

(np. lipooksygenazy). Widocznym efektem ogrzewania produktów zawierających znaczne ilości białek jest zachodzący proces brunatnienia, ulegający intensyfikacji wraz ze wzrostem stosowanej temperatury. Proces ten jest efektem oddziaływania grup aminowych białek z grupami aldehydowymi sacharydów oraz produktów utleniania lipidów. Efektem termicznej degradacji białek oraz dalszych przemian produktów rozkładu aminokwasów jest tworzenie związków zapachowych. Procesy ogrzewania wpływają w tym przypadku na kształtowanie cech zapachowych produktów żywnościowych zarówno w pożądanym, jak i niepożądanym zakresie. Na skutek ogrzewania produktów wysokobiałkowych może zachodzić sieciowanie polimerów w reakcji Maillarda, jak również reakcja transamidacji. Oprócz przemian chemicznych i biochemicznych zachodzących pod wpływem ogrzewania proces ten powoduje również odwodnienie oraz zmiany cech reologicznych produktów. Zmiany cech reologicznych są zależne od struktury produktu i zdolności białek do utrzymywania wody. Na przykład w mięsie pod wpływem cieplnej denaturacji następuje związanie włókien mięśniowych, z kolei kolagen ulega przekształceniu do rozpuszczalnej żelatyny, powodując zmniejszenie twardości mięsa. Ogrzewanie w temperaturze 30–60°C powoduje znaczący wyciek wody, uzależniony także od rodzaju ogrzewanego mięsa.

Wpływ utleniania

Białka są związkami podatnymi na procesy utleniania. Procesy te mogą zachodzić pod wpływem tlenu singletowego, anionorodnika ponadtlenkowego oraz rodnika hydroksylowego. W procesach utleniania białek mogą również brać udział produkty autooksydacji lipidów czy też nadtlenek wodoru, który znajduje zastosowanie w wybranych procesach technologicznych. Czynnikiem utleniającym białka są także chiny, będące produktami utleniania polifenoli. Efektem utleniania białek może być:

- powstanie brunatnego zabarwienia (reakcje produktów utleniania lipidów z białkami),
- przerywanie łańcuchów peptydowych (działanie utlenionych lipidów z udziałem aktywnych form tlenu),
- utlenianie reszt aminokwasów (na skutek naświetlania w obecności ryboflawiny czy błękitu metylenowego).

Produkty procesu utleniania mogą wpływać na właściwości zapachowe produktów żywnościowych bezpośrednio lub pośrednio (prekursory nowych związków zapachowych).

Wpływ promieniowania

Szczególną rolę w zmianach substancji białkowych odgrywa promieniowanie jonizujące. W zależności od stężenia aminokwasów, zawartości substancji ochronnych i sensybilizatorów, jak również dawki zaabsorbowanego promieniowania przyczynia się ono do:

- dekarboksylacji aminokwasów,
- utleniania aminokwasów.

Szczególnie podatne na działanie promieniowania są aminokwasy siarkowe (co w warunkach beztlenowych skutkuje powstaniem siarkowodoru czy też wolnej siarki), natomiast aminokwasy aromatyczne podlegają hydroksylacji (pierścień aromatyczny ulega rozerwaniu).

2.2.7. Modyfikowanie białek

Proces hydrolizy enzymatycznej

W procesie enzymatycznej hydrolizy białek są wykorzystywane enzymy proteolityczne pochodzenia roślinnego (m.in. papaina, ficyna, bromelaina), pochodzenia zwierzęcego (m.in. pepsyna, tripsyna, chymotrypsyna) oraz pozyskane z drobnoustrojów (m.in. alkalaza, neutraza). Zależnie od warunków prowadzenia procesu hydrolizy można uzyskać różnorodne produkty końcowe: aminokwasy, peptydy, oligopeptydy lub polipeptydy. Enzymatyczna hydroliza białek znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, m.in. w wytwarzaniu:

- serów,
- tradycyjnych przetworów z nasion soi,
- solonych i marynowanych ryb,
- izolatów białek kryła,
- sosów sojowych,
- preparatów dietetyczno-odżywczych.

Zbliżone przemiany proteolityczne mają zarazem miejsce podczas dojrzewania mięsa, produkcji piwa i pieczywa, jak również w procesach modyfikowania właściwości izolatów białkowych. W wyniku tych procesów zmianom ulegają właściwości surowców i produktów żywnościowych, takie jak właściwości reologiczne, rozpuszczalność izolatów białkowych oraz zdolność do żelowania, emulgowania i tworzenia piany, tworzą się również specyficzne związki kształtujące smakowość produktu. Produkty będące efektem hydrolizy białek cechują się intensywnymi i charakterystycznymi właściwościami sensorycznymi. Przykładem mogą stanowić hydrolizaty przypraw, w których wytwarzaniu stosuje się kazeinę, albuminy mleka, gluten z pszenicy, drożdże czy też mąkę z nasion roślin strączkowych.

Procesy hydrolizy pozwalają na wytwarzanie produktów białkowych o częściowo zredukowanych właściwościach alergicznych i immunologicznych (dotyczy to w szczególności produktów pochodzenia mlecznego). Hydroliza enzymatyczna jest wykorzystywana w produkcji ukierunkowanych dietetycznie odżywek z białek serwatkowych mleka. Hydrolizaty białek serwatkowych, kazeiny, ale także soi znajdują zastosowanie w produkcji odżywek dla niemowląt z zaburzeniami wchłaniania i trawienia.

Wytwarzanie plastein

Plasteiny, będące polipeptydami o masie cząsteczkowej ok. 3 Da (daltonów), uzyskuje się na drodze katalizy enzymatycznej białek. Powstałe produkty charakteryzują się określonym składem aminokwasowym oraz właściwościami funkcjonalnymi. Tak zwana reakcja plasteinowa znalazła zastosowanie m.in. w odszczępieniu fenylalaniny szkodliwej w przypadku osób cierpiących na fenylketonurię czy też we wzbogacaniu w metioninę.

Zastosowanie transglutaminazy

Transglutaminaza występuje w krwi ssaków i bierze udział w wytwarzaniu skrzepów. Ten występujący w handlu enzym jest przeważnie pochodzenia mikrobiologicznego. W przemyśle spożywczym znajduje zastosowanie jako:

- substrat pomocniczy w procesie żelowania białek w farszach wędlin i galaretek rybnych,
- substancja wiążąca kawałki mięsa i ryb w produktach,
- substancja zastępująca polifosforany.

