

Oszcillációs reometria alkalmazása az élelmiszervizsgálatokban

Juhász Réka¹, Zeke Ildikó Csilla², Balla Csaba² és
Barta József¹

Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar,
¹Konzervtechnológiai Tanszék, ²Hűtő- és Állatitermék Technológiai
Tanszék

Érkezett: 2011. október 3.

Reológiai alapok

A viszkózus anyagokra jellemző, hogy deformáló erő hatására a test irreverzibilis alakváltozást szenved, és állandó erők hatására a test alakváltozásának sebessége (deformációsebesség) állandó.

Az ideális viszkózus (newtoni) folyadékok esetén az állandó hőmérsékleten mért nyírófeszültség τ [Pa] és a hozzátartozó deformációsebesség $\dot{\gamma}$ [1/s] hányadosa anyagi állandó, amelyet viszkozitásnak η [Pa.s] nevezünk. A newtoni viselkedést a Newton törvény írja le:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Az elasztikus (rugalmas) anyagokra jellemző, hogy deformáló erő hatására reverzibilis alakváltozást szenvednek, az erőhatás megszűntetése után a deformáció is megszűnik. Az ideális rugalmas anyagok esetén a deformáló erő („stressz”, σ [Pa]) és a relatív megnyúlás („strain” ε (%)) hányadosa anyagi állandó, amelyet Young modulusnak, vagy rugalmassági modulusnak (G [Pa]) nevezünk, ezt fejezi ki a Hooke-törvény:

$$\sigma = G \cdot \varepsilon \quad (2)$$

A viszkoelasztikus anyagokra az jellemző, hogy a deformáló erő hatására bizonyos idő elteltével állandó sebességű alakváltozást szenvednek (viszkózus tulajdonság), majd az erőhatás megszűntetése után bizonyos idő elteltével a deformáció megszűnik (rugalmas tulajdonság). Az élelmiszerek között kevés ideális rugalmas, illetve ideális viszkózus anyagot találunk, a legtöbb vizsgálati minta mindkét tulajdonsággal rendelkező viszkoelasztikus anyag. Ezek vizsgálatára alkalmas módszer az oszcillációs mérés technika (Mezger, 2006).

Oszcillációs mérés technika elméleti alapjai

Oszcilláló mozgás esetén a deformációt (γ) az idő függvényében sinus-görbe írja le:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin \omega t \quad (3)$$

A deformációsebesség az idő függvényében tehát a következő egyenlettel írható le:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cdot \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cdot \sin(\omega t + 90^\circ) \quad (4)$$

Ez azt jelenti, hogy a deformációsebesség függvény 90° -os fáziskéséssel követi a deformáció függvényt.

Az ideális viszkózus anyagok esetén a nyírófeszültség egyenesen arányos a deformációsebességgel, ezért a nyírófeszültség- és a deformáció-függvény közötti fáziskésés 90° . A pillanatnyi nyírófeszültség és deformációsebesség összefüggését oszcillációs mérések során a Newton-törvény az alábbi módon fejez ki:

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (5)$$

ahol η^* [Pa.s]: komplex viszkozitás, amely az elasztikus tulajdonságokat is magába foglalja, és gyakorlati szempontból a vizsgált anyag viszkoelasztikus folyási ellenállásának („viscoelastic flow resistance”) tekinthető.

Ideális elasztikus anyagok esetén a nyírófeszültség a deformációval egyenesen arányos, ebben az esetben a nyírófeszültség- és a deformáció-függvény közötti fáziskésés 0° .

Az oszcillációs mérések során az ideális rugalmas anyagokra a Hooke-törvény az alábbiak szerint érvényes:

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (6)$$

ahol G^* [Pa]: „komplex modulus”. Gyakorlat szempontjából a G^* az anyag szilárdságának tekinthető.

Viszkoelasztikus anyagok esetén a fáziskésés 0° és 90° között van. Az oszcilláló erőhatás és a deformáció közötti fáziskésés mérésével a viszkoelasztikus anyagok mérése egyszerűen megvalósítható. Tekintve, hogy ezeket a tulajdonságokat matematikailag komplex számokkal lehet egyszerűen leírni, az oszcillációs fáziskésés alapján meghatározott „shear modulus”-t (G) komplex modulusnak nevezzük és G^* -gal jelöljük. A komplex modulus a rugalmas és viszkózus komponensek

összege. A rugalmas részt tárolási vagy rugalmassági modulusnak nevezzük és G' -vel jelöljük, a viszkózus részt veszteségi modulusnak nevezzük és G'' -vel jelöljük (Figura, 2007).

