich izoelektrickému bodu, a tudíž výsledný negativní náboj klesá, což podporuje agregaci a oslabení emulgace tukové fáze v taveném sýru. Tavicí soli mají omezenější schopnost odlučovat vápník, protože vytvoření těsnější sítě parakaseinanu jim ztěžuje přístup. Při nižších hodnotách pH je také mírnější disociace sodných solí, což vede k vytvoření méně reaktivních aniontů. Přítomné proteiny (kaseiny) jsou méně hydratovány, a tudíž nemají otevřenou konformaci. Při nedostatečné hydrataci proteinových bílkovin voda nenarušuje jejich síť, je pouze uzavřená mezi molekulami, čímž je způsobena produkce spíše tvrdších produktů. Nízké pH proto

způsobuje produkci suchých, tuhých, zrnitých až drobných sýrů [22, 38, 39]. Dle studie Tanaka [40] bylo zjištěno, že tavené sýry, jejichž hodnota pH se pohybuje v rozmezí intervalu 5,6–6,2 a obsahu vlhkosti zhruba 50 %, brání výskytu bakterie *Clostridium botulinum* [40]. Jak je zřejmé z Tabulky 1 a vyplývá již z různých hodnot pH 1% roztoků tavicích solí, k dosažení požadovaných vlastností při výrobě tavených sýrů je nutno použít směs tavicích solí. S ohledem na různé fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých skupin tavicích solí, má při jejich kombinaci velký vliv správný poměr jednotlivých složek. Tento poměr je závislý zejména na typu, stupni prozrálosti a struktuře přírodních sýrů, stejně jako na konečném požadovaném produktu. Avšak když jsou použity dvě, či více tavicích soli ve směsi, stává se interpretování jasných závěrů o působení jednotlivých solí složitější [3, 20].

2.2.2 Vliv fosforečnanových tavicích solí na iontovou výměnu

Důležitou vlastností fosforečnanů je i schopnost odštěpovat z prostředí a vázat na sebe monovalentní i polyvalentní kationty, zejména alkalických kovů či kovů alkalických zemin. Tato vlastnost je klíčová při výrobě tavených sýrů, protože dochází k narušení vápenato-fosforečnanového spojení bílkovinné sítě přítomné v přírodních sýrech. Tento proces je ovlivněn celou řadou faktorů. Hlavním faktorem je přítomnost konkrétního kationtu kovu. Alkalické kovy (sodík a draslík) jsou v rámci jednotlivých skupin kationtů vázány odlišně, v tom smyslu, že sodík je přitahován silněji než draslík. Fosforečnany mají dále vyšší schopnost vázat kovy alkalických zemin (vápník, hořčík) než kovy alkalické (např. sodík). Dalším faktorem je nastavení teploty při samotném procesu tavení. S rostoucí teplotou roste i schopnost vazby kationtů [2]. Kromě dvou výše zmíněných faktorů je pro schopnost vázat na sebe kationty kovů stěžejní i počet fosforečnanových jednotek (PO_4^{-3}) v molekule. Více fosforečnanových jednotek v aniontu znamená větší nárůst afinity ke kationtu, účinnost izolování vápníku fosforečnanovými anionty z kaseinové matrice roste také s rostoucím pH [21]. Na druhou stranu i v rámci fosforečnanů se stejným počtem (PO_4^{-3}) skupin v molekule existují rozdíly ve schopnosti vázat přítomné kationty. Tyto rozdíly jsou dány zejména pH směsi. Se zvyšující se hodnotou pH systému roste i tato schopnost. Na základě uvedených parametrů lze fosforečnany, používané jako tavicí soli, seřadit na základě schopnosti vyměnit ionty sodíku za ionty vápníku následovně: polyfosforečnany ($n > 3$) > $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ > Na_3PO_4 > $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ > $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ > Na_2HPO_4 > NaH_2PO_4 [6]. Schopnost iontové výměny souvisí se schopností hydratace a rozpustností proteinu [3].

2.2.3 Vliv fosforečnanových tavicích solí na emulgaci a proces utváření struktury taveného sýra

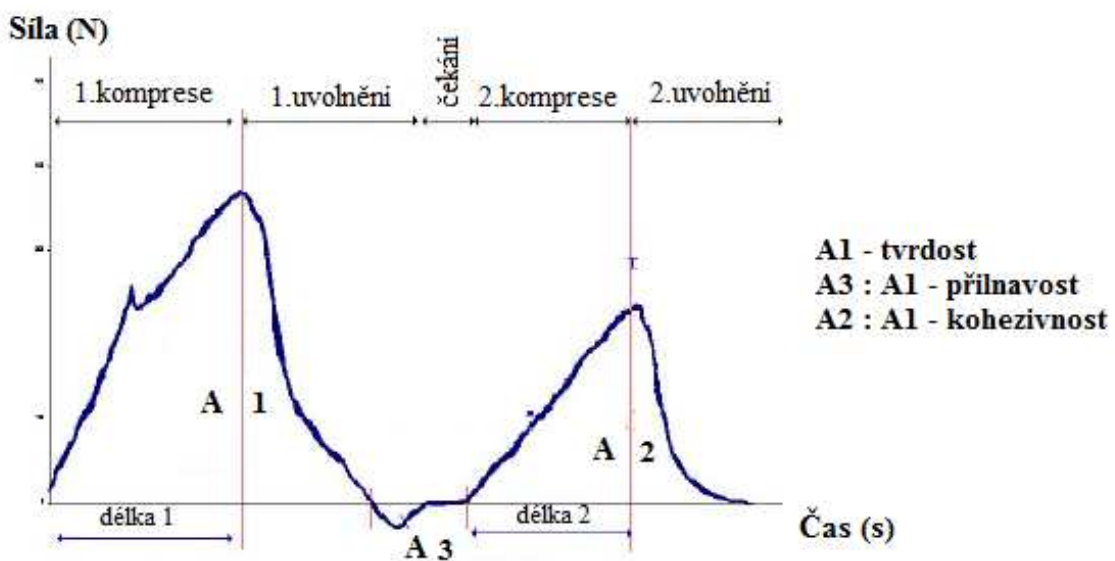
Další důležitá vlastnost fosforečnanů spočívá ve zlepšení emulgace tuků proteiny. Značný vliv na emulgaci má i pH, s jehož nárůstem je z kaseinových řetězců odebrán větší počet vápenatých iontů. Dochází tím k oddálení řetězce a ke zvětšení intenzity negativního náboje řetězce, tudíž jsou podporovány přirozené emulgační schopnosti kaseinu. Při déle trvajícím záhřevu a míchání dochází k vazbě polyvalentních aniontů tavicích solí především přes vápenaté kationty na proteiny, které tak zvyšují objem navázané vody (roste jejich hydrofilní charakter). Navázáním dostatečného množství vody dochází k nárůstu viskozity taveniny [2, 14, 41]. Proces utváření finální struktury produktu, resp. proces krémování, probíhá určitou dobu za spoluúčasti mechanického namáhání a vyšší teploty. Krémování je reakcí proteinů (hydratované proteiny), které jsou obsaženy ve vodné fázi a obalují povrch tukových kuliček, což vede k emulgaci tuku. Dochází ke zmenšování tukových kuliček a zvětšení jejich specifického povrchu. V důsledku míchání dochází k rovnoměrnému rozptýlení tukových kuliček do taveniny [42, 43, 44]. V průběhu těchto reakcí dochází k nárůstu viskozity vzniklé taveniny [20]. Další zmenšování tukových kuliček je podnětem pro opětovné spojování proteinového řetězce a následné interakce [42, 43]. Struktura se vytváří dále v průběhu chladnutí, a to za vzniku vazeb, zejména vodíkových, vápenatých a disulfidických můstků, hydrofobních interakcí a pravděpodobně také v důsledku můstků, které tvoří fosforečnany ve spojení s vápníkem. Vznikají tak vazby (můstky) mezi molekulami proteinů, čímž dochází k tvorbě trojrozměrné sítě. Emulgace tuku je významný faktor při utváření finální struktury taveného sýra. Slabá podpora emulgace má za následek měkký nestabilní výrobek, zatímco dobře emulgované tavené sýry vykazují zpravidla také vyšší tuhost [38, 45]. Stupeň emulgace v tavených sýrech klesá při koncentraci tavicí soli 1 % hmotnostní v následujícím pořadí: trifosforečnan > difosforečnan > polyfosforečnan > monofosforečnan sodný. S procesem emulgace souvisí i dispergace kaseinu a schopnost tavicích solí ovlivnit tvorbu gelu. Lineární polyfosforečnany s vysokým počtem fosforečnanových jednotek (PO_4^{-3}) v molekule tvorbu gelu podporují jen v omezené míře. Nízkomolekulární polyfosforečnany naopak více podporují tvorbu trojrozměrné matrice gelu. Difosforečnany a trifosforečnany mají nejintenzivnější schopnost tvorby zesítěné matrice. Dle této schopnosti lze fosforečnany seřadit takto: trifosforečnany > difosforečnany > kratší polyfosforečnany ($4 \leq n \leq 10$) > delší polyfosforečnany ($n > 10$) > monofosforečnany [6]. Tuto skutečnost

potvrzují i studie Mizuno & Lucey [46], kdy byly pozorovány účinky trifosforečnanů a difosforečnanů na tvorbu gelu. Byl vytvořen modelový systém skládající se z mléčného koncentrátu, který obsahoval zejména kaseinové micely, sérové bílkoviny a byl zkoumán vliv dvou zmíněných fosforečnanů na gelotvorné schopnosti. Tvorba gelu byla lépe podporována difosforečnany z důvodu stabilnější vazby vápenatých fosforečnanů na kasein, čímž došlo ke snížení odpuzivých sil mezi kaseinovými segmenty. Dále došlo ke vzniku můstků mezi kaseiny prostřednictvím vápenato-difosforečnanových komplexů [46]. Mizuno & Lucey [22] dále dodávají, že při použití difosforečnanů je snižována opětovná tavitelnost výsledného produktu, což argumentují právě přítomností vápenato-difosforečnanových komplexů vytvářejících můstky mezi kaseiny [22]. S narůstajícím kondenzačním stupněm u polyfosforečnanů je podpora tvorby gelu poměrně slabá. Tato skutečnost je vysvětlována pevnou vazbou vápenatých iontů do komplexů a zvýšením negativního náboje na kaseinových řetězcích, čímž dojde ke zvýšení odpuzivých sil mezi těmito polymery [2]. Vysoké koncentrace polyfosforečnanů způsobují rozsáhlé rozptýlení kaseinu v prostoru v průběhu tavení a při ochlazení vzniká tužší produkt kvůli vytvoření hustěji síťované matrice tvořené komplexy koloidního fosforečnanu vápenatého s kaseiny [47]. Během procesu tavení se projevuje i další schopnost fosforečnanů, a to ovlivnění vaznosti vody přítomných bílkovin, které vede k procesu krémování. Této schopnosti napomáhají přítomné polyvalentní anionty. Kromě zvýšené intenzity vaznosti vody je pro výsledné utváření matrice taveného sýra důležitý i vápník navázaný v tavicích solích. Při chladnutí dochází k částečnému uvolňování vápníku z tavicích solí a k jeho znovuzapojování do zesíťované struktury taveného sýra [30]. Dle studie El-Bakry *a kol.* [47] byl tento mechanismus zkoumán a publikován. Bylo zjištěno a potvrzeno, že nárůst viskozity při procesu tavení je způsoben opětovným vytvářením kaseinové sítě a důležitá je přítomnost vápníku v tavicích solích [47].

2.2.4 Vliv fosforečnanových tavicích solí na texturní vlastnosti tavených sýrů

Tavicí soli svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi ovlivňují poměrně významně i texturní vlastnosti tavených sýrů. Textura je dle normy ČSN EN ISO 11036 definována jako všechny mechanické, geometrické a povrchové vlastnosti výrobku vnímatelné prostřednictvím mechanických, hmatových, případně zrakových a sluchových receptorů [48]. Textura je nezbytnou součástí smyslových vlastností potraviny [49]. Drtivá většina instrumentálních metod, které slouží pro hodnocení textury, jsou založeny na aplikaci mechanických

testů. Tyto testy zahrnují měření odolnosti potravin vůči působícím silám, které jsou větší, než gravitace. Pro úspěšné měření je důležité, aby ve zkoumaném vzorku byla zachována jeho homogenita. Mezi základní parametry textury patří tvrdost, soudržnost neboli kohezivnost, lepivost a pružnost. Tvrdost je mechanická texturní vlastnost vztahující se k síle, která je potřebná k dosažení deformace či penetrace vzorku. Soudržnost je nazývána též jako kohezivnost a je definována jako míra deformace materiálu, než dojde k jeho rozrušení. Lepivost či přilnavost je popisována jako síla potřebná k překonání síly přitažlivosti mezi povrchem potravin a povrchem sondy. Pružnost udává, do jaké míry se stačený vzorek vrátí zpět do své původní velikosti [50, 51, 52].



Obrázek 3: Graf k vyhodnocení texturních vlastností taveného sýra, upraveno dle [51]

Na texturní vlastnosti tavených sýrů má značný vliv i hodnota pH. Při výrobě těchto mléčných produktů souvisí pH výsledného produktu s hodnotami pH použitých tavicích solí, stejně jako s jejich přidaným množstvím. Dle již výše zmíněných skutečností, lze předpokládat, že při nižších hodnotách pH, než je optimum, budou sýry tužší. Naopak při příliš vysokém pH budou sýry měkké, až rozbředlé [43]. Obecně platí, že při stejných podmínkách použití, polyfosforečnany poskytují tužší a hůře roztíratelné produkty, než monofosforečnany. Při použití pouze dihydrogenfosforečnanu sodného jsou získány sýry drobné konzistence, ze kterých se snadno odlučuje tuková fáze. Dále bylo zjištěno, že monofosforečnany poskytují velmi měkké a roztékavé tavené sýry s lesklým povrchem [15]. Pro eliminaci negativních účinků na výslednou strukturu tavených sýrů, je třeba používat kombinace

tavicích solí. Vliv směsí tavicích solí je častěji předmětem zájmu řady zahraničních publikací. Této problematice se věnovali například Awad *a kol.* [53], kdy zkoumali vliv svou typů směsí tavicích solí na texturní vlastnosti tavených sýrů. Nejprve byla aplikována ternární směs obsahující sodné soli polyfosforečnanu, difosforečnanu a trifosforečnanu. Následně byla použita směs čtyř tavicích solí, která obsahovala sodné soli polyfosforečnanu, citronanu, difosforečnanu a hydrogenfosforečnanu. Jako kontrolní vzorky sloužily sýry, které byly vyrobeny z komerčních směsí tavicích solí pod názvem JOHA SE a PZO. Při použití ternární směsi tavicích solí bylo zjištěno, že při zvětšujícím se poměru polyfosforečnanu k difosforečnanu a trifosforečnanu klesalo pH taveného sýra, narůstala jeho tvrdost a lepivost, naopak klesala pružnost. Při použití směsi čtyř tavicích solí bylo zjištěno, že vzorky tavených sýrů vykazovaly nižší lepivost, než vzorky vyrobené pomocí komerční směsi. Provedeným experimentem bylo zjištěno, že při aplikaci ternární směsi tavicích solí polyfosforečnanu, difosforečnanu a trifosforečnanu v poměru 30:40:30 vzorky vykazovaly nejvhodnější texturní parametry pro výrobu tavených sýrů. Při použití směsi čtyř tavicích solí, které obsahovaly polyfosforečnan, citronan, difosforečnan a hydrogenfosforečnan byly nejvhodnější texturní parametry pro výrobu tavených sýrů zjištěny při poměru 40:10:20:30 [53].

