

# **Změna viskoelastických vlastností tavených sýrů v důsledku použití různých tavicích solí**

Bc. Lucie Mynarčíková

---

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. Lucie Mynarčíková**  
Osobní číslo: **T12390**  
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Změna viskoelastických vlastností tavených sýrů v důsledku použití různých tavicích solí**

Zásady pro vypracování:

### I. Teoretická část

1. Tavené sýry a jejich analogy, technologie výroby a změny konzistence v průběhu skladování.
2. Charakteristika tavicích solí.
3. Metody měření viskoelastických vlastností tavených sýrů.
4. Vliv změny teploty taveniny na její viskoelastické vlastnosti.

### II. Praktická část

1. Výroba modelových vzorků analogů tavených sýrů.
2. Změny viskoelastických a texturních vlastností v průběhu chlazení v důsledku použití různých tavicích solí.
3. Diskuse získaných výsledků a formulace závěrů práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] TAMIME, A. Y. Processed Cheese and Analogues. Blackwell Publishing Ltd., 2011. ISBN 978-1-4051-8642-1.
- [2] ČERNÍKOVÁ, M., F. BUŇKA, M. POSPIECH, B. TREMLOVÁ, K. HLADKÁ, V. PAVLÍNEK and P. BŘEZINA. Replacement of Traditional Emulsifying Salts by Selected Hydrocolloids in Processed Cheese Production. International Dairy Journal. 2010, vol. 20, p. 336-343.
- [3] EL-BAKRY, M., E. DUGGAN, E. D. O'RIORDAN and M. SULLIVAN. Effects of Emulsifying Salts Reduction on Imitation Cheese Manufacture and Functional Properties. Journal of Food Engineering. 2010, vol. 100, p. 596-603.
- [4] LU, Y., N. SHIRASHOJI and J. A. LUCEY. Effects of pH on the Textural Properties and Meltability of Pasteurized Process Cheese Made with Different Types of Emulsifying Salts. Journal of Food Science. 2008, vol. 73, p. 363-369.
- [5] 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.

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. František Buňka, Ph.D.**  
Ústav technologie potravin

Datum zadání diplomové práce:

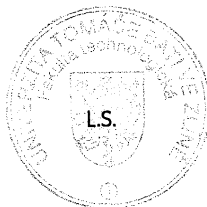
**10. ledna 2014**

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: MYNARČIKOVÁ LUCIE

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 obhajoby<sup>1)</sup>;
- 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. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> 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 § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit 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 15. 4. 2014

Mynarčiková Lucie

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> 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). Odírá-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 přihlíží k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce bylo pomocí dynamické oscilační reometrie prostudovat vliv různých tavicích solí na utváření struktury analogů tavených sýrů během chlazení. Použité tavicí soli byly hydrogenfosforečnan sodný, difosforečnan sodný, trifosforečnan sodný, citronan sodný a sodné polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázáných v molekule 5, 9, 13, 20 a 28. Vzorky byly podrobeny základní chemické analýze (hodnoty pH), texturní profilové analýze (tvrdost, relativní lepivost a kohezivnost) a dynamické oscilační reometrii (elastický modul pružnosti  $G'$ , ztrátový modul pružnosti  $G''$  a tangenta fázového posunu  $\tan \delta$ ). S rostoucí délkou fosforečnanových tavicích solí se zvyšovala tvrdost, elastický a ztrátový modul pružnosti.

Klíčová slova: analog taveného sýra, tavicí soli, texturní vlastnosti, viskoelastické vlastnosti.

## **ABSTRACT**

The aim of this thesis was to study the effect of different emulsifying salts on the formation of the structure of processed cheese analogues during cooling. The consistency of model processed cheese analogues was investigated by using dynamic oscillation rheometry. The used emulsifying salts were disodium phosphate, tetrasodium diphosphate, sodium triphosphate, trisodium citrate, sodium salts of polyphosphate with different mean lengths ( $n \approx 5, 9, 13, 20, \text{ and } 28$ ). The samples were evaluated using basic chemical analysis (pH), the texture profile analysis (hardness, relative adhesiveness and cohesiveness) and dynamic oscillatory rheometry (storage modulus  $G'$ , loss modulus  $G''$  and loss tangent  $\tan \delta$ ). With increasing length of phosphate emulsifying salts increased hardness, storage modulus and loss modulus.

Keywords: processed cheese analogue, emulsifying salts, textural properties, viscoelastic properties.

*Poděkování:*

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, doc. Ing. Františku Buňkovi, Ph.D. za věnovaný čas, odborné konzultace, trpělivost a cenné rady a připomínky. Dále bych ráda poděkovala Ing. Richardosovi Nikolaosovi Salekovi za spolupráci v laboratoři.

*Prohlášení:*

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

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TAVENÉ SÝRY A JEJICH ANALOGY</b> .....	<b>12</b>
1.1    TECHNOLOGIE VÝROBY TAVENÝCH SÝRŮ A JEJICH ANALOGŮ .....	12
1.2    FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KONZISTENCI TAVENÝCH SÝRŮ.....	14
1.2.1    Surovinová skladba .....	14
1.2.2    Způsob zpracování a chlazení taveniny .....	15
1.2.3    Délka a podmínky při skladování .....	15
<b>2 CHARAKTERISTIKA TAVICÍCH SOLÍ</b> .....	<b>17</b>
2.1    SCHOPNOST ODŠTĚPOVAT A VÁZAT NA SEBE KATIONTY KOVŮ.....	17
2.2    VLIV TAVICÍCH SOLÍ NA PH .....	17
2.3    HYDRATAČE BÍLKOVIN A EMULGACE TUKU.....	18
2.4    VLIV TAVICÍCH SOLÍ NA KRÉMOVÁNÍ A TVORBU STRUKTURY BĚHEM CHLAZENÍ .....	19
2.5    TVORBA KRYSTALŮ A DALŠÍ VLASTNOSTI TAVICÍCH SOLÍ .....	20
2.6    VÝBĚR SMĚSI TAVICÍCH SOLÍ.....	21
<b>3 MĚŘENÍ VISKOELASTICKÝCH A TEXTURNÍCH VLASTNOSTÍ TAVENÝCH SÝRŮ</b> .....	<b>22</b>
3.1    DYNAMICKÁ OSCILAČNÍ REOMETRIE .....	24
3.2    TEXTURNÍ PROFILOVÁ ANALÝZA.....	27
<b>4 VLIV ZMĚNY TEPLoty NA VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI TAVENÝCH SÝRŮ</b> .....	<b>30</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>
<b>5 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>42</b>
<b>6 METODIKA PRÁCE</b> .....	<b>43</b>
6.1    VÝROBA MODELOVÝCH VZORKŮ ANALOGŮ TAVENÝCH SÝRŮ.....	43
6.2    DYNAMICKÁ OSCILAČNÍ REOMETRIE .....	43
6.3    STANOVENÍ HODNOTY PH .....	44
6.4    TEXTURNÍ PROFILOVÁ ANALÝZA.....	44
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>45</b>
7.1    VÝSLEDKY DYNAMICKÉ OSCILAČNÍ REOMETRIE .....	45
7.2    VÝSLEDKY CHEMICKÉ ANALÝZY.....	57
7.3    VÝSLEDKY TEXTURNÍ PROFILOVÉ ANALÝZY .....	58
7.3.1    Tvrdost .....	58
7.3.2    Relativní lepidivost .....	59
7.3.3    Kohezivnost.....	60
7.4    DISKUZE.....	61
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>65</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>66</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>73</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>74</b>



<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>77</b>
----------------------------	-----------

## ÚVOD

Tavené sýry a jejich analogy jsou oblíbenou spotřebitelskou komoditou. Spotřebitelé kladou vysoké nároky na organoleptické vlastnosti produktu. Vedle chuti, vůně a vzhledu je důležitým znakem také konzistence. Tavicí soli jsou důležitou složkou, která ovlivňuje mimo jiné i reologické vlastnosti výrobku. Existuje však více druhů fosforečnanových i citronanových tavicích solí a každá poskytuje specifické vlastnosti konečnému výrobku. Jejich znalost je nutná pro produkci tavených sýrů požadovaných viskoelastických vlastností.

Cílem této diplomové práce bylo zjistit změny viskoelastických vlastností tavených sýrů v důsledku použití různých tavicích solí.

Teoretická část diplomové práce je rozdělena do čtyř kapitol. První kapitola popisuje tavené sýry a jejich analogy, technologii výroby a faktory ovlivňující konzistenci. Druhá kapitola pojednává o tavicích solích a jejich vlastnostech. V další kapitole jsou uvedeny metody měření texturních a viskoelastických vlastností tavených sýrů – texturní profilová analýza a dynamická oscilační reometrie. Poslední kapitola je věnována vlivu změn teploty na viskoelastické vlastnosti tavených sýrů.

V praktické části je uvedena metodika, výsledky a diskuze. V metodice je uvedena příprava vzorků a jejich chemická, texturní a reologická analýza. V dalších kapitolách jsou uvedeny výsledky, které jsou porovnány s výsledky publikovaných prací.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TAVENÉ SÝRY A JEJICH ANALOGY

Vyhláška Ministerstva zemědělství České republiky č. 77/2003 Sb., v platném znění, definuje tavený sýr jako sýr, který byl tepelně upraven za přídavku tavicích solí. Vyhláška rozděluje tavené sýry podle obsahu tuku v sušině na nízkotučné tavené sýry s obsahem tuku v sušině do 30 hm. % a vysokotučné tavené sýry s obsahem tuku v sušině nad 60 hm. %. Sýry s obsahem tuku v sušině v rozmezí 30 – 60 hm. % nevymezuje jako podskupinu. Ve vyhlášce je dále stanoveno, že minimálně 51 % hmotnostní sušiny taveného sýra musí pocházet z přírodního sýra. Výrobek označený jako „tavený sýr“ může obsahovat maximálně 5 % hmotnostních laktózy [1].

Tavené sýry se vyrábějí zahříváním směsi přírodních sýrů s tavicími solemi za částečného podtlaku a stálého míchání do dosažení homogenní hmoty požadovaných vlastností. Kromě přírodních sýrů se používají i další suroviny (voda, tvaroh, máslo, hydrokoloidy apod.), u ochucených variant například koření, houby, bylinky, masová složka [2].

V potravinářském průmyslu se stále častěji používají tzv. analogy (imitace) tavených sýrů, což jsou výrobky, ve kterých je hlavní surovina (přírodní sýr) zcela nebo zčásti nahrazena mléčnými koncentráty (např. sušené odstředěné mléko, sušená syrovátka, kaseináty), ale i surovinami nemléčného původu (např. karagenany, škroby, rostlinný olej). Jejich hlavní přednost spočívá ve snížení nákladů na suroviny, neboť namísto relativně drahé mléčné bílkoviny a mléčného tuku lze použít levnější rostlinné zdroje. Nutriční výhoda výrobků s rostlinným olejem spočívá v nižším obsahu cholesterolu a vyšším zastoupení nenasycených mastných kyselin. Česká legislativa pojem „analog nebo imitace“ prozatím nezná. Tyto výrobky se v České republice prodávají pod názvem „tavený výrobek“ nebo s podobným označením s vynecháním slova „sýr“ [3,4,7]. V zahraniční literatuře však existuje řada definic analogů tavených sýrů. Například Bachmann [5] tyto výrobky definuje jako produkty vyrobené smícháním základních složek, včetně nemléčných tuků či bílkovin. Podle Carić *et al.* [2] jsou analogy tavených sýrů sýrové výrobky, u nichž je mléčný tuk, mléčná bílkovina, nebo obě složky zčásti nebo zcela nahrazeny nemléčnými složkami.

### 1.1 Technologie výroby tavených sýrů a jejich analogů

Princip výroby tavených sýrů spočívá v přeměně přírodního sýra na homogenní a hladkou taveninu požadovaných vlastností. Nutná je přítomnost tavicích solí, jejichž hlavní funkcí je upravit prostředí v tavenině tak, aby přítomné kaseinové frakce mohly uplatnit své

emulgační schopnosti. V přírodním sýru jsou kaseinové proteiny spojeny prostřednictvím vápenatých iontů do trojrozměrné sítě, vázaný parakaseinan vápenatý se nemůže v tomto systému pohybovat a orientovat se. Účinkem tavicích solí nastane iontová výměna  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Na}^+$ , čímž se nerozpustný parakaseinan vápenatý přemění na rozpustnější parakaseinan sodný. Při tomto procesu dojde také k peptizaci a rozptýlení proteinů. Parakaseinan sodný se vyznačuje větší vazností vody, čímž napomáhá hydrataci a bobtnání proteinů. Během procesu tavení, působením tavicích solí, zvýšené teploty a mechanického namáhání, dojde k rozptýlení kaseinových proteinů vlivem odštěpování vápenatých iontů a také ke zmenšení a rozptýlení tukových kuliček. Hydratované proteiny obalují povrch tukových kuliček, což má za následek emulgaci tuku. S prodlužující se dobou tavení (za vyšších teplot a mechanického míchání) rozptýlené proteiny navazují vodu, čímž narůstá viskozita taveniny (tzv. krémování). K vytvoření trojrozměrné sítě a finální struktury dochází během chlazení taveniny vlivem hydrofobních interakcí, tvorby vodíkových vazeb, disulfidických, vápníkových a fosforečnanových můstků [2,6,7,11,26,29,56].

Vlastní proces výroby tavených sýrů má několik fází:

- příprava směsi určené k tavení (dána požadavky na finální výrobek, sleduje se obsah sušiny, obsah tuku v sušině a konzistence výrobku)
- určení složení tavicích solí (záleží na surovinové skladbě, pH a požadované konzistenci výrobku)
- vlastní proces tavení
- balení taveniny, chlazení, skladování a expedice

Během přípravné fáze se suroviny očistí, nakrájí a naváží podle surovinové skladby. Poté se nadávkuje do tavicího kotle, kde začne proces tavení. Tato fáze probíhá za sníženého tlaku, při teplotě 80 – 100 °C s výdrží několika minut. Vzniklá tavenina se plní do obalů za horka (při teplotě 60 – 70 °C), aby se minimalizovala sekundární kontaminace mikroorganismy. Nejběžnějšími obaly v České republice jsou formy vyložené hliníkovou fólií s vnitřní lakovanou vrstvou a plastové kelímky, ale využívají se také jiné obalové materiály, např. sklenice, kovové konzervy, tuby, apod. Zabalené tavené sýry jsou poté chlazeny na skladovací teplotu 4 – 8 °C. Rychlost chlazení ovlivňuje konzistenci výrobku, kdy delší doba chlazení dává tužší tavený sýr. Roztíratelné sýry by měly být zchlazeny co nejrychleji, naopak chlazení blokových tavených sýrů probíhá relativně pomalu. Hodnota pH roztíratelného výrobku by se měla pohybovat v rozmezí od 5,6 do 6,1. Nižší pH zvyšuje visko-

zitu a tuhost, což může vést až k drobnosti. Vyšší pH naopak způsobuje rozbředlou konzistenci, hrozí i mikrobiologické vady [4,7].

## 1.2 Faktory ovlivňující konzistenci tavených sýrů

Konzistence tavených sýrů je jedním z nejsledovanějších senzorických znaků, na který kladou spotřebitelé i výrobci velký důraz. Texturní vlastnosti jsou závislé na mnoha faktorech, především na surovinové skladbě, způsobu zpracování a chlazení taveniny, délce a podmínkách při skladování. Tyto faktory působí současně a mohou se navzájem ovlivňovat, ať antagonisticky či synergicky [7].

### 1.2.1 Surovinová skladba

Na výrobu tavených sýrů má vliv výběr přírodního sýra. Je možné použít jeden nebo více druhů sýra v různém stupni prozrálosti. Mezi kritéria pro výběr přírodních sýrů patří zralost, pH, obsah vápníku, množství intaktního kaseinu (neproběhla u něj rozsáhlá proteolýza), chuť a konzistence. Výběr sýrů vyžaduje určité zkušenosti v korelaci specifické chuti a texturních vlastností zpracovávaného sýra a požadovaných vlastnostech finálního výrobku. K výrobě roztíratelných tavených sýrů jsou vhodnější středně prozralé přírodní sýry (60 – 75 % intaktního kaseinu), které dodávají výrobku chuť a aroma. Pro výrobu krájitelných tavených sýrů jsou naopak vhodnější mladé sýry, které mají vysoký obsah intaktního kaseinu (75 – 90 %) [4,11].

Kromě přírodního sýra mají na texturní vlastnosti vliv i další suroviny. Tvaroh slouží pro zvýšení tukuprosté sušiny, snížení pH a dodání intaktního kaseinu. Pro zvýšení obsahu tuku se používá máslo nebo smetana. Rework (neboli krém či nátavek – utavený sýr z předchozí tavby) zajišťuje jemnější a stabilnější konzistenci. Obsah sušiny se reguluje přidávkou pitné vody. Hydrokoloidy se do tavených sýrů přidávají zejména pro úpravu a stabilizaci konzistence, zlepšení vaznosti vody a prevenci ulpívání výrobků na hliníkové obaly. Používají se také při výrobě tavených sýrů s nízkým obsahem sušiny nebo tuku. U výrobků s nízkým obsahem sušiny přídavek hydrokoloidů stabilizuje texturu a zabraňuje uvolňování vody během skladování. U nízkotučných tavených sýrů hydrokoloidy zjemňují konzistenci a dodávají pocit plnosti v ústech při jejich konzumaci. Při výrobě tavených sýrů jsou nejčastěji využívanými hydrokoloidy karagenany, algináty, modifikované škroby, pektin aj. Pro snížení nákladů na suroviny se využívají různé mléčné koncentráty (např. sušené odstředěné mléko, sušená syrovátka, kaseináty) [3,4,7,11]. Při přídávku sušeného

mléka, které obsahuje nativní syrovátkové bílkoviny, tyto bílkoviny denaturují při teplotách nižších (60 – 70 °C), než jsou tavicí teploty a zdenaturovaný  $\beta$ -laktoglobulin interaguje s  $\kappa$ -kaseinem prostřednictvím disulfidických můstků, což má za následek zvýšení pevnosti, ale snížení tavitelnosti. Tomuto jevu přispívá i fakt, že syrovátkové bílkoviny mohou při vysoké teplotě síťovat mezi sebou stejně dobře jako s kaseinovými bílkovinami. Lee *et al.* [52] studovali vliv stupně denaturace syrovátkových bílkovin na texturní vlastnosti a mikrostrukturu tavených sýrů. Autoři zjistili, že denaturované syrovátkové bílkoviny se vyskytují ve formě velkých agregátů rozptýlených v matici taveného sýra. Tyto agregáty nepřispívají ke tvorbě struktury. U těchto vzorků byla pozorována výrazně menší tvrdost a lepší tavitelnost než u vzorků s nativními syrovátkovými bílkovinami, které byly pevnější, ale hůře tavitelné. Nativní syrovátkové bílkoviny denaturují až při procesu tavení, kdy se začleňují do matrice a přispívají k pevnější struktuře výrobku [11,52].

Druh tavicí soli je vybírán na základě prozrálosti a vlastnostech přírodního sýra, složení směsi, podmínkách tavení a typu taveného sýra. O výběru tavicí soli bude pojednáno v kapitole 2.6 [4].

### 1.2.2 Způsob zpracování a chlazení taveniny

Mezi klíčové faktory tavení patří tavicí teplota, rychlost a délka míchání horké taveniny a rychlost chlazení. Rostoucí teplota či délka záhřevu způsobují zvýšení tuhosti a elasticity systému, zatímco jeho roztíratelnost klesá. Při použití tavicích teplot nad 95 °C však může docházet i k poklesu tuhosti. Rayan *et al.* [10] uvedli, že při vyšší rychlosti míchání při konstantní teplotě a daném čase vznikl vyšší počet malých, rovnoměrně rozložených tukových kuliček ve srovnání s taveninou, která byla připravena při nižší rychlosti míchání. Přílišné prodloužení tavicího procesu může vést až k překrémování (tzv. over-creaming), kdy vzniká tuhý, nestabilní produkt, se sklonem k uvolňování vody. Na texturní vlastnosti má vliv také rychlost chlazení. Krémování probíhá jen při teplotě nad 25 °C, proto se při pomalejším chlazení získá tužší a hůře roztíratelný tavený sýr. Pomalé chlazení může také zintenzivnit průběh Maillardových reakcí [2,4,9,53,61].

### 1.2.3 Délka a podmínky při skladování

V průběhu skladování tavených sýrů může docházet k řadě texturním a chuťovým změnám. Mezi nejčastější příčiny změn patří odpařování vody, hydrolýza polyfosforečnanů, změny v iontové rovnováze, tvorba krystalů, oxidační, enzymatické a Maillardovy reakce.

Běžně používané obalové materiály tavených sýrů neposkytují absolutně nepropustnou bariéru proti ztrátě vody odparem. V závislosti na skladovacích podmínkách může docházet k odparu vody, čímž se sníží hmotnost a zvýší se tvrdost výrobku. Ney [43] uvádí, že u plátkového taveného sýra v průběhu 1 měsíce skladování při teplotě 20 °C může docházet k hmotnostním ztrátám až o 2 – 5 g·kg<sup>-1</sup>. Tamime *et al.* [8] ve své studii uvádí, že se s rostoucí dobou skladování zvyšuje tuhost tavených sýrů. Růst tuhosti je způsoben hydrolyzou polyfosforečnanových tavicích solí. Se snižujícím se počtem atomů fosforu v molekule klesá schopnost vázat na sebe kationty kovů. Rozpad polyfosforečnanů má za následek pokles afinity k vápenatým iontům, jejich postupné uvolňování z tavicích solí a možné zapojování do zesítné proteinové matrice. Nárůst tvrdosti v průběhu skladování může být způsobena i změnami v iontové rovnováze. Po utavení a zchlazení taveného sýra se ustaví iontová rovnováha, která se však vlivem odparu vody a hydrolyzy polyfosforečnanů mění. V důsledku tohoto procesu může dojít k nárůstu tuhosti tavených sýrů v průběhu skladování. Během skladování může docházet i k sensorickým vadám, mezi které patří vykrystalizování tavicích solí nebo laktózy. Krystaly tavicích solí v tavených sýrech mohou být pozorovány v důsledku vysoké koncentrace tavicí soli, nevhodně zvolené směsi tavicích solí nebo jejich nedostatečným rozpuštěním. Krystaly citronanových tavicích solí tvoří tzv. mramorování (skvrny) a krystaly fosforečnanových tavicích solí se projevují tzv. písčitostí. Riziko tvorby krystalů laktózy hrozí při jejím vysokém obsahu ve výrobku (obecně nad 5 % (w/w) finálního výrobku). Dále se zejména při vyšších skladovacích teplotách může objevit změna barvy na růžovou či hnědou vlivem Maillardových reakcí, kterých se účastní aminokyseliny a redukující sacharidy (laktóza). Jakost tavených sýrů během skladování mohou ovlivnit i reakce vyvolané termostabilními enzymy. Většina enzymů je sice deaktivována během procesu tavení, nicméně denaturované proteázy mohou vykazovat určitý stupeň proteolytické aktivity. Bugaud *et al.* [50] uvádí, že vyšší obsah plasminu spojený s vyšší proteolýzou vyvolává oslabení struktury a snižuje elasticitu tavených sýrů. Ke stejným závěrům došli i Mulvihill a McCarthy [44], kteří studovali vliv plasminu na proteolytické a reologické změny během skladování tavených sýrů. Zjistili, že obsah plasminu významně ovlivnil proteolytické a reologické změny během 1 – 35. týdne skladování. Dále uvedli, že β-kasein byl více hydrolyzován než α<sub>s1</sub>-kasein. Enzymatickou aktivitu mohou projevovat i termostabilní lipázy. Kristensen *et al.* [45] se zabývali vlivem teploty skladování (5, 20 a 37 °C) na oxidační stabilitu tavených sýrů. Významný nárůst přítomnosti sekundárních produktů oxidace tuků byl pozorován až při 37 °C skladování [4,7,42,44,45].



## 2 CHARAKTERISTIKA TAVICÍCH SOLÍ

Tavicí soli jsou důležitou složkou, která ovlivňuje funkční vlastnosti tavených sýrů prostřednictvím řady chemických reakcí, zejména výměny iontů  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Na}^+$ , úpravy pH, rozptýlení kaseinových bílkovin, hydratace a bobtnání bílkovin, emulgace tuku a tvorby struktury během chlazení. V současné době existují tři skupiny tavicích solí používaných pro výrobu tavených sýrů: polyfosforečnany, fosforečnany a citronany. Každá skupina poskytuje specifické vlastnosti konečnému výrobku. Pro dosažení optimálních vlastností produktu se používají směsi dvou nebo více tavicích solí [4,12].