Az oszcillációs mérések során a létrehozott deformáció (strain) (controlled strain mode) vagy nyírófeszültség függvényében (controlled stress mode) mérjük a tárolási, illetve veszteségi modulus, így egyidejűleg a minta elasztikus és viszkózus tulajdonságairól is információkat szerzünk.

Oszcillációs mérés technika

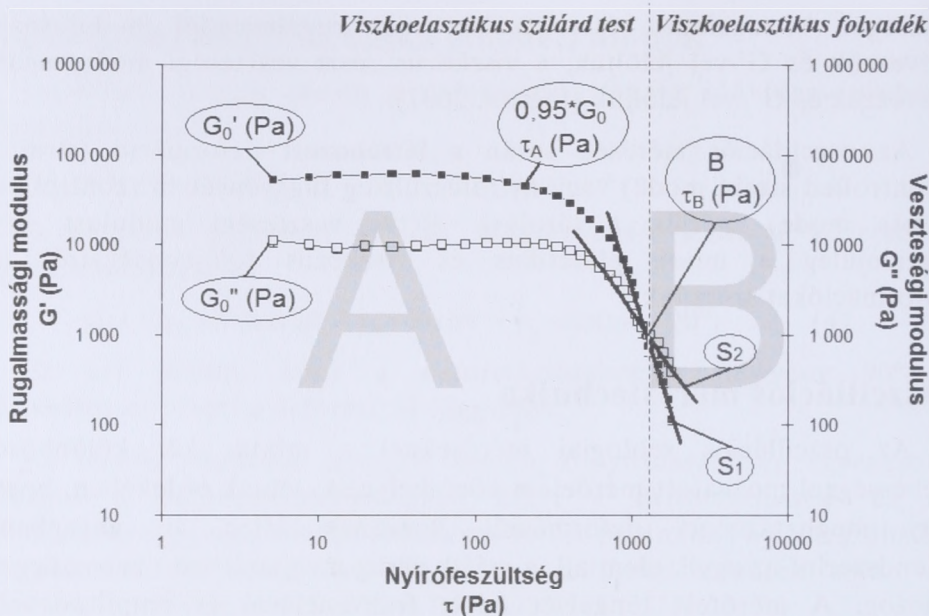
Az oszcillációs reológiai méréseknél a mintát két különböző sebességgel mozgatott mérőelem közé helyezik, annak érdekében, hogy egy meghatározott deformációt hozzanak létre az anyagban. Rendszerint az egyik elem áll, a másik pedig meghatározott sebességgel mozog. A mérőtest tengelyét adott frekvenciával és amplitúdóval, sinusfüggvény szerint oszcillálva mozgatjuk. Az oszcillációs mérésekhez rendszerint kúp-lap vagy lap-lap mérőrendszert használnak. A deformáció mértékét az ún. „strain”-t, vagy kitérést a két mérőlap közötti réstávolsághoz viszonyítva, százalékos értékben adjuk meg. A készülék a fellépő nyírófeszültség érték alapján számítja ki a tárolási, illetve veszteségi modulus értékeket (Mezger, 2006).

A következőkben bemutatjuk az általunk használt mérési módszereket és néhány alkalmazási példát.

Módszerek és alkalmazási példák

1. Amplitúdó söprés módszere

Az amplitúdó söprés módszere (amplitude sweep) azon alapul, hogy állandó szögsebesség és növekvő kitérés mellett mérjük a nyírófeszültséget, amely alapján meghatározzuk a rugalmassági és veszteségi modulus értékeket. Rendszerint a kitérés vagy a nyírófeszültség (τ , [Pa]) függvényében ábrázoljuk a rugalmassági (G') és a veszteségi modulus (G'') értékeket. Az 1. ábra egy-egy jellemző görbét mutat be, amelyről a leolvasott paraméterek mind a mintára jellemző értékek.