Vlivem různého složení směsí tavicích solí na vlastnosti tavených sýrů se zabývala Weiserová *a kol.* [54]. Byl zkoumán vliv binárních směsí tavicích solí skládající se ze čtyř sodných solí fosforečnanů (hydrogenfosforečnanu sodného, difosforečnanu sodného, trifosforečnanu sodného a sodné soli polyfosforečnanu). V této práci bylo zjištěno, že tavené sýry s převahou sodné soli polyfosforečnanu disponovaly nejnižšími hodnotami pH. Se snižující se koncentrací sodné soli polyfosforečnanu ve prospěch ostatních tavicích solí, rostla hodnota pH [54]. Tuto tendenci popisují ve své studii i Awad *a kol.* [20]. Dle studie od autorského kolektivu Weiserová *a kol.* [54] byl pozorován během skladování mírný pokles pH, kdy tento jev byl připisován případné hydrolyze fosforečnanových tavicích solí. Vzorky byly též podrobeny texturní profilové analýze, kdy hlavními sledovanými parametry byly tvrdost, lepivost a přilnavost. Bylo zjištěno, že při samostatném použití tavicí soli hydrogenfosforečnanu sodného, jsou získány vzorky nejnižší tvrdosti a nejvyšší přilnavosti. Vzorky vyrobené za použití sodné soli polyfosforečnanu v binární směsi s dalšími tavicími solemi, vykazovaly nárůst tvrdosti a pokles lepivosti a přilnavosti v závislosti na zvyšujícím se obsahu polyfosforečnanu v dané směsi. V této studii je též poukazováno na to, že při apli-

kaci binární směsi hydrogenfosforečnanu s difosforečnanem nebo trifosforečnanem v poměru přibližně 1:1, vznikají tavené sýry s velmi tuhou, tvrdou konzistencí [54].

Vliv ternárních směsí fosforečnanových tavicích solí na texturní vlastnosti tavených sýrů zkoumali i Buňka *a kol.* [55]. Pro účely experimentu byly používány tavicí soli hydrogenfosforečnanu, difosforečnanu a polyfosforečnanu sodného. Z výsledků analýz bylo zjištěno, že vzorky tavených sýrů vyrobené s ternárními směsmi tavicích solí obsahující sodnou sůl polyfosforečnanu pod 60 %, vykazovaly specifický trend texturních vlastností. Bylo-li množství hydrogenfosforečnanu a difosforečnanu přibližně v poměru 1:1–3:4, rapidně narůstala tvrdost tavených sýrů. Tento nárůst byl tím intenzivnější, čím méně sodné soli polyfosforečnanu se ve směsi nacházelo. Při zvyšování obsahu sodné soli polyfosforečnanu v ternárních směsích tavicích solí se snižovala i tvrdost modelových vzorků [55].

2.3 Tavicí soli na bázi citronanů

Citronany jsou soli odvozené od organické kyseliny citronové neboli 2–hydroxy–propan–1,2,3–trikarboxylové kyseliny. Kyselina citronová je nejvýznamnějším zástupcem trikarboxylových kyselin. Jedná se o základní metabolický produkt, který je získáný Krebsovým cyklem. Poprvé byla izolována roku 1784 švédských chemikem Scheelem. Komerčně vyrobena byla až roku 1826 v Anglii z dovezených italských citronů. Citronová šťáva zůstala komerčním zdrojem této kyseliny až do roku 1919, kdy byla poprvé průmyslově vyrobena kvašením melasy při použití plísňe *Aspergillus niger*. Izolace kyseliny citronové spočívá v přidání vápenného mléka, kdy dochází k jejímu vysrážení ve formě citronanu vápenatého. V další fázi dochází k rozkladu citronanu vápenatého přidáním kyseliny sírové za vzniku kyseliny citronové. Vzniklá sádra je odfiltrována a roztok kyseliny citronové je odbarven, zfiltrován a deionizován. Následně je roztok tepelně zahuštěn na odparce, poté následuje krystalizace, odstředování krystalické kyseliny citronové a její sušení. Byly uskutečněny i pokusy o syntetickou výrobu kyseliny citronové, např. z glycerolu či dichloracetonu, ale tento způsob byl shledán silně neekonomickým [56, 57, 58, 69, 60].

Zhruba 99 % světové produkce kyseliny citronové je vyráběna prostřednictvím mikrobiálních procesů. Výrobek je prodáván buď jako bezvodá forma, nebo jako monohydrát kyseliny citronové. Kyselina citronová je při pokojové teplotě bílou, krystalickou látkou. Je velmi dobře rozpustná ve vodě a v etanolu, ale velmi špatně je rozpustná v etheru. Kyselina citronová je schopna tvořit komplexy s kovy. Kovy mohou urychlit proces oxidace v potravinách, proto se kyselina citronová často používá jako antioxidant pro zachování

kvality tuků, olejů. Asi 70–75 % z celkové produkce kyseliny citronové je používáno v potravinářském a nápojovém průmyslu jako okyselující látka nebo antioxidant pro zachování nebo zvýšení chuti a vůně ovocných šťáv, zmrzlin a marmelád. Zhruba 10 % produkce se používá ve farmaceutickém průmyslu jako antioxidant pro zachování biologické aktivity vitamínů, pro korekci pH. Ve formě citronanu železitého je využívána jako zdroj železa pro tělo, ať už ve formě tablet, mastí či kosmetických přípravků. V chemickém průmyslu, ve kterém je používáno zbývajících 10–15 %, je využívána jako přípravek pro změkčení a zpracování textilu [56, 57, 58, 69, 60].

Kyselina citronová může vytvářet tři druhy solí, a to citronany sodné, disodné a trisodné. Jako tavicí soli jsou používány především citronany trisodné. Sodné a disodné citronany způsobují silné okyselení surovinové směsi, což by mělo za následek vytvoření nestabilního systému, který by snadno uvolňoval vodu. Citronany mají nízkou schopnost zvyšovat hydrataci proteinů i emulgaci tuku. Jsou považovány za látky, které se nezapojují do zesíťování proteinové matrice. Ve srovnání s fosforečnany u citronanů nebyla pozorována bakteriocidní ani bakteriostatická aktivita. Tyto tavicí soli jsou spíše používány ve směsích s jinými tavicími solemi, zejména polyfosforečnanů. Jsou využívány zejména při výrobě blokových či plátkových tavených sýrů [2, 3, 15].

3 VYUŽITÍ CITRONANU SODNÉHO JAKO TAVICÍ SOLI

Citronan sodný je používanou tavicí solí zejména při výrobě tavených sýrů či jejich analogů. Je publikováno několik studií, které se zabývají zejména účinky citronanu sodného v jeho konstantních či různých koncentracích, na reologické a texturní vlastnosti výsledného produktu. Existuje jen málo studií, které popisují použití citronanu sodného ve směsi s fosforečnanovými tavicími solemi. Mechanismus účinku citronanu sodného v takovéto směsi ještě není zcela úplně objasněn.

Shirashoji *a kol.* [61] provedli studii, kdy prozkoumali vliv různých koncentrací citronanu sodného na reologické a texturní vlastnosti tavených sýrů vyrobených ze syru čedar. Tyto modelové vzorky tavených sýrů byly vyrobeny tak, aby všechny měly konstantní pH, a to 5,6. Cílem bylo zjistit, jaký má citronan sodný vliv na účinky fosforečnanů a na vápenaté ionty. Byly studovány i možné strukturální změny tavených sýrů během procesu tavení. Zkoumáním bylo zjištěno, že citronan sodný při koncentraci 0,25 % není schopen dostatečné iontové výměny vápenatých iontů z matrice přírodního syra, tudíž byly získány velmi měkké tavené sýry. Zvyšování koncentrace mělo pozitivní vliv na emulgaci tuků, což přispělo i k posílení struktury taveného syra. Tvrdost vzorků byla mírně zvyšována. Delší doba procesu tavení měla také pozitivní vliv na zvyšování tvrdosti modelových vzorků [61].

Použití binárních směsí tavicích solí s citronanem sodným (TSC) bylo popisováno studií El-Bakry *a kol.* [47]. Pomocí farinografu byly vyrobeny analogy tavených sýrů, kdy kromě citronanu sodného (TSC) byla použita fosforečnanová tavicí sůl hydrogenfosforečnan sodný (DSP). V průběhu procesu tavení bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem DSP docházelo zpočátku ke zhoršení hydratace kaseinů, ale po uplynutí delší doby výroby a při vyšších teplotách se hydratace zvýšila, což vedlo ke zkrácení celkové doby tavení, která je potřebná pro vytvoření dokonalé emulze. Naopak tomu bylo při zvyšující se koncentraci TSC, kdy byla nejprve podpořena hydratace kaseinů, ale trvalo podstatně delší dobu, než došlo k vytvoření emulze. Dále bylo zjištěno, že tavený sýr obsahující pouze DSP obsahoval velké tukové kuličky a jeho tvrdost dosahovala nejmenších hodnot [47].

Ve studii Chen & Lui [62] bylo cílem zjistit vliv různých typů a koncentrací tavicích solí na texturní vlastnosti modelových vzorků tavených sýrů připravených ze syru Mozzarella. Pro experiment byly použity následující emulgující činidla: citronan sodný, difosforečnan sodný, tripolyfosforečnan sodný, hexametrafosforečnan sodný (kondenzovaný fosforečnan

se střední délkou řetězce $n \approx 6$, uzavřený do cyklu) a hydrogenfosforečnan sodný. Na základě provedených analýz bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací aplikovaných solí, rostla tvrdost, pH a zvyšovala se i dispergace kaseinu. Velikosti tukových částic v tavených sýrech připravených z výše zmíněných tavicích solí byly rozdílné. Tavený sýr vyrobený za použití hexametafosforečnanu sodného vykazoval největší tukové částice (4,68 μm), čímž byla významně ovlivněna emulgace tuku. Při použití citronanu sodného velikost tukových částic činila 2,71 μm . Difosforečnan poskytoval tukové částice o velikosti 2,11 μm . Velikost tukových částic při použití hydrogenfosforečnanu byla 3,30 μm a u tripolyfosforečnanu jejich velikost činila 2,92 μm . Hodnoty pH sýrů připravených použitím hydrogenfosforečnanu a hexametafosforečnanu byly výrazně nižší, než při použití zbylých dvou tavicích solí. Modelové vzorky obsahující difosforečnan, měly výrazně vyšší pH, než vzorky vyrobené s použitím citronanu [62]. Tyto zjištěné informace korespondují s prací Dimitreli *a kol.* [63]. Z vyhodnocených výsledků texturní analýzy bylo zjištěno, že sýry vyrobené použitím hydrogenfosforečnanu a hexametafosforečnanu vykazovaly nižší hodnoty tvrdosti, než ostatní sýry. Naopak nejvyšší tvrdost vykazoval vzorek, u něhož byl použit difosforečnan. U této tavicí soli byly pozorovány tukové kuličky o nejmenších rozměrech, což pravděpodobně souvisí i s nárůstem tvrdosti [63]. Dle práce Savello *a kol.* [64] obecně platí, že čím je menší průměr tukových kuliček, zvětšuje se i plocha povrchu, čímž se zvyšuje i počet proteinových vazeb, které tvoří pevnější matici [64].

Vlivem různých typů tavicích solí na intenzitu dispergace kaseinu v rekonstituované disperzi koncentrátu mléčné bílkoviny, se zabývala studie od autorů Mizuno & Lucey [22]. Pro účely experimentu byl použit citronan sodný a sodné soli fosforečnanových tavicích solí (hydrogenfosforečnan, difosforečnan a hexametafosforečnan). Z tavicích solí byly připraveny roztoky, aby mohly být použity k acidobazickým titracím. Z výsledků pufrčních křivek bylo zjištěno, že přídavek difosforečnanu vedl k efektivnímu rozptýlení kaseinových proteinů a následnému vzniku komplexu kasein-difosforečnan vápenatý. Tímto se dá předpokládat i jeho schopnost pro tvorbu gelu. Naopak při aplikaci citronanu došlo sice k efektivnímu rozptýlení kaseinu, ale nedošlo k zapojení do procesu zesíťování matrice [22].

Obdobný experiment provedli Lu *a kol.* [50]. Ne však na modelovém systému mléka, ale se vzorky tavených sýrů. Byly použity stejné tavicí soli jako v předcházející práci. U modelových vzorků tavených sýrů, které byly vyrobeny ze sýru čedar, byl zkoumán vliv pH na

texturní vlastnosti a tavitelnost při použití různých tavicích solí. Vzorky byly připraveny tak, že k dezintegrované směsi čedaru byly přidány 2 % hmotnostní tavicí soli, roztok hydroxidu sodného či kyseliny mléčné a deionizovaná voda. Kyselina či zásada byla dodávána z toho důvodu, že bylo třeba vyrobit vzorky o hodnotě pH 5,3 dále 5,6 a 5,9 pro každý typ tavicí soli. Po utavení byly vzorky přeneseny do polypropylenových zkumavek a ponechány ke skladování při teplotě 4 °C. Po dvou dnech skladování byly vzorky ze zkumavek vytaženy, nejprve podrobeny texturní analýze a následně zkoušce tavitelnosti. Na základě již provedených experimentů by se dalo očekávat, že při zvýšení pH budou všechny vzorky vykazovat sníženou hodnotu tvrdosti. Při použití hydrogenfosforečnanu byl tento trend zachován, zatímco při použití citronanu tomu bylo naopak. Několik vzorků, které byly vyrobeny za použití fosforečnanových tavicích solí, vykazovaly zvýšené hodnoty tvrdosti při zvýšení hodnoty pH z 5,6 na 5,9. Dle studie lze usoudit, že citronany nevytváří s kaseiny komplexy, a tudíž nejsou schopny zapojit se do procesu zesíťování matrice. Pouze zvýšená koncentrace citronanů ovlivňuje lepší dispergaci kaseinu, což může mít pravděpodobně vliv na zvýšení tvrdosti tavených sýrů [50].

Mizuno & Lucey [65] zkoumali účinky dvou typů tavicích solí na funkční vlastnosti tavených sýrů vyrobených z odtučněného sýru typu pasta filata. Pro experiment byly použity sodné soli citronanu a difosforečnanu., které byly aplikovány v koncentracích 1, 3 a 5 % hmotnostních. Při provedení texturní profilové analýzy bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací citronanu sodného měla tvrdost klesající tendenci, s výjimkou sýrů, kde bylo přidáno 5 % hmotnostních citronanu sodného. Zvyšující se koncentrace citronanu měla za následek snížení soudržnosti a žvýkatelnosti, naopak přilnavost tavených sýrů měla spíše rostoucí tendenci. Při použití tavicí soli difosforečnanu sodného byly trendy v parametrech texturní analýzy podobné, ale rozsah změn byl ve srovnání s citronanem sodným větší [65].

Cílem studie Pastorino *a kol.* [66] bylo zjistit vliv citronanu sodného na strukturu a funkční vlastnosti sýru čedar. Sýr byl nařezán na bloky, které byly vakuově zabaleny, skladovány po dobu jednoho týdne při 4 °C. Následně do každého bloku sýra byl injekčně vstříkován roztok pufru obsahující citronan sodný a bezvodou kyselinu citronovou. Sýr nebyl podroben tepelnému opracování, jako je tomu u výroby tavených sýrů. Studie na počátku experimentu pracovala s hypotézou, že citronan sodný je schopen ovlivnit funkční vlastnosti sýra, zejména rozpustnost vápenato-fosforečnanového spojení. Po přidavku citronanu byly pod elektronovým mikroskopem pozorovány náznaky narušení struktury sýra z důvodu snížení

interakcí mezi kaseiny. Bylo pozorováno narušení struktury kaseinů, kaseinových micel a přítomnost menších kaseinových částic. Nejvýznamnější vliv citronanu sodného na vlastnosti sýra byl pozorován při zvýšení jeho z koncentrace 0,0 až 0,5 %. Dále bylo zjištěno, že zvýšený obsah citronanu sodného a kyseliny citronové vedl k rozptýlení fosforu, což vedlo k zvýšené hydrataci proteinů, což znamenalo vznik nových vodíkových vazeb, které by mohly přispět ke zvýšení tvrdosti sýra [66].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo studovat vliv skladby směsí tavicích solí obsahující citrónan sodný na vybrané texturní vlastnosti a pH modelových vzorků v průběhu skladování.

Pro dosažení cílů bylo třeba:

- zpracovat literární rešerši, která se týkala zejména charakteristiky tavených sýrů a principem jejich výroby, a také charakteristiky tavicích solí,
- při popisu tavicích solí soustředit se zejména fosforečnanové a citrónanové tavicí soli.

Pro zpracování praktické části bylo nezbytné naplnit tyto cíle:

- vyrobit modelové vzorky tavených sýrů se čtyřmi typy kombinací ternárních směsí tavicích solí,
- modelové vzorky vyrobit s úpravou a bez úpravy pH,
- modelové vzorky podrobit texturní profilové analýze a chemické analýze, a to 2., 9. a 30. den po výrobě,

výsledky vyhodnotit a vyvodit závěry.

