

- NOVELLA-RODRÍGUEZ, S., VECIANA-NOGUÉS, M.T., IZQUIERDO-PULIDO, M., VIDAL-CAROU, M.C. (2003): Distribution of biogenic amines and polyamines in cheese. *J.Food Sci.*, 68 (3), s. 750-755.
- PIRCHER, A., BAUER, F., PAULSEN, P. (2007): Formation of cadaverine, histamine, putrescine and tyramine by bacteria isolated from meat, fermented sausages and cheeses. *Eur. Food Res. Technol.*, 226, s. 225-231.
- SHALABY, A.R. (1996): Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Res. Int.*, 29, s. 675-69.
- SILLA SANTOS, M.H. (1996): Biogenic amines: their importance in food. *Int. J. Food Microbiol.*, 29, s. 213-231.
- SPANO, G. A KOL. (2010): Biogenic amines in fermented foods. *Eur. J.Clin. Nutr.*, 64, S95-S100.

Přijato do tisku 18. 6. 2012

Lektorováno 2. 7. 2012

## VLIV DÉLKY FOSFOREČNANOVÉHO ŘETĚZCE NA TEXTURNÍ VLASTNOSTI TAVENÝCH SÝRŮ

Gabriela Nagyová<sup>a</sup>, František Buňka<sup>a</sup>, Dalibor Kuchař<sup>b</sup>,  
Tomáš Grüber<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav technologie a mikrobiologie potravin,

Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,  
nám. T. G. Masaryka 5555, 76001 Zlín

<sup>b</sup> Fosfa akciová společnost, Hraniční 268, 691 41 Břeclav -  
Poštorná

### The Effect of Chain Length of Phosphate on Texture Properties of Processed Cheese

#### Abstrakt

Cílem práce bylo sledovat vliv přísady sodných solí polyfosforečnanů s různou délkou řetězce na vybrané texturní parametry (tvrdost, kohezivnost a relativní lepivost) a pH modelových tavených sýrů (obsah sušiny 40 % w/w, obsah tuku v sušině 50 % w/w). Bylo použito šest sodných solí polyfosforečnanů s různou délkou řetězce (střední délka řetězce: 3-28) a pro srovnání byly zařazeny i hydrogenufosforečnan sodný a difosforečnan sodný, a to v jednotné koncentraci 3 % (w/w). Byly testovány výrobky s úpravou pH (na cílovou hodnotu 5,70 - 5,80) a také produkty bez úpravy hodnot pH. Hodnoty tvrdosti a pH vyrobených vzorků byly sledovány po 2, 9 a 30 skladování při 6°C. S prodlužující se délkou řetězce fosforečnanů tvrdost tavených sýrů rostla. Úprava pH rovněž ovlivnila texturní parametry, nicméně obecný trend zůstal nezměněn.

**Klíčová slova:** tavený sýr, polyfosforečnany, textura, tvrdost, pH

#### Abstract

The aim of this work was to observe the effect of addition of polyphosphate sodium salts with different chain

length on selected textural parameters (hardness, cohesiveness and relative adhesiveness) and on pH-values of model processed cheese (dry matter content 40% w/w, fat content in dry matter 50% w/w). Six sodium salts of polyphosphate with different chain length were used (mean chain length: 3-28); sodium hydrogenphosphate and sodium diphosphate were applied for comparison. All phosphate salts were used in concentration 3% (w/w). Products with pH adjustment (on target value 5.70-5.80) were also tested. The hardness values and pH of processed cheese were observed after 2, 9 and 30 storage days at 6°C. When the chain length increased the hardness of processed cheese were rose. The adjustment of pH influenced the texture parameters; on the other hand, the general trend remained unchanged.

**Key words:** processed cheese, polyphosphates, texture, hardness, pH

#### Úvod

Tavené sýry se vyrábí zahříváním směsí různých druhů přírodních sýrů, které mohou být v různém stupni prozrálosti, s tavicími solemi za částečného podtlaku a stálého míchání než je dosaženo homogenní hmoty požadovaných vlastností (Guinee a kol., 2004). V tavených sýrech zajišťují emulgaci tuku a stabilizaci vody především proteiny - kaseiny. V systému přírodního sýra jsou však kaseiny (a jejich částečné hydrolyzáty) pomocí vápenatých můstků uspořádány do formy trojrozměrné sítě, což způsobí jejich imobilizaci a znemožňuje plnění jejich emulgačních funkcí. Z tohoto důvodu jsou při výrobě tavených sýrů přidávány tavicí soli, které v důsledku iontové výměny vápenatých iontů za sodné vytvoří z nerozpustného parakaseinátu vápenatého rozpustnější parakaseinát sodný. Parakaseinát sodný (uvolněný z trojrozměrné sítě) již může efektivně plnit svou emulgační a stabilizační funkci. Mezi nejčastěji používanými tavicími soli patří sodné soli fosforečnanů, polyfosforečnanů a citranů (Miruno a Lucey, 2007, Kaliappan a Lucey, 2011).