Transglutaminaza znalazła również wykorzystanie w przygotowywaniu jadalnych błon białkowych o ukierunkowanych właściwościach barierowych, teksturowaniu białek oraz we wzbogacaniu w niezbędne aminokwasy (gluten pszenicy w lizynie).

Proces alkilowania

Alkilowanie, czyli reakcje chemiczne polegające na przeniesieniu grupy alkilowej lub aryloalkilowej z jednego do drugiego związku chemicznego, znajdują zastosowanie w modyfikowaniu białek. W tym przypadku wykorzystuje się reakcje grup karbonylowych z resztami aminokwasów w takich procesach, jak:

- traktowanie aldehydem mrówkowym pasz celem zapobieżenia zbyt nadmiernej hydrolizie i deaminacji białek przez mikroflorę żywca bydła i owiec,
- wiązanie enzymów na nośnikach z wykorzystaniem aldehydów glutarowego i mrówkowego,
- garbowanie osłonek kolagenowych (produkcja wędlin) z zastosowaniem aldehydu mrówkowego.

Należy przy tym mieć na uwadze, że alkilowane pochodne mają odmienne właściwości funkcjonalne, a ich przyswajalność może być niższa w porównaniu do substratu wyjściowego. Proces alkilowania zachodzi również w warunkach naturalnych, nierzadko jako proces niepożądany, czego przykładem jest reakcja związków karbonylowych (m.in. aldehydu malonowego i glioksalu, pochodnych procesów autooksydacji lipidów) z resztami aminokwasów w podwyższonej temperaturze czy też w trakcie przechowywania w niskich temperaturach, której efektem jest zmiana zapachu, barwy oraz spadek wartości biologicznej białka.

ne wodzie używanej dla celów przemysłowych są zróżnicowane w zależności od charakteru produkcji i przeznaczenia wody. Woda w przemyśle spożywczym jest wykorzystywana zarówno do celów technologicznych (woda technologiczna), jak i do celów technicznych czy pomocniczych niezbędnych do przetwarzania surowców. Woda technologiczna jest używana do przygotowania surowców do przerobu (mycie, blanszowanie), jako rozpuszczalnik, ale również może stanowić składnik finalnego produktu w takich produktach jak napoje bezalkoholowe, piwo czy też soki owocowe odtwarzane z koncentratu. Woda stosowana do celów technologicznych powinna odpowiadać warunkom stawianym wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Jednak niektóre działy przemysłu spożywczego, ze względów technologicznych, stawiają wymagania specjalne. Zakłady przemysłu spożywczego najczęściej jako źródło wody wykorzystują wodę wodociągową, jednak część zakładów zlokalizowanych poza miastem może korzystać w własnych ujęć wody. Woda taka powinna być poddawana procesowi uzdatniania, którego celem jest przede wszystkim usunięcie związków powodujących mętność (np. związki amonowe, związki żelaza) i nadających wodzie barwę.

3.5.1. Metody oczyszczania i uzdatniania wody

Uzdatnianie wody oznacza dostosowanie jej właściwości i składu do wymagań, które bezpośrednio wynikają z jej przeznaczenia. Wodę wykorzystywaną w przemyśle spożywczym, w zależności od źródła zaopatrzenia i kierunku zastosowania, można poddawać różnym zabiegom, których podstawą doboru są fizyczne, chemiczne i biologiczne badania wody ze źródła zaopatrzenia. Woda przeznaczona do celów technologicznych najczęściej jest poddawana:

- odżelazianiu,
- odmanganianiu,
- filtracji,
- zmiękczeniu,
- demineralizacji,
- dezynfekcji.

Woda przeznaczona do celów technicznych jest zmiękczana, odgazowywana, dodaje się do niej fosforany korygujące i reduktory tlenu, a także inhibitory korozji. Wymagania jakościowe i postęp techniczny wymuszają stosowanie, poza tradycyjnymi procesami, również nowych rozwiązań i materiałów, dzięki czemu proces uzdatniania staje się bardziej efektywny i mniej obciążający środowisko.

Odżelazianie wody

Odżelazianie wody jest to proces polegający na utlenianiu jonów Fe(II) do Fe(III), a następnie usunięciu wytrąconych związków Fe(OH)₃ z uzdatnionej wody w pro-

cesie sedymentacji lub(i) filtracji. Zawartość żelaza w wodzie pozyskiwanej w zakładach przetwórstwa spożywczego zazwyczaj przekracza dopuszczalną wartość 0,2 mg/l, dlatego też należy je usuwać z wody przeznaczonej na cele technologiczne. Wybór metody usuwania nadmiaru żelaza z wody zależy od rodzaju i ilości związków żelaza obecnych w wodzie przeznaczonej do uzdatniania. W warunkach przemysłowych najczęściej stosuje się: filtrację; napowietrzanie i filtrację; napowietrzanie, sedymentację i filtrację; alkalizację, napowietrzanie, sedymentację i filtrację; chemiczne utlenianie i filtrację lub koagulację i filtrację.

Odmanganianie wody

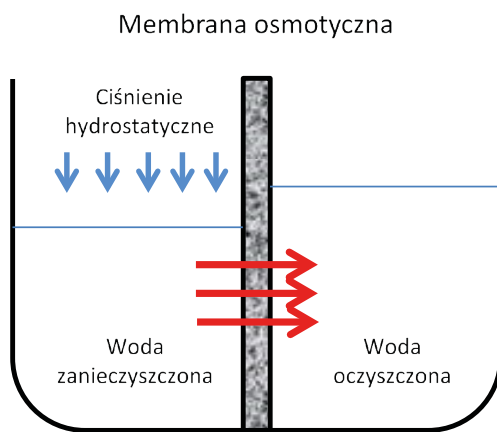
Jest to proces polegający na hydrolizie i utlenianiu jonów Mn(II) do Mn(IV) i wytraceniu ich w postaci $MnO_2 \cdot H_2O$. Proces ten jest zbliżony do procesu odżelaziania i w praktyce przemysłowej bardzo często prowadzi się je jednocześnie. Odmanganianie wody można prowadzić poprzez napowietrzanie i filtrację; alkalizację, napowietrzanie i filtrację; napowietrzanie i filtrację przez wpracowane złoża filtracyjne; chemiczne utlenianie i filtrację; koagulację i filtrację; filtrowanie przez kationit manganowy; utlenianie w warstwie wodonośnej. Ze względu na trwałość związków manganu i trudności w hydrolizowaniu nie wszystkie metody mogą być stosowane w warunkach przemysłowych.