5 METODIKA PRÁCE

5.1 Popis experimentu

Praktická část diplomové práce byla zahájena výrobou modelových vzorků tavených sýrů. Jako tavicí soli byly použity ternární směsi obsahující citronan sodný (TSC), dále byly používány tavicí soli na bázi fosforečnanů. Jednalo se o hydrogenfosforečnan sodný (DSP), difosforečnan sodný (TSPP) a sodnou sůl polyfosforečnanu (POLY). Následně byly z tavicích solí utvořeny 4 kombinace ternárních směsí, a to DSP:TSPP:POLY, DSP:TSC:POLY, DSP:TSPP:TSC a TSC:TSPP:POLY. Všechny 4 kombinace ternárních směsí sodných solí fosforečnanů a citronanu byly aplikovány v procentuálních poměrech s krokem po 20 % s rozšířením o některé specifické poměry s 50 % některých solí (100:0:0; 80:20:0; 60:40:0; 50:50:0; 40:60:0; 20:80:0; 0:100:0; 80:0:20; 60:20:20; 40:40:20; 20:60:20; 0:80:20; 60:0:40; 40:20:40; 20:40:40; 0:60:40; 50:0:50; 30:20:50; 20:30:50; 0:50:50; 40:0:60; 20:20:60; 0:40:60; 20:0:80; 0:20:80; 0:0:100). Každý typ ternární směsi tavicích solí obsahoval 26 procentuálních poměrů.

Následně byly stejným způsobem vyrobeny modelové vzorky, u nichž bylo upravováno pH do optimální oblasti intervalu 5,60–5,80. K úpravě hodnoty pH taveniny bylo přidáváno potřebné množství zásady (NaOH, $c = 1 \text{ mol/l}$) nebo kyseliny (HCl, $c = 1 \text{ mol/l}$). Tato činidla byla ke směsi přidávána během tavicího procesu, při dosažení teploty 85 °C. Pro zachování požadované sušiny vzorků, bylo vypočtené množství činidel odečteno od celkového přídatku pitné vody. Všechny typy vzorků byly vyrobeny dvakrát.

Modelové vzorky tavených sýrů byly podrobeny texturní analýze, přičemž byla sledována zejména jejich tvrdost, dále pak kohezivnost a relativní lepivost. U vzorků byla prováděna i základní chemická analýza, která zahrnovala měření pH a stanovování obsahu sušiny. Produkty byly testovány 2., 9. a 30. den skladování.

5.2 Výroba modelových vzorků tavených sýrů

Surovinová skladba modelových vzorků tavených sýrů byla navržena tak, aby cílová hodnota obsahu sušiny vzorků činila 40 % hmotnostních a obsah tuku v sušině byl 50 % hmotnostních.

Základní použité suroviny:

- sýr holandského typu (obsah sušiny ~50 % hmotnostních, obsah tuku v sušině ~30 % hmotnostních; zralost 7 týdnů; firma Kromilk, s. r. o., Kroměříž, ČR)
- máslo (obsahu sušiny ~84 % hmotnostních, tuk v sušině ~82 % hmotnostních)
- směs ternárních směsí tavicích solí: hydrogenfosforečnan sodný (DSP), difosforečnan sodný (TSPP) a sodná sůl polyfosforečnanu se střední délkou řetězce $n \approx 20$ (POLY), výrobce Fosfa akciová společnost, Břeclav, ČR; citronan sodný (TSC) výrobce Merck, Dormstadt, Německo. Aplikovány 3 % tavicích solí z celkové hmotnosti taveniny.
- pitná voda

K výrobě modelových vzorků tavených sýrů byl použit přístroj Vorwerk Thermomix TM 31-1 (Vorwerk & Co., GmbH, Wuppertal, Německo). Tavicí teplota (90 °C) byla udržována po dobu 1 minuty (celkový čas tavení ~10 minut). Po utavení byla horká tavenina nadávkována do předem připravených válcových polypropylenových kelímků (průměr 52 mm, výška 50 mm), které byly uzavřeny hliníkovými víčky. Následně byly vzorky ponechány ke skladování při teplotě 6 ± 2 °C, při které byly dále uchovávány do okamžiku analýz.

5.3 Použité metody analýz

Vzorky tavených sýrů vyrobené pomocí ternárních směsí tavicích solí s citronanem sodným, byly podrobeny základní chemické a texturní analýze.

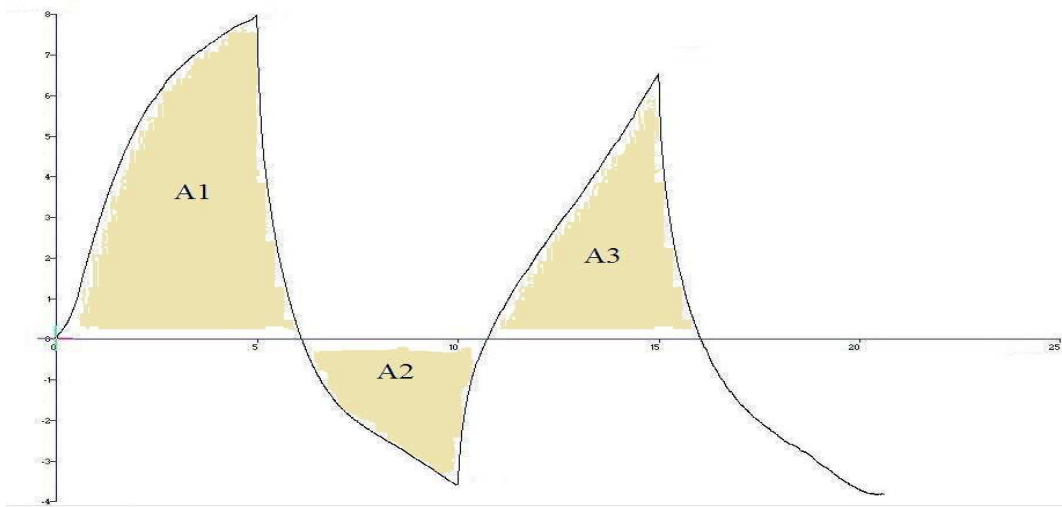
5.3.1 Základní chemická analýza

U vzorků byly zjišťovány hodnoty pH. Měření bylo prováděno pH metrem se skleněnou vpichovou elektrodou (pH Spear, Eutech Instruments, Oakton, Malaysia). Vpichové pH-metry jsou určeny pro snadné a rychlé zjištění hodnoty pH ve vzorku. Při experimentu byl pH-metr aplikován do kelímků se vzorkem celkem třikrát.

U modelových vzorků byl stanovován obsah sušiny podle příslušné normy ČSN EN ISO 5534 sušením při teplotě 102 ± 2 °C do konstantního úbytku hmotnosti [67].

5.3.2 Texturní profilová analýza (TPA)

V tomto experimentu byly texturní vlastnosti vyrobených vzorků tavených sýrů měřeny texturním analyzátozem TA.TX plus (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, Velká Británie). Analýza textury byla provedena dvojnásobnou penetrací vzorku válcovou sondou o průměru 20 mm, do hloubky 10 mm. Rychlost sondy činila $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ze zátěžových křivek popisující závislost síly na čase byly stanoveny či vypočteny následující parametry: tvrdost, relativní lepivost a kohezivnost taveného sýra.



Obrázek 4: Hodnocení texturních vlastností, upraveno dle[68]

Tvrdost je vlastnost vzorku, která se vztahuje k síle potřebné pro dosažení deformace výrobku. Tvrdost je vyhodnocena jako maximální síla, která je potřebná pro vtlačení sondy do hloubky 10 mm [49, 51].

Kohezivnost neboli soudržnost definována jako míra deformace materiálu, než dojde k jeho rozrušení. Při vyhodnocování je dána poměrem ploch A3:A1 [49, 51].

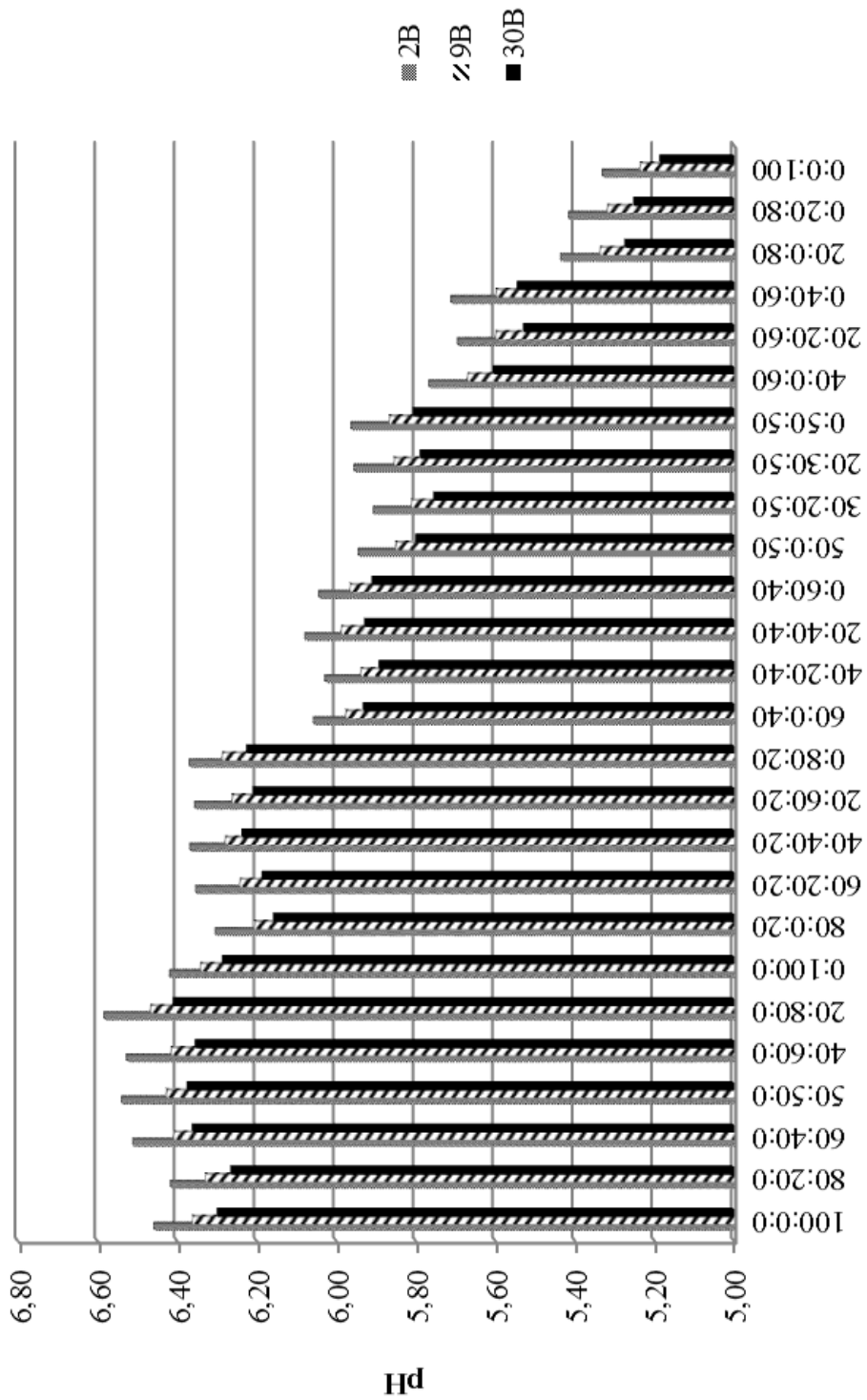
Relativní lepivost je chápána jako práce potřebná k překonání přitažlivých sil mezi povrchem taveného sýra a povrchem sondy. Relativní lepivost je možno spočítat jako poměr absolutní hodnoty plochy záporného píku A2 k ploše A1 [49, 51].

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Výsledky z chemické analýzy

V rámci experimentu bylo stanoveno, aby cílová hodnota obsahu sušiny u všech vzorků činila 40 % hmotnostních, kvůli zajištění srovnatelnosti analyzovaných vzorků a dobré reprodukovatelnosti výsledků. Hodnoty obsahu sušiny vyrobených modelových vzorků tavených sýrů se pohybovaly v rozmezí intervalu 40,25–41,01 % hmotnostních. Toto rozpětí lze považovat za akceptovatelnou hodnotu obsahu sušiny u jednotlivých variant tavených sýrů.

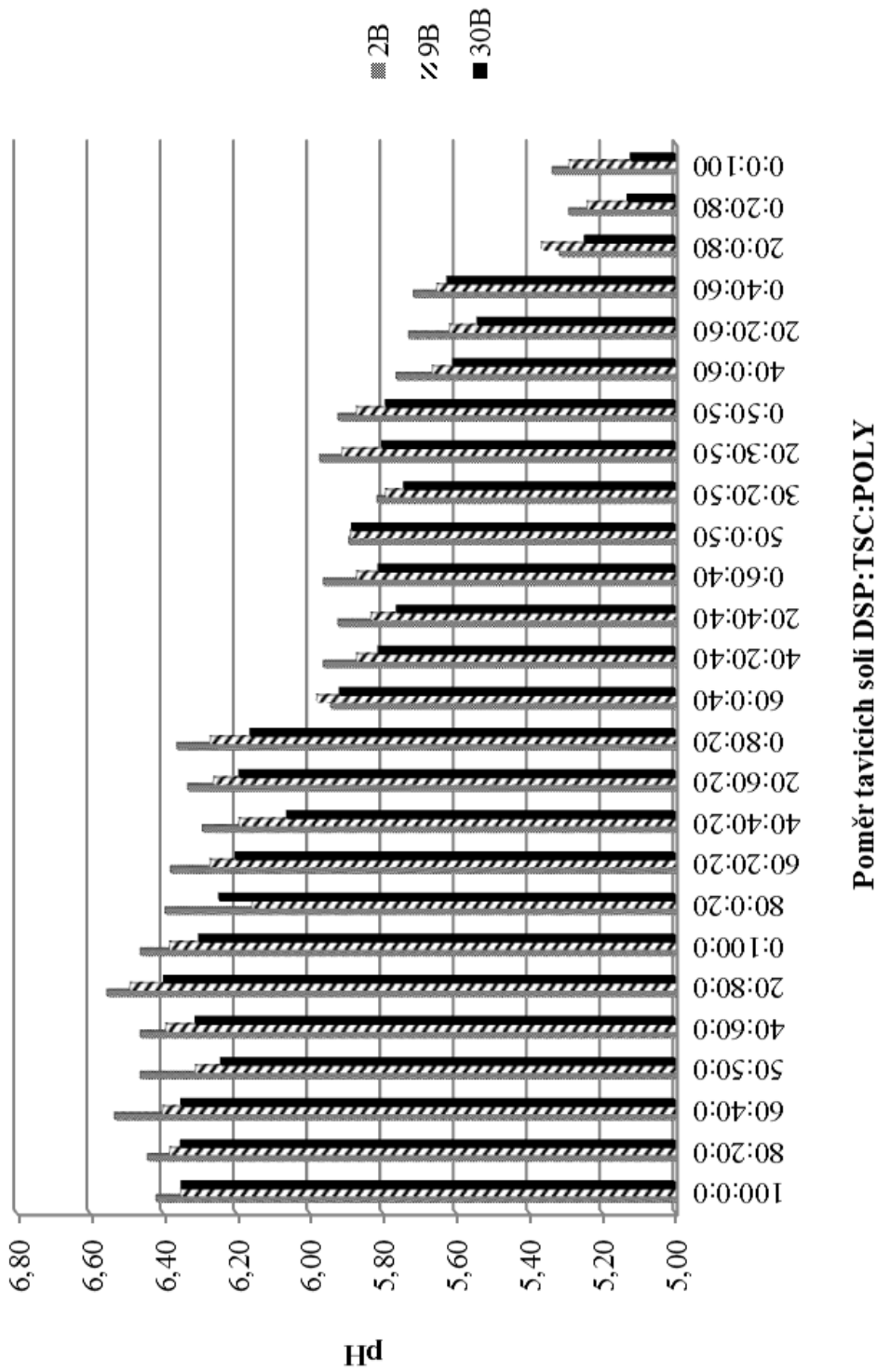
Hodnoty pH vzorků, které byly bez úpravy pH, měly proměnlivou tendenci v závislosti na složení ternární směsi tavicích solí. Nejvyšší hodnoty pH testovaných vzorků byly dosaženy při samostatné aplikaci tavicích solí hydrogenfosforečnanu sodného, dále jen DSP, citronanu sodného, dále jen TSC a difosforečnanu sodného, dále jen TSPP. Hodnoty pH tavených sýrů byly dosti vysoké, mnohdy nad 6,40. Při individuální aplikaci sodné soli polyfosforečnanu, dále jen POLY, se hodnoty pH nacházely v intervalu 5,29–5,36.