Během záhřevu a míchání taveniny dochází následně k postupnému navazování polyvalentních aniontů fosforečnanů na proteiny (nejčastěji přes vápenaté ionty), kde váží větší množství vody. Finální struktura je tvořena vápenatými můstky, fosforečnato-vápenatými komplexy, disulfidickými můstky, vodíkovými vazbami, elektrostatickými a hydrofobními interakcemi. Kromě výše zmíněných přitažlivých sil zde můžeme identifikovat i síly odpudivé, jež jsou představovány především elektrostatickými interakcemi v důsledku převažujícího negativního náboje na přítomných kaseinech. Mezi přitažlivými a odpudivými silami se při tvorbě finální struktury (tzv. krémování) ustavuje rovnováha, která však může být narušena celou řadou vnitřních i vnějších faktorů (Miruno a Lucey, 2007, Weiserová a kol., 2011). Jedním z klíčových faktorů je také hodnota pH taveniny. Optimální pH rozrátelného taveného sýra se obvykle pohybuje v intervalu 5,60-6,10. Klesající pH taveniny obvykle zvyšuje tuhost finálního výrobku. Naopak čím vyšší je pH taveniny, tím měkčí konzistenci lze očekávat.

Vliv tavicích solí na texturní parametry tavených sýrů se obvykle vysvětluje zejména prostřednictvím schopnosti jednotlivých fosforečnanů podpořit iontovou výměnu vápenatých a sodných solí a dále schopností ovlivnit hodnoty pH tavených sýrů a proces krémování (Miruno a Lucey, 2007, Kaliappan a Lucey, 2011, Weiserová a kol., 2011, Dimitreli a Thomareis, 2009, Marchesseau a kol., 1997).

Mezi jednotlivými faktory existují interakce, například platí, že s rostoucím pH taveniny se schopnost iontové výměny zvyšuje (Shirashoji a kol., 2010, Cunha a Viotto, 2010). V praxi jsou používány sodné soli polyfosforečnanů s různou délkou řetězce. Ucelená studie, která by zkoumala vliv délky řetězce polyfosforečnanu na texturu tavených sýrů, však není v dostupné literatuře prezentována.

Cílem této práce bylo (i) popsat vliv přídavku polyfosforečnanů s různou délkou řetězce na hodnoty pH a vybrané texturní parametry tavených sýrů; a (ii) porovnat texturní parametry tavených sýrů, u kterých bylo upraveno pH na optimální hodnoty s výrobou bez úpravy pH.

## Materiál a metody

Pro tento experiment byla vytvořena modelová řada tavených sýrů s 40 % (w/w) sušiny a 50 % (w/w) tuku v sušině. Základními surovinami byla eidamská cihla (obsah sušiny ~50 % w/w, ~30 % tuku v sušině w/w; zralost 7 týdnů), máslo (obsahu sušiny ~84 % w/w, tuk v sušině ~82 % w/w), voda a 3 % (w/w) tavicích solí (přepočítáno na celkovou hmotnost taveniny a bezvodé formy solí). Jako tavicí soli byly použity sodné soli polyfosforečnanů s různým počtem atomů fosforu v molekule (Fosfa akciová společnost, Břeclav): trifosforečnan sodný ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ; P3), sodné soli polyfosforečnanů se středními délkami řetězce ~5, ~9, ~13, ~20 a ~28 fosforečnanových zbytků (označováno dále jako P5, P9, P13, P20, resp. P28). Pro srovnání byly vyrobeny také tavené sýry, kam byly samostatně aplikovány hydrogenufosforečnan sodný ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; P1) a difosforečnan sodný ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; P2).