1. ábra: Krémállagú élelmiszerekre jellemző "amplitúdó söprés" reogram

A rugalmassági modulus (G') a vizsgált anyag elasztikus, míg a veszteségi modulus (G'') a viszkozus tulajdonságát jellemzi. Az anyag viszkoelasztikus tulajdonsága kifejezhető a G' és G'' paraméterek értékével és egymáshoz való viszonyával is. A szilárd és kvázi szilárd (gélszerű) anyagok esetén a veszteségi és a rugalmassági modulus hányadosa 1-nél kisebb érték, míg folyadékok esetén ez az érték 1-nél nagyobb. A két görbe metszéspontja tehát egyfajta folyáshatárként értelmezhető, és jellemző a vizsgált mintára (Zeke, 2010).

A mérés kezdeti szakaszán a kezdeti rugalmassági és a veszteségi modulus a minta nyugalmi állapotára jellemző értékek. A rugalmassági modulus (G') az egyre növekvő kitérés, azaz deformáló erő hatására csökkenni kezd. Azt a kitérést, ahol ezen érték a kezdeti ponthoz képest 95%-ra csökken, a lineáris viszkoelasztikus tartomány végének (A) nevezzük, amely azt jelenti, hogy ezen határ alatt fellépő erő hatására a vizsgált minta nem szenved irreverzibilis változást. Ezen ponthoz tartozó nyírófeszültség értéke a minta „erősségét”, „szilárdságát” jellemzi.

A rugalmassági és a veszteségi modulus metszéspontjától (B) a minta viszkoeasztikus szilárd anyag helyett viszkoelasztikus folyadékként

viselkedik. A metszéspontban számolható viszkozitás, kitérés és nyírófeszültség egyaránt a mintára jellemző paraméterek.

A növekvő deformáló erő hatására a rugalmassági és a veszteségi modulus értékek hirtelen csökkenő tendenciát mutatnak. Az erre a szakaszra illesztett egyenesek meredeksége (S1, S2) szintén a mintára jellemző, az élelmiszeripari alkalmazás szempontjából fontos paraméterek. Ezek az értékek azt mutatják, hogy a minta növekvő deformáció hatására mekkora ellenállást mutat, mely a kenhetőséget modellezi, minél kevésbé meredek ez a szakasz, annál kisebb deformáló erő kell a minták elkenéséhez. Ha a minta gyakorlatilag kenhető, lágy, akkor a meredekség kicsi, ha vágható, kemény, „török”, akkor a meredekség nagy.

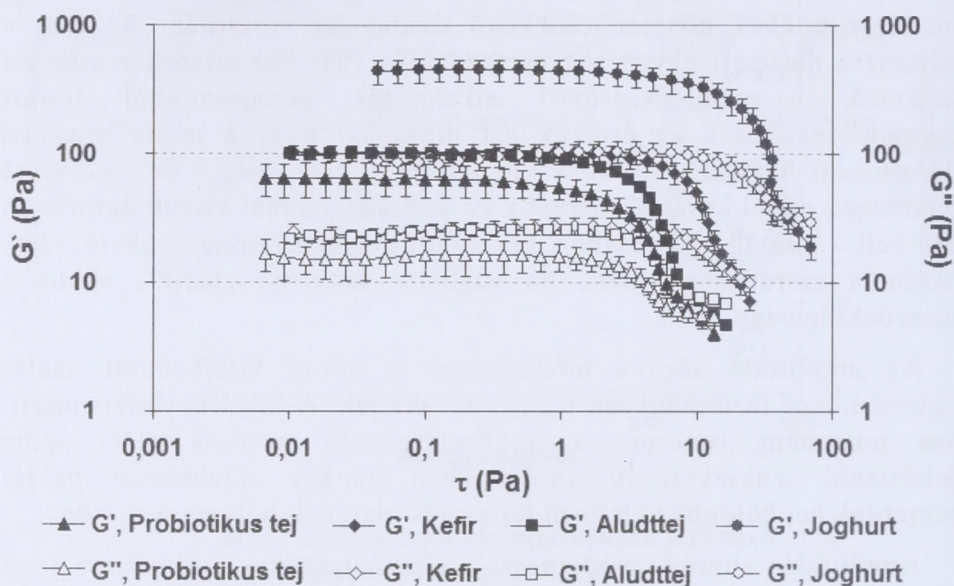
Az amplitúdó söprés módszerével a minta viselkedését széles deformálóerő tartományban meghatározhatjuk. A lineáris viszkoelasztikus tartomány ismerete a frekvenciasöprés mérések előtt pedig feltétlenül szükséges. A továbbiakban néhány alkalmazási példát mutatunk be, különböző jellegű tejtermék alapú élelmiszerek esetén.