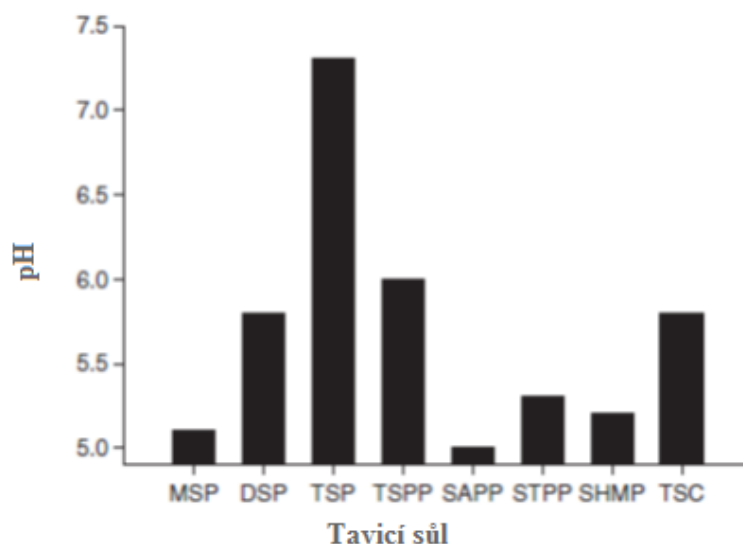
### 2.1 Schopnost odštěpovat a vázat na sebe kationty kovů

Fosforečnanové a citronanové tavicí soli mají schopnost odštěpovat z prostředí a vázat na sebe monovalentní a polyvalentní kationty kovů. Tato vlastnost je nezbytná pro výrobu tavených sýrů. Mizuno a Lucey [13] uvedli, že afinita k vápenatým iontům roste s rostoucí délkou řetězce. Polyfosforečnany tedy vykazují vyšší afinitu k vápenatým iontům než monofosforečnany. Při použití monofosforečnanů vznikne méně tuhá matrice. Polyfosforečnany snadněji odštěpí vápenaté ionty, dojde ke zvýšení intenzity rozptýlení proteinů, které lépe vážou vodu, čímž se vytvoří pevnější a stabilnější struktura výrobku. Schopnost vázat vápenaté kationty je ovlivněna i teplotou a hodnotou pH prostředí, kdy s rostoucí teplotou a se zvyšující se hodnotou pH se zvyšuje tato schopnost. Fosforečnanové tavicí soli mají schopnost odštěpit a navázat na sebe ionty vápníku v následujícím pořadí: polyfosforečnany  $> \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} > \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4$  [7,13,29].

### 2.2 Vliv tavicích solí na pH

Hodnota pH finálního taveného sýra souvisí s hodnotou pH a puфраční schopností tavicích solí. Hodnota pH ovlivňuje rozpustnost a schopnost tavicích solí vázat vápenaté ionty. Správně zvolená směs tavicích solí má schopnost zvýšit pH z hodnoty přibližně 5,2 (přírodní sýr) na hodnotu 5,6 – 6,1 (roztíratelný tavený sýr) a následně tuto hodnotu stabilizovat pomocí puфраční schopnosti tavicích solí. V případě monofosforečnanů (obsahují jednu skupinu  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ) nahrazení vodíku sodíkem vede ke zvýšení hodnoty pH taveného sýra (viz obrázek 1). Puфраční schopnost fosforečnanů klesá s rostoucí délkou řetězce. Tuto skutečnost vysvětlili Van Wazer a Holst [51] tím, že na konci řetězce na skupině  $\text{PO}_4$  je samostatný slabě disociovaný vodík. S narůstající délkou řetězce slábne funkce silné kyseliny.

Snížení puфраční kapacity odpovídá poklesu množství kyselých skupin v molekule. Monofosforečnany a difosforečnany mají nejvyšší puфраční schopnost v oblasti pH 2,0 – 3,0; 5,5 – 7,5 a 10 – 12. Puфраční kapacita citronanu sodného se pohybuje v oblasti pH 5,3 – 6,0 [2,4,6,12,29,51].



Obrázek 1: Vliv tavicích solí (2,2 % hm.) na pH tavených sýrů. MSP: dihydrogenfosforečnan sodný ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), DSP: hydrogenfosforečnan sodný ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), TSP: fosforečnan sodný ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), TSPP: difosforečnan sodný ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), SAPP: dihydrogendifosforečnan sodný ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), STPP: trifosforečnan sodný ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), SHMP: hexametafosforečnan sodný ( $(\text{NaPO}_3)_6$ ), TSC: citronan sodný ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) [upraveno podle 14].

Gupta *et al.* [14] uvádí, že při použití pouze SHMP měl tavený sýr hodnotu pH podobnou výchozí surovině, což bylo způsobeno nízkou puфраční schopností použité tavicí soli. Stejně výsledky potvrzují i Cunha a Viotto [12]. Zvýšení pH taveniny zvyšuje negativní náboj kaseinových proteinů, čímž roste elektrostatické odpuzování v matici kaseinu, a tím se stává trojrozměrná síť otevřenější s lepší emulgační schopností a vazností vody.

### 2.3 Hydratace bílkovin a emulgace tuku

Při výrobě tavených sýrů, přídavek tavicích solí a zvýšená teplota spolu s mechanickým namáháním způsobí rozptýlení kaseinů. Rozptýlení kaseinů je závislé na iontové výměně  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Na}^+$ , závisí tedy na druhu a množství tavicí soli. Tavicí soli váží vápník z vápena-

tých solí kaseinu a nahrazují ho ionty sodíku. To způsobí rozpad vápenatofosforečnanových můstků spojujících sousední řetězce kaseinů a tím dojde k jejich dispergaci. Dispergace kaseinů závisí na koncentraci a délce řetězce tavicích solí. Požadovaného stupně rozptýlení kaseinů je dosaženo, když použité tavicí soli mají tři a více fosforečnanových jednotek v polymeru. Rychlost peptizace kaseinu se zvyšuje s rostoucí koncentrací a délkou řetězce fosforečnanů. Čím rozsáhlejší je dispergace kaseinů, tím se vytvoří pevnější struktura během chlazení [13,15,29,33,36,43]. Lee *et al.* [16] uvádí, že monofosforečnany a citronan sodný mají velmi nízkou dispergační schopnost ve srovnání s difosforečnany a polyfosforečnany. Rozptýlení kaseinových bílkovin se zvyšuje s rostoucím pH. El-Bakry *et al.* [28] studovali vliv hydrogenfosforečnanu sodného a citronanu sodného na hydrataci kaseinů. Zjistili, že při 50 °C byla hydratace kaseinů podporována lépe citronanem než hydrogenfosforečnanem. Při zvýšení teploty na 60 – 80 °C byla však lepší hydratace a rychlejší emulgace tuku do matrice pozorována u hydrogenfosforečnanu. Důležitým faktorem při utváření finální struktury výrobku je mimo jiné emulgace tuku. Nedostatečná emulgace může způsobit příliš měkkou konzistenci. Stupeň emulgace při použití fosforečnanových tavicích solí klesá v následujícím pořadí: trifosforečnany  $\geq$  difosforečnany  $>$  polyfosforečnany  $>$  monofosforečnany. Proces emulgace je podporován zejména difosforečnany a trifosforečnany, které mají vysokou schopnost dispergace kaseinů a podporovat tvorbu trojrozměrné struktury taveného sýra. Zvýšením stupně emulgace, tedy snížením průměru a zvýšením počtu tukových kuliček, dojde ke zvětšení povrchu a množství proteinových vazeb, čímž se vytvoří pevnější struktura tavených sýrů [4,5,12,22,26,28,36,37].

## 2.4 Vliv tavicích solí na krémování a tvorbu struktury během chlazení

Krémování je fáze tavicího procesu, kdy kaseinové bílkoviny vážou vodu a uplatňují se jako emulgátory. Dochází k vazebným interakcím mezi hydrofilními částmi kaseinů a vodou, tzv. hydrataci a mezi hydrofobními částmi a tukovými kuličkami. Hydratované bílkoviny následně obalují povrch tukových kuliček, čímž se emulguje tuk. Je dobře známo, že difosforečnany jsou velmi efektivní při dispergaci kaseinů a podporují krémování. Citronany nemají významný vliv na krémování stejně jako monofosforečnany. Během chlazení kaseinové bílkoviny tvoří jemně zesíťovanou strukturu gelu, do které se fixují i tukové kuličky. V průběhu chlazení se uvolňuje část vápenatých iontů z tavicích solí, které prostřednictvím vápenatých můstků pomáhají síťování matrice. Schopnost fosforečnanů podporovat tvorbu gelu klesá v následujícím pořadí: trifosforečnany  $>$  difosforečnany  $>$  kratší polyfos-

forečnany ( $4 \leq n \leq 10$ ) > delší polyfosforečnany ( $n > 10$ ) > monofosforečnany. Sádčíková *et al.* [34] ve své studii potvrdili, že trifosforečnany a difosforečnany mají nejvyšší schopnost tvořit gel. Podle Mizuno a Lucey [13] difosforečnan sodný má velmi dobrou schopnost podpory tvorby gelu, která spočívá ve vazbě komplexů fosforečnanů vápenatých na kasein, čímž se sníží odpudivé síly mezi kaseinovými řetězci. Na gelaci má vliv také koncentrace tavicí soli. Při použití malého množství difosforečnanu se gel nevytvoří kvůli nedostatečné dispergaci kaseinů. Vysoká koncentrace této tavicí soli rozptýlí kaseiny, ale v důsledku nadměrné vazby vápenatých iontů do komplexů ke gelaci nedojde. Polyfosforečnany mají slabou schopnost podpory tvorby gelu z důvodu silné vazby vápenatých iontů do komplexů a kvůli vysokému zápornému náboji, který zvyšuje odpudivé síly mezi řetězci kaseinů. Citronany nemají schopnost tvorby gelu, protože citronan vápenatý se neváže na kasein, ale tvoří stabilní komplexy [3,4,5,13,15,24].

## 2.5 Tvorba krystalů a další vlastnosti tavicích solí

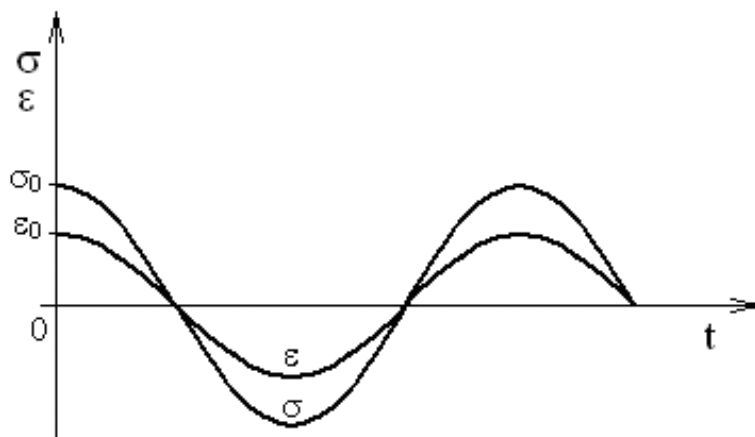
Tavicí soli ovlivňují také chuť a barvu tavených sýrů. Fosforečnany mohou někdy způsobit mýdlovou a hořkou příchut' tavených sýrů. Cunha a Viotto [12] uvádí, že tavený sýr s hexametfosforečnanem sodným vykazoval horší organoleptické vlastnosti ve srovnání s ostatními tavicími solemi (difosforečnan sodný, citronan sodný a trifosforečnan sodný). Tento výsledek byl způsoben vyšší kyselostí vzorku, která negativně ovlivnila chuť a také nízkou mírou disociace kaseinu, což se projevilo na struktuře. Citronany mohou mít negativní dopad na barvu a vzhled výrobku. Ke stejnému výsledku dospěli také Scharpf a Kichline [17] uvádí, že tavený sýr s citronanovou tavicí solí může být mramorový s patrnými krystalky na povrchu, tzv. květ. V případě tvorby krystalů je důležité rozlišovat povrchové krystaly a krystaly, které jsou obsaženy v celé hmotě sýra. Tvorba krystalů na povrchu je způsobena přítomností vzduchu, kondenzací vody uvnitř obalu, nedokonalostmi povrchu a změnami teplot při skladování. Krystaly, které jsou přítomny v celém bloku, ukazují na nadměrné množství tavicí soli, která je náchylná ke krystalizaci (např. hydrogenfosforečnan sodný). Částečné množství tavicí soli, která se nerozpustí, může být také příčinou přítomnosti krystalů. Nízké skladovací teploty snižují rozpustnost některých solí a laktózy. Podle Berger *et al.* [39] a Carić a Kaláb [6] nadbytek tavicí soli nebo laktózy, vysoký obsah vápníku v přírodním sýru, vysoké pH a prodlužující se doba skladování může vést k tvorbě krystalů [4,38,39].

## 2.6 Výběr směsi tavicích solí

Obecně platí, že při stejných podmínkách použití, polyfosforečnany tvoří pevnější strukturu než monofosforečnany. To je vysvětlováno tím, že polyfosforečnany mají vyšší afinitu k vápenatým iontům, což vede k lepší dispergaci kaseinů. Samotný dihydrogenfosforečnan sodný tvoří drobný výrobek, který snadno uvolňuje tuk. Je to dáno nízkou hodnotou pH, která se blíží izoelektrickému bodu kaseinů, kdy dochází k interakcím mezi proteiny a může dojít až k jejich agregaci. Proto se dihydrogenfosforečnan používá v kombinaci s jinými tavicími solemi a slouží k úpravě pH taveného sýra. Jako korekční tavicí soli se používají také dihydrogendifosforečnany a fosforečnan sodný. Výhodou hydrogenfosforečnanů je snadná rozpustnost při tavení a dobrá chuť. Mezi nevýhody hydrogenfosforečnanů patří náchylnost k tvorbě krystalů. Difosforečnany se obvykle používají v nízké koncentraci (často v kombinaci s hydrogenfosforečnany a fosforečnany) kvůli pevnosti a omezené tavitelnosti. Difosforečnany mají silný efekt krémování, a proto jsou vhodné pro výrobu pomazánek a omáček. Citronan sodný (samostatně nebo ve směsi) se často používá k výrobě plátků, ale není běžně využíván pro výrobu roztíratelných tavených sýrů z důvodu nízké afinity k vápenatým iontům a malé schopnosti hydratace kaseinů. Nevýhodou citronanů je riziko tvorby krystalů a minimální bakteriostatický efekt. Pro dosažení požadovaných vlastností daného produktu se používá kombinace dvou nebo více tavicích solí. Při sestavování směsi tavicích solí hraje důležitou roli správný poměr jednotlivých složek. Ten závisí nejen na požadovaných vlastnostech výrobku, ale i na charakteru použitých surovin a podmínkách výroby [4,6,13,35,38].

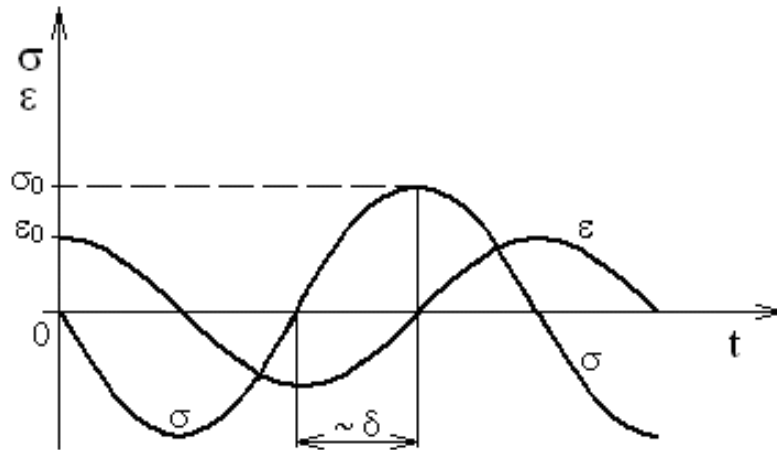
### 3 MĚŘENÍ VISKOELASTICKÝCH A TEXTURNÍCH VLASTNOSTÍ TAVENÝCH SÝRŮ

V této kapitole budou popsány jen některé viskoelastické a texturní vlastnosti tavených sýrů. Texturní vlastnosti jsou vnímány jako důležité atributy, které ovlivňují kvalitu, přijatelnost a spotřebu potravin. Polymerní materiály mění deformací svůj tvar a podléhají různým typům deformačního chování. Obecně lze vymezit dva limitní stavy deformačního chování. Ideálně elastické látky reagují okamžitě a deformace je vratná. Naopak ideálně viskózní kapaliny se deformují s časovým zpožděním a nevratně. V případě ideálně elastického materiálu je veškerá energie naakumulovaná při jeho zatížení zpětně využita na návrat do původního stavu. Nedochozí tedy k žádné disipaci (rozptýlení) vložené mechanické energie během namáhání. Elastický materiál reaguje na deformaci okamžitě, proto je fázový posun mezi napětím a deformací nulový [18,27,31,49].



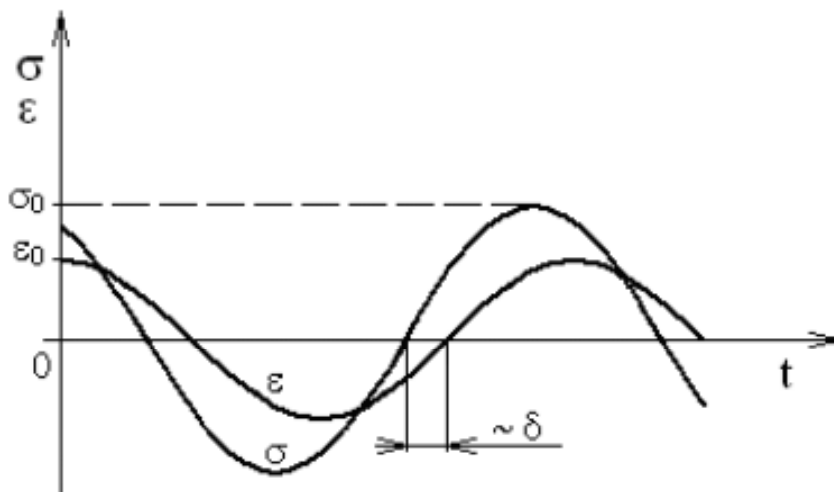
Obrázek 2: Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\varepsilon$ ) při harmonickém namáhání u ideálně elastických materiálů [31].

Naopak při namáhání ideálně viskózního materiálu se veškerá vložená mechanická energie disipuje v teplo. Materiál zůstává ve stavu, do kterého byl působením deformace přiveden. Napětí předbíhá deformaci a fázový posun mezi napětím a deformací je  $\delta = \pi/2$ .



Obrázek 3: Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\varepsilon$ ) při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů.  $\delta$  = fázový posun [31].

Tavené sýry a jejich analogy jsou viskoelastické materiály. Vykazují jak viskózní tak elastické vlastnosti, které závisí na frekvenci a době trvání aplikovaného napětí. Viskoelastické materiály jsou přechodem mezi ideálně elastickými a ideálně viskózními materiály. Při namáhání je část vložené mechanické energie využita pro navrácení materiálu do původního stavu, zbytek se přemění v teplo. Napětí předbíhá deformaci, přičemž fázový posun mezi těmito dvěma veličinami leží v intervalu  $\delta = (0, \pi/2)$ . Čím více se fázový posun blíží k 0, tím je vyšší podíl elastické složky [21,27,31,48,49].



Obrázek 4: Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\varepsilon$ ) při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů.  $\delta$  = fázový posun [31].

### 3.1 Dynamická oscilační reometrie

Dynamická oscilační reometrie je jednou z často používaných metod pro měření viskoelastických vlastností tavených sýrů. Tato metoda je založena na měření při nízkých hodnotách smykového napětí, při nichž je zachována vnitřní síť potraviny. Viskoelastická vzorků je popisována pomocí elastického modulu pružnosti  $G'$ , který vyjadřuje velikost elastické složky a podle ztrátového modulu pružnosti  $G''$ , který udává míru viskózní složky. Úhel fázového posunu představuje podíl elastické a viskózní složky. S jeho klesající hodnotou roste podíl elastické složky vzorku. Úhel fázového posunu je dán vztahem:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (1)$$

Pro zpracování výsledků se v některých případech používá komplexní modul pružnosti, který vyjadřuje celkový odpor vzorku proti deformaci a získává se jako komplexní součet elastického a ztrátového modulu pružnosti. Čím vyšší je hodnota komplexního modulu, tím je vzorek tužší. Komplexní modul pružnosti je vyjádřen jako:

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2)$$

Ke stanovení viskoelastických vlastností materiálů se využívá rotačního viskozimetru a je sledována lineární viskoelastická odezva na malou oscilační deformaci. Po umístění vzorku do měřicí geometrie (např. deska-deska, kužel-deska, válec-válec) s definovanou výškou štěrbiny se po vytemperování vzorku na požadovanou teplotu nastaví měřicí parametry [18,19,20,22].

V odborné literatuře lze nalézt mnoho prací zabývajících se měřením viskoelastických vlastností tavených sýrů, případně jejich analogů.

Pereira *et al.* [21] ve své studii zkoumali reologické vlastnosti a mikrostrukturu analogů tavených sýrů. Pro měření použili přístroj SR-5000 Rheometric Scientific rheometer (Rheometrics Inc., Piscataway, New Jersey) s měřicí geometrií deska-deska (průměr 25 mm, výška štěrbiny 2,4 mm). Reologická měření vzorků byla prováděna při teplotě 7 °C v rozsahu frekvencí 0,1 –22 Hz v oblasti lineární viskoelastivity vzorků s amplitudou smykového napětí 500 Pa a 2000 Pa. Účelem této studie bylo prozkoumat reologické chování analogů tavených sýrů, které byly vyrobeny různou rychlostí míchání a s různým obsahem vlhkosti. Autoři zjistili, že obsah vlhkosti významně ovlivnil reologické vlastnosti vzorků a hrál důležitější roli než rychlost míchání. Sýry s vyšším obsahem vlhkosti byly méně pevné než sýry s nižší vlhkostí. Vyšší vlhkost způsobí zvýšení hydratace, čímž dojde k oslabení



proteinové sítě a následně k poklesu pevnosti. Vliv rychlosti míchání na reologické vlastnosti nebyl zjištěn, pravděpodobně kvůli úzkému rozsahu studovaných otáček (100, 127 a 155 ot·min<sup>-1</sup>).

Liu *et al.* [20] se zabývali porovnáním reologických vlastností plnotučných a nízkotučných analogů tavených sýrů s přídavkem a bez přídavku pektinu. Pro svůj experiment vybrali reometr (TA Instruments AR-1000, UK) s měřicí geometrií deska-deska (průměr 40 mm, výška štěrbin 1 mm). Vzorky byly umístěny na spodní desku reometru a okraje vzorků byly potřeny silikonovým olejem pro zabránění odpařování vlhkosti měřeného materiálu. Reologická měření probíhala při teplotě 20 – 60 °C a frekvenci 1 Hz. Studie ukázala, že plnotučné analogy tavených sýrů jsou pevnější než nízkotučné. Elastický modul pružnosti byl vyšší u vzorků s přídavkem pektinového gelu než u vzorků bez pektinového gelu. Přídavek pektinu zvyšoval tuhost analogů tavených sýrů.

Cunha *et al.* [22] studovali vliv použitého tuku na reologické vlastnosti roztíratelných analogů tavených sýrů. Pro měření použili přístroj Paar Physica MCR 300 rheometer (Anton Paar GmbH, Graz, Rakousko) s měřicí geometrií kužel-deska (průměr 50 mm, výška štěrbin 0,1 mm, úhel kužele 2°). Teplota vzorků byla udržována na 10 °C, měření probíhalo v rozsahu frekvencí 0,01 – 10 Hz v oblasti lineární viskoelastivity vzorků s amplitudou smykového napětí 0,3 Pa. Pro experiment byl použit máselný olej, částečně hydrogenovaný sójový tuk a sójový olej. U všech vzorků byly při nižších frekvencích zaznamenány vyšší hodnoty ztrátového modulu pružnosti  $G''$  než hodnoty elastického modulu pružnosti  $G'$ . Naopak při vyšších frekvencích byly hodnoty  $G'$  vyšší než  $G''$ . Při vysokých frekvencích nemají intermolekulární vazby dostatek času, aby se přerušily během oscilace, a proto se vzorek chová jako gel a vykazuje vlastnosti více typické pro pevné látky než pro kapaliny. Při nízkých frekvencích mají intermolekulární řetězce dostatek času na přeskupení a vzorek vykazuje vlastnosti kapaliny. Frekvence přechodu (protnutí modulů  $G'$  a  $G''$ ) byla nejnižší u vzorku se sójovým olejem a nejvyšší u vzorku s máselným olejem, což značí, že molekulární interakce byly nejsilnější u vzorku se sójovým olejem a nejslabší u vzorku s máselným olejem. Bylo zjištěno, že velikost tukových kuliček významně ovlivňuje reologické vlastnosti vzorků. Nejmenší tukové kuličky měl analog se sójovým olejem, následně s částečně hydrogenovaným sójovým tukem. V důsledku toho vykazovaly tyto analogy nižší roztíratelnost, vyšší tvrdost a vyšší hodnoty elastického a ztrátového modulu pružnosti než analog s máselným olejem. Zvýšením stupně emulgace, tedy snížením průměru a

zvýšením počtu tukových kuliček, dojde ke zvýšení povrchu a množství proteinových vazeb, což vysvětluje reologické chování studovaných vzorků.