W warunkach przemysłowych w procesie odżelaziania i odmanganiania wody wykorzystuje się coraz częściej aktywne masy filtracyjne. Piasek kwarcowy jest zastępowany materiałami filtracyjnymi, które aktywnie oddziałują przez reakcje zachodzące na powierzchni złoża. Dodatkowo są one znacznie bardziej efektywne i bezpieczne ekologicznie. Wykorzystuje się m.in. naturalne i syntetycznie uwodnione glinokrzemiany, które stanowią masy utleniające i filtrujące, o właściwościach molekularno-sitowych, sorpcyjnych i jonowymiennych.

Zmiękczenie, demineralizacja

Jest to proces polegający na usuwaniu z wody jonów powodujących twardość, głównie kationów wapnia Ca^{2+} i magnezu Mg^{2+} . Wśród metod zmiękczenia wody, ze względu na rodzaj stosowanych procesów, można wyróżnić metody strąceniowe, jonitowe oraz membranowe. Proces demineralizacji natomiast powoduje usunięcie z wody wszystkich obecnych w niej soli. Może być przeprowadzony metodami termicznymi, elektrochemicznymi, jonitowymi oraz membranowymi. Metody strąceniowe i jonitowe najczęściej są wykorzystywane do uzdatniania wody technicznej, np. wody do zasilania kotłów parowych. Metody membranowe są metodami najczęściej wykorzystywanymi do uzdatniania wody przeznaczonej na cele technologiczne. Metody te obejmują procesy, w których dwa roztwory są rozdzielone membraną o określonej selektywności. Ich stosowanie umożliwia oczyszczanie i rozdział roztworu na różne składniki. W wyniku rozdziału na membranie strumień roztworu zasilającego (tj. nadawy), zostaje rozdzielony na strumień

roztworu zagęszczonego (tj. retentatu) i strumień filtratu (tj. permeatu). Siłą napędową w procesach membranowych może być różnica ciśnień, stężeń, potencjału elektrycznego, prężności par czy też aktywności termodynamicznej. Do uzdatniania wody praktyczne zastosowanie znalazły ciśnieniowe metody membranowe, takie jak mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i najczęściej stosowana w przemyśle spożywczym odwrócona osmoza (rysunek 3-2).



Rysunek 3-2. Schemat procesu odwróconej osmozy

Odwrócona osmoza, nazywana również hiperfiltracją, jest procesem, którego podstawą jest osmoza naturalna polegająca na samorzutnym przenikaniu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną w kierunku roztworu o większym stężeniu. Odwrócona osmoza polega natomiast na przejściu rozpuszczalnika z roztworu o większym stężeniu do roztworu bardziej rozcieńczonego na skutek przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego, większego od ciśnienia osmotycznego. Jest to przepływ odwrotny w stosunku do osmozy naturalnej. Wykorzystanie procesu odwróconej osmozy jest uwarunkowane przede wszystkim możliwością doboru odpowiednich półprzepuszczalnych membran. W wyborze tym istotną rolę odgrywa powinowactwo wody z materiałem membran, wielkość porów ma mniejsze znaczenie, gdyż proces rozdziału ma charakter rozpuszczania i dyfuzji. Przez membranę przechodzą cząstki o masie mniejszej niż 50 Da, co w praktyce oznacza możliwość oddzielenia soli nieorganicznych oraz organicznych związków małocząsteczkowych. Uzyskany permeat jest praktycznie czystą wodą. Ze względu na duże wartości ciśnień osmotycznych rozdzielanych roztworów istnieje konieczność stosowania wysokich ciśnień transmembranowych w granicach 2–10 MPa. Dodatkowo membrany stosowane w procesie odwróconej osmozy są wrażliwe na niektóre warunki środowiskowe, takie jak wysoka temperatura, wahania *pH* czy

też zanieczyszczenia zawiesinami, obrostami biologicznymi i osadami soli. Dlatego też woda poddawana uzdatnianiu w procesie odwróconej osmozy musi być wstępnie oczyszczona (chlorowanie, koagulacja, sedymentacja, kilkustopniowa filtracja). Moduły membranowe wykorzystywane w przemyśle pozwalają na uzyskanie dużej powierzchni rozdziału w niewielkiej objętości.

Dezynfekcja wody

Dezynfekcja wody jest kolejnym niezbędnym procesem, którego zadaniem jest zniszczenie lub inaktywacja żywych i przetrwalnikujących form mikroorganizmów patogennych oraz zapobieganie ich ewentualnemu wtórnemu rozwojowi. Część mikroorganizmów bytujących w wodzie jest usuwana w procesach sedymentacji i filtracji, pozostałe muszą zostać zniszczone w procesie dezynfekcji, który najczęściej stanowi ostatni etap procesu uzdatniania wody. Do całkowitej eliminacji mikroorganizmów są stosowane procesy, w których wykorzystuje się metody chemiczne i fizyczne, jednak dobór odpowiedniego środka oraz ustalenie wielkości dawki i czas kontaktu może mieć kluczowe znaczenie dla uzyskania pełnego efektu dezynfekcji.

Metody chemiczne wykorzystywane w procesie dezynfekcji wody polegają na wprowadzeniu do wody silnych utleniaczy: chloru, podchlorynów, ditlenku chloru, chloramin czy też ozonu. Metodą dezynfekcji, która jest najbardziej rozpowszechniona i zarazem najtańsza, jest chlorowanie. Jednak powstające trichlorometany i chlorowce organiczne stanowią zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego. Efektywnym, a zarazem uzasadnionym ekonomicznie rozwiązaniem w procesie dezynfekcji wody jest stosowanie ozonu. Ozon jest bardzo silnym utleniaczem a także środkiem dezynfekującym, który w swojej skuteczności przewyższa pięćdziesięciokrotnie powszechnie stosowany chlor. Dodatkowo stosowanie ozonu nie wywołuje powstawania toksycznych produktów ubocznych. Ozon wykazuje dużą efektywność obniżania liczebności glonów i pierwotniaków oraz pleśni i grzybów, a także skuteczność niszczenia bakterii z rodzaju *Salmonella*, gronkowców, *E. coli* oraz laseczek i zarodników *Clostridium*. Właściwości ozonu pozwalają również na jego wykorzystywanie w celu usunięcia żelaza, manganu, amoniaku, a także siarkowodoru z wody.