Amplitúdó söprés módszerével viszkoelasztikus tulajdonságokat mutató folyadékokat, emulziókat, gyenge géleket is vizsgálhatunk, pl. fermentált tejtermékeket (2. ábra). A termékek reogramjait 4 °C-on 10 1/s állandó frekvenciával, lap-lap mérőrendszerrel, 1mm-es réstávolsággal és 0,01%-200% közötti kitérésig mértük. Az eredmények alapján a különböző jellegű termékek egymástól megkülönböztethetők. A joghurt a többi termékhez képest szilárdabb viselkedést mutat, ezt jelzi, hogy a tárolási modulus (G') értéke egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többi vizsgált mintáé (Zeke, 2010).

Ezzel a módszerrel a tejtermékek előállítása során a technológiai hatások nyomkövetése is megvalósítható, pl. a gélképződés folyamata rennin hatására (Dejmek, 1987), illetve mérhető a technológiai paraméterek (pl. oltókultúra típusa, fermentációs hőmérséklet, szárazanyag tartalom) hatása joghurtok minőségére (Skriver, 1993).

Oscillációs mérési módszerekkel kváziszilárd anyagok reológiai tulajdonságai is objektíven jellemezhetők. A 3. ábrán különböző zsírtartalmú sajtkrémek reogramjai láthatók. Ezeket a mintákat – a fermentált tejtermékekhez hasonlóan – 4 °C-on 10 1/s állandó frekvenciával 1mm-es réstávolsággal és 0,01%-200% közötti kitérésig mértük. A két reogram jellegzetes lefutású és jól elkülöníthető egymástól. Megfigyelhetjük, hogy a nagyobb 20%-os zsírtartalmú

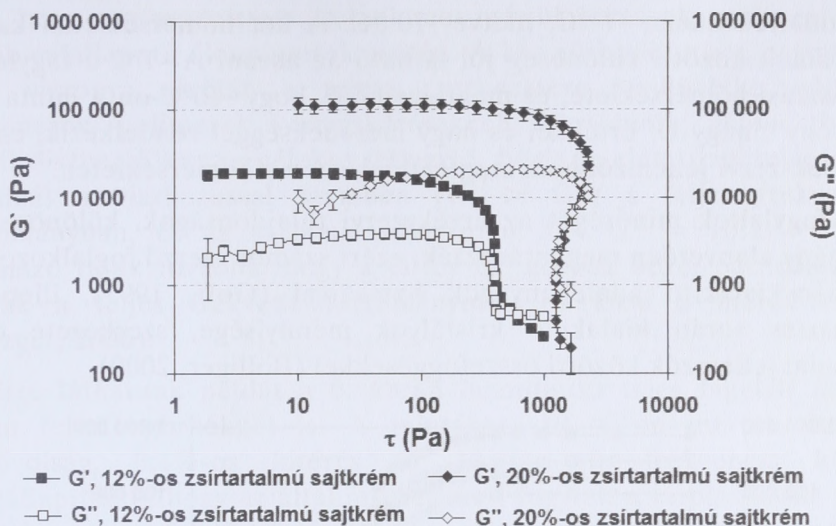
sajtkrém nagyságrenddel nagyobb tárolási modulussal rendelkezik, keményebb állományú, a görbe második szakaszának meredeksége is nagyobb, kevésbé kenhető minta, mint a 12% zsírtartalmú.