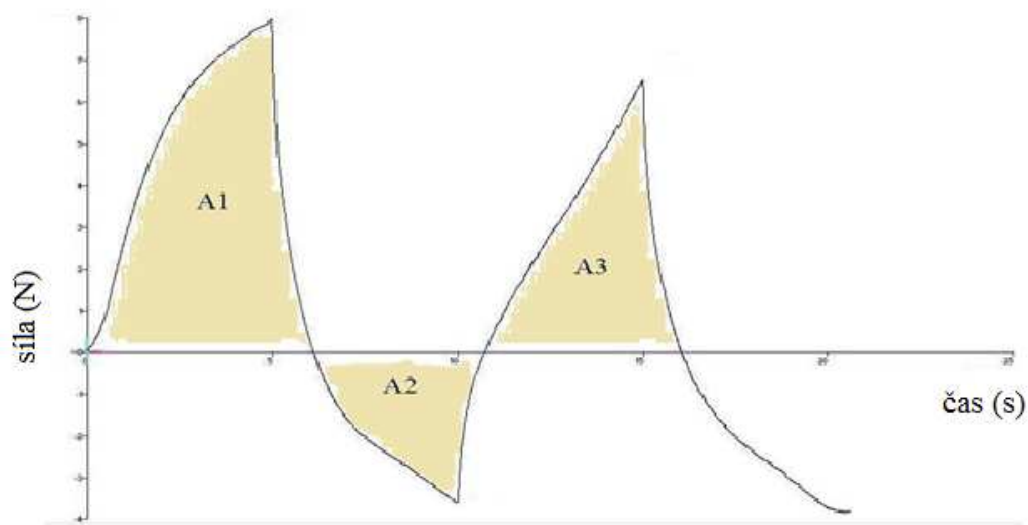
Sádlíková *et al.* [34] studovali vliv vybraných tavicích solí ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , polyfosforečnan sodný) a jejich vybrané směsi (polyfosforečnan sodný +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; polyfosforečnan sodný +  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) na viskoelastické vlastnosti tavených sýrů (40 % w/w sušiny; 50 % w/w tuku v sušině). Viskoelastické vlastnosti byly měřeny pomocí přístroje Bohlin Gemini (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Velká Británie) s měřicí geometrií deska – deska (průměr 40 mm, výška štěrbin 1 mm) při teplotě 20 °C při rozsahu frekvencí 0,1 – 50 Hz. Nejměkčí tavené sýry byly vyrobeny s použitím monofosforečnanů. Aplikace polyfosforečnanů způsobila tvorbu pevnější struktury, což lze vysvětlit tím, že mají nejvyšší schopnost odštěpovat a vázat na sebe vápenaté ionty. Vzorky s difosforečnany a trifosforečnany byly nejtvrďší z důvodu nejvyšší schopnosti podpory gelace v tavených sýrech a také silné podpory emulgace tuku. Vzorek s dihydrogendifosforečnanem sodným nebyl podroben reologické analýze z důvodu drobné konzistence. Tato tavicí sůl neposkytovala stabilní emulze – u vzorků docházelo k uvolňování vody a oleje. U směsi polyfosforečnanu a hydrogenfosforečnanu i u směsi polyfosforečnanu a difosforečnanu byl pozorován nárůst pevnosti se zvyšujícím se obsahem polyfosforečnanu ve směsi, ale jen do 50 %. Obsah polyfosforečnanů ve směsi vyšší než 50 % vedl k poklesu pevnosti tavených sýrů.

Yılmaz *et al.* [23] měřili reologické vlastnosti směsi kečupu a taveného sýra pomocí statické i dynamické oscilační reometrie. Pro měření stabilních smykových vlastností byl použit rotační reometr (Thermo-Haake, RheoStress 1, Německo) vybavený jednotkou řízení teploty (Haake, Karlsruhe K15 Německo). Měření bylo prováděno za použití konfigurace kužel-deska (průměr 35 mm, výška štěrbin 0,14 mm, úhel kužele 4°) při smykové rychlosti v rozsahu 1 – 100  $\text{s}^{-1}$  při teplotách 10, 20, 30, 40 a 50 °C. V případě oscilačních měření byl použit stejný reometr. Měření probíhalo při teplotách 10, 20, 30, 40 a 50 °C v rozsahu frekvencí 0,1 – 10 Hz v oblasti lineární viskozity vzorků s amplitudou smykového napětí 0,5 Pa. Autoři došli k závěru, že směsi kečup – tavený sýr (koncentrace taveného sýra 0 – 30 %) projevovaly reologické chování podobné slabým gelovitým makromolekulárním disperzím. Všechny vzorky vykazovaly mnohem vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti oproti ztrátovému modulu pružnosti v celém rozsahu kmitočtu. Dále bylo zjištěno, že nebyl shledán žádný významný rozdíl v použitých koncentracích, což může být dáno tím, že kečup i tavený sýr měly podobný viskoelastický charakter.

Dimitreli a Thomareis [55] se zabývali vlivem chemického složení na reologické vlastnosti roztíratelných tavených sýrů. Reologické měření bylo prováděno na přístroji Bohlin C-VOR 150 (Bohlin Instruments, Inc., USA) s měřicí geometrií kužel-deska (průměr 40 mm, výška štěrbin 0,15 mm, úhel kužele 4°). Měření probíhalo při 28 °C, v oblasti lineární viskoelasticity vzorků v rozsahu frekvencí 0,01 – 10 Hz. Amplituda smykového napětí byla 3 Pa. Byl sledován vliv vlhkosti, tuku a bílkovin. Byly vyrobeny vzorky s obsahem vlhkosti 42,0 – 61,8 %, tuku 11,8 – 29,3 % a bílkovin 12,0 – 17,2 %. Autoři zjistili, že se zvyšujícím se obsahem vlhkosti a tuku klesá elastický a ztrátový modul pružnosti a komplexní modul pružnosti, zatímco tangenta fázového posunu se zvyšuje. Tyto výsledky ukazují, že vzorky s vyšším obsahem vlhkosti se chovají více jako kapaliny než pevné látky. Ke stejnému závěru došli také Pereira *et al.* [21]. Na rozdíl od vlhkosti a tuku, se zvyšujícím se obsahem bílkovin všechny reologické veličiny rostly, s výjimkou  $\tan \delta$ . Se zvyšujícím se obsahem kaseinů v matrici sýra roste počet mezimolekulárních vazeb a výrobek vykazuje větší pružnost.

### 3.2 Texturní profilová analýza

Jednou z nejrozšířenějších metod měření texturních vlastností tavených sýrů je texturní profilová analýza (TPA). Tato metoda imituje namáhání potravin při konzumaci. Funguje na principu spouštění sondy svislým směrem, která deformuje vzorek položený na spodní desce a tím napodobuje skousnutí lidské čelisti. Podle povahy vzorku se volí deformace. Vzorek může být sondou stlačován (komprese) nebo může docházet k penetraci (pronikání) sondy do určité hloubky vzorku. Pomocí deformačního testu lze zjistit několik parametrů: sílu při přetržení (tvrdost [N]), relativní práci potřebnou k překonání přitažlivé síly mezi vzorkem a povrchem sondy (relativní lepivost), sílu vnitřních vazeb vzorku (soudržnost), maximální sílu potřebnou k průniku sondy do gelu (síla gelu [N]). Během deformace se měří tlak vyvinutý na analyzovaný vzorek. Při měření bývá často deformace vzorku prováděna ve dvou cyklech. Po první deformaci se zátěž ze vzorku odstraní a následuje uvolnění vzorku. Během odtahování sondy od povrchu vzorku se měří relativní lepivost. Následuje druhá deformace a opětovné uvolnění. Odolnost taveného sýra k deformaci se měří v průběhu celého testu. Tenzometrická měřicí hlava měří jak závislost síly na čase, tak závislost síly na dráze pohybu sondy. Díky tomu lze spočítat práci potřebnou k dosažení deformace taveného sýra [11,24,25,32,41].



Obrázek 5: Graf k vyhodnocení texturní profilové analýzy taveného sýra [upraveno podle 40]

Pomocí TPA lze měřit tvrdost (pevnost), relativní lepidlost a kohezivnost (soudržnost). Tvrdost (A1) je popisována jako síla potřebná k dosažení deformace výrobku. Lepidlost (A3) je dána prací potřebnou k překonání přitažlivých sil mezi povrchem taveného sýra a povrchem sondy. V experimentu je použita relativní lepidlost ( $A3/A1$ ), která zohledňuje postranní odpor materiálu. Odpor materiálu je závislý na síle gelu, proto by u vzorků s větší tvrdostí byla naměřena vyšší lepidlost. Kohezivnost ( $A2/A1$ ) je definována jako síla vnitřních vazeb, které tvoří potravinu [12,25,47].

Pereira *et al.* [21] ve své studii zkoumali reologické vlastnosti a mikrostrukturu analogů tavených sýrů. Pro měření textury použili přístroj TA-XT2 Texture Analyser (Stable Micro Systems, Surrey, Velká Británie) s použitím zatížení 250 N. Pro měření byly připraveny vzorky tvaru válečku o výšce 21 mm a průměru 21 mm. Texturní analýza byla provedena stlačením vzorku na 70 % jeho původní výšky sondou tvaru ploché desky o průměru 60 mm rychlostí  $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bylo zjištěno, že s klesajícím obsahem vlhkosti analogů tavených sýrů rostla jejich tvrdost (pevnost).

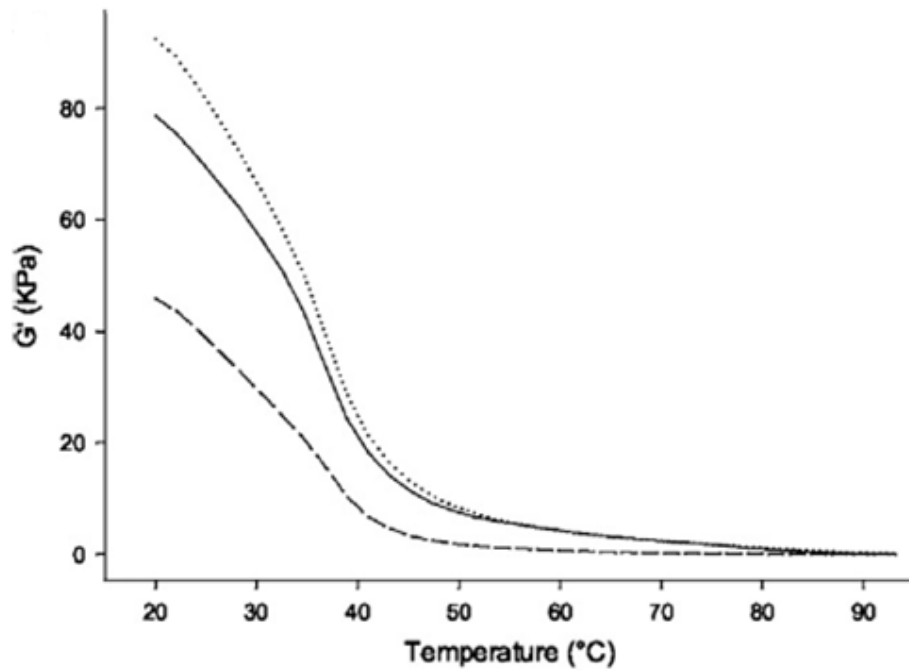
El-Bakry *et al.* [26] ve své studii o vlivu snížení koncentrace tavicích solí na funkční vlastnosti analogů tavených sýrů použili na měření textury přístroj Instron Universal Testing Machine (Instron Model 5544, Instron Corp., Canton, Mass., USA). Vzorky byly pomocí vykrajovače nařezány do válečků o výšce 20 mm a průměru 25 mm. Analýza textury byla

provedena stlačením vzorku na 80 % jeho původní výšky pomocí sondy tvaru ploché desky o průměru 35 mm rychlostí  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Texturní parametry byly vyhodnoceny pomocí Bluehill software. Experiment ukázal, že snižování koncentrace tavicích solí vede k prodloužení doby míchání, což má za následek zmenšování tukových kuliček. Bylo pozorováno, že se snižující se koncentrací tavicích solí rostla tvrdost vzorků. To mohlo být způsobeno také zmenšením tukových kuliček. Cunha *et al.* [22] také uvedl, že menší rozměry tukových kuliček byly spojeny s nárůstem pevnosti vzorku. Autoři došli k závěru, že snížení množství tavicích solí max. o 20 % je možné (doba míchání delší o 25 %). Při snížení tavicích solí o 40 % byla doba míchání trojnásobná oproti standardní koncentraci tavicích solí.

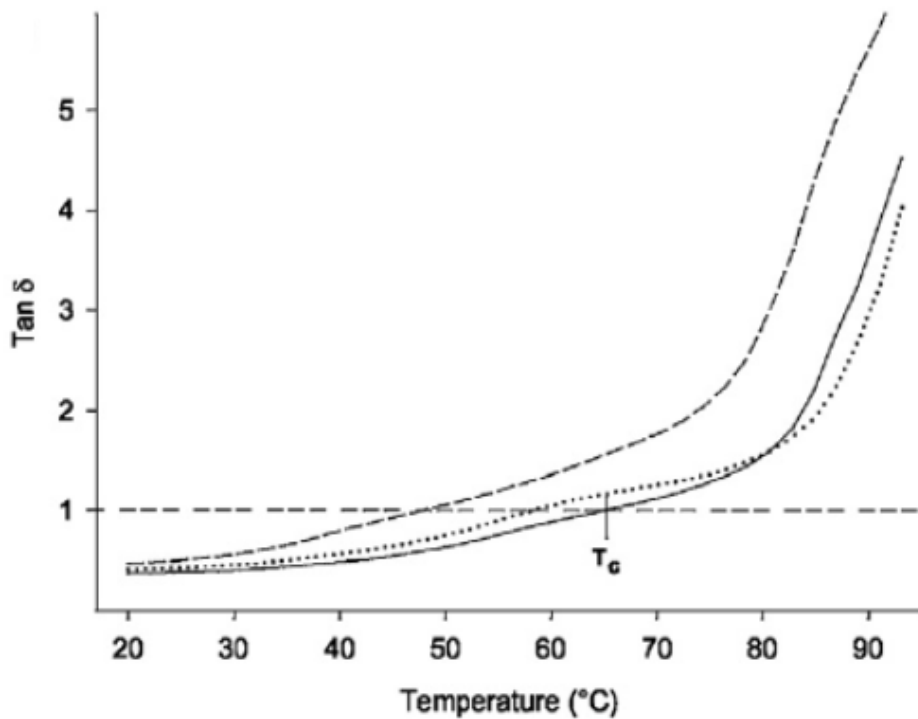
Cunha a Viotto [12] zkoumali vliv různých tavicích solí (citronan sodný, hexametrafosforečnan sodný, trifosforečnan sodný a difosforečnan sodný) na funkční vlastnosti tavených sýrů. Pro měření textury zvolili texturní analyzátor TAXT2 universal texturometer (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Velká Británie). Měření bylo provedeno penetrací válcové sondy o průměru 25 mm do hloubky 10 mm. Rychlost penetrace sondy byla  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Autoři zjistili, že sýr s hexametrafosforečnanem sodným byl nejvíce odlišný od ostatních. Vzorek s hexametrafosforečnanem sodným vykazoval vyšší tvrdost, relativní lepivost a gumovitost. Tyto výsledky lze přičíst skutečnosti, že hexametrafosforečnan sodný má silnou schopnost vázat vápenaté ionty, podporovat rozptýlení kaseinů během tavení a schopnost tvořit silné příčné vazby s kaseiny během chlazení. Z ostatních vzorků měl nejvyšší tvrdost tavený sýr s difosforečnanem sodným. U vzorků s trifosforečnanem sodným a citronanem sodným nebyl pozorován významný rozdíl v tvrdosti a gumovitosti. Tento výsledek může být vysvětlen velikostí tukových částic, který se zvyšoval v následujícím pořadí: hexametrafosforečnan < difosforečnan < citronan = trifosforečnan. Čím menší je průměr tukových kuliček, tím větší je povrch a množství proteinových vazeb, což vede k vytvoření pevnější sítě, která je odolnější vůči penetraci.

## 4 VLIV ZMĚNY TEPLoty NA VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI TAVENÝCH SÝRŮ

El-Bakry *et al.* [28] zkoumali vliv druhu tavicí soli na hydrataci kaseinu a emulgaci tuku během výroby a skladování imitací tavených sýrů. Pro experiment byly vyrobeny modelové vzorky imitací tavených sýrů s obsahem vlhkosti 50 % (w/w). Vzorky byly vyrobeny v zařízení Brabender Farinograph. K výrobě byly použity následující suroviny vyjádřeny v sušině (% w/w): 49,84 % rennet kasein (sladký kasein); 29,21 % hydrogenovaný palmový olej; 14,36 % řepkový olej; 2,81 % sůl; 1,02 % kyseliny citronové a 0,17 % kyseliny sorbové. Použité tavicí soli byly složeny z TSC (citronan sodný) a DSP (hydrogenfosforečnan sodný) v různých poměrech, ale celkový obsah tavicích solí byl  $0,2549 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  kaseinu. Poměry tavicích solí DSP:TSC (mol:mol) byly 1:0; 2:1; 1,2:1; 1:1; 1:1,2; 1:2 a 0:1. Voda a oleje byly míchány 1 minutu při 50 °C. Dále byly přidány tavicí soli, sůl a kyselina sorbová a směs byla míchána 1 minutu. Poté byl vsypán kasein. Míchání pokračovalo do dosažení 80 °C, kdy se přidala kyselina citronová. Výdrž při 80 °C činila 1 minutu. Poté byl produkt zabalen a zchlazen na teplotu 4 °C. Vyrobené vzorky byly podrobeny dynamické oscilační reometrii. Byl použit přístroj Bohlin Gemini (Malvern Instruments, Velká Británie). Měření probíhalo při frekvenci oscilace 1 Hz a při amplitudě smykového napětí 100 Pa v oblasti lineární viskoelastivity vzorků. Teplota vzorků byla zvyšována z 20 °C na 95 °C rychlostí 5 °C za 1 minutu. Bylo zjištěno, že průběh elastického modulu  $G'$  byl v teplotním rozmezí 20 – 95 °C do značné míry obdobný u všech použitých poměrů tavicích solí. Na obrázku 6 jsou uvedeny poměry DSP:TSC 1:1; 1:0 a 0:1. Hodnoty  $G'$  se prudce snížily při vzrůstu teploty z 20 °C na 45 °C, při teplotách nad 45 °C byl pokles hodnot  $G'$  méně výrazný. Tavicí sůl DSP (DSP:TSC = 1:0) ve srovnání s TSC (DSP:TSC = 0:1) vykazovala nižší hodnoty  $G'$  v celém teplotním rozsahu. Dále byl sledován průběh fázového posunu  $\tan \delta$ , jehož hodnota se zvyšující teplotou rostla, což bylo patrnější při teplotách nad 40 °C. Průběh  $\tan \delta$  DSP:TSC 1:1 a 0:1 byly podobné. Naopak hodnoty  $\tan \delta$  DSP:TSC 1:0 byly výrazně vyšší (viz obrázek 7). Z naměřených hodnot lze usoudit, že vzorky s vyšším obsahem DSP byly měkčí než vzorky s TSC. Tato skutečnost mohla být způsobena tím, že citronany při chlazení disociují, čímž poskytují vápenaté ionty, které se mohou vázat do kaseinové matrice a zpevňovat výrobek. Výsledky naznačují, že změnou poměru DSP:TSC lze měnit funkční vlastnosti tavených sýrů. Například snížením poměru DSP:TSC lze vyrobit tvrdší výrobek.



Obrázek 6: Závislost elastického modulu pružnosti  $G'$  na teplotě pro DSP:TSC v poměru 1:1 (—); 1:0 (- - -) a 0:1 (.....) [28].



Obrázek 7: Závislost fázového posunu  $\tan \delta$  na teplotě pro DSP:TSC v poměru 1:1 (—); 1:0 (- - -) a 0:1 (.....),  $T_g$  = teplota přechodu ( $G' = G''$ ) pro DSP:TSC v poměru 1:1 [28].

Liu *et al.* [20] se zabývali porovnáním reologických vlastností plnotučných (Ff) a nízkotučných analogů tavených sýrů s přidavkem pektinu (Lf) a bez přidavku pektinu (Lfc). Pro experiment byly vyrobeny modelové vzorky. Surovinová skladba je zobrazena v tabulce 1. Nejprve byl připraven proteinový základ: tavicí soli byly smíchány s vodou a nality do skleněné kádinky, která byla umístěna do vodní lázně. Teplota byla zvýšena na 50 – 60 °C. Poté byl přidán kasein nebo kaseinát sodný a směs se rozmixovala nejprve při nízkých otáčkách a následně při vysokých otáčkách do dosažení gelovité konzistence. Po 14 – 16 hodinovém skladování při 4 °C se gel použil pro výrobu analogů tavených sýrů. Gel byl vložen do tavicího kotle (A. Stephan. U. Sohne GmbH, Německo) a byly přidány další suroviny: máslo, pektinový gel, čedar aroma, máslové aroma, nisin a NaCl. Směs byla nejprve promíchávána při nízkých otáčkách po dobu 1 minuty za sníženého tlaku. Následně byla teplota zvýšena na 70 °C přímým vstřikováním páry. Poté bylo vypnuto vakuum a zahřívalo se na 90 °C s výdrží 2 minut. Horká tavenina byla nalita do plastových kelímků, které byly zataveny hliníkovou fólií. Vzorky byly zchlazeny na 4 °C.

*Tabulka 1: Surovinová skladba modelových vzorků (%). Ff – plnotučný; Lf - nízkotučný s pektinem; Lfc – nízkotučný kontrolní vzorek.*

Suroviny	Ff	Lf	Lfc
Kasein/kaseinát sodný	15,00	15,00	15,00
Máslo	20,00	10,00	10,00
Pektinový gel	0,00	10,00	0,00
Tavicí soli	2,00	2,00	2,00
Čedar aroma	1,00	1,00	1,00
Máslové aroma	1,00	1,00	1,00
Nisin	0,01	0,01	0,01
NaCl	1,50	1,50	1,50
Voda	~60	~60	~70

U vzorků bylo provedeno reologické měření pomocí reometru (TA Instruments AR-1000, Velká Británie) s měřicí geometrií deska-deska (průměr 40 mm, výška štěrbin 1 mm). Vzorky byly umístěny na spodní desku reometru a okraje vzorků byly potřeny silikonovým olejem pro zabránění odpařování vlhkosti měřeného materiálu. Reologická měření probíhala při frekvenci 1 Hz a teplotě 20 – 60 °C a 60 – 20 °C, kdy rychlost zahřívání i chlazení byla 2 °C za minutu.

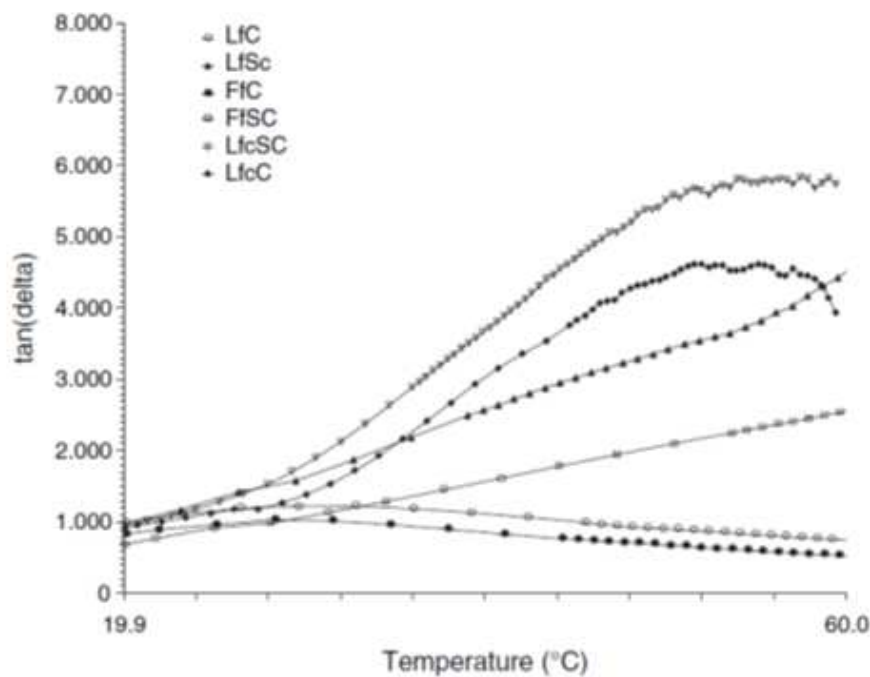
Hodnoty elastického modulu pružnosti ( $G'$ ) byly vyšší u plnotučných vzorků než u nízkotučných s přidavkem pektinu. Nejnižší hodnoty  $G'$  vykazoval nízkotučný vzorek bez přidavku pektinu.