Metody fizyczne to przede wszystkim obróbka termiczna wody, naświetlanie promieniami ultrafioletowymi, zastosowanie ultradźwięków lub promieniowania gamma oraz ultrafiltracja. Najskuteczniejszą, a zarazem szybką i nieobciążającą środowiska metodą dezynfekcji fizycznej jest wykorzystanie promieniowania ultrafioletowego. Dezynfekowana woda musi być całkowicie klarowna, gdyż nawet niewielkie ilości zawiesin mogą spowodować rozproszenie promieni, a przez to zmniejszenie skuteczności dezynfekcji. Największą jednak wadą tej metody jest to, że działanie dezynfekujące występuje tylko podczas naświetlania wody promieniami UV, co powoduje niebezpieczeństwo wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

3.5.2. Kryteria jakości higienicznej wody

Woda jest integralną częścią żywności, jest także niezbędnym składnikiem dodawanym do żywności w procesach jej przetwarzania. Dlatego też jej jakość ma tak duże znaczenie w przemyśle spożywczym. Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest regulowana odpowiednimi przepisami prawnymi (patrz pkt 3.5.). Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi musi odpowiadać następującym wymaganiom ogólnym:

- nie może zawierać substancji toksycznych lub szkodliwych dla zdrowia ani składników wywierających wpływ na jej wygląd i smak,
- powinna być przezroczysta, bezbarwna, bez zapachu, o przyjemnym, orzeźwiający smaku,
- nie może zawierać bakterii chorobotwórczych,
- nie powinna zawierać nadmiernych ilości związków wapnia, magnezu żelaza, manganu, chlorków, siarczanów i azotanów, a także pozostawiać po odparowaniu więcej niż 500 mg/dm³ suchej pozostałości,
- powinna zawierać w odpowiednich ilościach wszystkie substancje potrzebne organizmowi ludzkiemu do prawidłowego funkcjonowania (np. jod, fluor).

Najważniejsze wybrane parametry fizykochemiczne wody, jak i ich dopuszczalne stężenia w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi przedstawiono w tabeli 3-3.

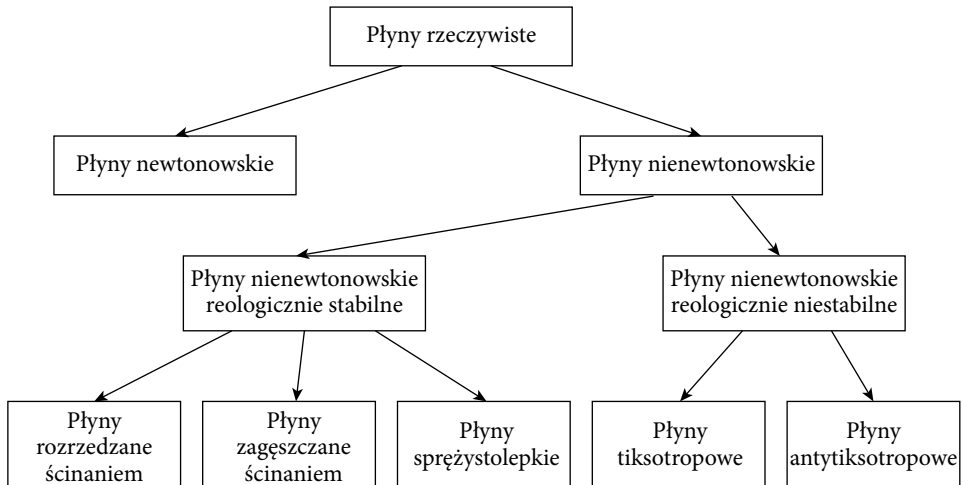
Bardzo istotnym parametrem jakości wody jest również jej czystość mikrobiologiczna. Podstawowe wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda, przedstawiono w tabeli 3-3.

Tabela 3-3. Wybrane wymagania organoleptyczne, fizykochemiczne i mikrobiologiczne dla wody do picia (wg rozporządzenia MZ z dnia 07.12.2017 r.)

Wskaźnik	Jednostka miary	Dopuszczalne wartości lub zakresy
Mętność	NTU	1
Zapach	–	akceptowalny
Smak	–	akceptowalny
Odczyn	pH	6,5–9,5
Przewodność	μS/cm w 20°C	0–2500
Twardość (CaCO ₃)	mg/L	60–500
Amoniak	mg/L	0,5
Azotany (V)	mg/L	50
Chlorki	mg/L	250
<i>Escherichia coli</i>	jtk	0/100 ml
Enterokoki	jtk	0/100 ml

Od 2008 roku wprowadzono również obowiązek badania ciepłej wody w kierunku obecności bakterii *Legionella*. W ciepłej wodzie liczba mikroorganizmów z rodzaju *Legionella sp.* musi być mniejsza niż 100 jtk/100 ml. Obowiązek ten dotyczy

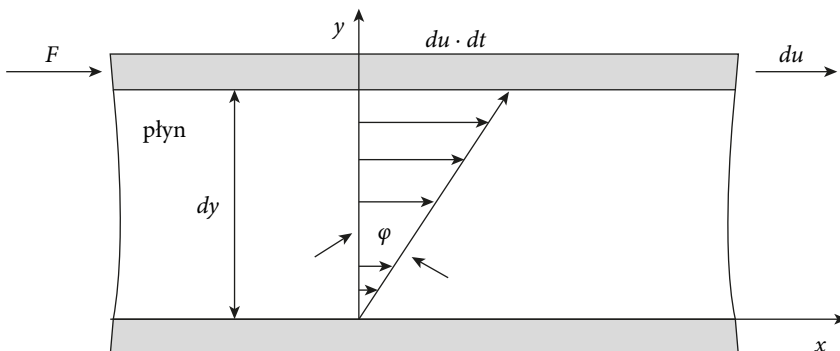
reologicznie stabilne zmieniają swoje właściwości w czasie ścinania. Dwie grupy cieczy nielawtonowskich reprezentują trzy klasy płynów o całkowicie innych właściwościach. W tej kategorii płynów nielawtonowskich reologicznie stabilnych wyróżnia się takie płyny, jak: rozrzedzane ścinaniem, zagęszczane ścinaniem oraz płyny lepkosprężyste. Natomiast płyny nielawtonowskie niestabilne reologicznie dzieli się na dwie grupy – płyny tiksotropowe oraz antytiksotropowe.