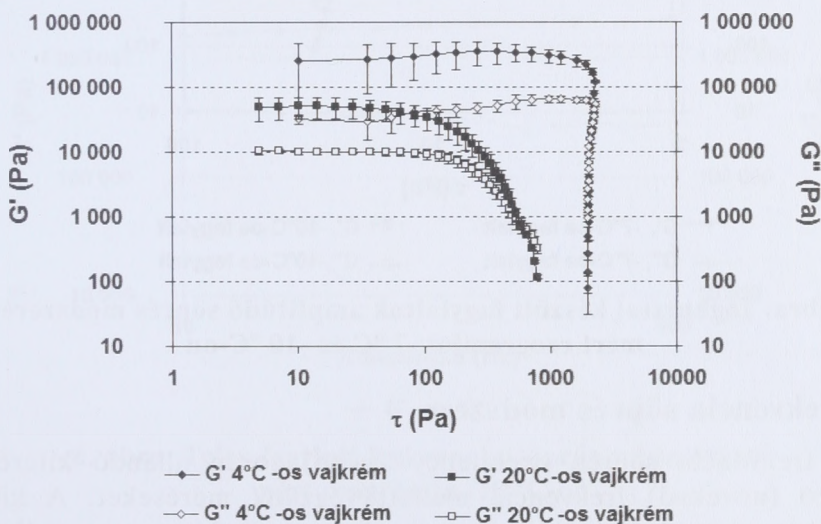
2. ábra: Fermentált tejtermékek amplitúdó söprés módszerével mért reogramjai

A sajtkrémek reológiai tulajdonságainak mérésével az előállítási technológia hatása (tárolási hőmérséklet, homogenizálás körülményei) is kimutatható (Sanchez, 1996).

A kenhetőség a cukrászati krémeknél kiemelkedően fontos állományjellemező, amely erősen függ a hőmérséklettől. Alapvető elvárás, hogy a hűtve tárolás során és a szobahőmérsékletű fogyasztási hőmérsékleten is egyaránt jól kezelhető, kellemes, könnyű állományú legyen. A 4. ábrán általunk készített cukrászati vajkrémek oszcillációs reogramjai láthatók. A méréseket 4 °C-on és 20 °C-on végeztük az előzőekben említett paraméterek alkalmazásával. A két hőmérsékleten mért görbék számolt paramétereit között nagyságrendi különbségeket tapasztaltunk. Itt is megfigyelhető a meredekségek közötti különbség, vagyis a 20°C-os minta jól kenhető, a 4 °C-os minta ezzel szemben nagy deformáló erő hatására kemény, törik. Tehát a vizsgált vajkrém magasabb hőmérsékleten könnyebben kezelhető és élelmiszergyártás szempontjából előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezik (Szekrényes, 2011).



3. ábra: Különböző zsírtartalmú sajtkrémelek amplitúdó söprés módszerével mért reogramjai

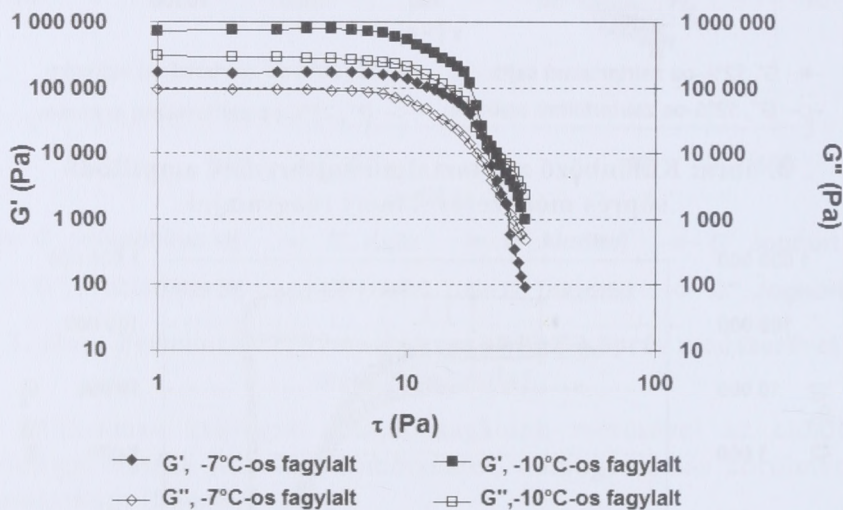


4. ábra: Cukrászati vajkrémelek amplitúdó söprés módszerével mért reogramjai 4 °C és 20 °C-on