Hodnoty  $\tan \delta$  při teplotách zahřívání byly použity jako index opětovné tavitelnosti a hodnoty  $\tan \delta$  při teplotách chlazení prezentují index gelovatění.

Při zahřívání nízkotučný vzorek bez přídavku pektinu a nízkotučný vzorek s přídavkem pektinu a s kaseinem vykazovaly hodnoty  $\tan \delta$  nad 1 po celou dobu zahřívání, což ukazuje, že se tyto vzorky chovaly jako kapaliny. Opětovná tavitelnost nízkotučných vzorků byla lepší než u plnotučných vzorků, protože měly vyšší obsah vlhkosti a jejich struktura nebyla tak tvrdá. U vzorků se stejným obsahem tuku vykazovaly lepší tavitelnost vzorky s kaseinem než s kaseinátlem sodným, což může být dáno strukturou proteinů.

V průběhu chlazení všechny vzorky vytvářely strukturu gelu, přičemž teplota gelace byla odlišná (viz obrázek 8). Kontrolní vzorky bez přídavku pektinu (LfSC a LfC) a nízkotučný vzorek s přídavkem pektinu a s kaseinátlem sodným (LfSC) vykazovaly chování podobné spíše kapalinám, přechod z  $G''$  na  $G'$  ( $\tan \delta < 1$ ) byl pozorován až při 20 °C. U plnotučného vzorku s kaseinátlem sodným (FfSC) byl pozorován přechod z  $G''$  na  $G'$  při 30 °C. Nízkotučný vzorek s přídavkem pektinu a s kaseinem (LfC) vykazoval hned na začátku chování více podobné pevným látkám ( $\tan \delta < 1$ ), ale při 45 °C hodnoty  $\tan \delta$  začaly mírně narůstat a při 26 °C opět klesaly. Výjimkou tvořil plnotučný vzorek s kaseinem (FfC), u kterého nebyl pozorován přechod z  $G''$  na  $G'$  a po celou dobu chlazení vykazoval chování pevné látky. Nejspíše se vytvořil termo ireverzibilní gel systém, což mohlo být způsobeno vlastnostmi proteinů.



Obrázek 8: Závislost  $\tan \delta$  na teplotě při chlazení analogů tavených sýrů.

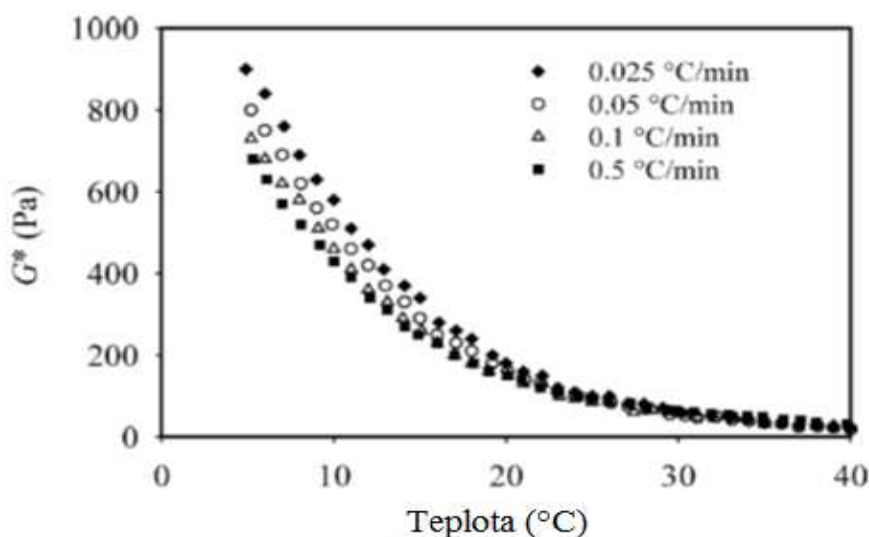
*LfC* – nízkotučný s pektinem (proteinová báze = kasein); *LfCS* – nízkotučný s pektinem (PB = kaseinát sodný); *FfC* – plnotučný (PB = kasein); *FfSC* – plnotučný (PB = kaseinát sodný); *LfcSC* – nízkotučný (PB = kaseinát sodný); *LfcC* – nízkotučný (PB = kasein) [20].

Vlivem teploty na viskoelastické vlastnosti se zabývali také Zhong a Daubert [30], kteří studovali kinetiku tvorby gelu sladkého kaseinu (rennet casein) při různých rychlostech chlazení. Byly vyrobeny modelové vzorky sladkého kaseinu v koncentracích 18, 20, 22 a 25 % w/w. Surovinová skladba byla následující: 0,3 %  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; 2,5 %  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 2 %  $\text{NaCl}$ ; deionizovaná voda 77, 2 % (18 % kasein), 75,2 % (20 % kasein), 71,2 % (22 % kasein), 69,2 % (25 % kasein). V deionizované vodě zahřáté na 50 °C byly rozmíchány tavicí soli. Poté byl přidán sušený sladký kasein a rozpuštěn za stálého míchání při 350  $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Vyrobené vzorky měly konzistenci viskózní pasty a přes noc při skladování při 5 °C vytvořily gel.

Reologické měření bylo provedeno pomocí přístroje Bohlin VOR rheometer (Bohlin Reologi, Inc., Cranbury, New Jersey) s měřicí geometrií válec - válec (průměr vnitřního válce 27 mm). Do spodní části geometrie reometru, který byl vyhřátý na 80 °C, bylo vloženo 14 g vzorku a otvor byl přikryt fólií, aby nedocházelo k odpařování vlhkosti. Vzorek byl při

této teplotě po dobu 6 minut, aby došlo k roztavení gelu. Poté byla odstraněna fólie a geometrie byla posunuta do měřící oblasti. Vzorek byl ponechán při 80 °C po dobu 30 minut a poté byl chlazen na 5 °C předem určenou rychlostí (0,025; 0,05; 0,1 a 0,5 °C·min<sup>-1</sup>). Měření probíhalo při frekvenci oscilace 0,05 Hz.

Závislost komplexního modulu pružnosti na rychlosti chlazení je ukázána na obrázku 9 pro 18% gel sladkého kaseinu. Z grafu lze vyčíst, že komplexní modul pružnosti se snižoval s rostoucí rychlostí chlazení. Pomalejším chlazením lze tedy získat tužší výrobky, což autoři zdůvodňují tím, že při delší době chlazení vznikne více intramolekulárních vazeb, které zpevňují strukturu taveného sýra. Bylo zjištěno, že při rostoucí koncentraci sladkého kaseinu a pomalejším chlazení se zvyšuje tuhost výrobků z důvodu tvorby příčných vazeb.



Obrázek 9: Komplexní modul pružnosti vzorků 18 % gelu sladkého kaseinu při různých rychlostech chlazení [30].

Piska a Štětina [53] studovali vliv zrání sýrů a rychlost chlazení na reologické vlastnosti tavených sýrů. Pro výrobu vzorků byly použity následující sýry: Eidamský blok (45 % (w/w) tuku v sušině (TVS), 58 % (w/w) sušina (S)), Moravský blok (45 % (w/w) TVS, 61 % (w/w) S) a Zlato (50 % (w/w) TVS, 50 % (w/w) S). Z těchto sýrů bylo vyrobeno 5 vzorků o různé zralosti (50 % (w/w) S, 70 % (w/w) TVS a pH 5,6) na přístroji Stephan CombiCut TC300/SK400 (Germany) tavením směsi sýrů, másla, vody a tavicích solí (2,6 % (w/w)) při 95 °C 3 min. Horká tavenina byla dávkována do formiček a zabalena do hliníkové fólie. Finální tvar vzorků byl blok 45 x 45 x 25 mm o hmotnosti 50 g. Následně byly

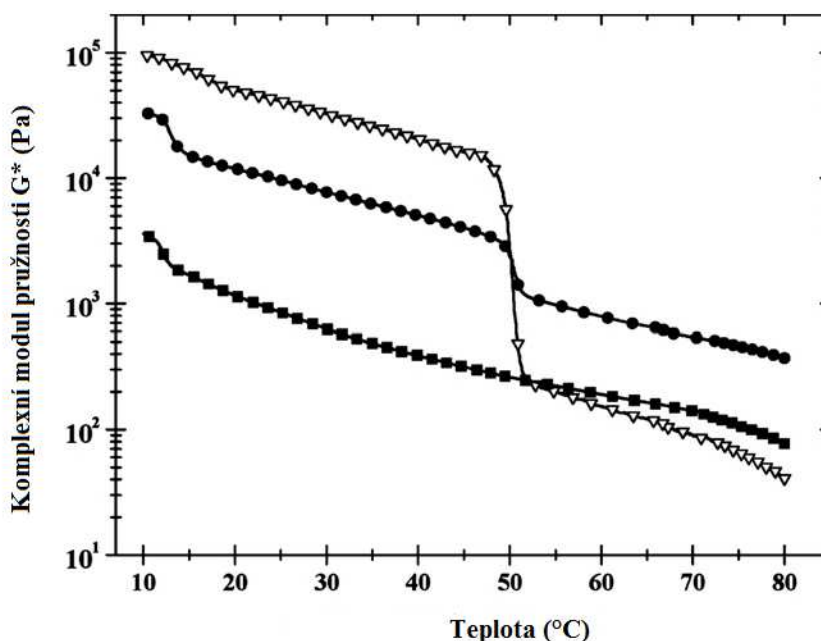
vzorky pomalu chlazeny (8 hod. při teplotě 20 – 23 °C, poté 24 hod. při 12 – 16 °C a nakonec byly vzorky přemístěny do 5 – 6 °C). Při pomalém chlazení bylo dosaženo teploty vzorků 20 °C za 50 hod. Jeden vzorek s nejvyšším podílem zralého sýra a jeden vzorek s nejvyšším podílem mladého sýra byly zchlazeny rychle v lednici (5 °C). V tomto případě bylo teploty vzorků 20 °C dosaženo za méně než hodinu.

Reologické měření vzorků bylo provedeno na přístroji Haake Rheostress RS 80 rheometer (Haake Mess-Technik GmbH., Německo) s měřicí geometrií deska – deska (průměr 35 mm, výška štěrbin 1 mm). Měření probíhala při 20 °C, amplitudě smykového napětí 100 Pa a v rozsahu frekvencí 0,05 – 50 Hz. Bylo zjištěno, že zvýšení podílu zralého sýra vede ke snížení tvrdosti tavených sýrů. Vzorky, které byly zchlazeny rychle, vykazovaly viskóznější chování a lepší roztíratelnost než vzorky, které byly chlazeny pomalu. Rychlé chlazení vedlo k poklesu pevnosti a zvýšení lepivosti. Rychlost chlazení měla na reologické vlastnosti tavených sýrů větší vliv než stupeň zralosti.

Černíková *et al.* [46] ve své studii o nahrazení tavicích solí vybranými hydrokoloidy zkoumali i průběh tvorby gelu během chlazení výrobku. Pro tuto část experimentu byly vyrobeny modelové vzorky tavených sýrů (40 % (w/w) sušiny a 55 % (w/w) tuku v sušině) s 1 % (w/w)  $\kappa$ -karagenanu, 1 % (w/w)  $\kappa$ -karagenanu a 2 % (w/w) tavicích solí a kontrolní vzorek bez  $\kappa$ -karagenanu s 2 % (w/w) tavicích solí. Tyto vzorky byly vyrobeny na přístroji Vorwer Thermomix TM 31-1 blender cooker (Vorwerk & Co., GmbH, Wuppertal, Německo). Pro výrobu těchto vzorků byly použity následující suroviny: eidamská cihla (30 % w/w tuku v sušině; 50 % w/w sušiny; 8 týdnů zralost), máslo (82 % w/w tuku; 84 % w/w sušiny), destilovaná voda a tavicí soli (2 % w/w) nebo  $\kappa$ -karagenan (1 % w/w). Eidamská cihla s máslem byly nakrájeny na kousky, vloženy do tavicího kotle a mechanicky rozmělněny 1 minutu. Poté byla přidána větší část destilované vody, tavicí soli nebo  $\kappa$ -karagenan. Nakonec byl vlit zbytek destilované vody. Vzorky byly taveny na tavicí teplotu 90 °C s výdrží 1 minuty. Po utavení byla horká tavenina dávkována do přístroje na měření dynamické oscilační reometrie.

Dynamická oscilační reometrie byla prováděna na přístroji Bohlin Gemini (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Velká Británie) s měřicí geometrií válec – válec o průměru vnitřního válce 14 mm a výškou štěrbin 0,7 mm. Amplituda smykového napětí byla 20 Pa a frekvence oscilace 1 Hz. Vzorky byly bezprostředně po utavení nality do měřicí geometrie

vytemperované na 85 °C a chlazený z 80 °C na 10 °C rychlostí 1 °C·min<sup>-1</sup>. Byl měřen elastický ( $G'$ ) a ztrátový ( $G''$ ) modul pružnosti.



Obrázek 10: Závislost komplexního modulu pružnosti  $G^*$  na chlazení tavených sýrů: kontrolní vzorek bez  $\kappa$ -karagenanu (■), vzorek bez tavicích solí s 1 % (w/w)  $\kappa$ -karagenanu (Δ) a vzorek s tavicími solemi i  $\kappa$ -karagenanem 1 % (w/w) (●) [46].

Na obrázku 10 jsou zobrazeny křivky tuhnutí modelových vzorků. U kontrolního vzorku byl pozorován pozvolný nárůst komplexního modulu pružnosti, v průběhu chlazení. K rychlejšímu růstu došlo až při teplotě 15 – 10 °C. U vzorku bez použití tavicích solí byl průběh chlazení zcela odlišný. V teplotním rozsahu 80 – 55 °C byl nárůst komplexního modulu pružnosti pomalý a postupný a tavenina měla nižší  $G^*$  oproti kontrolnímu vzorku. Avšak v teplotním rozmezí 55 – 45 °C došlo k dramatickému zvýšení  $G^*$ . V průběhu dalšího chlazení byl pozorován mírný nárůst  $G^*$ . V intervalu 15 – 10 °C trend zvýšení hodnoty  $G^*$  se neměnil tak jako u kontrolního vzorku. Vzorek obsahující jak tavicí soli tak  $\kappa$ -karagenan vykazoval vyšší hodnoty  $G^*$  v průběhu celého chlazení než kontrolní vzorek. Trend růstu  $G^*$  byl podobný jako u vzorku s 1 % (w/w)  $\kappa$ -karagenanu, ale nebyl pozorován tak výrazný skok v intervalu 55 – 45 °C. Konec chlazení (15 – 10 °C) se zase podobal kontrolnímu vzorku.

Skokový nárůst komplexního modulu pružnosti v teplotním rozsahu 55 – 45 °C byl pravděpodobně způsoben přechodem  $\kappa$ -karagenanu z neuspořádaného stavu do uspořádaného tzv. „coil-to-helix transition“. Tento přechod je nezbytnou podmínkou pro vytvoření stabilního trojrozměrného gelu  $\kappa$ -karagenanu. Teplota přechodu karagenanů závisí na mnoha faktorech, např. iontovém prostředí, typu a koncentraci karagenanu, což může vysvětlovat odlišný průběh chladicí křivky s karagenanem a tavicí soli.

Hanáková *et al.* [53] se zabývali vlivem vybraných hydrokoloidů na reologické vlastnosti analogů tavených sýrů vyrobených s rostlinným tukem. Pro experiment byly vyrobeny analogy tavených sýrů (30 % (w/w) sušina, 50 % (w/w) tuku v sušině) na přístroji Vorwerk Thermomix blender cooker TM 31-1 (Vorwerk & Co., GmbH, Wuppertal, Německo). Surovinová směs je zobrazena v tabulce 1. Poměr tavicích solí (hydrogenfosforečnan sodný:difosforečnan sodný:polyfosforečnan sodný) byl 20:15:65 a celková koncentrace tavicích solí byla 2,5 % (w/w).

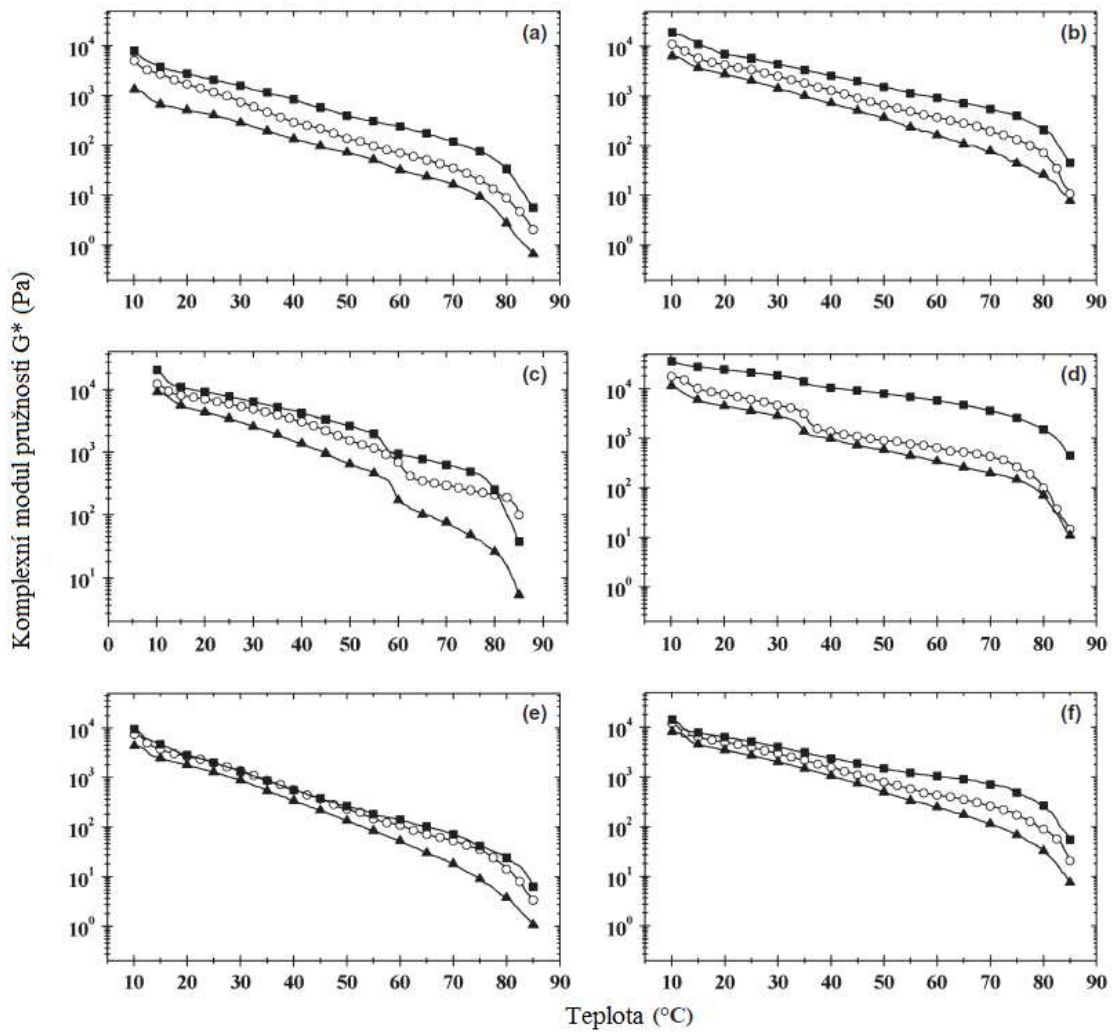
Tabulka 2: Surovinová skladba pro výrobu vzorků analogů tavených sýrů

		Suroviny (g)				
Tuk	Hydrokoloid	Sladký kasein	Tuk	Destilovaná voda	Tavicí soli	Hydrokoloidy
Máslo	Žádný	60	83	304	12	0,0
	1 % (w/w)*	60	88	323	12	4,5
Kokosový olej	Žádný	60	69	313	12	0,0
	1 % (w/w)*	60	74	335	12	4,5
Palmový olej	Žádný	60	69	313	12	0,0
	1 % (w/w)*	60	74	335	12	4,5

\*Suroviny byly stejné pro všechny použité hydrokoloidy ( $\lambda$ -,  $\iota$ - a  $\kappa$ -karagenan, arabská guma, lokustová guma)

Sladký kasein byl smíchán se dvěma třetinami deionizované vody a směs byla hydratována po dobu 2 minut při 40 °C. Následně byl přidán tuk, tavicí soli, hydrokoloidy a zbývající množství destilované vody. Vzorky byly taveny při teplotě 90 °C 1 minutu (celkový čas tavení byl 10 – 12 minut při 4000 ot·min<sup>-1</sup>). Vzorky byly ihned po utavení nality do měřicí geometrie přístroje Bohlin Gemini equipment (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Velká Británie). Parametry měření byly stejné jako v experimentu Černíková *et al.* [46]. Vzorky byly chlazeny z 85 °C na 10 °C rychlostí 2 °C·min<sup>-1</sup>.

U všech vzorků byl pozorován nárůst komplexního modulu pružnosti  $G^*$  se snižující se teplotou během chlazení. Bez ohledu na přídavek hydrokoloidů, nejvyšší hodnoty komplexního modulu pružnosti  $G^*$  byly pozorovány u vzorku s kokosovým olejem a nejnižší  $G^*$  vykazoval vzorek s palmovým olejem. Přídavek 1 % (w/w) hydrokoloidů způsobil nárůst tvrdosti vzorků bez ohledu na typ použitého tuku. Nejvyšší hodnoty tvrdosti a komplexního modulu pružnosti byly pozorovány u vzorků s přídavkem  $\kappa$ - a  $\iota$ -karagenanu, následoval  $\lambda$ -karagenan. Nejnižší hodnoty byly pozorovány u vzorků s přídavkem lokustové a arabské gummy. Všechny vzorky vytvořily během chlazení trojrozměrnou síť bez ohledu na typ tuku nebo přídavek hydrokoloidů. U vzorků s přídavkem  $\kappa$ - a  $\iota$ -karagenanu byl pozorován dramatický nárůst komplexního modulu pružnosti, což bylo pravděpodobně způsobeno tvorbou vlastní trojrozměrné sítě, jak je vysvětleno v práci Černíková *et al.* [46].  $\kappa$ - a  $\iota$ -karagenan mají schopnost tvořit šroubovicové struktury, které agregují do trojrozměrné sítě.



Obrázek 11: Závislost komplexního modulu pružnosti ( $G^*$ ) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s máslem ( $\circ$ ), kokosovým olejem ( $\blacksquare$ ) a palmovým olejem ( $\blacktriangle$ ) a přidávkem hydrokoloidů (a): kontrolní vzorek bez hydrokoloidů; (b):  $\lambda$ -karagenan; (c):  $\iota$ -karagenan; (d):  $\kappa$ -karagenan; (e): arabská guma; (f): lokustová guma[54].



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo studium změn viskoelastických a texturních vlastností tavených sýrů v důsledku použití různých tavicích solí.

Cíle teoretické části:

- popsat tavené sýry a jejich analogy, technologii výroby a faktory ovlivňující konzistenci
- charakterizovat tavicí soli
- prostudovat metody měření viskoelastických vlastností tavených sýrů
- zabývat se vlivem změny teploty taveniny na její viskoelastické vlastnosti.

Cíle praktické části:

- vyrobit modelové vzorky analogů tavených sýrů
- zjistit změny viskoelastických a texturních vlastností v průběhu chlazení v důsledku použití různých tavicích solí
- poukázat na rozdílnost použitých tavicích solí
- vyhodnotit výsledky a formulovat závěry.

## 6 METODIKA PRÁCE

Pro praktickou část této diplomové práce byly vyrobeny modelové vzorky analogů tavených sýrů s 9 různými tavicími solemi. Modelové vzorky byly podrobeny dynamické oscilační reometrii, základní chemické analýze, kdy bylo měřeno pH, a texturní profilové analýze, která zahrnovala sledování tvrdosti, relativní lepivosti a kohezivnosti. Dynamická oscilační reometrie byla provedena ihned po utavení vzorku (horká tavenina byla nalita do měřicí geometrie), ostatní měření probíhala 2. a 14. den od data výroby.

### 6.1 Výroba modelových vzorků analogů tavených sýrů

V rámci této práce byly vyrobeny analogy tavených sýrů s obsahem sušiny 30 % (w/w) a 45 % (w/w) tuku v sušině.