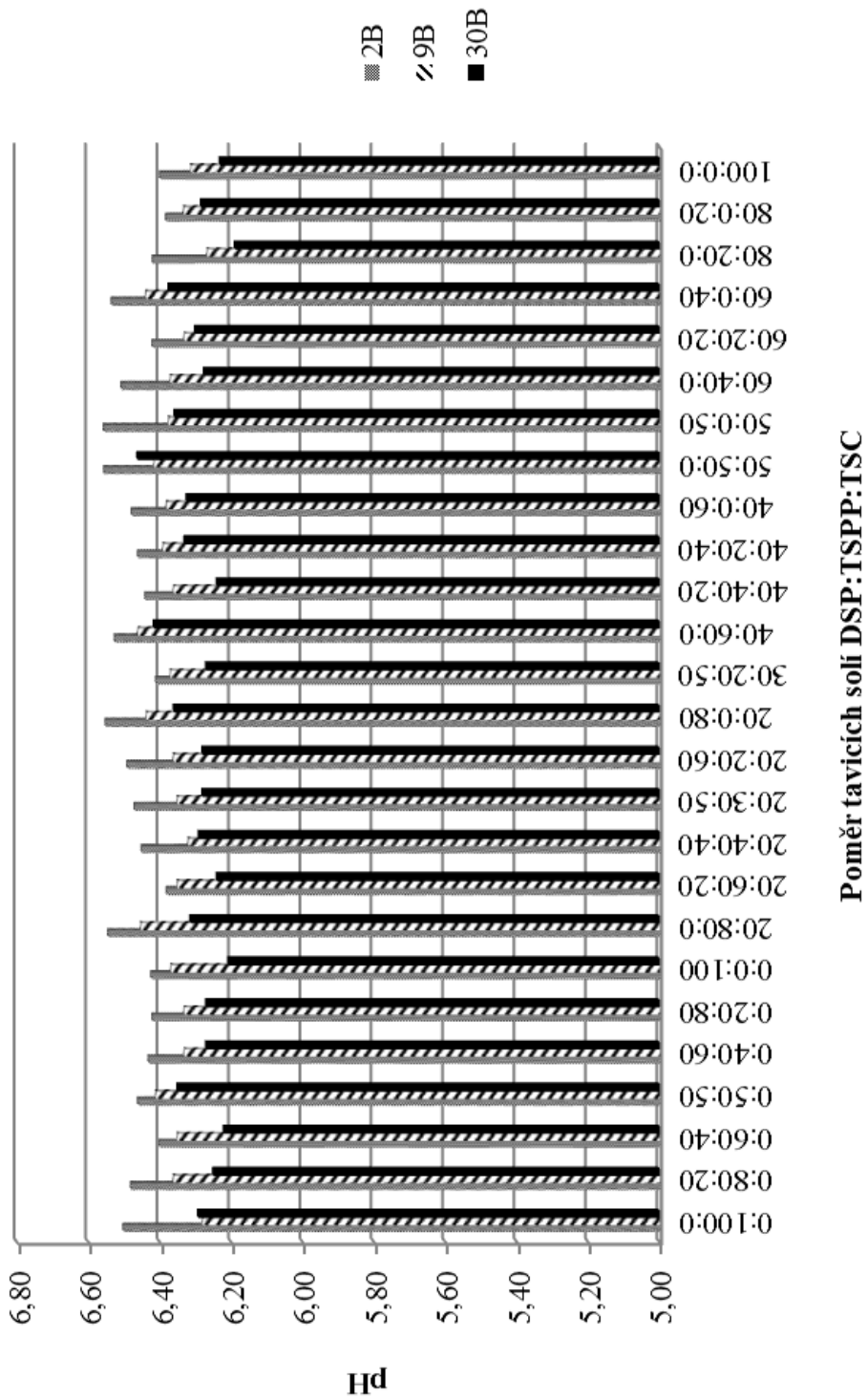
Poměr tavících solí DSP:TSPP:POLY

Obrázek 5: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavících solí DSP:TSPP:POLY

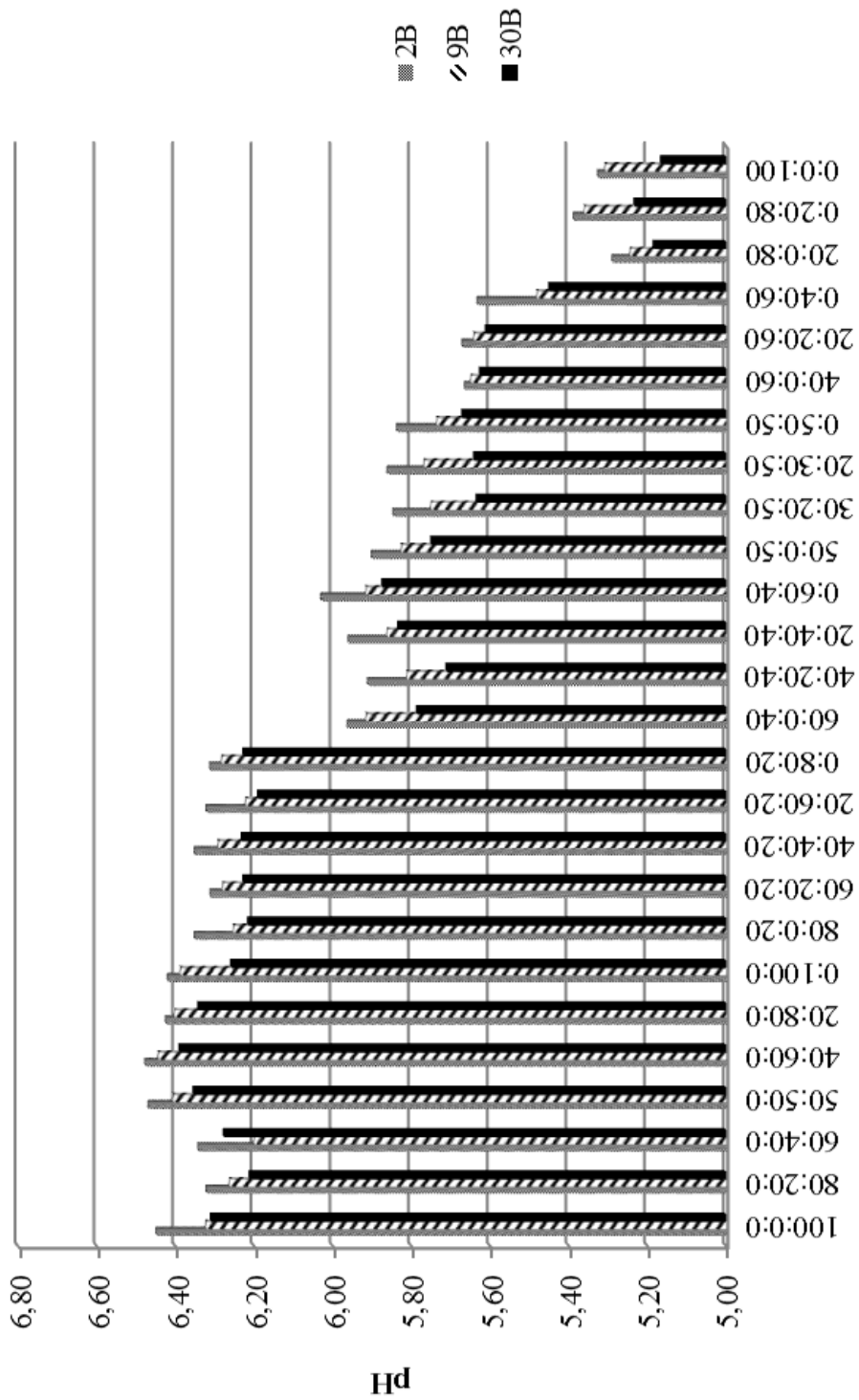
(série vzorků bez úpravy pH)



Obrázek 6: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavících solí DSP:TSC:POLY (série vzorků bez úpravy pH)



Obrázek 7: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí DSP:TSPP:TSC (série vzorků bez úpravy pH)



Poměr tavicích solí TSC:TSPP:POLY

Obrázek 8: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí TSC:TSPP:POLY

(série vzorků bez úpravy pH)

Na základě výše uvedených grafů lze vyvodit následující poznatky. V grafu (viz Obrázek 5) si lze povšimnout, že pH tavených sýrů se zvyšujícím se množstvím TSPP ve směsi s DSP a nulovou koncentrací POLY rostlo. Při poměru tavicích solí 20:80:0 dosáhlo svého maxima, a to hodnoty $\text{pH } 6,58 \pm 0,01$. Se zvyšujícím se podílem polyfosforečnanu ve směsi hodnoty pH modelových vzorků postupně, ale signifikantně klesaly. Při stoprocentním zastoupení tavicí soli POLY pH vzorků dosáhlo naopak svého minima, a to hodnoty $5,33 \pm 0,01$.

Při použití ternárních směsí tavicích solí DSP:TSC:POLY (viz Obrázek 6) si lze povšimnout podobného trendu jako při použití tavicích solí DSP:TSPP:POLY. I v tomto případě bylo maximální hodnoty pH dosaženo při poměru 20:80:0. Při použití této ternární směsi bylo zjištěno, že maximální hodnoty pH bylo dosaženo při $6,55 \pm 0,01$, naopak minima při hodnotě $5,29 \pm 0,02$.

Z grafu (viz Obrázek 7) lze usoudit, že při aplikaci ternární směsi tavicích solí obsahující DSP, TSPP a TSC nedocházelo ve většině případů k žádnému výrazně klesajícímu či rostoucímu vývoji hodnoty pH modelových vzorků tavených sýrů. Hodnoty pH byly spíše konstantní a pohybovaly se kolem intervalu hodnot 6,38 – 6,56.

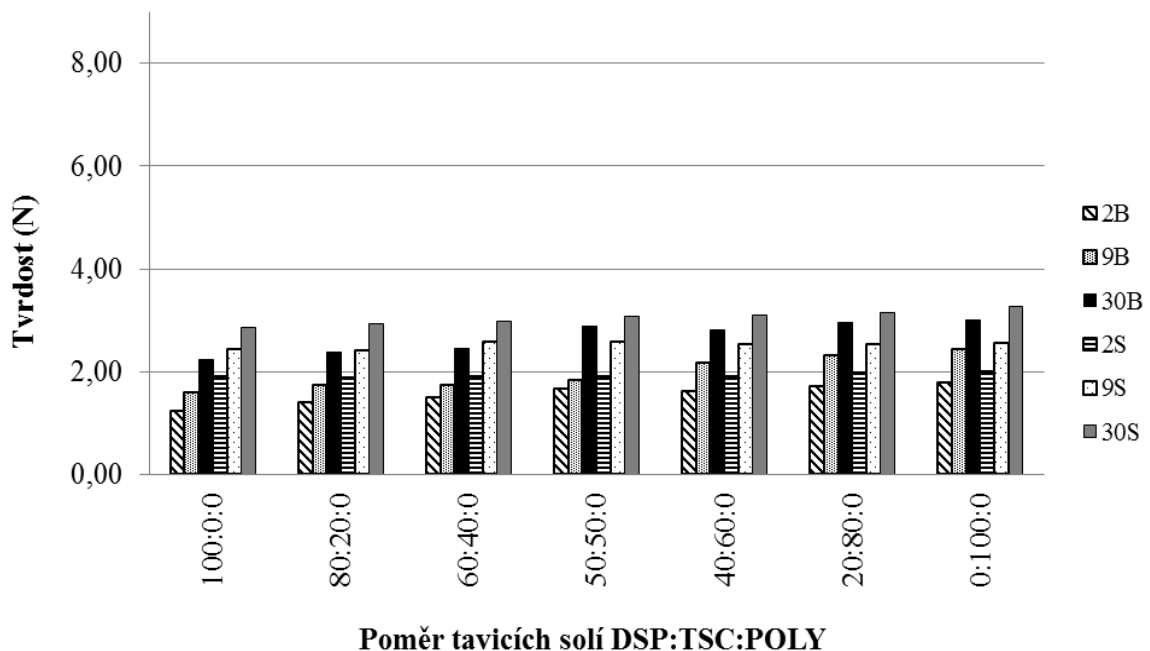
Dle grafu (viz Obrázek 8) lze říci, že pH tavených sýrů se zvyšujícím se množstvím TSPP ve směsi s TSC a nulovou koncentrací POLY, rostlo. Se zvyšujícím se podílem polyfosforečnanu ve směsi pH modelových vzorků mělo prokazatelně klesající tendenci. Při aplikaci této ternární směsi tavicích solí byla nalezena maximální hodnota pH, která činila $6,48 \pm 0,02$. Minimální hodnota pH byla $5,29 \pm 0,03$.

Úpravy hodnot pH přidavkem zásady či kyseliny byly prováděny zejména ze dvou důvodů. Cílem bylo eliminovat vliv hodnoty pH jako faktoru, který by ovlivňoval texturní vlastnosti tavených sýrů. Dalším důvodem byla snaha přiblížit se intervalu hodnot pH, které vykazují komerčně vyráběné tavené sýry. U modelových vzorků tavených sýrů, kde byly upravovány hodnoty pH (zamýšlená cílová oblast 5,60–5,80), bylo dosaženo hodnot pH v rozmezí intervalu 5,68–5,82. Vzhledem k tomu, že výroba tavených sýrů byla prováděna ze surovin jako např. přírodní sýry a máslo, lze dosažené rozmezí zhodnotit za akceptovatelné. V průběhu 30denního skladování vzorků tavených sýrů (bez úpravy i s úpravou pH) při $6\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k mírnému poklesu pH.

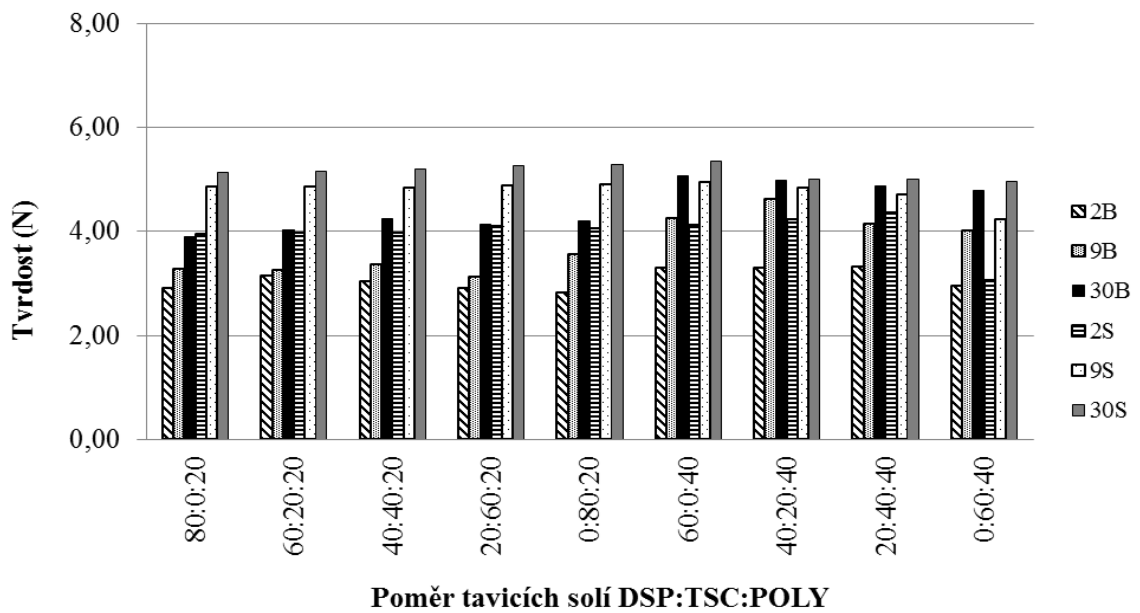
6.2 Výsledky texturní profilové analýzy

6.2.1 Tvrdość

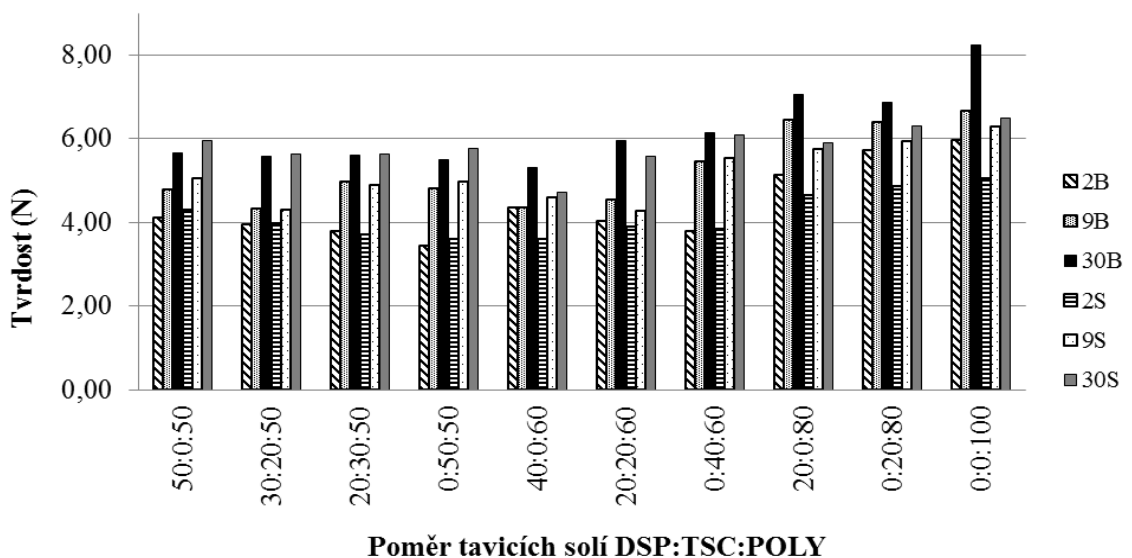
Výsledky měření tvrdosti modelových vzorků tavených sýrů jsou graficky zobrazeny na obrázcích 9-20. Zkoumaným a stěžejním parametrem, který měl vliv na tvrdost tavených sýrů, bylo složení ternární směsi tavicích solí. V následujících grafech jsou prezentovány výsledky dvou typů vzorků – bez úpravy pH a s úpravou pH. Vzorky, které byly hodnoceny bez úpravy pH jsou označeny jako „B“ a vzorky, jimž bylo pH upravováno, jsou označeny jako „S“. Kromě těchto dvou typů vzorků je v grafech znázorněn i jejich trend v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 9: Tvrdość (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 10: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezantovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