Rysunek 6-1. Reologiczna klasyfikacja płynów

6.4.1. Pojęcie lepkości płynu

Na rysunku 6-2 przedstawiono układ składający się z dwóch równoległych płyt, pomiędzy którymi znajduje się ciecz.



Rysunek 6-2. Proste ścinanie cieczy

Płyta dolna jest nieruchoma, natomiast do położonej w niewielkiej od niej odległości dy znajduje się płyta górna. Pomiędzy tymi płytami znajduje się warstwa badanej cieczy o grubości dy . Jeżeli do płyty górnej zostanie przyłożona siła styczna F , to siła ta wywołuje ruch płyty górnej z prędkością du w prawą stronę rysunku 6-2. Warstwa cieczy, która znajduje się w bezpośrednim kontakcie z płytą górną, w wyniku przyłożenia siły F porusza się z taką samą prędkością jak ta płyta. Na skutek lepkości cieczy kolejne jej warstwy przemieszczają się z coraz mniejszymi prędkościami, tym wolniej, im większa jest ich odległość od płyty górnej. W momencie gdy ruch płyty górnej jest ustalony, siła F , która warunkuje ruch cieczy, jest równoważona przez siły tarcia wewnętrznej tej cieczy, które wynikają z jej lepkości.

Ciecz, która przylega do górnej płyty poruszającej się z prędkością du , przebywa w czasie dt drogę dl , która wynosi: $dl = du \cdot dt$. Jednocześnie w tym samym czasie górna warstwa cieczy znajdującej się pomiędzy tymi płytami ulega odkształceniu o kąt φ . Wartość tangensa tego kąta stanowi iloraz drogi dl przebytej pod działaniem siły F przez górną warstwę oraz całkowitej grubości warstwy (dy) tego płynu. Wartość tangensa kąta φ może być traktowana jako miara odkształcenia γ płynu wywołanego przez styczne naprężenie pochodzące od przyłożonej siły F działającej na tą ciecz. Odkształcenie styczne γ jest zatem definiowane jako:

$$\gamma = \frac{dl}{dy} = \frac{(du) \cdot (dt)}{dy},$$

natomiast szybkość ścinania, czyli szybkość zmian odkształcenia stycznego $\dot{\gamma}$ w czasie dt , jakiej poddawany jest płyn, wynosi:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{(du) \cdot (dt)}{(dt) \cdot (dy)} = \frac{(du)}{(dy)}.$$

W pomiarach reometrycznych, które są wykonywane w warunkach ścinania prostego na drodze eksperymentu, można znaleźć zależność pomiędzy naprężeniem stycznym (τ) a szybkością ścinania:

$$\tau = f(\dot{\gamma}).$$

Podstawowym równaniem reologicznym, które opisuje przepływ płynów, jest prawo Newtona. Według niego naprężenia styczne wywołane przez siłę F przyłożoną do warstwy cieczy są proporcjonalne do szybkości odkształcenia (szybkości ścinania), $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma},$$

gdzie:

τ – naprężenia styczne (ścinające) (Pa),

η – lepkość dynamiczna cieczy (Pa · s),

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s^{-1}).

Występujący w równaniu Newtona współczynnik proporcjonalności η jest określany jako lepkość dynamiczna (lub współczynnik lepkości dynamicznej) tej cieczy. Z prawa Newtona wynika, że:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}.$$

Jednostką współczynnika lepkości dynamicznej jest (Pa · s) = ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

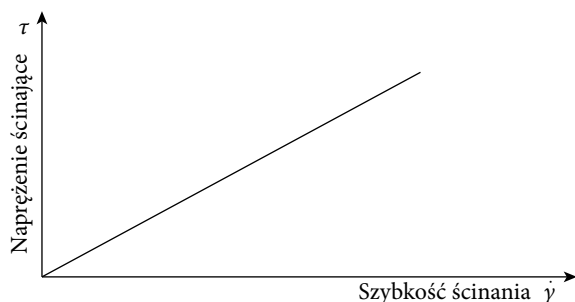
W praktyce stosuje się niekiedy wielkość zwaną lepkością kinematyczną. Jej wartość liczbową stanowi stosunek współczynnika lepkości dynamicznej cieczy do jej gęstości, co opisuje równanie:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

Jednostką lepkości kinematycznej jest $m^2 \cdot s^{-1}$. W przemyśle spożywczym jest ona dość powszechnie stosowana do charakteryzowania lepkości olejów.

6.4.2. Płyny newtonowskie

Cieczami newtonowskimi nazywa się płyny, które można opisać prawem Newtona, zgodnie z którym naprężenia styczne w płynie są wprost proporcjonalne do prędkości ścinania (rysunek 6-3). Są to tzw. płyny czysto lepkie.



Rysunek 6-3. Wykres krzywej płynięcia dla cieczy idealnie lepkiej

W danej temperaturze ich krzywa płynięcia jest linią prostą (rysunek 6-3), a lepkość jest stała i niezależna od szybkości ścinania (rysunek 6-4).

Wszystkie płyny, które nie spełniają równania Newtona (tzn. dla których wartość naprężenia ścinającego jest nieliniową funkcją szybkości ścinania lub dla których zerowej wartości szybkości ścinania odpowiada niezerowa wartość naprężenia ścinającego), określa się terminem ciecze (lub płyny) nienewtonowskie.



Rysunek 6-4. Zależność lepkości od prędkości ścinania dla cieczy newtonowskiej

6.4.3. Płyny nienewtonowskie

Płyny (ciecze) nienewtonowskie dzieli się na trzy podstawowe grupy:

- płyny reostabilne (właściwości reologiczne nie zależą od czasu ścinania),
- płyny reologicznie niestabilne (właściwości reologiczne zależą od czasu ścinania),
- płyny lepkosprężyste (łączą właściwości reologiczne płynów lepkich i ciał stałych sprężystych; wykazują częściowy powrót sprężysty po usunięciu naprężenia stycznego powodującego zmianę przestrzennej struktury płynu).