Použité suroviny:

- kaseinát sodný (Molkerei Meggle, Německo)
- slunečnicový olej (Bunge Zrt., Maďarsko)
- tavicí soli (Fosfa, ČR):  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (DSP);  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (TSPP);  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (STPP); citrnan sodný (TSC); polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule ( $n = 5, 9, 13, 20$  a  $28$ ): P5; P9; P13; P20 a P28
- destilovaná voda

Modelové vzorky byly vyrobeny za použití přístroje Vorwerk Thermomix TM31 blender cooker (Vorwerk & Co. Thermomix; GmbH, Německo). Destilovaná voda se slunečnicovým olejem byly vloženy do tavicího kotle a po dobu 5 minut při  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $3000\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$  probíhala emulgace. Poté byly přidány tavicí soli a míchány po dobu 1 minuty. Nakonec byl vsypán kaseinát sodný a směs byla tavena při  $5000\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$  do dosažení  $85\text{ }^\circ\text{C}$  s výdrží 1 minuty. Část taveniny byla odebrána na dynamickou oscilační reometrii a zbytek (většina) taveniny byl za horka nalit do propylenových kelímků o průměru 52 mm a výšce 50 mm. Po nadávkování byly kelímky opatřeny přivařitelným hliníkovým víčkem. Modelové vzorky byly do okamžiku analýz uchovávány při chladírenských teplotách  $6 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.2 Dynamická oscilační reometrie

Dynamická oscilační reometrie byla prováděna na přístroji HAAKE RheoStress1 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Pro experiment byla použita geometrie válec – válec (průměr vnitřního válce 34 mm, výška šterbiny 1,44 mm). Měření bylo prováděno v oblasti lineární vis-

koelasticity s amplitudou smykového napětí 10 Pa a frekvencí oscilace 1 Hz. Vzorek byl bezprostředně po utavení aplikován stříkačkou do měřicí geometrie vytemperované na 85 °C. Bylo zahájeno řízené chlazení vzorku rychlostí 1 °C·2,5 min<sup>-1</sup> z 85 °C na teplotu 5 °C. Sledovanými parametry byl elastický ( $G'$ ) a ztrátový ( $G''$ ) modul pružnosti, ze kterých byla vypočítána tangenta úhlu fázového posunu ( $\delta$ ) podle vztahu (1) [18].

### 6.3 Stanovení hodnoty pH

Hodnota pH u jednotlivých vzorků analogů tavených sýrů byla stanovena pomocí vpichového pH-metru Spear se skleněnou elektrodou (Eutech Instruments, Oakton, Malajsie). Hodnota pH všech vzorků byla měřena 2. a 14. den po výrobě. Každý vzorek byl měřen třikrát.

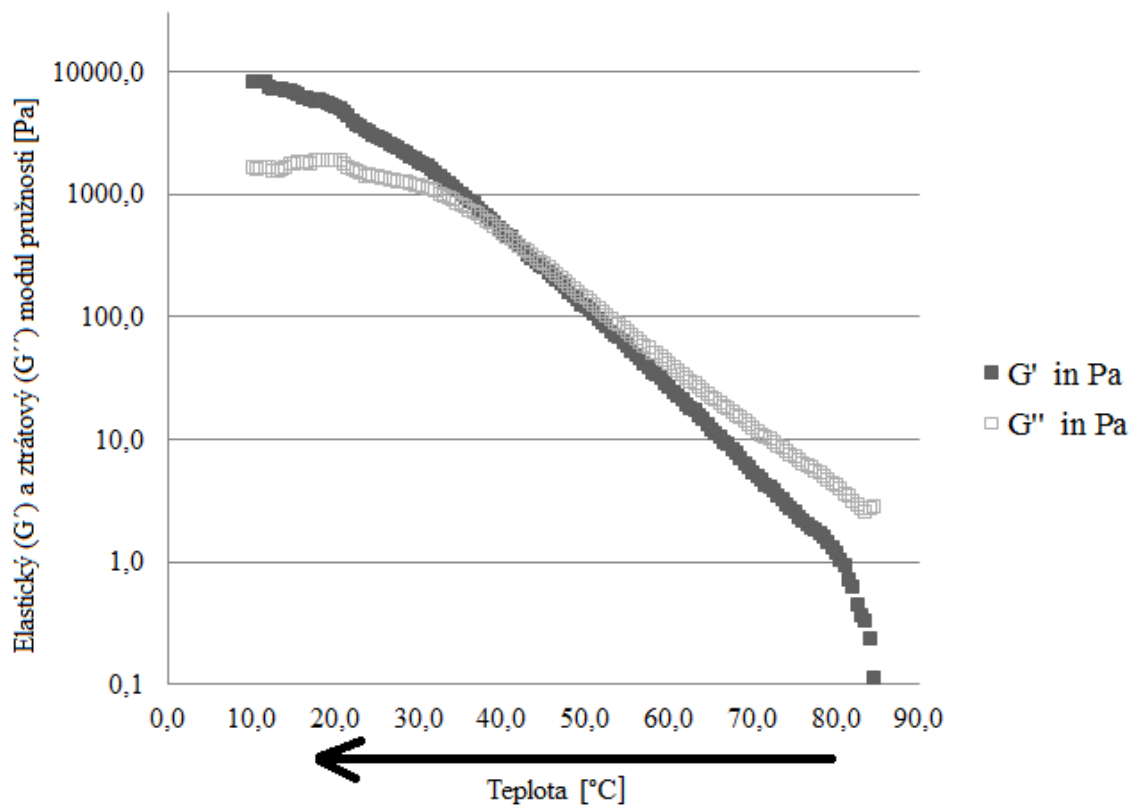
### 6.4 Texturní profilová analýza

Pro vyhodnocení texturních vlastností modelových vzorků analogů tavených sýrů byl použit texturní analyzátor TA-XT plus (Stable Micro Systems Ltd). Texturní profilová analýza byla provedena dvěma po sobě jdoucími penetracemi válcové sondy o průměru 20 mm do hloubky 10 mm. Rychlost penetrace sondy činila 2 mm·s<sup>-1</sup>. Měřicí síla odpovídala 5g. Sledována byla tvrdost, jako maximální síla při vtlačení sondy do hloubky 10 mm. Hodnoty tvrdosti, relativní lepivosti a kohezivnosti byly vypočteny z profilových křivek získaných pomocí softwaru Texture Exponent Lite (Stable Micro Systems Ltd). Vzorky byly měřeny 2. a 14 den po výrobě, přičemž každý vzorek byl měřen třikrát.

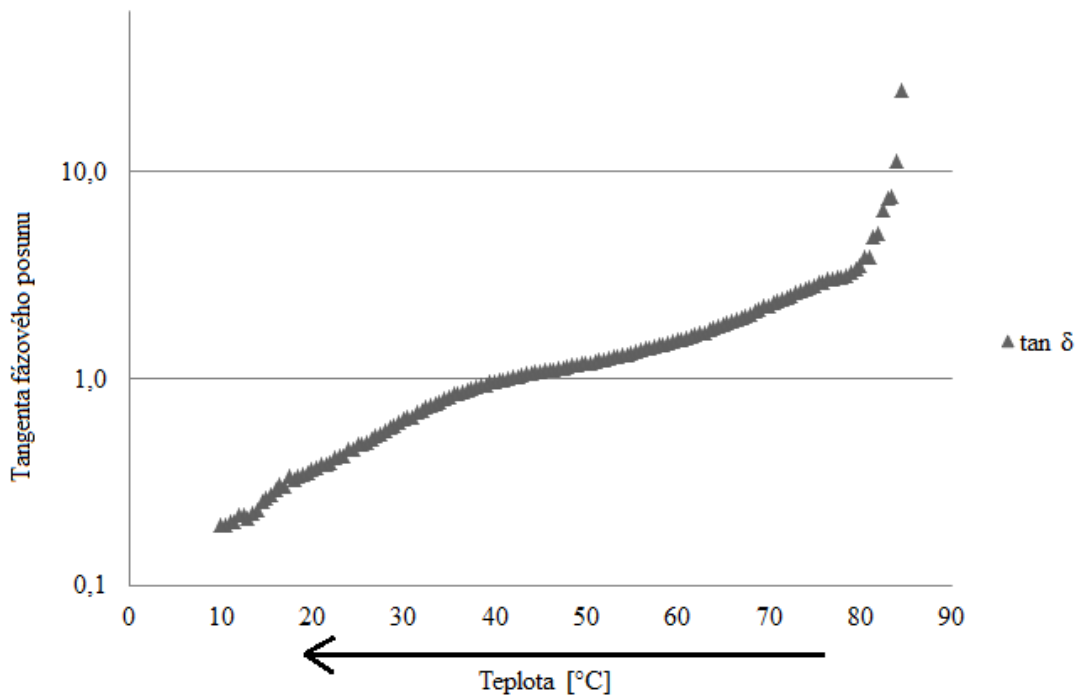
## 7 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 7.1 Výsledky dynamické oscilační reometrie

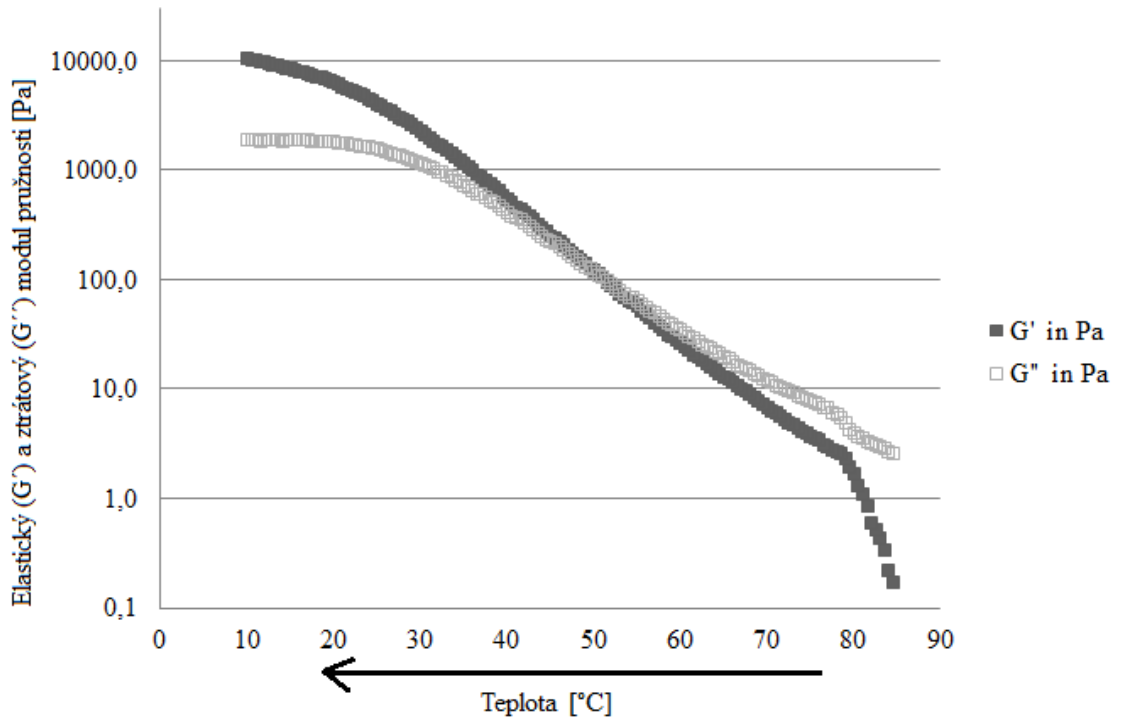
Na obrázcích 12 – 29 jsou zobrazeny závislosti elastického ( $G'$ ) a ztrátového ( $G''$ ) modulu pružnosti a tangenty fázového posunu na klesající teplotě (84,5 – 10 °C) v průběhu chlazení. Hodnoty elastického  $G'$  a ztrátového  $G''$  modulu pružnosti se se snižující teplotou zvyšovaly. Vzorek má charakter hmoty se stejnou velikostí elastické a viskózní složky ( $G' = G''$ ) v bodě protnutí modulů a když  $\tan \delta = 1$ . Čím je hodnota  $\tan \delta$  nižší, tím narůstá podíl elastické složky.



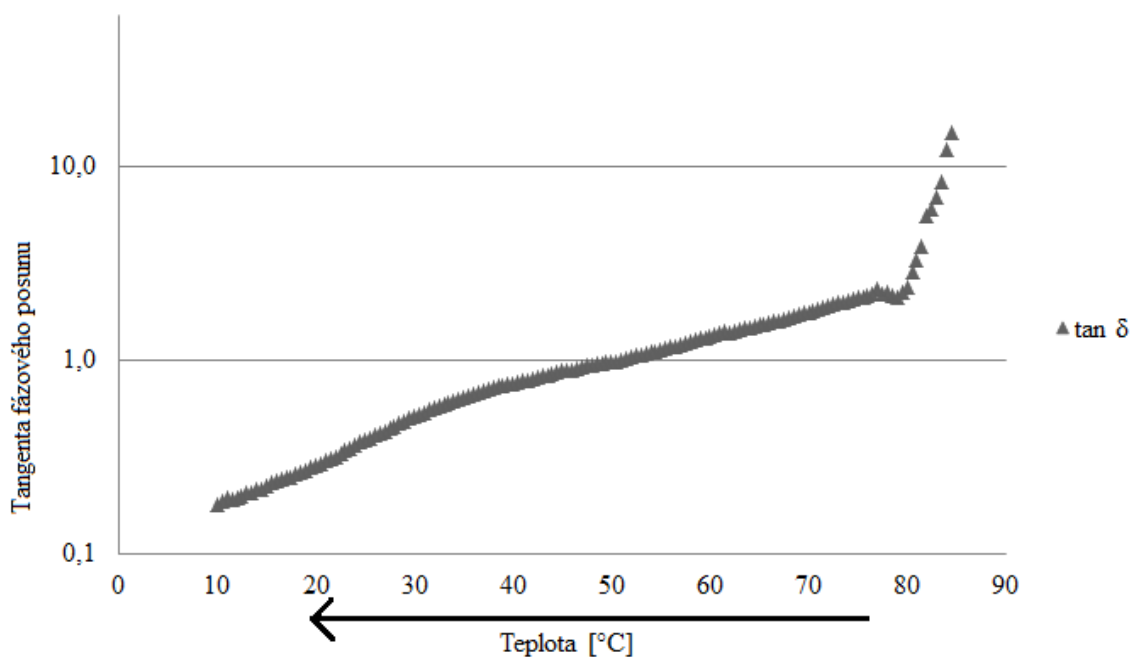
Obrázek 12: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli DSP (hydrogenfosforečnan sodný).



Obrázek 13: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí DSP (hydrogenfosforečnan sodný).



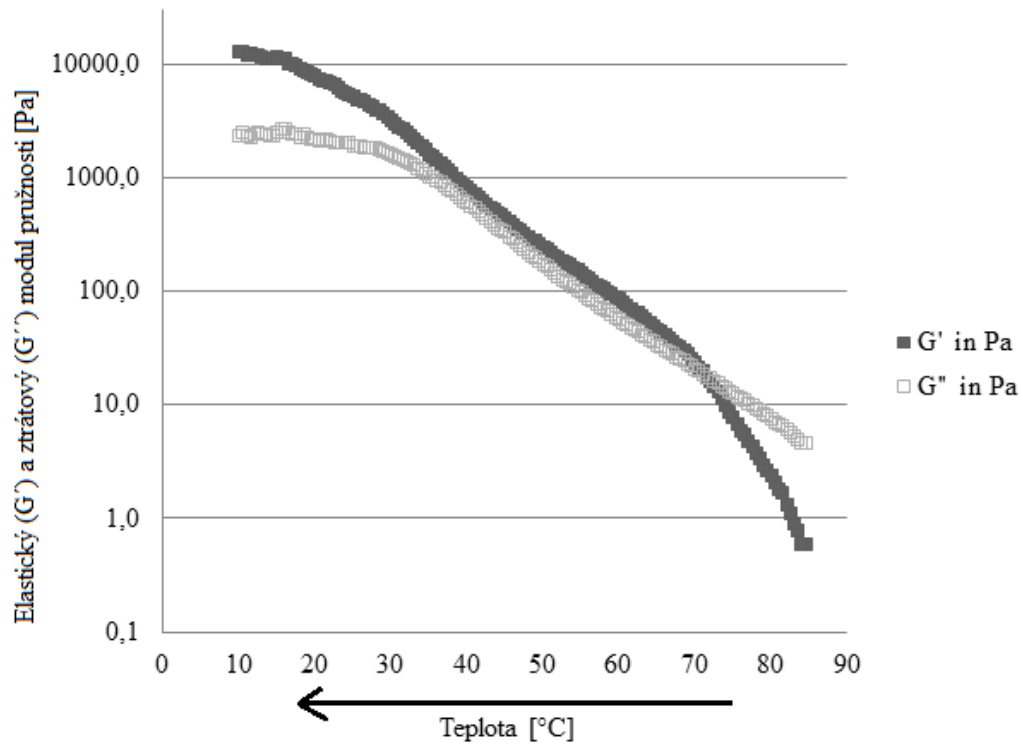
Obrázek 14: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí TSPP (difosforečnan sodný).



Obrázek 15: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli TSPP (difosforečnan sodný).

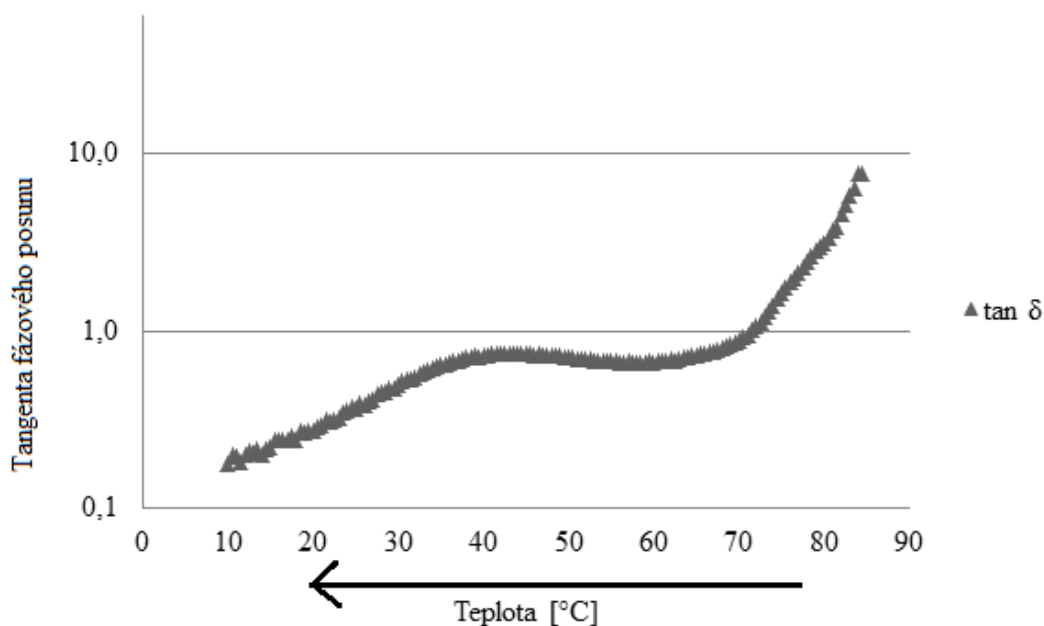
Na obrázcích 12 a 13 jsou zobrazeny elastické  $G'$  a ztrátové  $G''$  moduly pružnosti a na obrázcích 14 a 15 tangenty fázového posunu během chlazení analogů tavených sýrů s tavicími solemi hydrogenfosforečnanem sodným a difosforečnanem sodným. Hodnoty  $G'$  a  $G''$  se se snižující teplotou zvyšovaly a hodnoty  $\tan \delta$  klesaly. Tento trend byl pozorován u všech vzorků. Počáteční hodnota elastického modulu pružnosti byla 0,12 Pa u hydrogenfosforečnanu a 0,18 Pa u difosforečnanu. Hodnota ztrátového modulu pružnosti na počátku chlazení byla 2,88 Pa u hydrogenfosforečnanu a 2,66 Pa u difosforečnanu. Počáteční hodnota  $\tan \delta$  byla 24,76 u hydrogenfosforečnanu a 14,99 u difosforečnanu. Na začátku chlazení byly vyšší hodnoty ztrátového modulu pružnosti. Křivka elastického modulu pružnosti byla do 80 °C strmá, poté se nárůst  $G'$  zmírnil. Hodnoty  $\tan \delta$  vykazovaly rychlý pokles do 80 °C, poté byl pokles pozvolný. Průsečík modulů pružnosti ( $G' = G''$ ) a  $\tan \delta = 1$  byly pozorovány při 41,5 °C u hydrogenfosforečnanu a při 51 °C u difosforečnanu, v těchto bodech se mění charakter vzorku z kapaliny na gel. Při dalším chlazení vykazovaly vyšší hodnoty elastické moduly pružnosti, jejich nárůst byl pozvolný. Nárůst ztrátových modulů pružnosti byl pozvolný do 30 °C, poté se zmírnil. U vzorku s hydrogenfosforečnanem byl kolem 20 °C pozorován vzrůst  $G''$ , který vzápětí opět poklesl. Hodnota elastického modu-

lu pružnosti byla při 10 °C rovna 8478,56 Pa u hydrogenfosforečnanu a 10711,74 Pa u difosforečnanu. Ztrátový modul pružnosti měl hodnotu 1670 Pa u hydrogenfosforečnanu a 1932 Pa u difosforečnanu. Hodnota tangenty fázového posunu byla při 10 °C rovna 0,20 u hydrogenfosforečnanu a 0,18 u difosforečnanu.



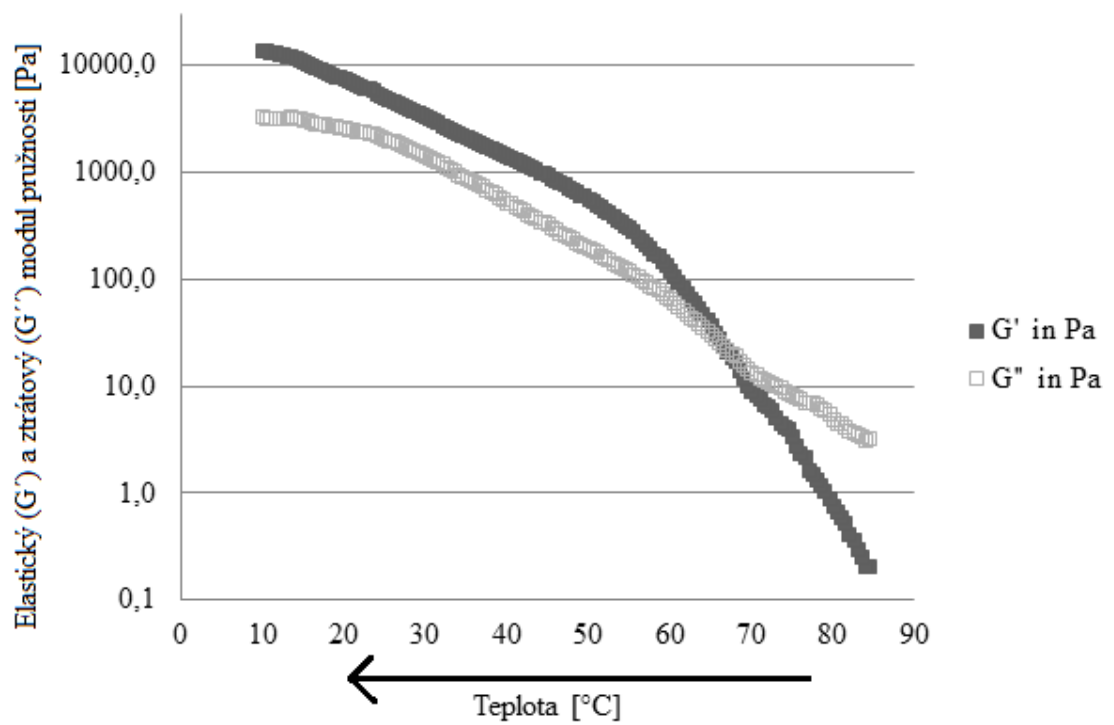
Obrázek 16: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli STPP (trifosforečnan sodný).