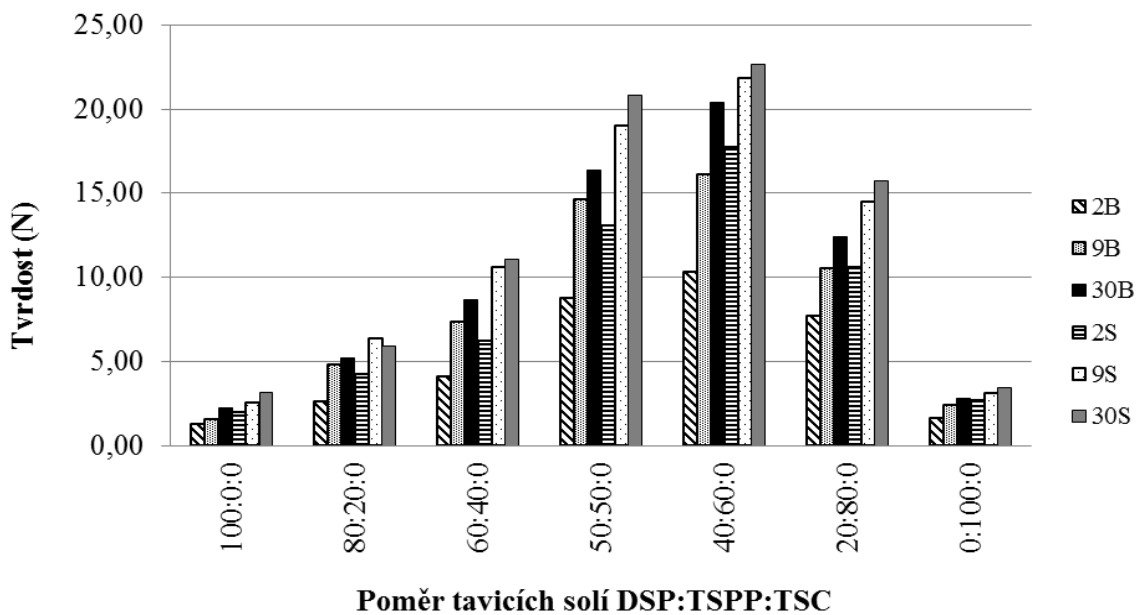


Obrázek 11: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezantovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

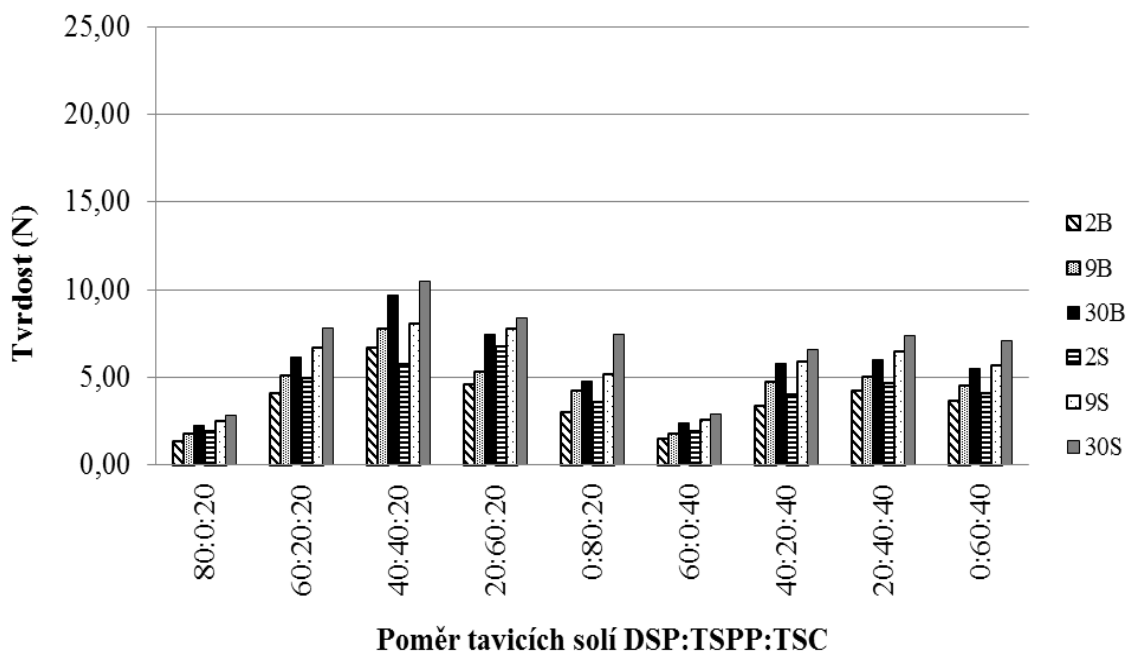
Z výsledků tvrdosti při použití ternární směsi DSP:TSC:POLY lze interpretovat následující závěry. K výše uvedeným grafům (Obrázek 9 – 11) lze říci, že při nulovém zastoupení tavicí soli POLY ve směsi, tvrdost vzorků tavených sýrů dosahovala nejnižších hodnot. Tyto hodnoty byly konstantní. Nízké hodnoty tvrdosti mohou být přisuzovány naopak vysokým hodnotám pH, které byly zaznamenány při použití této ternární směsi tavicích solí s nulovou koncentrací POLY.

Z výsledků tvrdosti si lze dále povšimnout, že s narůstající koncentrací TSC a POLY v neprospěch DSP rostla i tvrdost tavených sýrů. Na vývoj tvrdosti má však v tomto případě největší vliv stoupající podíl tavicí soli POLY. Již od 20% koncentrace POLY byl patrný nárůst tvrdosti, který si opět zachoval konstantní trend, až do koncentrace 50:0:50.

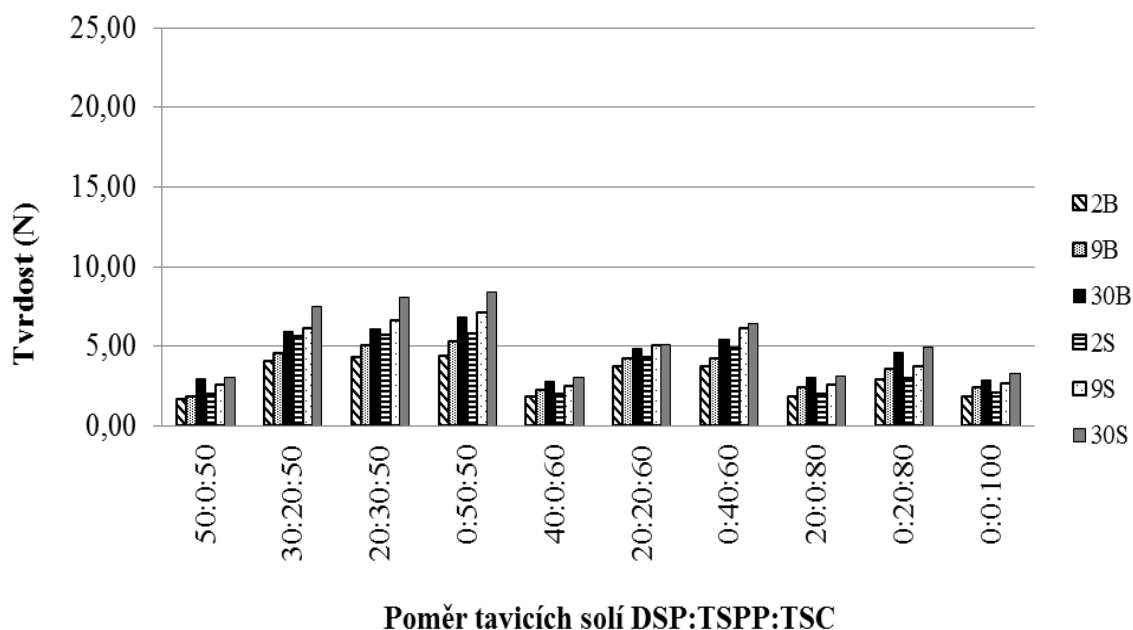
Od koncentrace 50:0:50 – 0:0:100 byl však pozorován zajímavý vývoj tvrdosti vzorků tavených sýrů. Při dosažení koncentrace 50:0:50 vykazovaly vzorky poměrně vysoký stupeň tvrdosti. Od této koncentrace měla tvrdost spíše klesající tendenci, až po dosažení koncentrace 40:0:60, kde klesající trend nabyl svého minima. Následně byl od této koncentrace zaznamenán poměrně prudký nárůst tvrdosti. Maximum tvrdosti bylo pozorováno při sto procentním zastoupení POLY v ternární směsi. Lze usoudit, že zvyšováním koncentrace tavicí soli POLY ve směsi, intenzivněji roste i tvrdost tavených sýrů. Nárůst polyfosforečnanů ve směsi měl vliv i na pH, kdy při sto procentním zastoupení POLY, hodnoty pH byly nejnižší. Nízké pH má vliv na snížení negativního náboje mezi kaseiny. Dochází k vytvoření pevnější a těsnější sítě kaseinů s menší hydratační kapacitou, což má za následek zvyšující se tvrdost tavených sýrů.



Obrázek 12: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 13: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

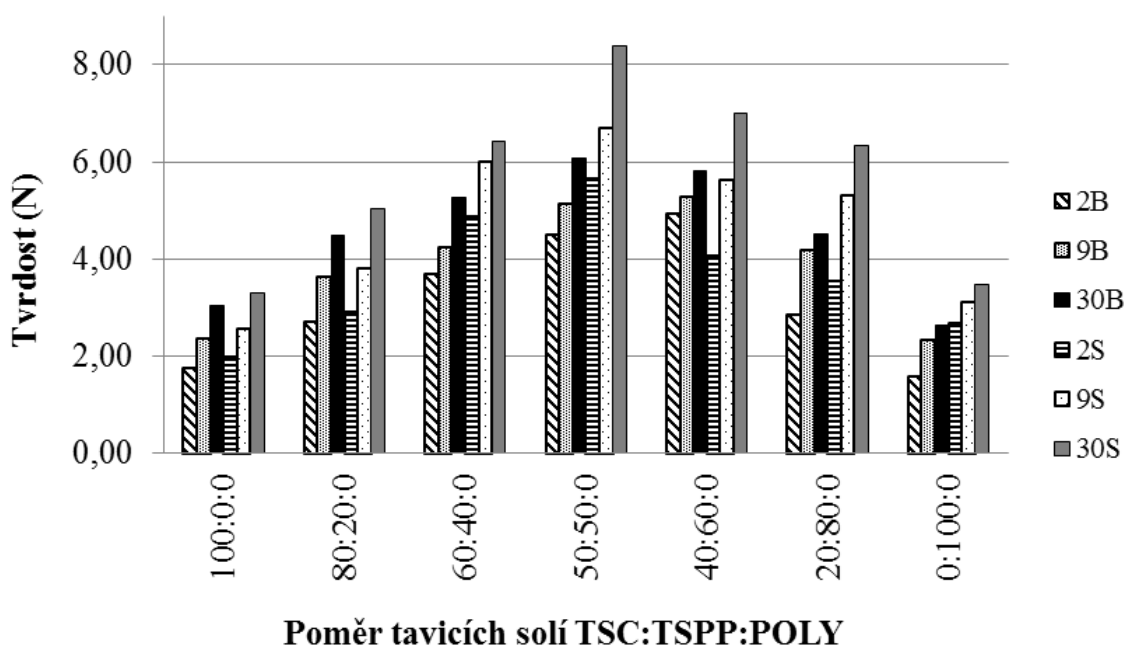


Obrázek 14: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezентovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

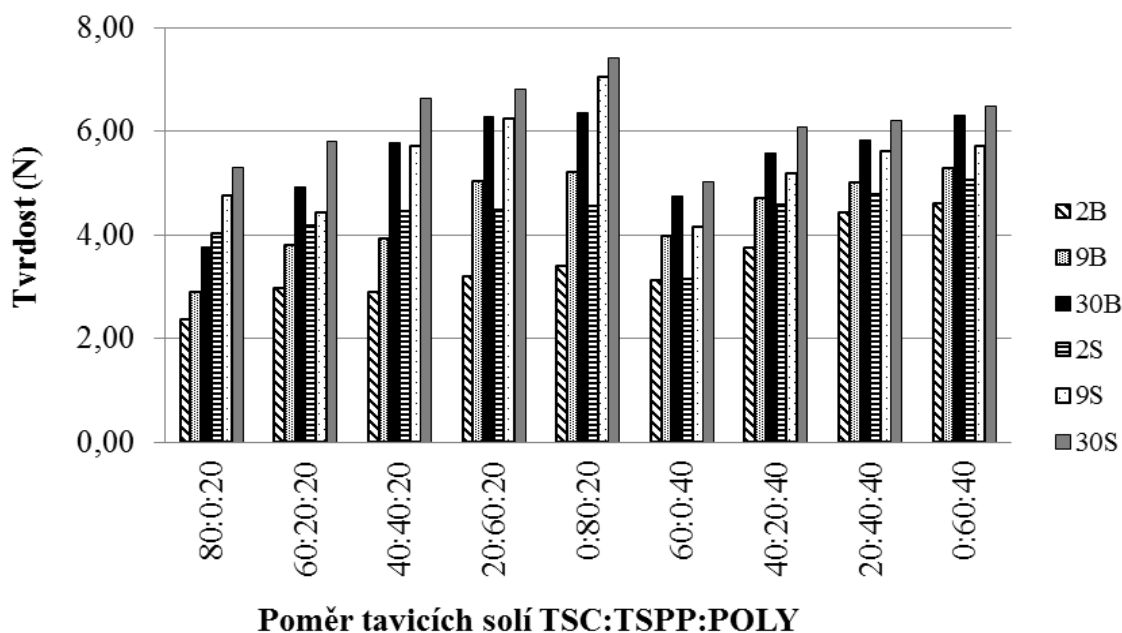
Při aplikaci ternární směsi sestávající se z DSP:TSP:TSC (viz Obrázek 12 – 14) byla od koncentrace 100:0:0 zaznamenána zvyšující se tendence tvrdosti, přičemž nejnižší tvrdost vykazovaly právě vzorky, obsahující 100% zastoupení tavicí soli DSP. Za podmínek nulové koncentrace tavicí soli POLY, byl zjištěn zajímavý vývoj tvrdosti modelových vzorků tavených sýrů. Bylo zjištěno, že při vzájemném poměru DSP a TSP přibližně 1:1–3:4, docházelo k signifikantnímu zvýšení tvrdosti vzorků. Na základě uvedené skutečnosti, lze také konstatovat, že v tomto poměru vzorky tavených sýrů nabyly svého maxima tvrdosti. Paradoxně, v intervalu koncentrací od 100:0:0 – 0:100:0, se hodnoty pH pohybovaly v intervalu 6,42–6,50. Při zvýšených hodnotách pH, než je optimum, roste na kaseinech negativní náboj, čímž je zvětšován i elektrostatický náboj v kaseinové matici. Dochází tím k tvorbě volnější matrice, vyšší vaznosti vody, což má v konečném důsledku také vliv na texturní vlastnosti výsledných produktů. Takové vzorky jsou typické svou měkkou konzistencí. V tomto případě však tento specifický poměr měl na tvrdost tavených sýrů opačný efekt.