Modelové vzorky byly vyráběny jednak bez úpravy pH a dále s úpravou pH na optimální hodnoty v rozmezí 5,70-5,80. K úpravě byly použity kyselina chlorovodíková nebo hydroxid sodný (v koncentracích  $c = 1 \text{ mol/l}$ ). Množství kyseliny nebo zásady bylo vypočteno z kalibračních křivek provedených v pilotním experimentu (není součástí této práce). Pro zabezpečení konstantního obsahu sušiny byly přídavky kyseliny nebo zásady korigovány menšími dávkami vody v surovinové skladbě.

Modelová řada byla vyrobena v laboratorních podmínkách za použití přístroje Vorwerk Thermomix TM31 (Vorwerk & Co., GmbH, Wuppertal, Germany). Tavicí teplota byla 90 °C s výdrží po dobu 1 minuty. Vyrobena tavenina byla dávkována do polypropylenových kelímků (válcový tvar, objem ≈50 ml) s přivařitelným víčkem. Kyselina chlorovodíková nebo hydroxid sodný byly do taveniny přidávány při dosažení teploty 85-86 °C. Každý typ výrobku (s různými přídavky fosforečnanů a v obou variantách úpravy pH - s úpravou a bez úpravy) byl

vyráběn třikrát. Vzorky byly až do okamžiku analýz skladovány při chladírenských teplotách ( $6 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Texturní analýza byla provedena pomocí texturního analyzátoru TA-XT plus (Stable Micro Systems, Ltd.) dvojitou penetrací válcové sondy o průměru 20 mm do hloubky 10 mm (rychlost penetrace sondy  $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), a to po 2, 9 a 30 dnech skladování. Před měřením byly vzorky temperovány na konečnou teplotu 16 °C. Vyhodnocovány byly tvrdost, kohezivnost a relativní lepivost vzorků (Weiserová a kol., 2011). Hodnoty pH byly měřeny pH metrem se skleněnou elektrodou (Sper, Eutech Instruments, Oakton, Malaysia) při teplotě  $16 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Měření probíhalo po 2, 9 a 30 dnech skladování, přičemž byly měřeny vždy 3 vzorky ze stejné šarže (každá varianta byla vyrobena ve třech šaržích;  $n = 9$ ).

## Výsledky a diskuze

Výsledky měření pH modelových vzorků bez aplikace kyseliny nebo zásady jsou uvedeny v Tab. 1. Se zvyšující se délkou řetězce polyfosforečnanu se snižovaly hodnoty pH taveného sýra ( $P < 0,05$ ). Vzorky s P9, P13, P20 a P28 měly prakticky obdobnou hodnotu pH v intervalu 5,35-5,44. Naopak vzorky s aplikací P1, P2 a P3 měly pH vysoké, a to v intervalu 6,41-6,48. Vzorky, u kterých bylo pH upraveno, vykazovaly hodnoty tohoto parametru v intervalu 5,66-5,87, což je možné označit jako uspokojující shodu.

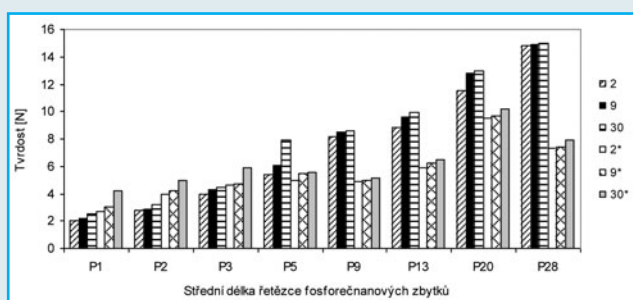
**Tab. 1** Závislost hodnot pH modelových tavených sýrů (bez úpravy pH) na délce řetězce (P1-P28) aplikovaných sodných solí polyfosforečnanů \*

| Aplikovaná sodná sůl polyfosforečnanu | Hodnota pH**               |
|---------------------------------------|----------------------------|
| P1                                    | 6,48 ± 0,02 <sup>a</sup>   |
| P2                                    | 6,42 ± 0,03 <sup>b</sup>   |
| P3                                    | 6,41 ± 0,02 <sup>b</sup>   |
| P5                                    | 5,95 ± 0,02 <sup>c</sup>   |
| P9                                    | 5,44 ± 0,02 <sup>d</sup>   |
| P13                                   | 5,38 ± 0,03 <sup>d,e</sup> |
| P20                                   | 5,36 ± 0,02 <sup>e</sup>   |
| P28                                   | 5,35 ± 0,02 <sup>e</sup>   |

\* Hodnoty pH uvedeny jako průměr ± S.D.