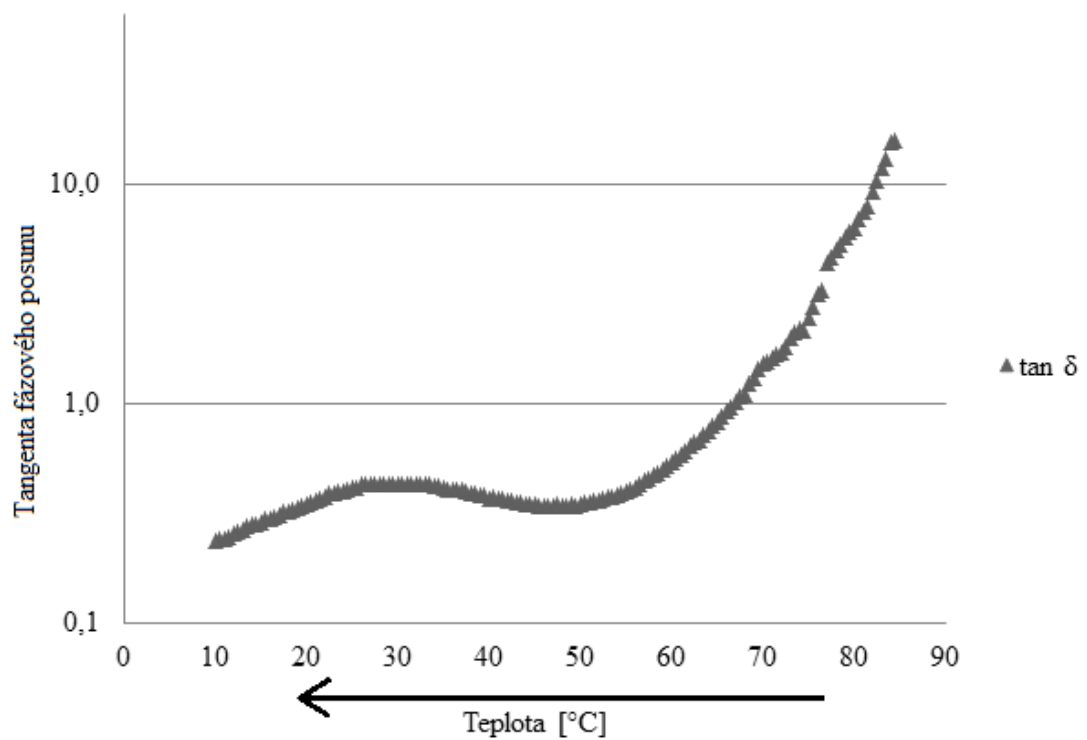


Obrázek 17: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli STPP (trifosforečnan sodný).

Na obrázku 16 je zobrazen elastický  $G'$  a ztrátový  $G''$  modul pružnosti a na obrázku 17 tangenta fázového posunu během chlazení analogu taveného sýra s tavicí solí trifosforečnanem sodným. Hodnoty  $G'$  a  $G''$  se se snižující teplotou zvyšovaly a hodnoty  $\tan \delta$  klesaly. Počáteční hodnota elastického modulu pružnosti byla 0,61 Pa a ztrátového modulu pružnosti 4,71 Pa. Počáteční hodnota  $\tan \delta$  byla 7,74. Na začátku chlazení byly vyšší hodnoty ztrátového modulu pružnosti, které vykazovaly mírný růst. Křivka elastického modulu pružnosti byla strmá do protnutí modulů. Hodnoty  $\tan \delta$  vykazovaly strmější pokles do 70 °C. Teplota přechodu charakteru vzorku z kapaliny na gel ( $G' = G''$ ;  $\tan \delta = 1$ ) byla 71,5 °C. Při dalším chlazení vykazoval vyšší hodnoty elastický modul pružnosti, jehož nárůst byl pozvolný. Křivka elastického modulu pružnosti byla těsně nad křivkou ztrátového modulu pružnosti do 36 °C, poté se nárůst ztrátového modulu zmírnil. V průběhu chlazení byl pozorován nárůst  $\tan \delta$  při 60 – 40 °C, poté hodnoty relativně rychle klesaly. Hodnota elastického modulu pružnosti byla při 10 °C rovna 13135 Pa a ztrátový modul pružnosti měl hodnotu 2346 Pa. Tangenta fázového posunu při 10 °C vykazovala hodnoty 0,18.

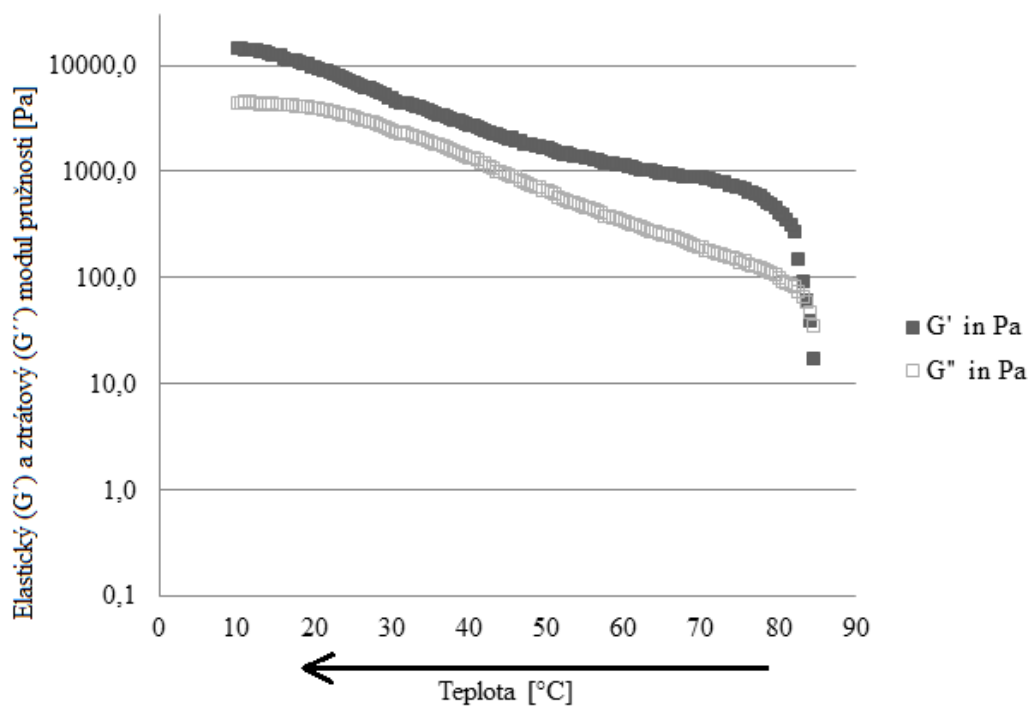


Obrázek 18: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P5.

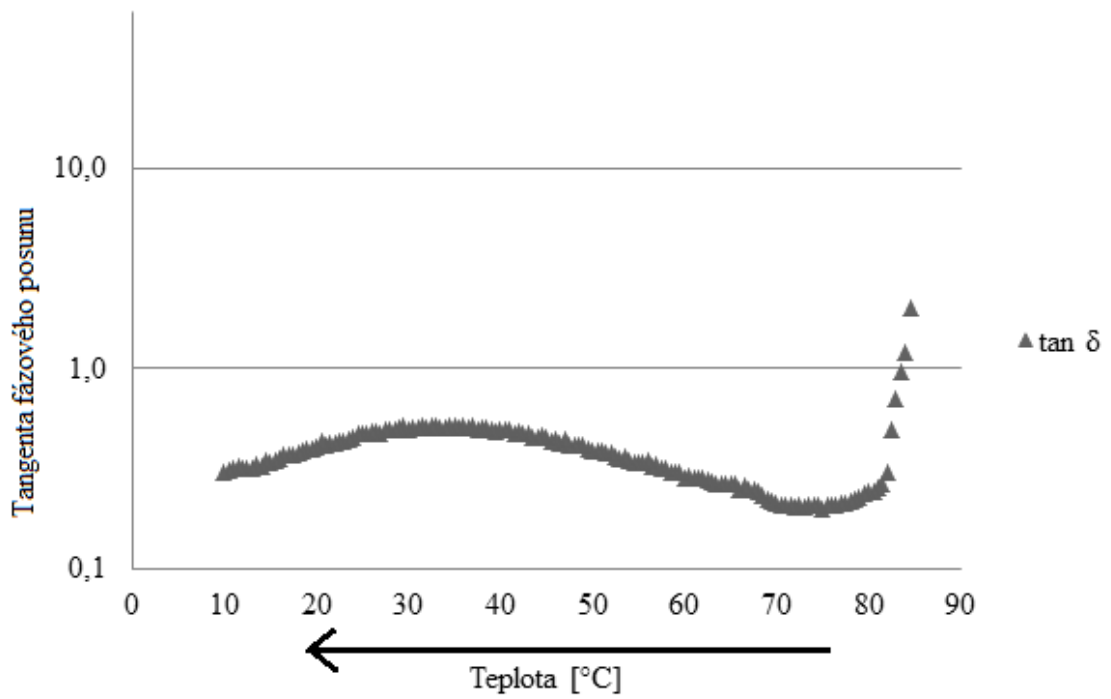


Obrázek 19: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P5.

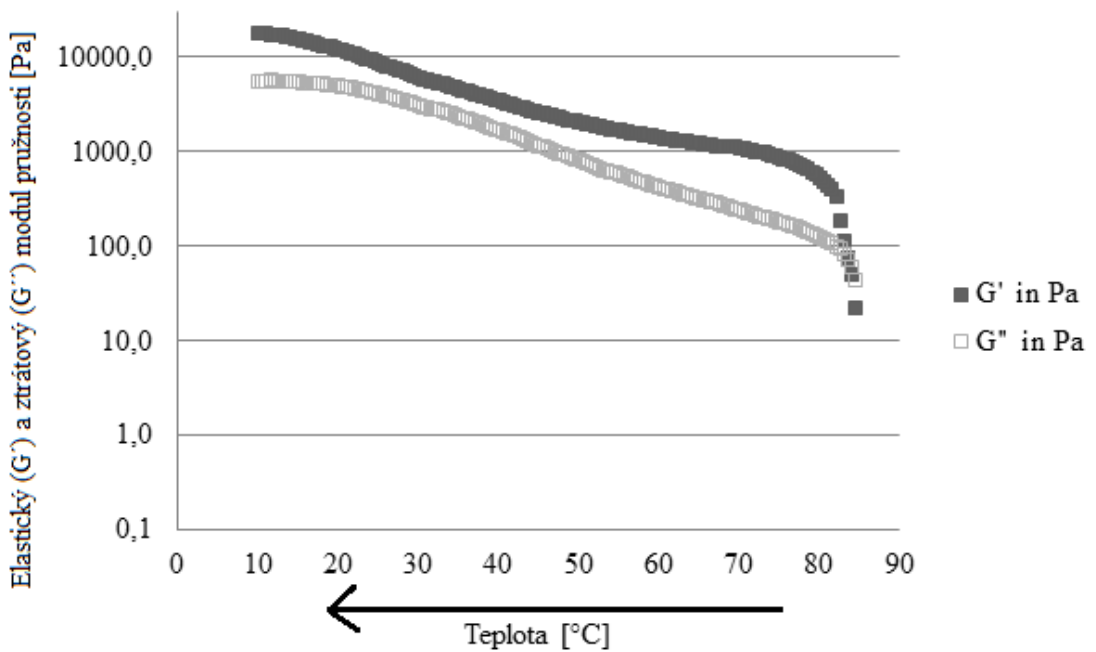
Na obrázku 18 je zobrazen elastický  $G'$  a ztrátový  $G''$  modul pružnosti a na obrázku 19 tangenta fázového posunu během chlazení analogu taveného sýra s tavicí solí polyfosforečnanem se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule 5. Počáteční hodnota elastického modulu pružnosti byla 0,21 Pa a ztrátový modul pružnosti byl roven 3,25 Pa. Počáteční hodnota  $\tan \delta$  byla 15,80. Na začátku chlazení byly vyšší hodnoty ztrátového modulu pružnosti, což značí, že se vzorek choval spíše jako kapalina. Nárůst  $G'$  byl do 60 °C strmější, poté se zmírnil. Hodnoty  $\tan \delta$  vykazovaly strmější pokles do 55 °C, poté byl pokles pozvolný. Teplota přechodu charakteru vzorku z kapaliny na gel ( $G' = G''$ ;  $\tan \delta = 1$ ) byla 67 °C. Při dalším chlazení vykazoval vyšší hodnoty elastický modul pružnosti, jehož nárůst byl pozvolný. Nárůst ztrátového modulu pružnosti byl pozvolný do 25 °C, poté byl minimální. Při 45 – 27 °C byl pozorován nárůst  $\tan \delta$ , poté hodnoty relativně rychle klesaly. Hodnota elastického modulu pružnosti byla při 10 °C rovna 14131 Pa a ztrátový modul pružnosti měl hodnotu 3331 Pa. Hodnota  $\tan \delta$  při 10 °C byla 0,24.



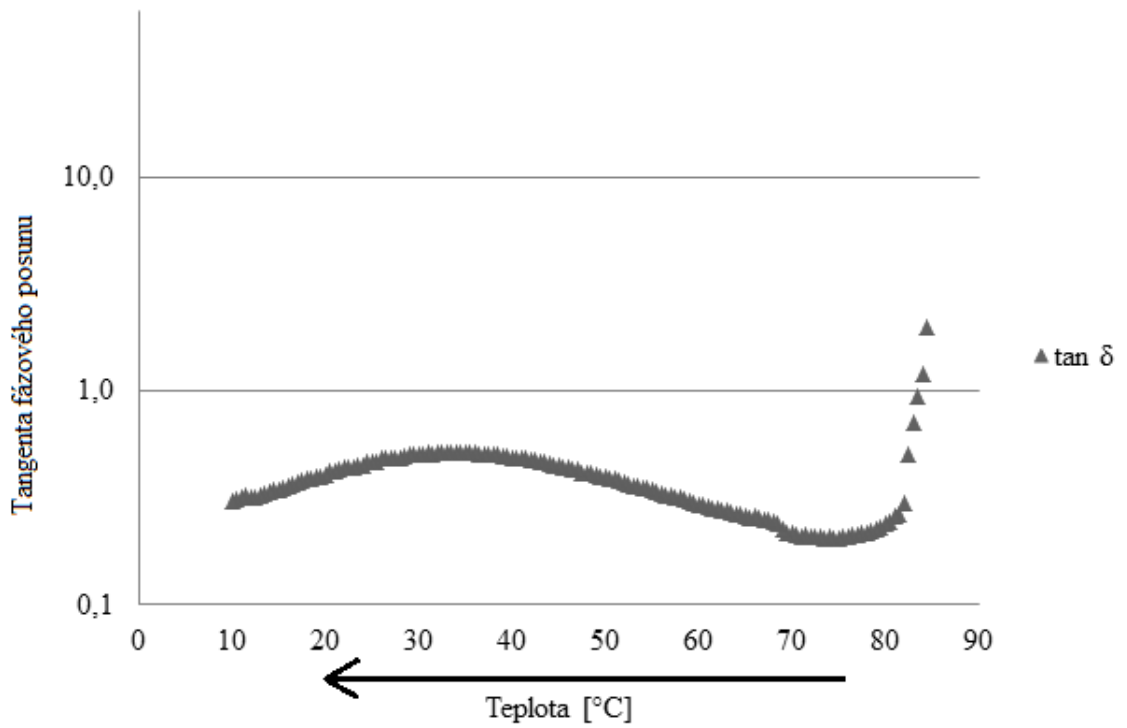
Obrázek 20: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P9.



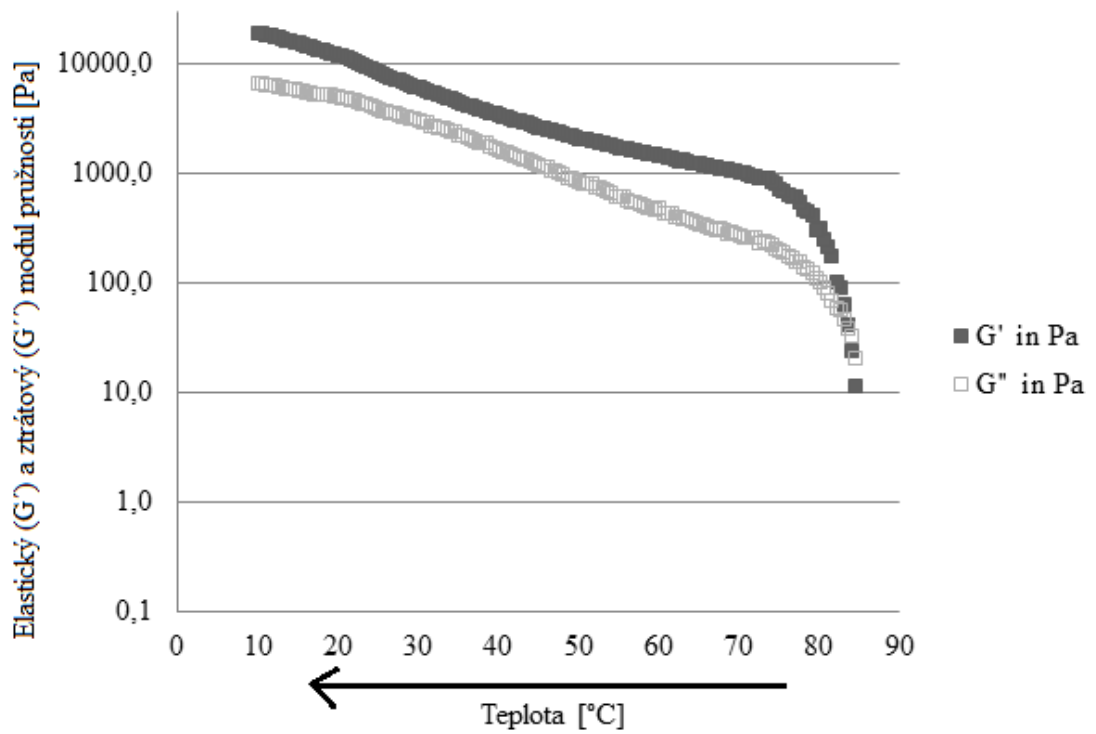
Obrázek 21: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí P9.



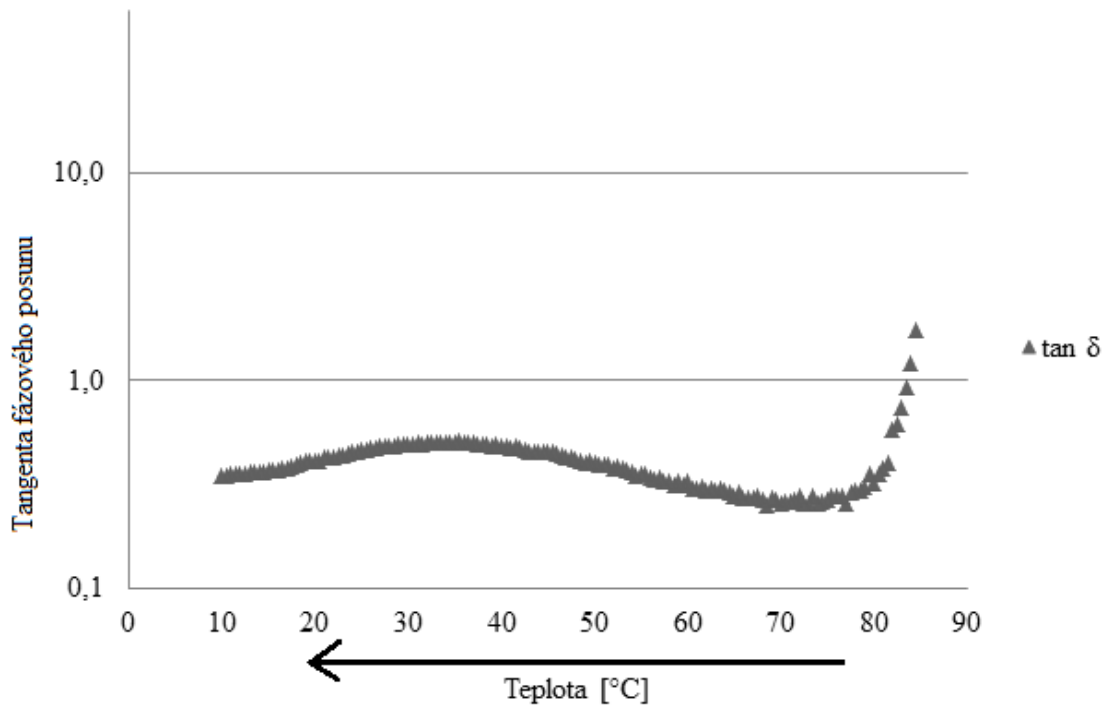
Obrázek 22: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí P13.



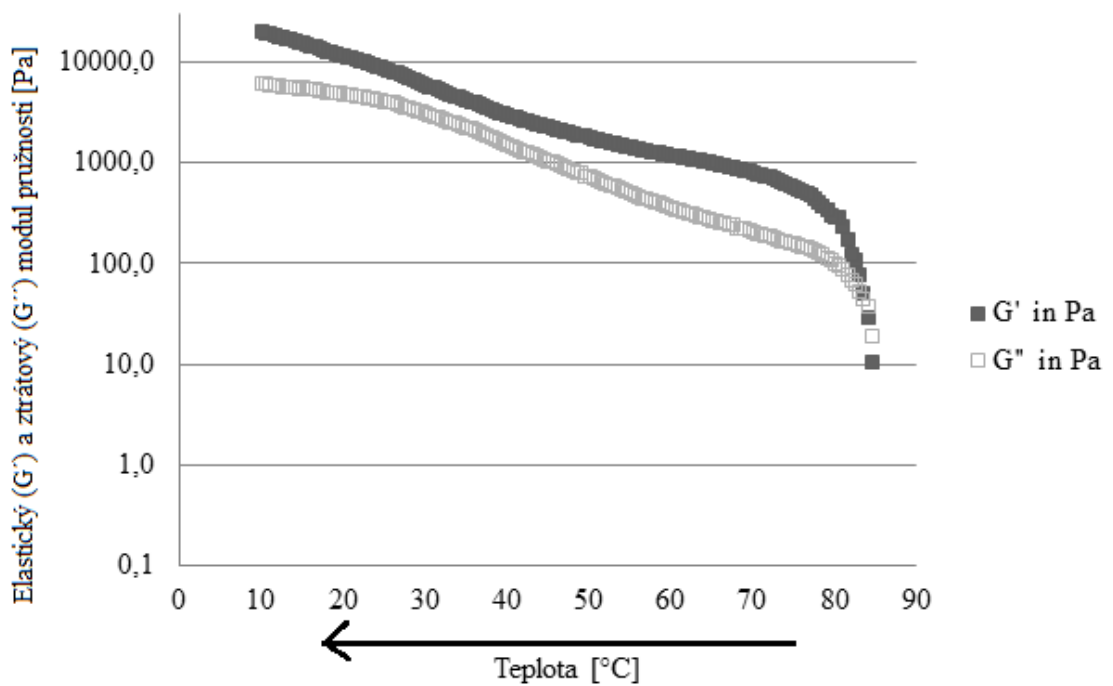
Obrázek 23: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P13.



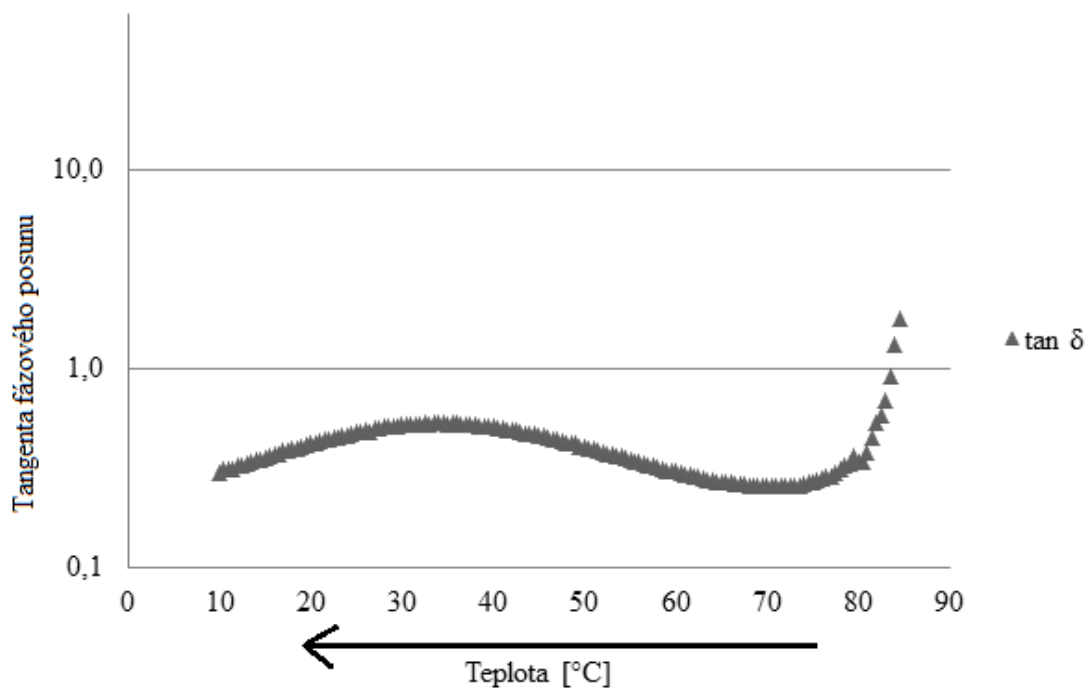
Obrázek 24: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P20.



Obrázek 25: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí P20.