Od výše zmíněného poměru (DSP a TSPP přibližně 1:1–3:4) byl pozorován prudký pokles tvrdosti. Při zvyšující se koncentraci TSC ve směsi měla tvrdost obdobnou tendenci vývoje, jako při nulové koncentraci TSC, pouze bez signifikantních nárůstů. Při 40% zastoupení TSC ve směsi byl vliv poměru DSP a TSPP 1:1-3:4 na tvrdost tavených sýrů poměrně zanedbatelný.

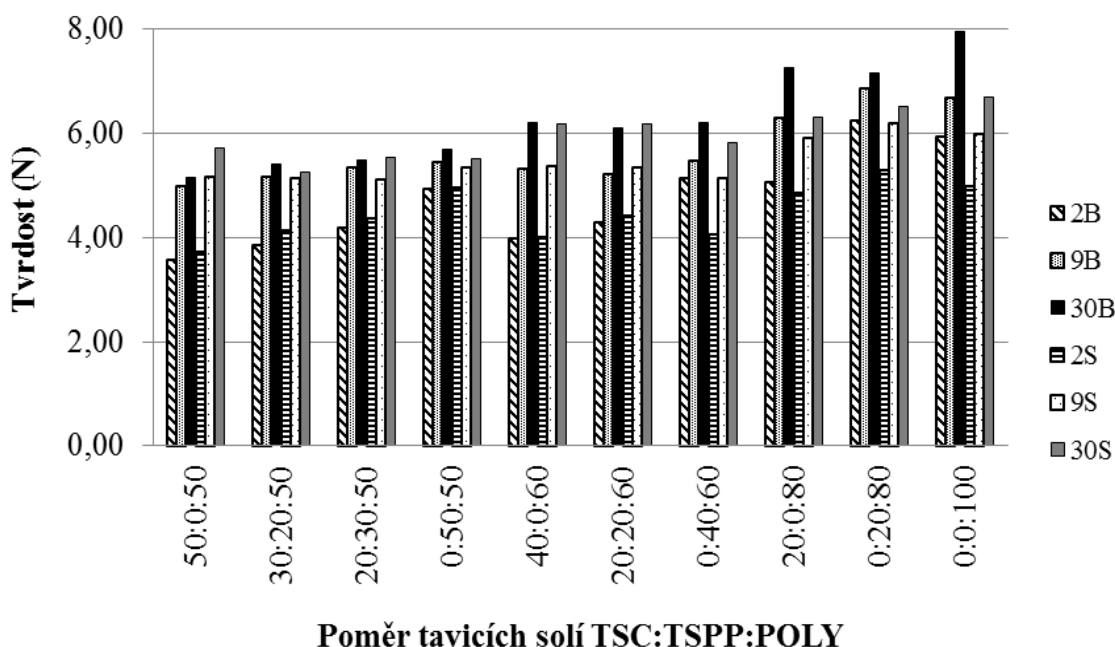
Při koncentraci TSC vyšší než 40 % ve směsi, tvrdost modelových vzorků tavených sýrů měla rostoucí charakter při zvyšujícím se obsahu TSPP a TSC a s klesající koncentrací DSP. Z grafu si lze také povšimnout, že při nulové koncentraci DSP měly tavicí soli TSC a TSPP ve vzájemném poměru patrný vliv na tvrdost tavených sýrů. Pokud však byla koncentrace DSP ve směsi zvyšována, byl vliv tohoto poměru TSC a TSPP na tvrdost vzorků prakticky zanedbatelný.



Obrázek 15: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 16: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



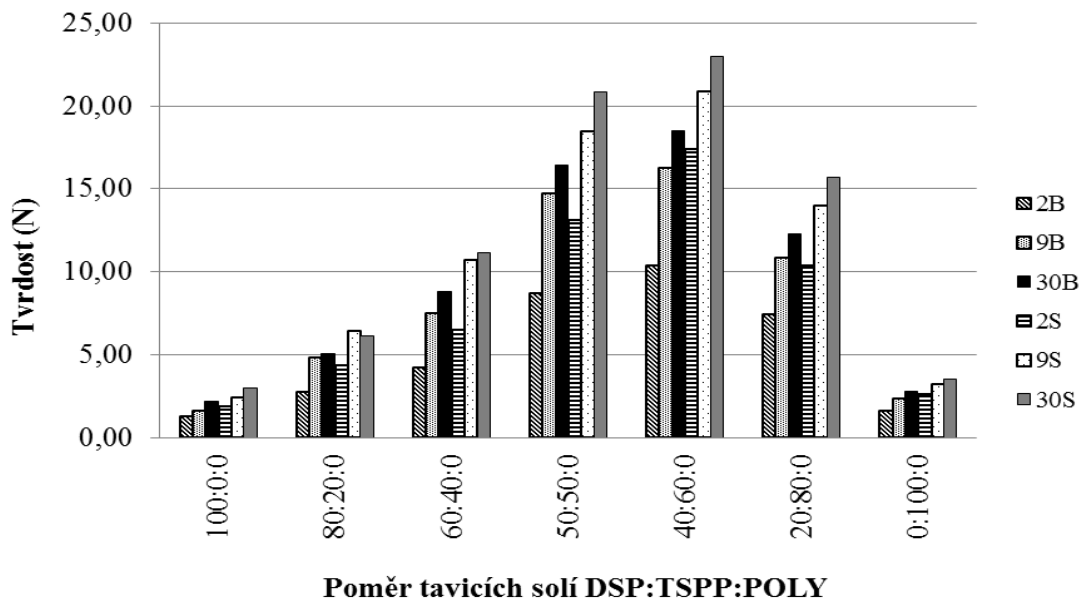
Obrázek 17: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

Z výsledků získaných při použití ternární směsi obsahující TSC:TSPP:POLY (viz Obrázek 15 – 17) lze vyvodit následující závěry. Při nulovém zastoupení tavicí soli POLY ve směsi bylo pozorováno, že od 100% koncentrace TSC (detekováno jako minimum tvrdosti), tvrdost tavených sýrů postupně nabývala rostoucího trendu, až do poměru TSC a TSPP přibližně 1:1, kde dosáhla svého maxima. Je opět paradoxní, že pokud tyto výsledky porovnáme s naměřenými hodnotami pH, měla by tvrdost vykazovat spíše nízké hodnoty. I v tomto případě měl výskyt tohoto specifického poměru značný vliv na texturní vlastnosti modelových vzorků tavených sýrů.

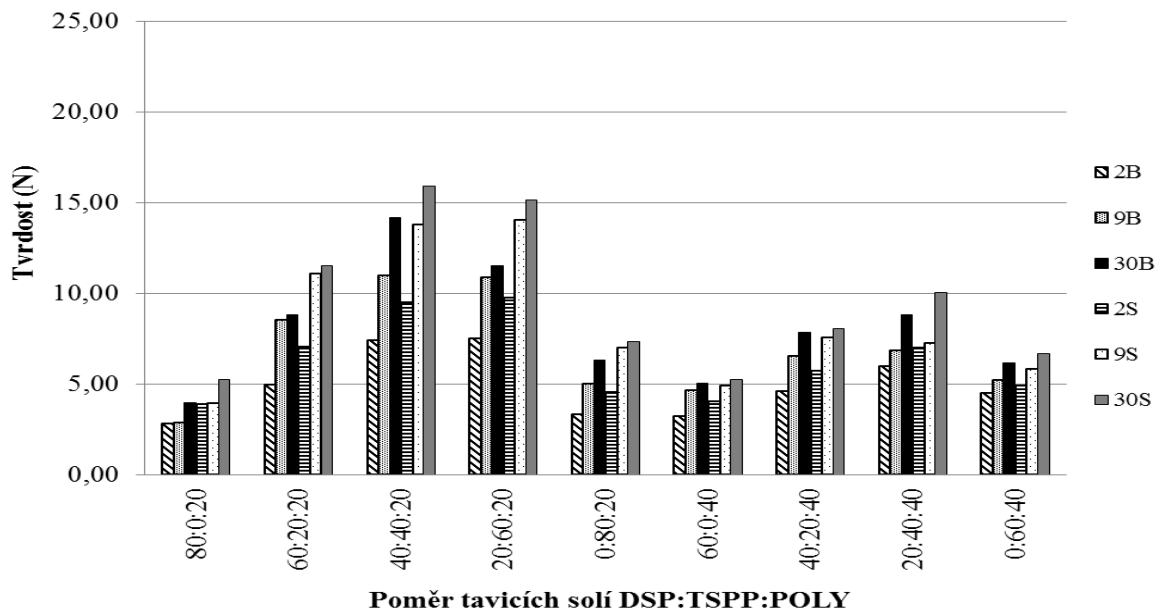
Při odchýlení se od tohoto poměru (na obě strany) byla pozorována snižující se tvrdost tavených sýrů. Tento trend však byl pozorován pouze při absenci tavicí soli POLY. Při 20% zastoupení POLY ve směsi měla tvrdost vzorků výrazně rostoucí tendenci, až do koncentrace 0:80:20, kdy bylo opět pozorováno výrazné zvýšení tvrdosti. Z uvedených výsledků však lze konstatovat, že tento poměr tavicích solí, nenabyl tak výrazných hodnot tvrdosti, jako v případě použití TSC a TSPP v poměru 1:1.

Zvýšením tavicí soli POLY na 40 % ve směsi byl zaznamenán mírný pokles tvrdosti, který však následně pokračoval ve vzrůstajícím trendu.

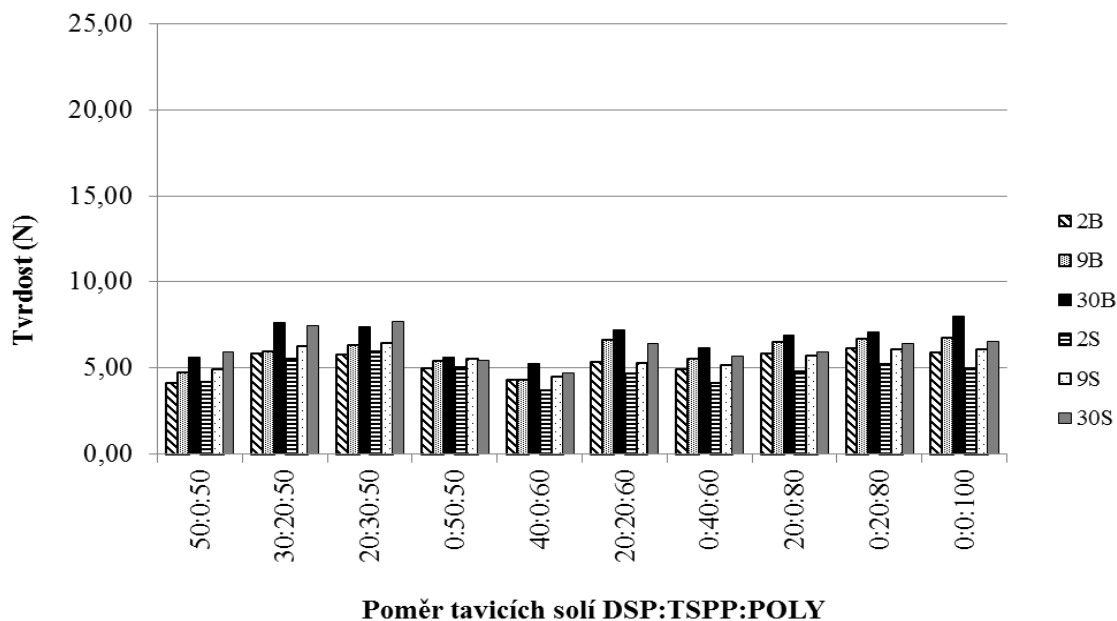
Při dosažení 50% koncentrace POLY ve směsi s TSC došlo k dalšímu mírnému poklesu tvrdosti. Dalším zvyšování koncentrace POLY ve směsi v neprospěch ostatních dvou tavicích solí, rostla i pevnost tavených sýrů.



Obrázek 18: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezantovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 19: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezantovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.



Obrázek 20: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.

Účinky fosforečnanových tavicích solí na texturní parametry tavených sýrů byly již předmětem studií mnoha prací, tudíž tyto grafy (viz Obrázek 18 – 20) slouží pouze pro srovnání výsledků. V tomto případě byla použita ternární směs tavicích solí obsahující DSP:TSPP:POLY. Lze si všimnout, že při nulovém obsahu POLY, byla zaznamenána vzrůstající tendence tvrdosti tavených sýrů. Při 100% koncentraci DSP bylo pozorováno minimum tvrdosti, které se zvyšujícím se podílem TSP, postupně nabývalo signifikantního nárůstu tvrdosti. Svého maxima tento trend dosáhnul při poměru DSP a TSPP 1:1–3:4. V tomto případě opět docházelo k překvapujícímu zvýšení tvrdosti, i když hodnoty pH byly příliš vysoké. Při vychýlení od tohoto poměru došlo k rychlému poklesu hodnot tvrdosti. Vliv specifického poměru DSP a TSPP slábl při rostoucí koncentrací POLY v ternární směsi. Popisovaný jev nebyl prakticky patrný při zvýšení koncentrace POLY nad 60 %.

Při aplikaci individuálních tavicích solí, tudíž v jejich stoprocentní koncentraci, bylo zjištěno, že POLY poskytují vzorky o nejvyšší tvrdosti. Dále lze říci, že tvrdost vzorků s TSC je vyšší než u tavených sýrů s DSP a dokonce mírně vyšší ve srovnání se vzorky obsahující-

cími TSPP. Úprava hodnot pH do optimální oblasti (5,60-5,80 pro roztíratelné tavené sýry) měla za následek signifikantní změnu hodnot tvrdosti tavených sýrů. Pokud byly hodnoty pH snižovány, pak se pevnost modelových vzorků zvyšovala. Naopak při zvyšování hodnot pH docházelo k poklesu tvrdosti tavených sýrů. V průběhu třicetidenního skladování modelových vzorků tavených sýrů docházelo rovněž k signifikantní změně tvrdosti. S narůstající dobou skladování byla zvyšována pevnost tavených sýrů.

6.2.2 Kohezivnost a relativní lepivost

V průběhu 30 denního skladování byl u vzorků tavených sýrů pozorován nárůst hodnot kohezivnosti a pokles relativní lepivosti. Dále bylo zjištěno, že při použití tavicích solí DSP a TSPP v poměru 1:1 – 1:2 a při koncentracích tavicí soli POLY $\leq 60\%$, docházelo u vzorků tavených sýrů k rychlému poklesu kohezivnosti. Rychlý pokles relativní lepivosti byl pozorován taktéž při koncentracích tavicí soli POLY $\leq 60\%$ a tento jev byl pozorován i při použití tavicích solí DSP a TSPP v poměru 1:1 – 3:4. S rostoucím podílem POLY ve směsi ($\geq 60\%$) bylo pozorováno postupné snižování kohezivnosti i relativní lepivosti, bez ohledu na poměru a použitých dalších dvou tavicích solí. Výše zmíněný obecný trend popisoval závislost kohezivnosti a relativní lepivosti na použité ternární směsi tavicích solí bez ohledu na dobu skladování. Hodnoty kohezivnosti tavených sýrů činily: DSP (0,63 - 0,66); TSPP (0,66 - 0,71); POLY (0,57 - 0,59) a TSC (0,65 - 0,67). Hodnoty relativní lepivosti tavených sýrů byly: DSP (0,35 - 0,37); TSPP (0,31 - 0,34); POLY (0,24 - 0,27) a TSC (0,38 - 0,40).