\*\* Výsledky byly vyhodnoceny pomocí Wilcoxonova testu. Rozdílné písmenné indexy značí signifikantní rozdíl mezi hodnotami ( $P < 0,05$ )

**Obr. 1** Vliv délky fosforečnanového řetězce na tvrdost [N] tavených sýrů po 2., 9. a 30. dnech skladování



Poznámky:

- u vzorků označených "\*\*\*" bylo upraveno pH na hodnoty 5,66-5,87

- P1 - hydrogenufosforečnan sodný, P2 - difosforečnan sodný, P3 - trifosforečnan sodný, P5, P9, P13, P20, P28 - sodné soli polyfosforečnanů se středními délkami řetězce ~5, ~9, ~13, ~20 a ~28 fosforečnanových zbytků

Výsledky závislosti tvrdosti tavených sýrů na přidavku fosforečnanů s různou délkou řetězce jsou uvedeny na Obr. 1. Druhý den po výrobě bylo zjištěno, že s rostoucí délkou řetězce fosforečnanu se tvrdost tavených sýrů (bez úpravy pH) zvyšovala ( $P < 0,05$ ). Obecně platí, že s rostoucí délkou řetězce sodných solí fosforečnanů roste také schopnost iontové výměny. Přídavek tavicích solí vede k dispergaci kaseinu, která je tím intenzivnější, čím účinnější je iontová výměna. Intenzivnější dispergace kaseinu umožní těmto bílkovinám lépe rozvinout své emulgační a hydratační schopnosti a stabilizovat ve směsi přítomný tuk i vodu. S rostoucím rozsahem procesů hydratace proteinů a emulgace tuku narůstá také intenzita interakcí v tavenině a tím také intenzita zesíťování kaseinů. Čím vyšší stupeň zesíťování v matici výrobku tím tužší tavený sýr je možné očekávat (Mizuno a Lucey, 2007, Kaliappan a Lucey, 2011, Weiserová a kol., 2011, Dimitreli a Thomareis, 2009, Marchesseau a kol., 1997). Během 30denního skladování hodnoty tvrdosti rostly ( $P < 0,05$ ). Nicméně závislost tvrdosti vzorků na délce řetězce fosforečnanu zůstala nezměněna. Zvyšování tvrdosti tavených sýrů v průběhu skladování se obvykle vysvětluje hydrolyzou použitých tavicích solí. Vzhledem k tomu, že ke změně dochází i v případě hydrogenfosforečnanu sodného (monofosforečnan), je možné předpokládat i jiné interakce v tomto systému (Weiserová a kol., 2011).

U vzorků, kde byly použity P1, P2 a P3 byly hodnoty pH snižovány využitím kyseliny chlorovodíkové. Tvrdost tavených sýrů se s poklesem pH mírně zvýšila ( $P < 0,05$ ), což se očekávalo. Naopak pH vzorků, kam byly aplikovány fosforečnanů se střední délkou řetězce 9 a výše, bylo hydroxidem sodným zvyšováno (pro dosažení optima pH pro roztíratelné tavené sýry). S nárůstem pH produktu se snižovala i jeho tvrdost ( $P < 0,05$ ). Tento jev je známý a vysvětluje se prostřednictvím nábojů na kaseinových bílkovinách. Pokud se hodnoty pH přibližují izoelektrickému bodu kaseinů (uzančně  $pI \approx 4,6$ ), pak se náboje na kaseinech vyrovnávají a jednotlivé řetězce se více přitahují. Naopak při vzdalování se od izoelektrického bodu kaseinů (zejména při pH nad 6,0) převládají na řetězcích záporné náboje, které zvyšují vzdálenost mezi proteiny, čímž se struktura stává méně tuhou (Mizuno a Lucey, 2007, Kaliappan a Lucey, 2011).

Zajímavý je však jev pozorovaný u výrobků, kam byla použita sodná sůl polyfosforečnanu se střední délkou řetězce  $\approx 5$ . Ačkoliv zde hodnota pH byla mírně snižována (řádově o dvě desetiny), tvrdost taveného sýra se snížila, což neodpovídá výše zmíněnému trendu. Z práce Mizuno a Lucey, (2007) vyplývá, že schopnost iontové výměny fosforečnanů nezávisí pouze na délce řetězce, ale také na hodnotě pH systému. Při obousměrném vzdálení se od optima můžeme očekávat pokles schopnosti iontové výměny. Pokles iontové výměny a tudíž snížení intenzity dispergace kaseinů mohl mít za následek pokles hodnot tvrdosti, který nebyl kompenzován mírným posunem pH směrem k izoelektrickému bodu kaseinu.