Amplitúdó söprés módszerével szilárd, folyásra nem készíthető anyagok reológiai tulajdonságait is jól reprodukálható módon mérhetjük. Az 5. ábrán joghurttal készített fagyaltok reogramjai láthatók két különböző hőmérsékleten. A beállított paraméterek a következők voltak: 2mm-es réstávolság, 0,01-100%-os kitérés, 10 1/s

állandó frekvencia, $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, illetve $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. A két hőmérsékleten kapott reogramok közötti különbség jól látható az ábrán. A $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fagyaltok fogyasztási hőmérséklete, és megfigyelhető, hogy $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a minta már „kemény”, nagy G' értékkel és nagy meredekséggel rendelkezik, emiatt az érzékszervi jellemzői nem megfelelőek ezen a hőmérsékleten.

A fagyaltok minőségét az érzékszervi tulajdonságok, különösen az állomány alapvetően meghatározzák, ezért számos szerző foglalkozott az állománykialakító adalékanyagok hatásaival (Goff, 1995), illetve a fagyasztás során kialakuló kristályok mennyisége, szerkezete és a reológiai jellemzők közötti összefüggésekkel (Bolliger, 2000).



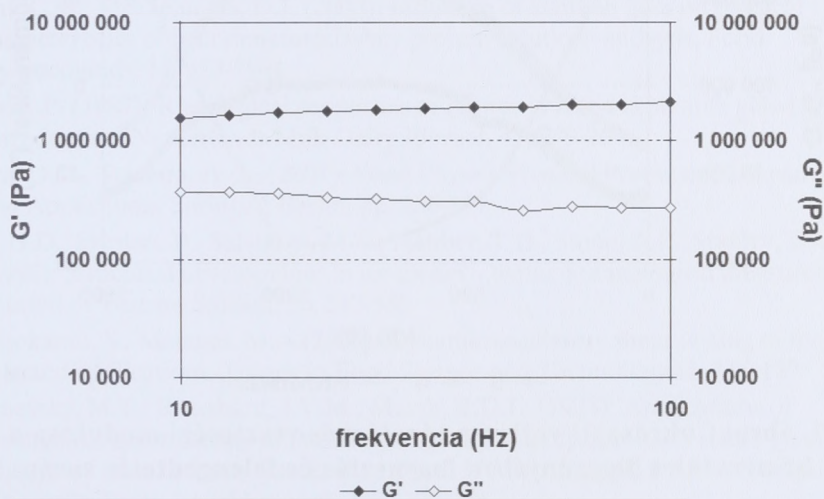
5. ábra: Joghurttal készült fagyaltok amplitúdó söprés módszerével mért reogramjai $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

2. Frekvencia söprés módszere

A frekvencia söprés (frequency sweep) során állandó kitérés és változó (növekvő) frekvencia mellett végzünk méréseket. A kitérés mértékét úgy kell meghatározni, hogy az biztosan a lineáris viszkoelasztikus tartományban legyen. Rendszerint a frekvencia vagy szögsebesség logaritmusában ábrázoljuk a tárolási és a veszteségi modulus logaritmusát. A frekvencia söprés során a minta időfüggő viselkedéséről szerzünk információkat: a kis frekvenciánál mért eredmények a hosszútávú (pl. tárolás alatti) stabilitásról, a nagy frekvenciánál mért eredmények a rövidtávú (pl. szállítás alatti) viselkedésről nyújtanak felvilágosítást. Ez a módszer alkalmas például

arra, hogy a szinerézisre való hajlamot mérjük lekvárok, pudingok vagy egyéb gélállapotú élelmiszerek esetén. A két görbe lefutása, egymáshoz való viszonya alapján a minta szerkezetére is következtethetünk (polimerek, polimerek keresztkötésekkel, diszperziók, gélek stb.). A stabil diszperziókra és gélekre jellemző, hogy az elasztikus tulajdonság dominál a viszkozussal szemben ($G' > G''$) a teljes frekvencia-tartományban, és az arányuk jellemzően: $G': G'' = 10:1 \sim 100:1$. Jellemző rájuk továbbá, hogy a G' és G'' görbék közel párhuzamosan futnak a teljes frekvenciatartományban, és kicsi a meredekségük (Mezger, 2006).