6.3 Diskuze

Během 30 denního skladování byly zkoumány zejména texturní vlastnosti tavených sýrů, které jsou ovlivňovány množstvím různých parametrů. Jedním ze stěžejních parametrů je obsah sušiny a vlhkosti. Arimi *a kol.* [69] a Lee *a kol.* [70] uvádí, že se zvyšujícím se obsahem sušiny dochází jak ke změnám reologickým, tak i změnám pH, tudíž pro zajištění srovnatelných výsledků je třeba vyrovnaných vzorků [69, 70]. V tomto experimentu byly vyrobeny vzorky tavených sýrů, jejichž obsah sušiny se pohyboval v rozmezí intervalu 40,25–41,01 % hmotnostních. Toto rozpětí lze považovat za akceptovatelnou hodnotu obsahu sušiny u jednotlivých variant tavených sýrů.

Dalším významným ukazatelem je hodnota pH. Tento parametr je ovlivněn, mimo jiné, i skladbou tavicích solí. Optimální pH pro roztíratelné tavené sýry se obvykle pohybuje v rozmezí intervalu 5,6–6,1. Tyto hodnoty jako optimum ve své práci uvádí i Lu *a kol.* [50], Sádličková *a kol.* [21], Buňka *a kol.* [4, 17] a Marchesseau *a kol.* [18]. Námi zamýšlená hodnota byla o něco nižší, a to 5,6–5,8. Při individuální aplikaci POLY se hodnoty pH nacházely v intervalu 5,31–5,36. Při stoprocentní koncentraci zbylých tavicích solí byl pozorován markantní nárůst pH, a to až k hodnotám nad 6,40. Na základě našich výsledků lze říci, že s rostoucím podílem polyfosforečnanů s dlouhým řetězcem ve směsi, klesala hodnota pH vzorků. Podobné výsledky ve své práci uvádí i Buňka *a kol.*[55] a Chen & Liu [62]. Studie Marchesseau *a kol.* [18] uvádí, že při nižším pH (< 5,2), než je optimum, jsou kaseiny přibližovány k jejich izoelektickému bodu. Dochází k poklesu celkového negativního náboje, čímž je posílena agregace a oslabena emulgace přítomné tukové fáze v taveném sýru. Přítomné proteinové molekuly nejsou dobře hydratovány, voda je pouze uzavřená mezi molekulami, čímž je způsobena produkce spíše suchých a zrnitých tavených sýrů [18]. Tuto skutečnost ve své práci uvádí i Cunha *a kol.* [39]. Studie Marchesseau *a kol.* [18] dodává, že v opačném případě, při vyšších hodnotách pH (> 6,2) roste negativní náboj na kaseinech, čímž dochází k tvorbě volnější matrice. Lze očekávat i vyšší sorpci vody, což má za následek tvorbu měkké konzistence. Tato práce dále dodává, že tavené sýry s rozmezím pH 5,7–6,1 poskytují rovnoměrné rozložení proteinové sítě, čímž je zabezpečena jejich pevná struktura [18]. S prodlužující se dobou skladování vzorků tavených sýrů (bez úpravy i s úpravou pH) byl zaznamenán mírný pokles hodnot pH, což dle práce Awad *a kol.* [20] má za následek probíhající hydrolyza přítomných tavicích solí. Přítomné kondenzované fosforečnany jsou postupně hydrolyzovány až na fosforečnany, čímž dochází k poklesu (PO_4^{3-}) skupin v řetězci. V tomto důsledku dochází ke snížení afinity k vápenatým iontům, které jsou postupně uvolňovány z tavicích solí, a jsou začleňovány do proteinové matrice taveného sýra. Tento proces má za následek nárůst tvrdosti výsledných produktů. Uvedený předpoklad svou prací potvrzují i Shirashoji *a kol.* [43], Mizuno & Lucey [22] a Carić *a kol.* [71].

Při výrobě tavených sýrů jsou fosforečnanové tavicí soli důležité při dispergaci přítomných kaseinů a následně při utváření finální matrice tavených sýrů. Mizuno & Lucey [22] uvádí, že při intenzivnější dispergaci kaseinů je těmto bílkovinám umožněno lépe projevit své přirozené emulgační a hydratační schopnosti, čímž je lépe stabilizována směs, jež obsahuje

tuk i vodu. Tento proces má za následek vzrůst interakcí v tavenině, a tím také intenzitu zesíťování kaseinů do trojrozměrné matrice. Čím vyšší je stupeň zesíťování výrobku, tím lze očekávat i jeho vyšší pevnost [22]. Autoři Mizuno & Lucey dále uvádí, že se zvyšujícím se počtem fosforů vázaných v molekule fosforečnanu, roste i stupeň dispergace kaseinu [22]. Toto tvrzení je ve shodě s námi provedeným experimentem, protože při samostatné aplikaci tavicí soli POLY byl zaznamenán největší nárůst tvrdosti. Vliv TSPP a TSC na dispergaci kaseinu byl prakticky obdobný. Stoprocentní koncentrace TSC ve směsi vedla k vyšší intenzitě dispergace kaseinu ve srovnání s DSP, ale naopak k méně rozsáhlé dispergaci kaseinu ve srovnání s POLY. Se zvyšujícím se zastoupením DSP v ternárních směsích klesala také intenzita dispergace kaseinu. V případě aplikace ternárních směsí, které obsahovaly TSC, intenzita dispergace kaseinu rapidně rostla při zvyšující se koncentraci POLY. Při použití výhradně TSPP byly naměřené hodnoty tvrdosti mírně vyšší než u použití pouze DSP. Tyto závěry jsou ve shodě s pracemi Dimitreli & Thomareis [45] a Cunha *a kol.* [39].

V rámci experimentu byl pozorován zajímavý jev, kdy při aplikaci tavicích solí DSP:TSPP přibližně v poměru 1:1–3:4 docházelo k rapidnímu nárůstu tvrdosti modelových vzorků tavených sýrů. Existence tohoto specifického poměru byla popsána i v práci autorského kolektivu Buňka *a kol.* [55], Weiserová *a kol.* [54], Kaliappan & Lucey [72] a Shirashoji *a kol.* [43]. Pro objasnění výše zmíněného jevu je třeba zohlednit specifické vlastnosti jednotlivých fosforečnanů. Svou roli zde pravděpodobně sehrává i schopnost monofosforečnanů vázat se na kaseiny a účinně zvyšovat jejich hydrataci, což ve své práci uvádí El-Bakry *a kol.* [47] a Lu *a kol.* [50]. Autorská dvojice Mizuno & Lucey [46] dodává, že existuje určitá optimální koncentrace difosforečnanů, která je schopna efektivní tvorby gelu. Při nadměrné či naopak nedostatečné koncentraci difosforečnanů může docházet k tvorbě slabých gelů [46]. Kaliappan & Lucey [72] pro další objasnění na základě své studie uvádí, že směs tavicích solí složená z monofosforečnanu a difosforečnanu silně podporuje tvorbu gelu v modelových systémech mléka. Tento jev vysvětlují schopností monofosforečnanů zvýšit tvorbu můstků mezi difosforečnany, ionty vápníku a přítomnými kaseiny [72].

V průběhu zkoumání byl pozorován další zajímavý jev, v tomto případě při použití ternární směsi obsahující DSP, TSPP a TSC. Při koncentraci TSPP a TSC přibližně na úrovni 1:1 byl pozorován opětovný nárůst tvrdosti sledovaných vzorků. Pravděpodobně by bylo mylné, domnívat se, že by TSC mělo schopnost efektivně rozptylovat kasein. Určitým vysvětlením, dle již výše zmíněné autorské dvojice Mizuno & Lucey [46], může být fakt, že di-

fosforečnany indukují tvorbu gelu kaseinových proteinů pouze tehdy, jsou-li v optimální koncentraci vzhledem k obsahu proteinů. Přídavkem TSC může být koncentrace TSPP upravena tak, že dosáhne svého optima pro podporu tvorby gelu kaseinových proteinů [46]. Dle Lu *a kol.* [50] se TSC neváže na kaseinové proteiny, a tudíž se nezapojuje do procesu tvorby nové sítě. TSC proto nenarušuje efekt difosforečnanů na zesíťování kaseinů [50].

Úpravy hodnot pH modelových vzorků tavených sýrů pro dosažení optimálního rozmezí, v tomto experimentu 5,68-5,82, neovlivnilo základní trend tvrdosti vzorků v závislosti na použitých ternárních směsí tavicích solí. Pokud byly hodnoty pH zvyšovány, docházelo k poklesu tvrdosti tavených sýrů a naopak. Intenzita negativního náboje kaseinů má měnící se charakter v důsledku kolísání hodnot pH. Se zvyšující se hodnotou pH intenzita negativního náboje na dispergovaných kaseinech je zvyšována. Dochází ke snížení intenzity hydrofobních interakcí v systému, což má za následek, že dispergované kaseiny jsou více odpuzovány. Tento poznatek ve své práci uvádí Marchesseau *a kol.* [18].

V průběhu 30 denního skladování bylo zaznamenáno mírné zvýšení tvrdosti modelových vzorků tavených sýrů bez ohledu na složení ternární směsi tavicích solí či na použitou úpravu pH vzorků. Nejintenzivnější změny sledovaných texturních parametrů byly pozorovány mezi 2. a 9. dnem skladování. Změny v 30. dnu skladování nebyly tak markantní v porovnání s 2. a 9. dnem. Tato zjištění jsou v souladu se studií Weiserová *a kol.* [54] a Carić *a kol.* [3]. Možné vysvětlení lze nalézt v pracích Shirashoji *a kol.* [43], Nagyová *a kol.* [73] a Muslow *a kol.* [74]. Změna texturních vlastností v průběhu skladování může být způsobena následujícími faktory: (i) mírný pokles v hodnotách pH modelových vzorků; (ii) probíhající hydrolýza použité tavicí soli (s více než dvěma atomy fosforu v molekule); (iii) změna vaznosti přítomných solí a jejich stupeň disociace a (iv) polymorfismus mléčného tuku a jeho postupné změny do krystalické formy [43, 73, 74].

ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na vliv ternárních směsí tavicích solí obsahující citronan sodný na vybrané texturní vlastnosti a pH tavených sýrů. Úkolem této práce bylo vyrobit modelové vzorky tavených sýrů se čtyřmi typy kombinací ternárních směsí tavicích solí. Modelové vzorky byly vyrobeny bez úpravy pH a stejným způsobem s úpravou pH. Následně byla provedena chemická analýza, kde byla stanovována sušina a pH jednotlivých vzorků. Experimentální část zahrnovala taktéž texturní analýzu, která byla zaměřena zejména na tvrdost, kohezivnost a relativní lepivost. Analýza vzorků byla prováděna vždy 2., 9. a 30. den po výrobě.

Z výsledků, které byly získány během experimentu, bylo možné učinit následující závěry:

- sušina modelových vzorků tavených sýrů se nacházela v optimálním rozmezí intervalu 40,25–41,01 % hmotnostních,
- při individuální aplikaci tavicích solí DSP, TSC a TSPP hodnoty pH tavených sýrů dosahovaly nad 6,40,
- při stoprocentní koncentraci tavicí soli POLY se hodnoty pH nacházely v intervalu 5,31–5,36,
- v průběhu 30 denního skladování vzorků tavených sýrů (bez úpravy i s úpravou pH) došlo k mírnému poklesu pH,
- při stoprocentních koncentracích jednotlivých tavicích solí bylo zjištěno, že POLY poskytuje vzorky o nejvyšší tvrdosti, u TSC byla zaznamenána tvrdost vzorků vyšší než u tavených sýrů s DSP a dokonce mírně vyšší ve srovnání se vzorky obsahujícími TSPP,
- byl pozorován specifický poměr při aplikaci tavicích solí DSP a TSPP přibližně v poměru 1:1–3:4, kdy docházelo k rapidnímu nárůstu tvrdosti modelových vzorků tavených sýrů,
- bylo zaznamenáno, že při použití tavicích solí TSC a TSPP v poměru přibližně 1:1, docházelo k opětovnému nárůstu tvrdosti sledovaných vzorků,
- v průběhu 30 denního skladování byl u vzorků tavených sýrů pozorován nárůst hodnot kohezivnosti a pokles relativní lepivosti.

Závěrem lze říci, že tvrdost tavených sýrů byla signifikantně ovlivněna složením ternární směsi tavicích solí. Zatím však není zcela objasněn mechanismus účinku TSC ve směsi s fosforečnanovými tavicími solemi, proto by vhodné v podobných experimentech i nadále pokračovat.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ANONYM. Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 77/2003 Sb., kterou se stanoví požadavky pro mléko a mléčné výrobky, mražené krémy a jedlé tuky a oleje, v platném znění. In: *Sbírka zákonů České republiky*.
- [2] BUŇKA, F., L. BUŇKOVÁ a S. KRÁČMAR. *Základní principy výroby tavených sýrů*. Brno: MZLU. 2009, 70 s. ISBN 978-80-7375-336-8.
- [3] CARIĆ, M., T. P. GUINEE and M. KALÁB. Pasteurized Processed Cheese and Substitute/Imitation Cheese Products. *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*. 2004, vol. 2, p. 349-394. ISBN 0-1226-3653-8.
- [4] BUŇKA, F., L. BUŇKOVÁ, M. ČERNÍKOVÁ a K. HLADKÁ. Základní charakteristika tavených sýrů a jejich analogů. *Potravinářská revue*. 2010, vol. 6, p. 29-32. ISSN 1801-9102.
- [5] ANONYM. Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 o potravinářských přídatných látkách. In: *Úřední věstník Evropské unie*.
- [6] BUŇKA, F. a L. BUŇKOVÁ. Úloha tavicích solí při výrobě tavených sýrů. *Potravinářská revue*. 2009. vol. 1, p. 13-16. ISSN 1801-9102.
- [7] ANONYM. Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 4/2008 Sb., kterou se stanoví druhy a podmínky použití přídatných a extrakčních látek při výrobě potravin, v platném znění. In: *Sbírka zákonů České republiky*.
- [8] ANONYM. FDA (Food and Drug Administration). 2011. § 133.69: Cheeses and Related Cheese Products: Pasteurized Processed Cheese. [online]. [cit. 2014-03-21]. Dostupné z: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2011-title21-vol2/pdf/CFR-2011-title21-vol2-sec133-169.pdf>
- [9] ČEPIČKA, J. *Obecná potravinářská technologie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT. 1995, 246 s. ISBN 80-708-0239-1.
- [10] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 1*. 1. vyd. Tábor: OSSIS, 328 s. ISBN 80-902-3912-9.
- [11] PHILLIPS, G. and P. WILLIAMS. *Handbook of Hydrocolloids*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. ISBN 1-85573-501-6.