Płyny reologicznie stabilne

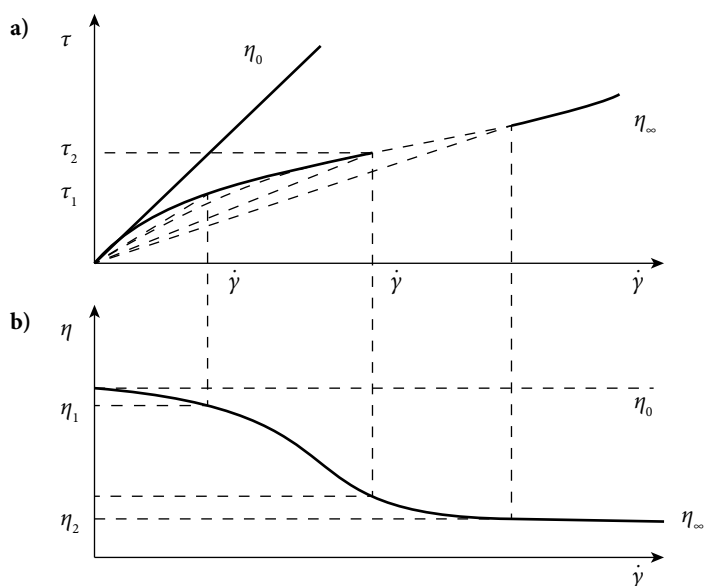
Do grupy cieczy reologicznie stabilnych (reostabilnych), zalicza się ciecze:

- pseudoplastyczne,
- dylatacyjne,
- binghamowskie.

Ciecze pseudoplastyczne

Stanowią najliczniejszą grupą cieczy nienewtonowskich. Charakteryzują się one tym, że obserwowana chwilowa lepkość tych cieczy zależy od wartości przyłożonej

do tych cieczy szybkości ścinania. Dlatego tak wyznaczona lepkość nazywa się lepkością pozorną. Dla cieczy pseudoplastycznych obserwowana wartość lepkości pozornej zmniejsza się w miarę wzrostu szybkości ścinania (np. mieszania). Przy niskich wartościach szybkości ścinania (np. podczas powolnego mieszania) ciecze te wykazują stosunkowo wysoką lepkość pozorną, natomiast przy wyższych szybkościach ścinania (np. przy dużych prędkościach mieszania) zachowują się one jak ciecze o niskiej lepkości. Stąd ciecze te nazywa się często cieczami rozrzedzanymi ścinaniem. Rysunek 6-5 przedstawia w sposób schematyczny krzywą płynięcia i lepkości płynu pseudoplastycznego jako funkcję szybkości ścinania.

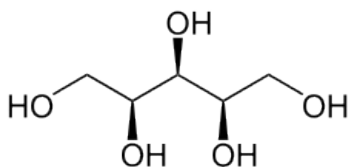


**Rysunek 6-5. Płyny rozrzedzane ścinaniem a) krzywa płynięcia
b) krzywa lepkości**

Z rysunku wynika, że dla cieczy rozrzedzanych ścinaniem krzywa płynięcia nie jest linią prostą. Właściwości nienewtonowskie tych płynów uwidaczniają się głównie w pośrednim zakresie szybkości ścinania: dwóm różnym wartościom szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ i $\dot{\gamma}_2$ ($\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_2$) odpowiadają dwie wartości naprężeń ścinających τ_1 oraz τ_2 . Należy zauważyć, że dla dużego wzrostu szybkości ścinania następuje o wiele mniejszy wzrost naprężenia stycznego. Oznacza to, że w przypadku cieczy rozrzedzanych ścinaniem wartość lepkości pozornej (wartość ilorazu $\tau/\dot{\gamma}$) η_2 dla $\dot{\gamma}_2$ jest mniejsza η_1 dla $\dot{\gamma}_1$. Obserwowane zjawisko zmniejszenia się lepkości pozornej wraz ze wzrostem szybkości ścinania określa się jako rozrzedzanie ścinaniem.

Mechanizm rozrzedzania ścinaniem jest wyjaśniany przez różne teorie. Zakłada się, że w zawiesinach cząsteczek o kształcie liniowym oraz w roztworach polimerów o liniowej budowie w wyniku ruchów Browna cząstki zawiesin lub polimerów

Ksylitol (E 967) (rysunek 7-5) – naturalnie występuje w większości roślin, owocach, liściach a także grzybach. Ksylitol ma postać krystalicznej, białej, bezwonnej substancji o bardzo słodkim smaku. Jest odporny na działanie podwyższonej temperatury. Jest związkiem umiarkowanie higroskopijnym, dobrze się rozpuszcza w wodzie. Jest odporny na hydrolizę i mało podatny na brązowienie nieenzymatyczne. Otrzymuje się go na drodze redukcji ksylozy z udziałem drożdży. Może być pozyskiwany na drodze wodnej ekstrakcji z drewna brzoźowego, proces jednak jest bardzo drogi i mało wydajny. Wartość energetyczna ksylitolu z uwagi na częściowy metabolizm wynosi ok 2,5 kcal/g, a słodkość 0,9 względem sacharozy. Dzięki efektowi synergii w mieszaninie z sorbitolem (60 : 40) słodkość jest równa sacharozie. Ksylitol wykazuje działanie hamujące rozwój patogenów i zapobiegające próchnicy. Jest stosowany jako dodatek do gum do żucia, karmelków miętowych czy też leków do ssania, ze względu na odczucie chłodu, które jest związane bezpośrednio z rozpuszczalnością w wodzie.