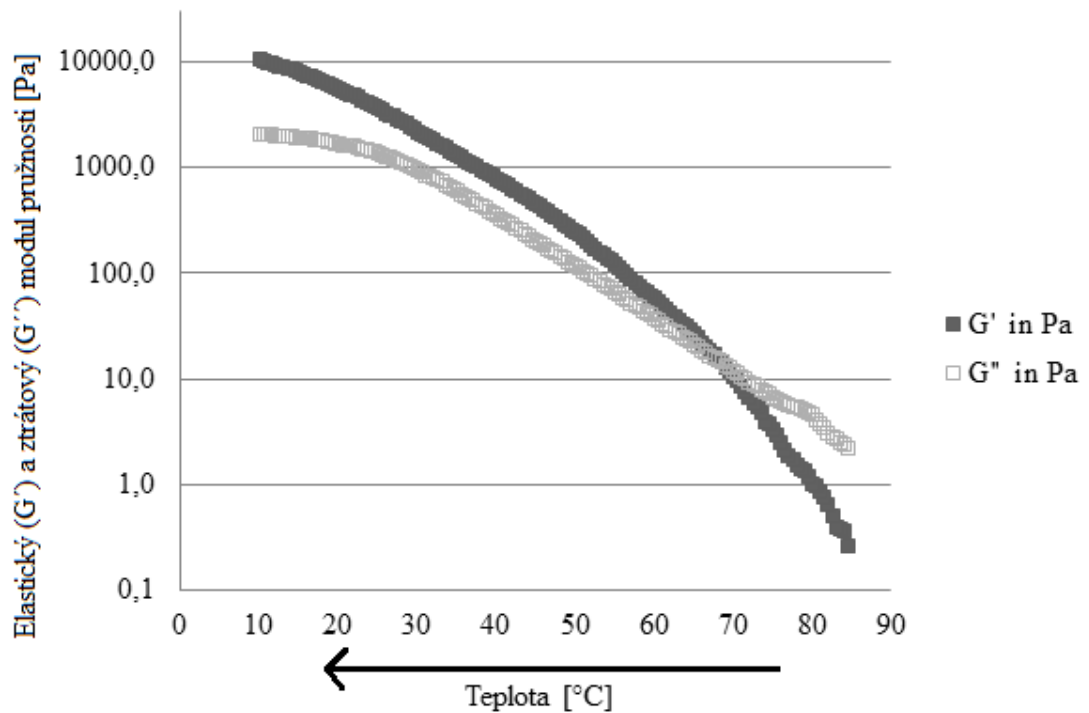
Obrázek 26: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí P28.



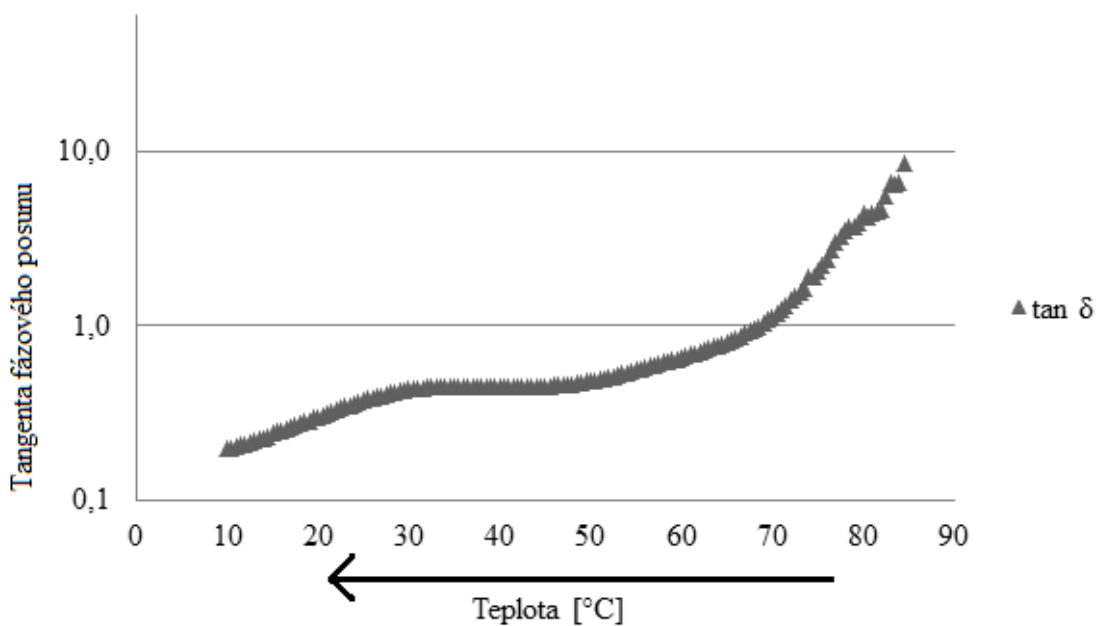
Obrázek 27: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P28.

Na obrázcích 20 až 27 jsou zobrazeny elastické  $G'$  a ztrátové  $G''$  moduly pružnosti a tangenty fázového posunu během chlazení analogů tavených sýrů, kde byly jako tavicí soli použity polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule 9, 13, 20 a 28. Počáteční hodnoty elastických modulů pružnosti byly 17,96 Pa u P9; 22,64 Pa u P13; 11,75 Pa u P20 a 10,79 Pa u P28. Hodnoty ztrátových modulů pružnosti byly 36,12 Pa u P9; 44,95 Pa u P13; 20,85 Pa u P20 a 19,40 Pa u P28. Počáteční hodnota  $\tan \delta$  byla 2,01 u P9; 1,99 u P13; 1,77 u P20 a 1,80 u P28. Na začátku chlazení byl pozorován prudký nárůst elastického modulu pružnosti do 80 °C, poté se nárůst  $G'$  zmírnil. Hodnoty  $\tan \delta$  vykazovaly prudký pokles do 80 °C, poté byl pokles pozvolný. Přejít charakteru vzorků z kapaliny na gel ( $G' = G''$ ;  $\tan \delta = 1$ ) byl pozorován při 83,5 °C u všech vzorků. Při dalším chlazení vykazovaly vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti, jejich nárůst byl pozvolný. Při 70 – 30 °C byl pozorován mírný pokles nárůstu  $G'$ . Nárůst ztrátových modulů pružnosti byl pozvolný, až na konci chlazení se zmírnil. Při 70 – 30 °C byl pozorován nárůst  $\tan \delta$ , poté hodnoty mírně klesaly. Hodnota elastického modulu pružnosti byla při 10 °C rovna 14913 Pa u P9; 18689 Pa u P13; 19644 Pa u P20 a 20585 Pa u P28. Ztrátový modul pružnosti měl hodnotu 4586 Pa u P9; 5767 Pa u P13; 6876 Pa u P20 a 6132 Pa u

P28. Tangenta fázového posunu při 10 °C vykazovala hodnoty: 0,31 u P9 a P13; 0,35 u P20 a 0,30 u P28.



Obrázek 28: Závislost  $G'$  (■) a  $G''$  (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí TSC (citronan sodný).



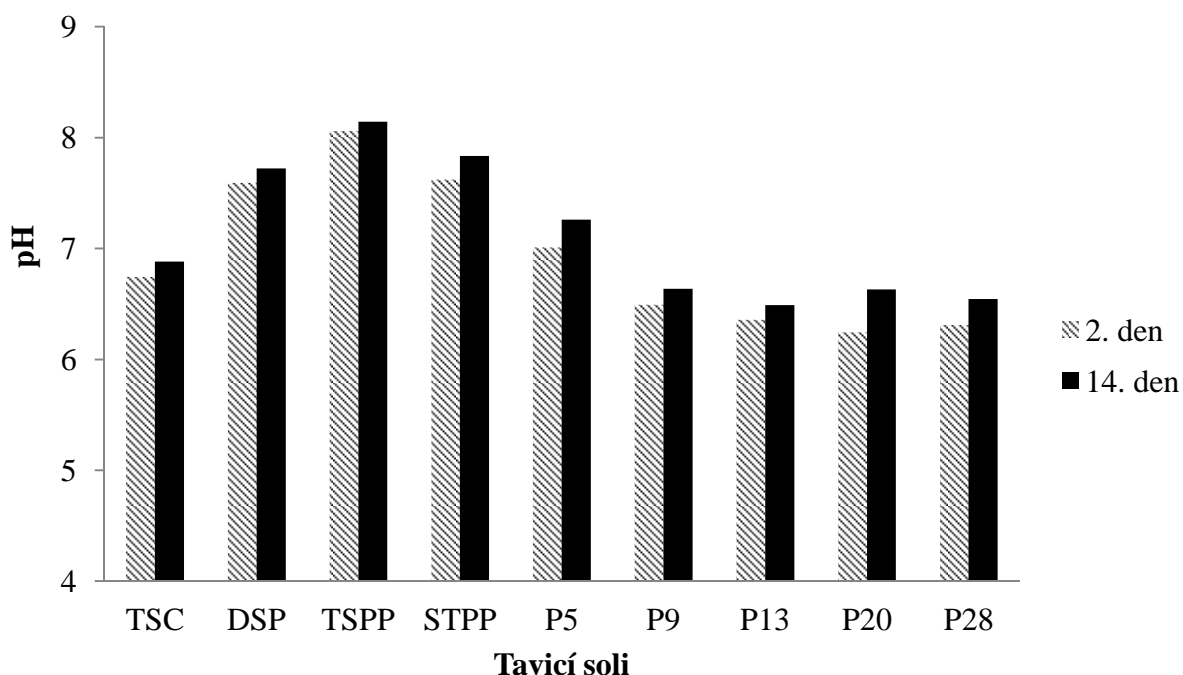
Obrázek 29: Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí TSC (citronan sodný).



Na obrázku 28 je zobrazen elastický  $G'$  a ztrátový  $G''$  modul pružnosti a na obrázku 29 tangenta fázového posunu během chlazení analogu taveného sýra s tavicí solí citronanem sodným. Počáteční hodnota elastického modulu pružnosti byla 0,26 Pa a ztrátového modulu 2,27 Pa. Počáteční hodnota  $\tan \delta$  byla 8,60. Na začátku chlazení byly vyšší hodnoty ztrátového modulu pružnosti, což značí, že se vzorek choval spíše jako kapalina. U citronanu byl pozorován rovnoměrný nárůst elastického modulu pružnosti. Hodnoty  $\tan \delta$  vykazovaly strmější pokles do 70 °C, poté byl pokles pozvolný. Při 68,5 °C ( $G' = G''$ ;  $\tan \delta = 1$ ) se změnil charakter vzorku z kapaliny na gel. Při dalším chlazení vykazoval vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti, jehož nárůst byl pozvolný. Nárůst ztrátového modulu pružnosti byl pozvolný do 25 °C, poté byl minimální. Od 50 do 30 °C byla pozorována stagnace hodnot  $\tan \delta$ , poté mírně klesaly. Hodnota elastického modulu pružnosti byla při 10 °C rovna 10710 Pa u citronanu a ztrátový modul pružnosti měl hodnotu 2138 Pa u citronanu. Tangenta fázového posunu při 10 °C měla hodnotu 0,20.

## 7.2 Výsledky chemické analýzy

V rámci chemické analýzy byla sledována hodnota pH a její závislost na době skladování a druhu použité tavicí soli. Hodnota pH byla měřena 2. a 14. den po výrobě. Na obrázku 30 jsou znázorněny průměrné hodnoty pH, které se pohybují v rozmezí 6,24 – 8,14. Naměřené hodnoty jsou výrazně vyšší, než optimální hodnoty pH (5,6 – 6,1) roztíratelných tavených sýrů. Tavicí soli nebyly použity ve směsích, ale samostatně, proto je nutné výkyvy pH očekávat. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny u vzorků s tavicí solí TSPP a nejnižší hodnoty pH vykazovaly vzorky s tavicí solí P20. S rostoucí dobou skladování byl pozorován mírný nárůst hodnoty pH.

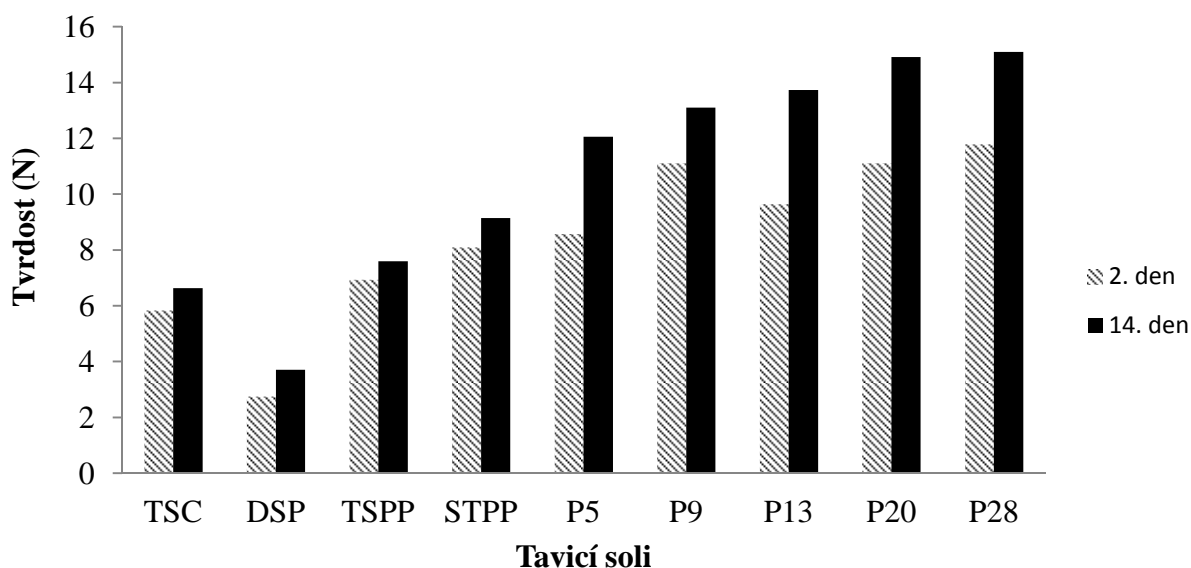


Obrázek 30: Závislost hodnoty pH na době skladování a druhu použitých tavicích solí: TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule  $n = 5$  (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28).

### 7.3 Výsledky texturní profilové analýzy

#### 7.3.1 Tvrdost

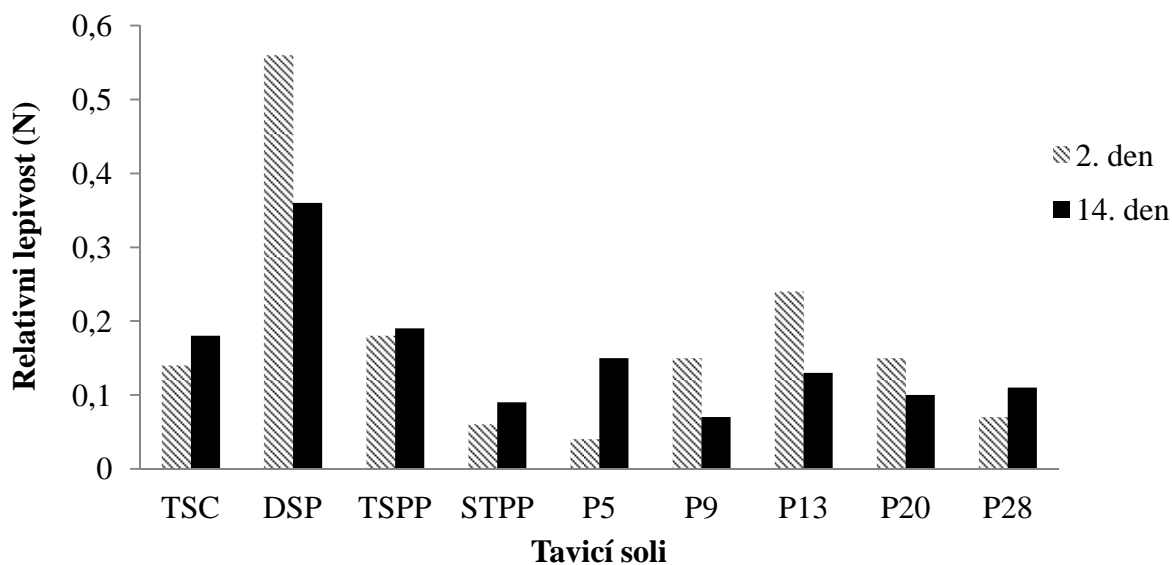
Výsledky měření tvrdosti analogů tavených sýrů jsou uvedeny na obrázku 31. Byl zkoumán vliv druhu použité tavicí soli a doby skladování. Nejvyšší tvrdost vykazoval vzorek P28, následně P20, P13, P9, P5, STPP, TSPP, TSC a nejnižší tvrdost byla pozorována u vzorku s tavicí solí DSP. To je dáno tím, že s rostoucí délkou fosforečnanových tavicích solí roste afinita k vápenatým iontům. Na obrázku 31 lze vidět, že čím více fosforečnanových skupin tavicí sůl obsahuje, tím je vyroben tvrdší výrobek. Bylo zjištěno, že tvrdost vzorků se zvyšovala s rostoucí dobou skladování. Nejvyšší nárůst tvrdosti po 14 dnech skladování byl pozorován u vzorků s polyfosforečnany. Během skladování tavených sýrů dochází k hydrolýze polyfosforečnanových tavicích solí, což má za následek zvýšení tvrdosti výrobků.



Obrázek 31: Tvrdość modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule  $n = 5$  (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28).

### 7.3.2 Relativní lepidost

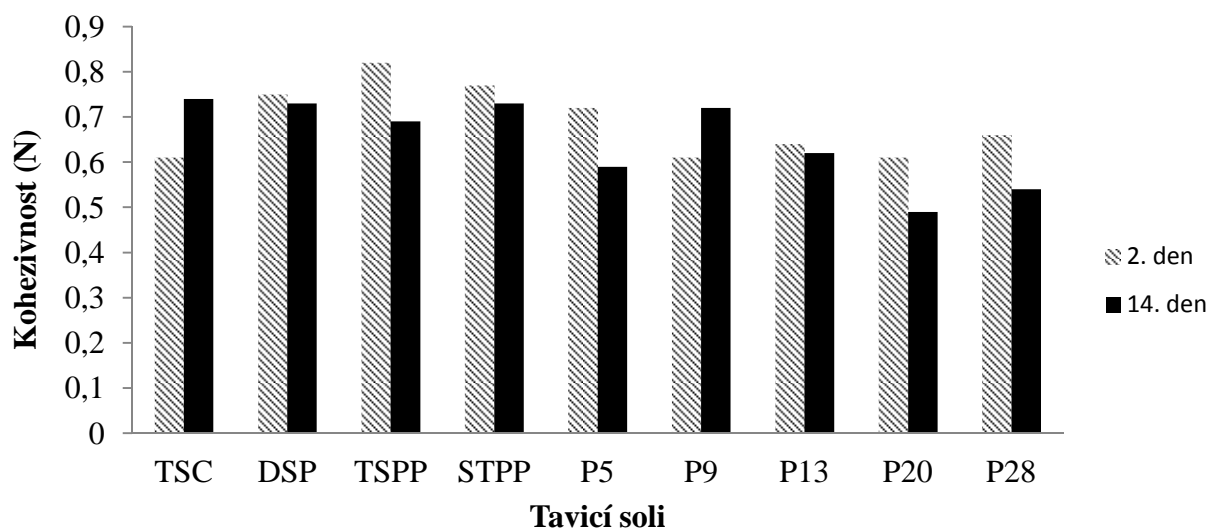
Relativní lepidost je znázorněna na obrázku 32. Stejně jako u tvrdosti byl sledován vliv použité tavicí soli a doby skladování na relativní lepidost modelových vzorků. Nejvyšší hodnoty relativní lepidosti byly zaznamenány u vzorku s tavicí solí DSP a nejnižší relativní lepidost vykazoval vzorek s STPP. U vzorků s TSC, TSPP, STPP, P5 a P28 byl pozorován nárůst hodnot relativní lepidosti po 14 dnech skladování a u vzorků DSP, P9, P13 a P20 se relativní lepidost snížila.



Obrázek 32: Relativní lepivost modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule  $n = 5$  (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28).

### 7.3.3 Kohezivnost

Kohezivnost neboli soudržnost modelových vzorků analogů tavených sýrů je zobrazena na obrázku 33. S prodlužující dobou skladování se kohezivnost mírně snižovala, pouze u vzorků s TSC a P9 byl pozorován mírný nárůst. Hodnoty kohezivnosti se pohybovaly v rozmezí 0,49 – 0,82. Druh tavicí soli neměl na kohezivnost vzorků vliv.



Obrázek 33: Kohezivnost modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule  $n = 5$  (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28).

## 7.4 Diskuze

Provedenou chemickou analýzou byly zjištěny odlišné hodnoty pH u vzorků s různými tavicími solemi. Carić *et al.* [2] a Lu *et al.* [15] uvádí, že hodnota dobře roztíratelných tavených sýrů by se měla pohybovat v rozmezí 5,5 – 6,0. Naměřené hodnoty pH se pohybovaly v širokém rozmezí pH 6,24 – 8,15. Výkyvy hodnot pH při použití samostatných tavicích solí lze očekávat. V důsledku použití různých tavicích solí se pH zvyšovalo v následujícím pořadí: P20  $\approx$  P28  $\approx$  P13  $\approx$  P9 < TSC < P5 < DSP < STPP < TSPP. Cavalier-Salou a Cheftel [57] pozorovali vzrůst pH analogů tavených sýrů v podobném pořadí: polyfosforečnan sodný < DSP < STPP  $\approx$  TSPP. V experimentu Sádliková *et al.* [34] byl zjištěn nárůst pH v následujícím pořadí: MSP < polyfosforečnan sodný < DSP < STPP < TSPP < TSP. Klesající pH s rostoucí délkou řetězce fosforečnanů může souviset s uvolněním vodíkových kationtů do taveniny, což snižuje hodnotu pH [59]. Během skladování obvykle dochází ke snížení hodnot pH tavených sýrů. Schär a Bosset [42] uvádějí, že v průběhu skladování může docházet k poklesu pH z důvodu hydrolyzy tavicích solí. V tomto experimentu byl pozorován mírný nárůst pH po 14 dnech skladování. Podle

McSweeney [63] a Fox *et al.* [64] lze zvýšení hodnot pH přičíst proteolýze proteinů a tvorbě volných aminokyselin, jejichž metabolismem vznikají alkalické sloučeniny (např. amoniak, aminy). Dalším možným vysvětlením by mohla být pufrací schopnost tavicích solí [2].

Vliv různých tavicích solí na utváření finální konzistence během chlazení taveniny byl sledován pomocí dynamické oscilační reometrie. Nejnižší hodnoty elastického a ztrátového modulu pružnosti vykazoval vzorek s DSP. Je to dáno tím, že monofosforečnany mají velmi malou schopnost dispergovat kaseiny a podporovat emulgaci tuku. Čím více jsou kaseiny dispergovány, tím lépe vážou vodu a emulgují tuk, což vede k tvorbě pevnější konzistence. Monofosforečnany mají také nejnižší schopnost podporovat vznik gelu během chlazení taveniny, proto dávají měkké tavené sýry. Hodnoty elastického a ztrátového modulu pružnosti se zvyšovaly s rostoucí délkou fosforečnanového řetězce. Polyfosforečnany mají nejvyšší schopnost dispergovat kaseiny. Ke stejným závěrům došli také Dimitreli a Thomareis [24] a Cunha *et al.* [36]. Sádliková *et al.* [34] naměřili nejnižší hodnoty modulů pružnosti také u vzorků s monofosforečnany, ale nejvyšší hodnoty modulů pružnosti byly zjištěny u vzorků s di- a trifosforečnany. Di- a trifosforečnany mají nejvyšší schopnost podporovat emulgaci tuku a vznik gelu během chlazení taveniny [4,7,11,13,16,29,60]. Vzorek s TSC vykazoval vyšší hodnoty elastického a ztrátového modulu pružnosti než vzorek s DSP, ale nižší než vzorek s TSPP. K tomuto výsledku dospěli také El-Bakry *et al.* [28].

V průběhu chlazení byl pozorován nárůst křivek elastického a ztrátového modulu pružnosti a pokles hodnot tangenty fázového posunu, což značí, že rostla pevnost vzorků. Na začátku chlazení do bodu protnutí modulů pružnosti převyšovaly hodnoty ztrátového modulu pružnosti a hodnoty  $\tan \delta > 1$ . To značí, že vzorky měly více charakter kapaliny než pevné látky, protože ještě nebyla vytvořena trojrozměrná síť. Mezger [19] označuje bod protnutí modulů pružnosti jako bod gelovatění. V bodě protnutí modulů ( $G' = G''$ ) a  $\tan \delta = 1$  se charakter hmoty vzorku mění z kapaliny na gel. V průběhu dalšího chlazení byly vyšší hodnoty elastického modulu pružnosti, což značí, že se zvyšovala pevnost gelu a vzorky měly více charakter pevné látky než kapaliny [19,31].