- [12] BUŇKA, F., L. BUŇKOVÁ a S. KRÁČMAR. Vybrané hydrokoloidy a emulgátory ve výrobě tavených sýrů. *Acta fytotechnica et zootechnica-Mimoriadne číslo*. 2009, p. 69-78.
- [13] FORMAN, L. *Mlékárenské technologie II*. Vyd. 2. Praha: VŠCHT, 1996. ISBN 80-7080-250-2.
- [14] DUGGAN, E., M. EL-BAKRY, E. D. O'RIORDAN and M. O'SULLIVAN. Effects of Emulsifying Salts Reduction on Imitation Cheese Manufacture and Functional Properties. *Journal of Food Engineering*. 2010. vol. 100, p. 596-603.
- [15] TAMIME, A. Y. *Processed Cheese and Analogues*. Chicester: Wiley, 2011. ISBN 9781444341829.
- [16] LEE, S. K., R. J. BUWALDA, S. R. EUSTON, E. A. FOEDING and A. B. McKENNA, Changes in the Rheology and Microstructure of Processed Cheese During Cooking. *LWT-Food Science and Technology*, 2003. vol. 36, p. 339-345.
- [17] BUŇKA, F., L. DOUDOVÁ, S. KRÁČMAR, D. KUCHAR, J. MICHÁLEK, Š. SLAVÍKOVÁ and E. WEISEROVÁ. The Effect of Different Ternary Mixtures of Sodium Phosphates on Hardness of Processed Cheese Spreads. *International Journal of Food Science and Technology*. 2012, vol. 47, p. 2063–2071.
- [18] MARCHESSEAU, S., E. GASTALDI, A. LAGAUDE and J. L. CUQ. Influence of pH on Protein Interactions and Microstructure of Process Cheese. *Journal of Dairy Science*. 1997, vol. 80, p. 1483–1489.
- [19] HANÁKOVÁ, Z., F. BUŇKA, E. WEISEROVÁ and R. JANIŠ. The Viscosity of Processed Cheese Sauces Depending on Addition Type and Concentration of 1-monoglycerides. *Potravinárstvo*. 2012, vol. 6, p. 23–25.
- [20] AWAD, R. A., L. B. ABDEL-HAMID, S. A. EL-SHABRAWY and R. K. SINGH. Physical and Sensory Properties of Block Processed Cheese with Formulated Emulsifying Salt Mixtures. *International Journal of Food Properties*. 2004, vol. 7, p. 429-448. ISSN 1094-2912.
- [21] SÁDLÍKOVÁ, I., F. BUŇKA, P. BUDINSKÝ, B. VOLDÁNOVÁ, V. PAVLÍNEK and I. HOZA. The Effect of Selected Phosphate Emulsifying Salts on

- Viscoelastic Properties of Processed Cheese. *LWT - Food Science and Technology*. 2010, vol. 43, p. 1220-1225.
- [22] MIZUNO, R. and J. A. LUCEY. Effects of Emulsifying Salts on the on the Turbidity and Calcium-Phosphate-Protein Interactions in Casein Micelles. *Journal of Dairy Science*. 2005, vol. 88, p. 3070–3078.
- [23] SUAREZ, V. B., L. FRISON, M. Z. DE BASILICO, M. RIVERA and J. A. REINHEIMER. Inhibitory Activity of Phosphates on Molds Isolated from Foods and Food Processing Plants. *Journal of Food Protection*. 2005, vol. 11, p. 2475-2479.
- [24] LEE, R. M., P. A. HARTMAN, H. M. STAHR, D. G. OLSON and F. D. WILLIAMS. Antibacterial Mechanism of Long-Chain Polyphosphates in *Staphylococcus aureus*. *Journal of Food Protection*. 1994, vol. 57, p. 289-394.
- [25] BUŇKA, F., BUŇKOVÁ, L., KRÁČMAR, S., PLEVA, P. and VALÁŠEK, P. Antibacterial Effects of Commercially Available Phosphates on Selected Microorganisms. *Acta Universitatis Agriculrurae et Silviculturae Mendeliana Brunensis*, 2008, LVI, 5, 1–6, ISSN 211-8516.
- [26] MATSUOKA, A., M. TSUTSUMI and F. WATANABE. Inhibitory Effect of Hexametaphosphate on the Growth of *Staphylococcus aureus*. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*. 1995, vol. 5, p. 588-594.
- [27] EL-BAKRY, M., E. DUGGAN, E. D. O'RIORDAN and M. O'SULLIVAN. Effect of Cation, Sodium or Potassium, on Casein Hydration and Fat Emulsification During Imitation Cheese Manufacture and Post-manufacture Functionality. *Food Science and Technology*. 2011, vol. 44, p. 2012-2018.
- [28] PALMER, H. J. and W. H. SLY. Cheese Melting Salts and Their Properties. *Journal of the Society of Chemical Industries*. 1944, vol. 63, p. 363–367.
- [29] LEŠKO, J., J. TRŽIL a R. ŠTARHA. *Anorganická chemie*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava. 2011, 254 s. ISBN 978-80-248-2398-0.
- [30] MOLINS, R. A. *Phosphates in food*. Boca Raton: CRC Press. 1991. ISBN 978-0849345883.

- [31] AVERBUCH-POUCHOT, M and A. DURIF. *Topics in phosphate chemistry*. River Edge, NJ: World Scientific. 1996. ISBN 98-102-2634-9.
- [32] WICHTERLE, K. *Anorganická technologie-vybrané kapitoly*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostravě, 2008. 89 s. [online]. [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/cs/studium-a-vyuka/studijni-opory/617-Wichterle-Anorganicka-technologie.pdf>
- [33] BAILAR, J. C, H. J. EMELÉUS, R. NYHOLM and A. F. TROTMAN-DICKENSON. *Comprehensive inorganic chemistry*. 1st edition. Oxford: Pergamon Press. 1973. ISBN 0080169880.
- [34] PATNAIK, P. *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill, 2003. ISBN 9780070494398.
- [35] MAURER, A. 100 let tavených sýrů=100 let tavicích solí. *Potravinářská revue*. 2012, vol. 1, p. 25-27. ISSN 1801-9102.
- [36] JURŠÍK, F. *Anorganická chemie nekovů*. Praha: VŠCHT Praha, 2001. ISBN 80-7080-417-3.
- [37] SCHÄR, W. and J. O. BOSSET. Chemical and Physicochemical Changes in Processed Cheese and Ready-made Fondue during Storage. A Review. *LWT-Food Science and Technology*. 2002, vol. 35, p. 15-20. ISSN 0023-6438.
- [38] KAPOOR, R. and L. E. METZGER. Process Cheese: Scientific and Technological Aspects – A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2008, vol. 7, p. 194-214. ISSN 1541-4337
- [39] CUNHA, C. R. and W. H. VIOTTO. Casein Peptization, Functional Properties and Sensory Acceptance of Processed Cheese Spreads Made with Different Emulsifying Salts. *Journal of Food Science*. 2010, vol. 75, p. 113-120.
- [40] TANAKA, N. Challenge of Pasteurized Process Cheese Spreads with Clostridium botulinum Using In-Process and Post-Process Inoculation. *Journal of Food Protection*. 1982, vol. 45, p. 1044-1050.
- [41] BOWLAND, E. L. and E. A. FOEGEDING. Small Strain Oscillatory Suda Rand Microstructural Analyse of a Model Processed Cheese. *Journal of Dairy Science*. 2001. vol. 84, p. 2372-2380. ISSN 0022-0302.

- [42] BACHMANN, H. P. Cheese Analogues: a Review. *International Dairy Journal*. 2001. vol. 11, p. 505-515.
- [43] SHIRASHOJI, N., J. J. JAEGGI and J. A. LUCEY. Effect of Sodium Hexameta-phosphate Concentration and Cooking Time on the Physicochemical Properties of Pasteurized Process Cheese. *Journal of Dairy Science*. 2010, vol. 93, p. 2827-2837.
- [44] KAWASAKI, Y. Influence of „Creaming“ on the Properties of Processed Cheese and Changes in the Structure of Casein During Cheese Making. *Milchwissenschaft – Milk Science International*. 2008, 63, 149–153. ISSN 00263788.
- [45] DIMITRELI, G. and A. S. THOMAREIS. Instrumental Textural and Viscoelastic Properties of Processed Cheese as Affected by Emulsifying Salts and in Relation to Its Apparent Viscosity. *International Journal of Food Properties*. 2009, 12, 261–275. ISSN 1532-2386.
- [46] MIZUNO, R. and J. A. LUCEY. Properties of Milk Protein Gels Formed by Phos-phates. *Journal of Dairy Science*. 2007, vol. 90, p. 4524–4531.
- [47] EL-BAKRY, M., E. DUGGAN, E. D. O’RIORDAN and M. O’SULLIVAN. Effect of Chelating Salt Type on Casein Hydration and Fat Emulsification During Manufacture and Post-Manufacture Functionality of Imitation Cheese. *Journal of Food Engineering*. 2011, vol. 102, p. 145–153.
- [48] ČSN EN ISO 11036. *Senzorická analýza – Metodologie – Profil textury*. Praha: Český normalizační institut. 1997, 20s. Třídící znak 560034.
- [49] BOURNE, M. C. *Food texture and viscosity: concept and measurement*. 2nd ed. San Diego. 2002, p. 427. ISBN 01-211-9062-5.
- [50] LU, Y., N. SHIRASHOJI and J. A. LUCEY. Effects of pH on the Textural Proper-ties and Meltability of Pasteurized Process Cheese Made with Different Types of Emulsifying Salts. *Journal of Food Science*. 2008, vol. 73, p. 363-369. ISSN 0022-0302.
- [51] ROSENTHAL, A. J. *Food Texture – Measurement and Perception*, A Chapman & Hall Food Science Book, Aspen Publisher, Inc., Gainthersburg, Maryland, 1999. ISBN 0-8342-1238-2.

- [52] CHEN, J. Food Oral Processing – A Review. *Food Hydrocolloids*. 2009, vol. 23, p. 1–25. ISSN 0268-005.
- [53] AWAD, R. A., L. B. ABDEL-HAMID, S. A. SHABRAWY and R. K. SINGH. Texture and Microstructure of Block Type Processed Cheese with Formulated Emulsifying Salt Mixtures. *LWT - Food Science and Technology*. 2002, vol. 35, p. 54-61.
- [54] WEISEROVÁ, E., L. DOUDOVÁ, L. GALIOVÁ, L. ŽÁK, J. MICHÁLEK, R. JANIŠ and F. BUŇKA. The Effect of Combinations of Sodium Phosphates in Binary Mixtures on Selected Texture Parameters of Processed Cheese Spreads. *International Dairy Journal*. 2011, vol. 21, p. 979-986. ISSN 0958-6946.
- [55] BUŇKA, F., L. DOUDOVÁ, E. WEISEROVÁ, D. KUCHAR, P. PONÍŽIL, D. ZAČALOVÁ, G. NAGYOVÁ, V. PACHLOVÁ and J. MICHÁLEK. The Effect of Ternary Emulsifying Salt Composition and Cheese Maturity on the Textural Properties of Processed Cheese. *International Dairy Journal*. 2013, vol. 29, p. 1-7.
- [56] JANEČKOVÁ, A. a P. KLOUDA. *Organická chemie*. Ostrava: Pavel Klouda, 1998. ISBN 80-902-1556-4.
- [57] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin II.*, Tábor: OSSIS, 1999. ISBN: 80-902391-4-5.
- [58] GREWAL, H. S. and K. L. KALRA. Fungal Production of Citric Acid. *Biotechnology Advances*. 1995, vol. 13, p. 209-234.
- [59] BELÉN, M., J. M. SALGADO, N. RODRÍGUES, S. CORTÉS, A. CONVERTI and J. M. DOMÍNGUEZ. Biotechnological Production of Citric Acid. *Brazilian journal of Microbiology*. 2010, vol. 41. ISSN 1517-8382.
- [60] KRISTIANSEN, B., M. MATTEY and J. LINDEN. *Citric Acid Biotechnology*. Philadelphia: Taylor & Francis. 2002. ISBN 0203483391.
- [61] SHIRASHOJI, N., J. J. JAEGGI and J. A. LUCEY. Effect of Trisodium Citrate Concentration and Cooking Time on the Physicochemical Properties of Pasteurized Process Cheese. *American Dairy Science Association*. 2006, vol. 89, p. 15-28.

- [62] CHEN, L. and H. LUI. Effect of Emulsifying Salts on the Physicochemical Properties of Processed Cheese Made from Mozzarella. *Journal of Dairy Science*. 2012, vol. 95, p. 4823–4830.
- [63] DIMITRELI, G., A. S. THOMAREIS and P. G. SMITH. Effect of Emulsifying Salts on Casein Peptization and Apparent Viscosity of Processed Cheese. *International Journal of Food Engineerin*. 2011, vol. 1, p. 1-15.
- [64] SAVELLO, P. A., C. A. ERNSTROM and M. KALÁB. Microstructure and Melatability of Model Precessed Cheese Made with Rennet and Acid Casein. *Journal of Dairy Science*. 1989, vol. 72, p. 1-11.
- [65] MIZUNO, R. and J. A. LUCEY. Effects of Two Types of Emulsifying Salts on the Functionality of Nonfat Pasta Filata Cheese. *Journal of Dairy Science*. 2005, vol. 88, p. 3411–3425.
- [66] PASTORINO, J., C. L. HANSEN, and D. J. McMAHON. Effect of Sodium Citrate on Structure-Function Relationships of Cheddar Cheese. *American Dairy Science Association*. 2003, vol. 86, p. 3113–3121.
- [67] ČSN EN ISO 5534. *Sýry a tavené sýry – Stanovení obsahu celkové sušiny (Referenční metoda)*. Praha: Český normalizační institut, 2005. 12 s. Třídící znak 571003.
- [68] ANONYM. Křivka texturní profilové analýzy. [online]. [cit. 2014-04-02], software Texture Exponent Lite (Stable Micro Systéme, Ltd.).
- [69] ARIMI, J. M., E. DUGGAN, M. O’SULLIVAN, J. G. LYNG, E. D. O’RIORDAN. Effect of Moisture Content and Water Mobility on Microwave Expansion of Imitation Cheese. *Food Chemistry*. 2010, vol. 121, p. 509–516.
- [70] LEE, S. K., S. ANEMA and H. KLOSTERMEYER. The Influence of Moisture Content on the Rheological Properties of Processed Cheese Spreads. *International Journal of Food Science and Technology*. 2004, vol. 39, p. 763–771.
- [71] CARIĆ, M., M. GANTAR and M. KALÁB. Effects of emulsifying agents on the microstructure and other characteristics of process cheese – A review. *Food Microstructure*. 1985, vol. 4, p. 297–312.

- [72] KALIAPPAN, S. and J. A. LUCEY. Influence of Mixtures of Calcium-Chelating Salts on the Physicochemical Properties of Casein Micelles. *Journal of Dairy Science*. 2011, vol. 94, p. 4255–4263.
- [73] NAGYOVÁ, G., F. BUŇKA, R. N. SALEK, M. ČERNÍKOVÁ, P. MANČÍK, T. GRÜBER and D. KUCHAR. Use of Sodium Polyphosphates with Different Linear Lengths in the Production of Spreadable Processed Cheese. *Journal of Dairy Science*. 2014, vol. 97, p. 111-122.
- [74] MUSLOW, B. B., D. JAROS and H. ROHM. *Processed Cheese and Cheese Analogues. Structure of Dairy Products*. In Tamime. 1st ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd. 2007, p. 210–235. ISBN 9781444341829.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- TCS Citronan sodný.
- DSP Hydrogenfosforečnan sodný.
- TSP Difosforečnan sodný.
- POLY Sodná sůl polyfosforečnanu.
- TCS Citronan sodný.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1.: Schéma iontové výměny pomocí tavicích solí při výrobě tavených sýrů (A-aniont tavicí soli, tj. fosforečnan či citronan; NaA-tavicí sůl obsahující sodný kationt; CaA-tavicí sůl s navázaným vápenatým kationtem) [2].....</i>	<i>16</i>
<i>Obrázek 2: Disociace kyseliny trihydrogenfosforečné, upraveno dle [33].....</i>	<i>22</i>
<i>Obrázek 3: Graf k vyhodnocení texturních vlastností taveného sýra, upraveno podle [51].....</i>	<i>29</i>
<i>Obrázek 4: Hodnocení texturních vlastností, upraveno dle[68].....</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 5: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí DSP:TSPP:POLY (série vzorků bez úpravy pH).....</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 6: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí DSP:TSC:POLY (série vzorků bez úpravy pH).....</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 7: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí DSP:TSPP:TSC (série vzorků bez úpravy pH).....</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 8: Hodnota pH vzorků v závislosti na použité ternární směsi tavicích solí TSC:TSPP:POLY (série vzorků bez úpravy pH).....</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 9: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování.....</i>	<i>48</i>

Obrázek 10: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování..... 49

Obrázek 11: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), citronanem sodným (TSC) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování..... 49

Obrázek 12: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 51

Obrázek 13: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 51

Obrázek 14: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a citronanem sodným (TSC) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 52

Obrázek 15: Tvrdost (*N*) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 53

Obrázek 16: Tvrdost (*N*) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 54

Obrázek 17: Tvrdost (*N*) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými citronanem sodným (TSC), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 54

Obrázek 18: Tvrdost (*N*) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 100:0:0 – 0:100:0. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 56

Obrázek 19: Tvrdost (*N*) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 80:0:20 – 0:60:40. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 56

Obrázek 20: Tvrdost (N) modelových tavených sýrů vyrobených s ternárními směsmi tvořenými hydrogenfosforečnanem sodným (DSP), difosforečnanem sodným (TSPP) a sodnou solí polyfosforečnanu (POLY) v koncentracích 50:0:50 – 0:0:100. Prezentovány jsou výsledky dvou typů vzorků - bez úpravy pH (B) a s úpravou pH (S) v průběhu 2, 9 a 30 dnů skladování. 57

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Označování fosforečnanových tavicích solí a jejich pH [2].....25