Rysunek 7-5. Ksylitol

Substancje intensywnie słodzące

Substancje intensywnie słodzące dopuszczone do stosowania w żywności charakteryzują się przede wszystkim dużo wyższą siłą słodzącą niż sacharoza, dzięki czemu mogą być stosowane w wielokrotnie mniejszych ilościach niż sacharoza. Dodatkowo ich dużą zaletą jako zamiennika sacharozy jest bardzo niska, a często nawet zerowa wartość energetyczna. Substancje intensywnie słodzące, poza smakiem słodkim, wykazują także inne posmaki, głównie posmak gorzki, metaliczny, cierpki, a także lukrecjowy, jednak ostatecznie wykazują słodczy, która może się pojawiać z opóźnieniem, ale dłużej się utrzymuje w stosunku do słodczy klasycznych substancji słodzących. Do grupy substancji intensywnie słodzących zalicza się zarówno substancje naturalne (taumatyna i glikozydy stewiolowe), jak i substancje syntetyczne (sacharyna, aspartam, sukraloza).

Naturalne substancje intensywnie słodzące

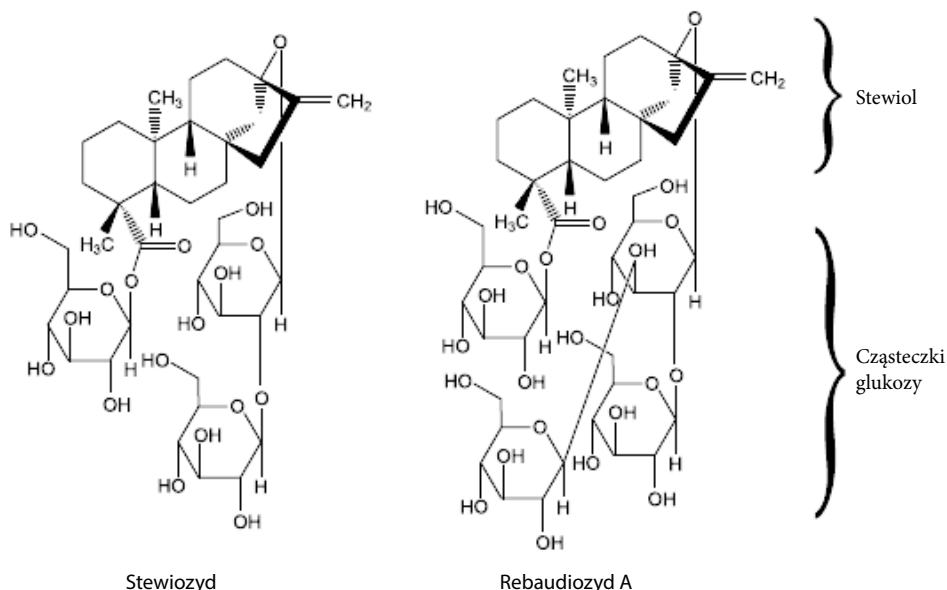
Taumatyna (E 957)

Jest najśłodsza naturalną substancją słodzącą, 2000–3000 razy słodsza od sacharozy. Tautomatyny są słodkimi proteinami wyizolowanymi z afrykańskiego drzewa

Taumatococcus daniellii. Białka te występują jako mieszanina pięciu strukturalnie różnych form. Wydajność produkcji taumatyny ze źródeł naturalnych jest bardzo niska, a ze względu na trudności uprawy drzew obecnie na cele przemysłowe najczęściej pozyskuje się ją z hodowli genetycznie modyfikowanych mikroorganizmów. Uczucie smaku słodkiego wywoływane przez taumatynę narasta wolniej i utrzymuje się znacznie dłużej w porównaniu do pozostałych substancji intensywnie słodzących. Wartość energetyczna taumatyny to 4 kcal/g. Taumatyna, poza efektem słodzenia, daje również efekt wzmacniania aromatu produktów. Przede wszystkim intensyfikuje zapachy cytrusowe, ale także miętowy, imbirowy, cynamonowy oraz kawowy, głównie poprzez łagodzenie odczucia posmaków piekących, gorzkich oraz pieprzowych. Ma zdolność maskowania także nieprzyjemnych posmaków wywołanych obecnością metali. Wykazuje synergizm działania z poliolami oraz aspartamem, co pozwala na ograniczenie użycia związków budzących obawy konsumentów. Dla taumatyn jako substancji pochodzenia naturalnego nie wyznaczono ADI. Są wykorzystywane głównie do produkcji wyrobów cukierniczych bez dodatku cukru oraz produktów cukierniczych zawierających kakao i suszone owoce, oraz gum do żucia.

Glikozydy stewiolowe (E 960)

Surowcem do pozyskiwania glikozydów stewiolowych jest egzotyczna roślina pochodząca z Brazylii i Paragwaju *Stevia rebaudiana* Bertoni. Glikozydy stewiolowe to ogólna nazwa dziewięciu pochodnych stewioli występujących w liściach stewii. Są pozyskiwane z liści stewii na drodze ekstrakcji z użyciem gorącej wody i wielostopniowego oczyszczania. Występują w postaci proszku o barwie białej do żółtej. Dominującymi w mieszaninie związkami są stewiozyd oraz rebaudiozyd A. Glikozydy różnią się budową, potencjałem słodzącym a także profilem smakowym (rysunek 7-6). Wyznacznikiem jakości glikozydów stewiolowych jest ich wzajemny stosunek ilościowy. Rebaudiozyd A jest związkiem słodszy od stewiozydu, nie wykazuje też tak silnego posmaku gorzkiego i lukrecjowego, które są charakterystyczne dla stewiozydu. W postaci czystej glikozydy stewiolowe są średnio ok. 300 razy słodsze od sacharozy. Glikozydy stewiolowe w roztworach wodnych są odporne na światło słoneczne, wysoką temperaturę w szerokim zakresie *pH*, co sprawia, że mogą być stosowane do napojów i żywności poddawanej obróbce w wysokiej temperaturze. Roztwory glikozydów nie ulegają również fermentacji i charakteryzują się wysoką stabilnością. Glikozydy stewiolowe wykazują działanie synergistyczne z innymi substancjami słodzącymi. Ich słodycz wzrasta po zastosowaniu w mieszaninie z sacharyną, neohesperydyną DC czy cyklaminianami. Odczucie smaku słodkiego pojawia się znacznie później niż w przypadku sacharozy i trwa dłużej. Stosowane do napojów umożliwiają użycie mniejszych ilości aromatów, gdyż wzmacniają ich intensywność.