Strmost křivek elastického a ztrátového modulu pružnosti a tangenty delta souvisí s disipací energie. Ideálně elastická látka reaguje na namáhání okamžitě a veškerá energie získaná při deformaci vzorku je zpětně využita na navrácení do původního stavu, disipace

energie je tedy nulová. Naopak ideálně viskózní látka reaguje na namáhání se zpožděním a veškerá energie je disipována v teplo. Čím je strmější křivka elastického modulu pružnosti, tím má vzorek charakter více podobný pevné látce a disipace energie menší. Čím je křivka elastického modulu pružnosti mírnější, tím pomaleji narůstá podíl elastické složky, protože dochází k většímu rozptýlení energie než u strmější křivky [19,31,49]. Křivky elastického modulu pružnosti vzorků s polyfosforečnany P9, P13, P20 a P28 se vyznačovaly prudkým nárůstem na začátku chlazení (do 80 °C), poté byl růst křivek mírný. To může být způsobeno tím, že polyfosforečnany mají vysokou schopnost dispergace kaseinů, které pak lépe vážou vodu a emulgují tuk, což se projeví nárůstem viskozity. Proto byly vzorky po utavení pevnější. Mírnější růst elastického modulu pružnosti v průběhu dalšího chlazení může být dán tím, že polyfosforečnany mají nízkou schopnost podporovat tvorbu gelu. Polyfosforečnany mají vysokou afinitu k vápenatým iontům, proto je vážou velmi pevně a zneumožňují jim tak zapojení do zesítěné matrice gelu. Z tohoto důvodu se růst elastické složky zpomalil a energie byla více disipována [60]. Vzorky s DSP a TSC vykazovaly pozvolný nárůst hodnot elastického modulu pružnosti v průběhu celého chlazení. To je dáno tím, že monofosforečnany a citronany mají nízkou schopnost podporovat tvorbu gelu. U vzorků s TSPP, STPP a polyfosforečnanem P5 byly pozorovány strmější křivky elastického modulu pružnosti na začátku chlazení, poté se nárůst elastického modulu zmínil, ale ne tak výrazně jako u polyfosforečnanů P9, P13, P20 a P28. Di- a trifosforečnany mají nejvyšší schopnost podporovat tvorbu gelu, proto disipace energie byla nejnižší.

Čím mírnější je pokles křivky tangenty fázového posunu, tím je disipace energie vyšší a vzorek vykazuje chování viskózní látky. U vzorků s polyfosforečnany P9, P13, P20 a P28 byl pozorován prudký pokles hodnot  $\tan \delta$  na začátku chlazení. V průběhu dalšího snižování teploty se pokles zmínil a v rozmezí teplot 70 – 30 °C byl pozorován nárůst hodnot tangenty fázového posunu, kdy docházelo k vyšší disipaci energie. Jak bylo zmíněno výše, tento průběh může souviset s nízkou schopností polyfosforečnanů podpory tvorby gelu. U vzorků s DSP a TSPP byl pozorován prudší pokles hodnot  $\tan \delta$  hned na začátku chlazení, poté byl pokles hodnot mírný a rovnoměrný. Podobná křivka vzorku s DSP byla získána i v práci El-Bakry *et al.* [28]. Vzorky s STPP a polyfosforečnanem P5 se vyznačovaly strmějším poklesem hodnot  $\tan \delta$  do 70 – 60 °C, poté byl pozorován mírný nárůst a od 40 – 30 °C opět pokles. Křivka vzorku s TSC se vyznačovala mírným poklesem hodnot  $\tan \delta$ , jejich stagnací v rozmezí 50 – 30 °C a poté opět mírným poklesem. Podobná křivka byla získána v experimentu El-Bakry *et al.* [28].

Pomocí texturní profilové analýzy byly zjištěny nejvyšší tvrdosti hodnoty u vzorku s polyfosforečnanem P28 a nejmenší tvrdost vykazoval vzorek s tavicí solí DSP. Tyto výsledky souhlasí se závěry prací Cunha a Viotto [12], Dimitreli a Thomareis [24], Shirashoji *et al.* [33] a Nagyová *et al.* [58]. Polyfosforečnany se vyznačují nejvyšší afinitou k vápenatým iontům a nejvyšší schopností dispergace kaseinů. Čím více jsou kaseiny rozptýleny, tím lépe vážou vodu a emulgují tuk, což se projeví nárůstem interakcí v tavenině. S rostoucím počtem vazeb v kaseinové síti se zvyšuje pevnost tavených sýrů. Po 14 dnech skladování byl pozorován mírný nárůst tvrdosti u všech vzorků. To mohlo být způsobeno hydrolýzou tavicích solí. Carić *et al.* [62] uvádí, že hydrolýza polyfosforečnanů začíná již při procesu tavení. Klesající počet fosforečnanových jednotek v řetězci polyfosforečnanů má za následek pokles afinity k vápenatým iontům, které se začnou uvolňovat z tavicích solí a zapojovat do zesíťené matrice taveného sýra. Nižší polyfosforečnany vzniklé hydrolýzou mohou také interagovat s proteinovou maticí. Tyto procesy vedou ke zvýšení tvrdosti v průběhu skladování tavených sýrů [7,12,26,35,42,53,58,59].



## ZÁVĚR

Spotřebitelé kladou vysoké nároky nejen na chuť a vůni výrobků, ale také na jejich konzistenci. Tavicí soli ovlivňují nejen iontovou výměnu  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Na}^+$ , ale mohou mít vliv i na utváření finální struktury tavených sýrů během chlazení taveniny. Cílem této práce bylo zjistit změny viskoelastických a texturních vlastností během chlazení tavených sýrů v důsledku použití různých tavicích solí. Závěry, které vyplývají z této práce lze shrnout do následujících bodů:

- jednotlivé tavicí soli významně ovlivňovaly hodnotu pH
- nejnižší tvrdost vykazoval vzorek s hydrogenufosforečnanem, nejvíce tvrdé byly vzorky s polyfosforečnany
- s prodlužující dobou skladování byl pozorován mírný nárůst tvrdosti
- pomocí dynamické oscilační reometrie bylo v průběhu chlazení pozorováno protnutí elastického a ztrátového modulu pružnosti u všech vzorků. To znamená, že u všech vzorků se vytvořila struktura gelu
- jednotlivé tavicí soli významně ovlivňovaly sílu gelu
- s rostoucí délkou polyfosforečnanů byl pozorován nárůst elastického a ztrátového modulu pružnosti, což značí, že se zvyšovala pevnost gelu.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] 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.
- [2] CARIĆ, M., T. P. GUINEE and M. KALÁB. Pastereuized Processed Cheese and Substitute/Imitation Cheese Products. *Cheese: Chemistry, Physics and Mikrobiology*, 2004, vol. 2, p. 349-394. ISBN 0-1226-3653-8.
- [3] BUŇKA, F., L. BUŇKOVÁ a S. KRÁČMAR. Vybrané hydrokoloidy a emulgátory ve výrobě tavených sýrů. *Acta fytotechnica et zootechnica – Mimoriadne číslo*, Nitra: Slovaca Universitas Agriculturae Nitriae, 2009, s. 69-78.
- [4] TAMIME, A. Y. *Processed Cheese and Analogues*. Blackwell Publishing Ltd., 2011. ISBN 978-1-4051-8642-1.
- [5] BACHMANN, Hans-Peter. Cheese analogues: a review. *International Dairy Journal*, 2001, p. 505-515.
- [6] CARIĆ, M. and M. KALÁB. Processed cheese products. In *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, 1997, vol. 2, p. 467-505.
- [7] BUŇKA, F., L. BUŇKOVÁ a S. KRÁČMAR. *Základní principy výroby tavených sýrů*. Brno: Folia MZLU, 2009, ISBN 978-80-7375-336-8.
- [8] TAMIME, *et al.* Microstructure and firmness of processed cheese manufactured from Cheddar cheese and skim milk powder cheese base. *Food Structure*, 1990, vol. 9, p. 23–37.
- [9] SHIRASHOJI, N., JAGEGGI, J. J. and J. A. LUCEY. Effect of Trisodium Citrate Concentration and Cooking Time on the Physicochemical Properties of Pasteurized Process Cheese. *Journal of Dairy Science*, 2006, vol. 89, p. 15-28. ISSN 0022-0302.
- [10] RAYAN, A. A., KALAB, M. and C. A. ERNSTROM. Microstructure of process cheese. *Scanning Electron Microscopy*, 1980, vol. 3, p. 635–343.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] MIZUNO, R., and J. A. LUCEY. Properties of Milk Protein Gels Formed by Phosphates. *Journal of Dairy Science*, 2007, vol. 90, p. 4524-4531.
- [14] GUPTA, S. K., KARAHADIAN, C. and R. C. LINDSAY. Effect of Emulsifier Salts on Textural and Flavor Properties of Processed Cheese. *Journal of Dairy Science*, 1984, vol. 67, p. 764-778.
- [15] LU, Y., SHIRASHOJI, N. and J. A. LUCEY. Effects of pH on the textural properties and meltability of pasteurized process cheese made with different types of emulsifying salts. *Journal of Food Science*, 2008, vol. 73, p. 363-369.
- [16] LEE, B. O., PAQUET, D. and C. ALAIS. Étude biochimique de la fonte des fromages. VI. Effet du type de sels de fonte et de la nature de la matière protéique sur la peptisation. Utilisation d'un système modèle. *Lait*, 1986, vol. 66, p. 257-267.
- [17] SCHARPF, L. G. and T. P. KICHLINE. Properties and chemical characterization of a 'bloom' on process cheese slices. *Food Technology*, 1969, vol. 23, p. 127-129.
- [18] GUNASEKARAN, S. and M. MEHMET. Dynamic oscillatory shear testing of foods - selected applications. *Trends in Food Science & Technology*, 2000, vol. 11, p. 115-127.
- [19] MEZGER, T. G. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. 2nd edition*. Hannover: Vincentz Network, 2006. p. 16-267. ISBN 3-87870-174-8.
- [20] LIU, H., XU, X. M. and S. D. GUO. Comparison of full-fat and low-fat cheese analogues with or without pectin gel through microstructure, texture, rheology, thermal and sensory analysis. *International Journal of Food Science and Technology*, 2008, vol. 43, p. 1581-1592.
- [21] PEREIRA, R. B., BENNETT, R. J., HEMAR, Y. and O. H. CAMPANELLA. Rheological and Microstructural Characteristics of Model Processed Cheese Analogues. *Journal of Texture Studies*, 2001, vol. 32, p. 349-373.
- [22] CUNHA, C. R., GRIMALDI, R., ALCÂNTARA, M. R. and W. H. VIOTTO. Effect of the type of fat on rheology, functional properties and sensory acceptance

- of spreadable cheese analogue. *International Journal of Dairy Technology*, 2013, vol. 66, p. 54-62.
- [23] YILMAZ, M. T., KARAMAN, S., CANKURT, H., KAYACIER, A. and O. SAGDIC. Steady and dynamic oscillatory shear rheological properties of ketchup – processed cheese mixtures: Effect of temperature and concentration. *Journal of Food Engineering*, 2011, vol. 103, p. 197-210.
- [24] 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, vol. 12, p. 261-275.
- [25] ROSENTHAL, A. J. *Food Texture – Measurement and Perception*. A Chapman & Hall Food Science Book, Aspen Publisher, Inc., Gaithersburg, Maryland, 1999. ISBN 0-8342-1238-2.
- [26] EL-BAKRY, M., DUGGAN, E., O’RIORDAN, E. D. 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.
- [27] FOX, P. F., MCSWEENEY, P. L. H., COGAN, T. M. and T. P. GUINEE. *Cheese Chemistry, Physic and Microbiology*. Elsevier Academic Press, 2004. ISBN 0-1226-3651-1.
- [28] EL-BAKRY, M., DUGGAN, E., O’RIORDAN, E. D. 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.
- [29] MOLINS, R. A. *Phosphates in Food*. CRC Press, Inc., 1991. ISBN 0-8493-4588-X.
- [30] ZHONG, Q. and C. R. DAUBERT. Kinetics of rennet casein gelation at different cooling rates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 279, p. 88-94.
- [31] ÚSTAV FYZIKY A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ. Environmentální fyzika. Viskoelasticita materiálů. *Ufmi.ft.utb.cz* [online]. ©2013 [cit. 2013-11-07]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env\\_fyzika/EF\\_06.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf).
- [32] CHEN, J. Food Oral Processing – A Review. *Food Hydrocolloids*, 2009, vol. 23, p. 1–25. ISSN 0268-005.

- [33] SHIRASHOJI, N., JAGEGGI, J. J. and J. A. LUCEY. Effect of Sodium Hexametaphosphate Concentration and Cooking Time on the Physicochemical Properties of Pasteurized Process Cheese. *Journal of Dairy Science*, 2010, vol. 93, p. 2827-2837.
- [34] SÁDLÍKOVÁ, I., BUŇKA, F., BUDINSKÝ, P., VOLDÁNOVÁ, B., PAVLÍNEK, V. 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.
- [35] MIZUNO, R. and J. A. LUCEY. Effects of Emulsifying Salts on the Turbidity and Calcium-phosphate Protein Interactions in Casein Micelles. *Journal of Dairy Science*, 2005, vol. 88, p. 3070-3078.
- [36] CUNHA, C. R., DIAS, A. I. and W. H. VIOTTO. Microstructure, texture, color and sensory evaluation of a spreadable processed cheese analogue made with vegetable fat. *Food Research International*, 2010, vol. 43, p. 723–729. ISSN 0963-9969.
- [37] AWAD, R. A., ABDEL-HAMID, L. B., EL-SHABRAWY, S. A. 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. ISSN 0023-6438.
- [38] MULSOW, B. B., JAROS, D. and H. ROHM. Processed Cheese and Cheese Analogues. In *Structure of Dairy Products*. Blackwell Publishing Ltd. 2007, p. 210-235. ISBN-13: 978-1-4051-2975-6.
- [39] BERGER *et al.* Schmelzkäse. *Die Schmelzkäseherstellung*. JOHA Leitfaden. 1989, p. 51-73.
- [40] ANONYM. Křivka texturní profilové analýzy. [online] [cit. 2013-11-24], software Texture Exponent Lite (Stable Micro Systéme, Ltd.).
- [41] MORTAZAVIAN, A. M., REZAEI K. and S. SOHRABVANDI. Application of Advanced Instrumental Methods for Yogurt Analysis. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2009, vol. 49, p. 153-163. ISSN 1040-8398.
- [42] SCHÄR, W. and J. O. BOSSET. Chemical and physico-chemical changes in processed cheese and ready-made fondue during storage. A Review. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 2002, vol. 35, p. 15–20.

- [43] NEY, K. H. Gerät zur Messung des Biegebruchverhaltens von Schmelzkäsescheiben. *Alimenta*, 2, 1988, vol. 2, p. 31–36.
- [44] MULVIHILL, D. M. and A. MCCARTHY. Relationships between plasmin levels in rennet caseins and proteolytic and rheological changes on storage of cheese analogues made from these caseins. *Journal of Dairy Research*, 1993, vol. 60, p. 431–438.
- [45] KRISTENSEN, D., HANSEN, E., ARNDAL, A., TRINDERUP, R. A. and L. H. SKIBSTED. Influence of light and temperature on the colour and oxidative stability of processed cheese. *Food Chemistry, Journal of Dairy Science*, 2001, vol. 11, p. 837-843.
- [46] ČERNÍKOVÁ, M., BUŇKA, F., POSPIECH, M., TREMLOVÁ, B., HLADKÁ, K., PAVLÍNEK V. and P. BŘEZINA. Replacement of Traditional Emulsifying Salts by Selected Hydrocolloids in Processed Cheese Production. *International Dairy Journal*. 2010, vol. 20, p. 336-343.
- [47] FISZMAN, S. M. and M. H. DAMÁSIO. Instrumenta Measurement of Adhesiveness in Solid and Semi-solid Foods. A Survey. *Journal of Texture Studies*, 2000, vol. 31, p. 69–91. ISSN 0022-4901.
- [48] GUNASEKARAN, S. *Cheese Rheology and Texture*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. ISBN 1-58716-021-8.
- [49] RICHARDSON, R. K. and S. KASAPIS. Rheological Methods in the Characterisation of Food Biopolymers. In *Instrumental Methods in Food and Beverage Analysis*. Elsevier Science B. V. 1998, p. 1-48. ISBN: 0-444-82018-3.
- [50] BUGAUD, CH., BUCHIN, S., NOËL, Y., TESSIER, L., POCHET, S., MARTIN, B. and J. F. CHAMBA. Relationships between Abondance Cheese Texture, its Composition and that of Milk Produced by Cows Grazing Different Types of Pastures. *Lait*, 2001, vol. 81, p. 593-607.
- [51] VAN WAZER J. R. and K. A. HOLST. Structure and Properties of the Condensed Phosphates. I. Some General Considerations about Phosphoric Acids. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, vol. 72, p. 639-644.
- [52] LEE, S. K., HUSS, M., KLOSTERMEYER, H. and S. G. ANEMA. The Effect of Pre-Denatured Whey Proteins on the Textural and Microstructural Properties of

- Model Processed Cheese Spreads. *International Dairy Journal*, 2013, vol. 32, p. 79-88.
- [53] PISKA, I. a J. ŠTĚTINA. Influence of Cheese Ripening and Rate of Cooling of the Processed Cheese Mixture on Rheological Properties of Processed Cheese. *Journal of Food Engineering*, 2004, vol. 61, p. 551-555.
- [54] HANÁKOVÁ, Z., BUŇKA, F., PAVLÍNEK, V., HUDEČKOVÁ L. and R. JANIŠ. The Effect of Selected Hydrocolloids on the Rheological Properties of Processed Cheese Analogues Made with Vegetable Fats during the Cooling Phase. *International Journal of Dairy Technology*, 2013, vol. 66, p. 484-489.
- [55] DIMITRELI, G. and A. S. THOMAREIS. Effect of Chemical Composition on the Linear Viscoelastic Properties of Spreadable-Type Processed Cheese. *Journal of Food Engineering*, 2008, vol. 84, p. 368-374.
- [56] PHILLIPS, G. O. and P. A. WILLIAMS. *Handbook of hydrocolloids. Second edition*. Woodhead Publishing, 2009. ISBN: 978-1-84569-414-2.
- [57] CAVALIER-SALOU, C. and J. C. CHEFTEL. Emulsifying Salts Influence On Characteristics Of Cheese Analogs From Calcium Caseinate. *Journal of Food Science*, 1991, vol. 56, p. 1542-1547.
- [58] NAGYOVÁ, G., BUŇKA, F., SALEK, R. N., ČERNÍKOVÁ, M., BAČOVÁ, H. and S. KRÁČMAR. The Effect of Individual Phosphate Emulsifying Salts and their Selected Binary Mixtures on Hardness of Processed Cheese Spreads. *Scientific Journal for Food Industry*, 2013, vol. 7, p. 191-196.
- [59] NAGYOVÁ, G., BUŇKA, F., SALEK, R. N., ČERNÍKOVÁ, M., MANČÍK, P., GRÜBER, T. 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.
- [60] MULSOW, B. B., JAROS, D. and H. ROHM. Processed Cheese and Cheese Analogues. In *Structure of Dairy Products*, Blackwell Publishing Ltd, 2007, p. 210-235. ISBN-13: 978-1-4051-2975-6.
- [61] FORMAN, L. *Mlékárenská technologie II.*, Praha: VŠCHT, 1996, ISBN 80- 70-7080-250-2.

- [62] CARIĆ, M., GANTAR, M. and M. KALÁB. Effect of Emulsifying Agents on the Microstructure and Other Characteristics of Processed Cheese – A Review. *Food Microstructure*, 1985, p. 297-312.
- [63] MCSWEENEY, P. L. H. Biochemistry of Cheese Ripening: Introduction and Overview. In *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, Third edition, Volume 1: General Aspects*, Elsevier Ltd., 2004, p. 347-360.
- [64] FOX, P. F., MCSWEENEY, P. L. H., COGAN, T. M. and T. P. GUINEE. *Fundamentals of Cheese Science*, Aspen Publishers, Inc., 2000.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

MSP	Dihydrogenfosforečnan sodný.
DSP	Hydrogenfosforečnan sodný.
TSP	Fosforečnan sodný.
TSPP	Difosforečnan sodný.
SAPP	Dihydrogendifosforečnan sodný.
STPP	Trifosforečnan sodný.
SHMP	Hexametafosforečnan sodný
TSC	Citronan sodný.
P5	Sodný polyfosforečnan se střední délkou řetězce 5.
P9	Sodný polyfosforečnan se střední délkou řetězce 9.
P13	Sodný polyfosforečnan se střední délkou řetězce 13.
P20	Sodný polyfosforečnan se střední délkou řetězce 20.
P28	Sodný polyfosforečnan se střední délkou řetězce 28.
$G'$	Elastický modul pružnosti.
$G''$	Ztrátový modul pružnosti.
Tan $\delta$	Tangenta fázového posunu.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Vliv tavicích solí (2,2 % hm.) na pH tavených sýrů. MSP: dihydrogenfosforečnan sodný ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), DSP: hydrogenfosforečnan sodný ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), TSP: fosforečnan sodný ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), TSPP: difosforečnan sodný ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), SAPP: dihydrogendifosforečnan sodný ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), STPP: trifosforečnan sodný ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), SHMP: hexametafosforečnan sodný ( $(\text{NaPO}_3)_6$ ), TSC: citronan sodný ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )[upraveno podle 14].	18
Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\epsilon$ ) při harmonickém namáhání u ideálně elastických materiálů [31].	22
Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\epsilon$ ) při harmonickém namáhání u ideálně viskózních materiálů. $\delta$ = fázový posun [31].	23
Časová závislost napětí ( $\sigma$ ) a deformace ( $\epsilon$ ) při harmonickém namáhání u viskoelastických materiálů. $\delta$ = fázový posun [31].	23
Graf k vyhodnocení texturní profilové analýzy taveného sýra [upraveno podle 40]	28
Závislost elastického modulu pružnosti $G'$ na teplotě pro DSP:TSC v poměru 1:1 (—); 1:0 (- - -) a 0:1 (⋯⋯) [28].	31
Závislost fázového posunu $\tan \delta$ na teplotě pro DSP:TSC v poměru 1:1 (—); 1:0 (- - -) a 0:1 (⋯⋯), $T_c$ = teplota přechodu ( $G'=G''$ ) pro DSP:TSC v poměru 1:1 [28].	31
Závislost $\tan \delta$ na teplotě při chlazení analogů tavených sýrů.	34
Komplexní modul pružnosti vzorků 18 % gelu sladkého kaseinu při různých rychlostech chlazení [30].	35
Závislost komplexního modulu pružnosti $G^*$ na chlazení tavených sýrů: kontrolní vzorek bez $\kappa$ -karagenanu (■), vzorek bez tavicích solí s 1 % (w/w) $\kappa$ -karagenanu ( $\Delta$ ) a vzorek s tavicími solemi i $\kappa$ -karagenanem 1 % (w/w) (●) [46].	37
Závislost komplexního modulu pružnosti ( $G^*$ ) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s máslem (○), kokosovým olejem (■) a palmovým olejem (▲) a přidávkem hydrokoloidů (a): kontrolní vzorek bez hydrokoloidů; (b): $\lambda$ -karagenan; (c): $\iota$ -karagenan; (d): $\kappa$ -karagenan; (e): arabská guma; (f): lokustová guma[54].	40
Závislost $G'$ (■) a $G''$ (□) na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí solí DSP (hydrogenfosforečnan sodný).	45

Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli DSP (hydrogenfosforečnan sodný).....	46
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli TSPP (difosforečnan sodný). .....	46
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli TSPP (difosforečnan sodný). .....	47
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli STPP (trifosforečnan sodný). .....	48
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli STPP (trifosforečnan sodný). .....	49
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P5. ....	50
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P5. ....	50
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P9. ....	51
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P9. ....	52
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P13. ....	52
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P13. ....	53
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P20. ....	53
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P20. ....	54
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P28. ....	54
Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli P28. ....	55
Závislost $G'(\blacksquare)$ a $G''(\square)$ na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicí soli TSC (citronan sodný). ....	56

<i>Závislost tangenty fázového posunu na teplotě v průběhu chlazení analogů tavených sýrů s použitím tavicích solí TSC (citronan sodný).....</i>	<i>56</i>
<i>Závislost hodnoty pH na době skladování a druhu použitých tavicích solí: TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule n = 5 (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28). .....</i>	<i>58</i>
<i>Tvrdost modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule n = 5 (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28). .....</i>	<i>59</i>
<i>Relativní lepivost modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule n = 5 (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28). .....</i>	<i>60</i>
<i>Kohezivnost modelových vzorků tavených sýrů s použitím různých tavicích solí. TSC: citronan sodný, DSP: hydrogenfosforečnan sodný, TSPP: difosforečnan sodný, STPP: trifosforečnan sodný, polyfosforečnany se střední hodnotou počtu fosforů lineárně vázaných v molekule n = 5 (P5), 9 (P9), 13 (P13), 20 (P20) a 28 (P28). .....</i>	<i>61</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Surovinová skladba modelových vzorků (%). Ff – plnotučný; Lf - nízkotučný s pektinem; Lfc – nízkotučný kontrolní vzorek. ....</i>	<i>32</i>
<i>Tabulka 2: Surovinová skladba pro výrobu vzorků analogů tavených sýrů.....</i>	<i>38</i>