Kohezivnost je popisována jako síla vnitřních vazeb, které tvoří potravinu. Hodnoty kohezivnosti se pohybovaly

v rozmezí 0,49-0,60. Lepivost je označení práce potřebné k překonání přitažlivých sil mezi povrchem taveného sýra a povrchem sondy. Vzhledem k penetračním zkouškám byl zvolen parametr relativní lepivosti (vztahený k tuhosti vzorku) (Weiserová a kol., 2011). Hodnoty relativní lepivosti jednotlivých vzorků tavených sýrů se pohybovaly v rozmezí 0,29-0,41. S rostoucí délkou fosforečnanového řetězce nebyl pozorován jednoznačný trend ve změnách kohezivnosti ani relativní lepivosti modelových tavených sýrů.

## Závěr

Cílem práce bylo popsat vliv přidavku polyfosforečnanů s různou délkou řetězce na hodnoty pH a vybrané texturní parametry tavených sýrů; a porovnat texturní parametry tavených sýrů, u kterých bylo upraveno pH na optimální hodnoty s výrobky bez úpravy pH. S rostoucí délkou řetězce použitého fosforečnanu tvrdost tavených sýrů rostla a pH se naopak snižovalo. Po přidavku hydroxidu sodného a snížení pH vzorků byl pozorován nárůst tvrdosti. Při zvyšování pH docházelo k poklesu tvrdosti. Úpravou pH do optimální oblasti (5,66-5,87) však základní trend závislosti tvrdosti na délce řetězce použitých fosforečnanů nebyl dotčen.

## Literatura:

- GUINEE, T.P., CARIĆ, M., KALÁB, M. (2004): Pasteurized processed cheese and substitute/imitation cheese products. In P. F. Fox, P. L. H. McSweeney, T. P. Cogan, & T. P. Guinee (Eds.), *Cheese: Chemistry, physics and microbiology* (3rd edn.). Major cheese groups, 2 (pp. 349-394) London, UK: Elsevier Applied Science.
- MIZUNO, R., LUCEY, J.A. (2007): Properties of Milk Protein Gels Formed by Phosphates. *Journal of Dairy Science*, 90, s. 4524-4531.
- KALIAPPAN, S., LUCEY, J. A. (2011): Influence of mixtures of calcium-chelating salts on the physicochemical properties of casein micelles. *Journal of Dairy Science*, 94, s. 4255-4263.
- WEISEROVÁ, E., DOUDOVÁ, L., GALIOVÁ, L., ŽÁK, L., MICHÁLEK, J., JANIŠ, R., BUŇKA, F. (2011): The effect of combination of sodium phosphates in binary mixtures on selected texture parameters of processed cheese spreads. *International Dairy Journal*, 21, s. 979-986.
- DIMITRELI, G., THOMAREIS, A. (2009): Instrumental textural and viscoelastic properties of processed cheese as effected by emulsifying salts and in relation to its apparent viscosity. *International Journal of Food Properties*, 12, s. 261-275.
- MARCHESSAU, S., GASTALDI, E., LAGAÚDE, A., CUQ, L.A. (1997): Influence of pH on Protein Interactions and Microstructure of Processed Cheese. *Journal of Dairy Science*, 80 (8), s. 1483-1489.
- SHIRASHOJI, N., JAEGGI, J. J., LUCEY, J. A. (2010): Effect of sodium hexametaphosphate concentration and cooking time on the physicochemical properties of pasteurized processed cheese. *Journal of Dairy Science*, 93, s. 822-835.
- CUNHA, C. R., VIOTTO, W. H. (2010): Peptization, functional properties, and sensory acceptance of processed cheese spreads made with different emulsifying salts. *Journal of Dairy Science*, 75, s. 113-120.

## Poděkování:

Tato práce vznikla za podpory interního grantu UTB ve Zlíně č. IGA/FT/2012/026 financovaného z prostředků specifického vysokoškolského výzkumu.

Přijato do tisku 15. 6. 2012

Lektorováno 12. 7. 2012