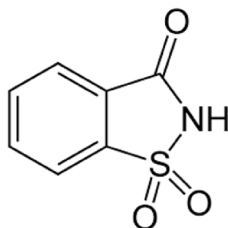


Rysunek 7-6. Glikozydy stewiolowe: stewiozyd i rebudiozyd A

Syntetyczne substancje intensywnie słodzące

Sacharyna (E 954)

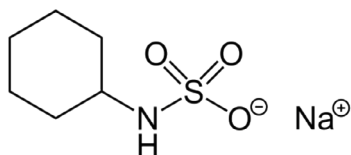
Była pierwszym związkiem intensywnie słodzącym zastosowanym na skalę przemysłową. Sacharyna (rysunek 7-7) odznacza się intensywnością odczucia smaku słodkiego 250–500 razy większą niż sacharoza. Bardzo dobrze nadaje się do maskowania niepożądanych smaków w produktach spożywczych, nie zwiększając ich wartości energetycznej. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie znacznie częściej wykorzystuje się w praktyce sole sodowe, potasowe i wapniowe. Główną wadą sacharyny jest jej nieprzyjemny, metaliczno-gorzki posmak oraz nietrwałość w podwyższonej temperaturze. Wykazuje synergię z cyklamianami, aspartamem i sacharozą, i to właśnie z cyklamianami jest najczęściej stosowana w stosunku 1 : 10. ADI sacharyny wynosi 5 mg/kg masy ciała.



Rysunek 7-7. Sacharyna

Cyklaminiany (E 952)

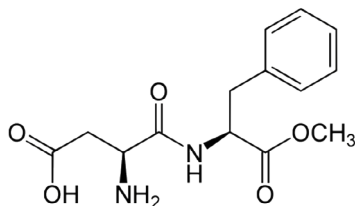
To grupa związków obejmująca kwas cyklaminowy oraz jego sól sodową (rysunek 7-8) i wapniową. Wśród syntetycznych substancji słodzących wykazują one najniższą intensywność odczuwania smaku słodkiego – 30–40 razy wyższą niż sacharoza. Dużą zaletą cyklaminianów jest ich bardzo wysoka stabilność termiczna, przewyższająca pozostałe substancje słodzące. Cyklaminiany bardzo dobrze maskują goryczkowy posmak sacharyny. Są dobrze rozpuszczalne w wodzie oraz alkoholu. Ich wartość energetyczna wynosi 0, a ADI wynosi 7 mg/kg masy ciała.



Rysunek 7-8. Cyklaminian sodu

Aspartam (E 951)

Dipeptyd kwasu asparaginowego i fenyloalaniny (rysunek 7-9). Najczęściej stosowana substancja słodząca, wykazująca około 200 razy intensywniejszy smak słodki niż sacharoza. Aspartam charakteryzuje się czystym smakiem słodkim, nie pozostawia gorzkawego posmaku. Ma zdolność wzmacniania innych smaków, jak i aromatów cytrusowych. Niestety, jest słabo rozpuszczalny w wodzie, a jego trwałość termiczna i chemiczna jest znacząco niższa od pozostałych słodzików. Jednak w produktach suchych zachowuje swoje właściwości. Wraz z upływem czasu traci intensywność słodzenia przez co jego trwałość jest wyznaczona na sześć miesięcy. Obecnie produkuje się aspartam mikrokapsułkowany, który ma formę znacznie bardziej stabilną, a dzięki temu też szersze zastosowanie. Aspartam jest metabolizowany w organizmie człowieka do fenyloalaniny, kwasu asparaginowego oraz metanolu, stąd nie powinien być spożywany przez osoby chorujące na fenylketonurię. Dlatego na opakowaniu produktu zawierającego aspartam powinno być umieszczone ostrzeżenie dla konsumentów. Wartość energetyczna aspartamu wynosi 4 kcal/g, a ADI 40 mg/kg masy ciała.



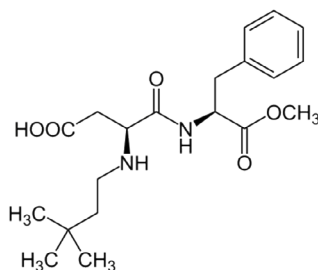
Rysunek 7-9. Aspartam

Neohesperydyna DC (E 959)

Związek otrzymywany w wyniku chemicznej syntezy, występujący w postaci dihydrochalkonu (DC). Wykazuje bardzo wysoką intensywność smaku słodkiego, 1000–3000 razy wyższą od sacharozy. Ma zdolność maskowania gorzkiego smaku innych substancji słodzących, jest odporna na wysoką temperaturę, dzięki czemu znajduje zastosowanie w produkcji żywności poddawanej obróbce termicznej.

Neotam (E 961)

Syntetyczny związek chemiczny budową zbliżony do aspartamu (rysunek 7-10). Jego kaloryczność jest zerowa. Siła słodząca neotamu przewyższa pozostałe syntetyczne substancje słodzące, jest on 7000–13000 razy słodszy niż sacharoza. Charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w gorącej wodzie. Ma zdolność wzmacniania smaku owocowego i miętowego w produktach. Jest wrażliwy na działanie substancji utleniających. ADI neotamu wynosi 2 mg/kg masy ciała.



Rysunek 7-10. Neotam

7.4.5. Substancje kształtujące strukturę żywności

Grupę dodatków kształtujących strukturę żywności, tj. dodatków strukturotwórczych, stanowią stabilizatory oraz emulgatory. Stabilizatory wspomagają najczęściej działanie emulgatorów. Hydrokoloidy są długołańcuchowymi biopolimerami polisacharydowymi lub białkowymi, które wykazują zdolność formowania lepkich zawiesin w wodzie. Duża masa cząsteczkowa, a także budowa strukturalna, pozwalają na stworzenie trójwymiarowej sieci, która zwiększy lepkość żywności, a także zmodyfikuje właściwości reologiczne produktu. Hydrokoloidy są stosowane w produkcji żywności na poziomie 0,2–1%, a ich zastosowanie jest uwarunkowane właściwościami i składem produktu, do którego mają być dodane, przede wszystkim kwasowością, obecnością jonów metali, a także zawartością wody i cukru. Pełne wykorzystanie właściwości hydrokoloidów jest możliwe dopiero po ich całkowitym rozpuszczeniu. Większość hydrokoloidów rozpuszcza się lub pęcznieje w wodzie,