Erre láthatunk példát a 6. ábrán bemutatott tejes fagyalt mérése során felvett görbéknél is. A mintákat $-10\text{ }^\circ\text{C}$ -on mértük 2mm-es réstávolság, 0,1%-os kitérés és 10-100 Hz frekvencia között. Megállapítható, hogy az általunk készített fagyalt a tárolás során stabil marad, ha a megfelelő hőmérsékletet tudjuk tartani hőingadozás nélkül.



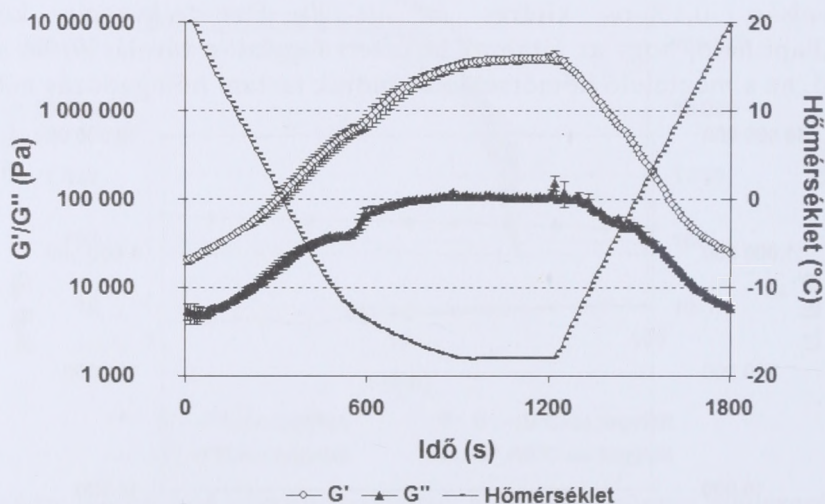
6. ábra: Tejes fagyalt frekvencia söprés módszerével mért reogramja $-10\text{ }^\circ\text{C}$ -on

3. Hőmérsékletfüggés vizsgálata

A többi reológiai módszerhez hasonlóan az oszcillációs mérés technikával is lehetőségünk van hőmérsékletfüggés (temperature sweep) vizsgálatára. Ekkor állandó szögsebesség, állandó amplitúdó (kitérés) és változó hőmérséklet mellett végzünk méréseket, majd a tárolási és a veszteségi modulust a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk.

A 7. ábrán cukrászati vajkrém egy fagyasztási ciklus során felvett reogramja látható. A mérést 1 mm-es réstávolsággal, 10 1/s szögsebesség és 0,1% kitérés mellett végeztük. A harminc perces fagyasztási ciklus során +20 °C-ról -18 °C-ra hűtöttük a mintát, majd 10 percig állandó maradt a hőmérséklet, végül 10 perc alatt ismét szobahőmérsékletre melegítettük. A bemutatott görbe alapján megállapítható, hogy a kezdeti és végső G' és G'' értékek nem különböznek egymástól, vagyis a vizsgált minta állománya a fagyasztás során nem változik, tehát a termék fagyasztva jól tárolható.

A hőmérsékletfüggés mérése a fagyaltok minőségének vizsgálatában, a megfelelő technológia kiválasztásában is hasznos eredményeket szolgáltat (Wildmoser, 2004).



7. ábra: Cukrászati vajkrém tárolási és veszteségi modulusa a hőmérséklet függvényében fagyasztás és felengedtetés során

Az oszcillációs reológiai módszereket nemcsak tejtermékek, hanem egyéb élelmiszeripari termékek (pl. ketchup, majonéz és gyümölcsöntetek) vizsgálatára is használják (Gunasekaran, 2000). Majonézek, salátaöntetek esetén a vizsgálatok fő célja az emulzióstabilitás tanulmányozása, illetve fejlesztése (Peressini, 1998), (Ma, 1995). A gélképződés folyamatát, a gélesedést befolyásoló paramétereket különböző típusú termékek, pl. savófehérje- (Bryant, 2000), zselatin- (Nijenhuis, 1981) és pektingélek (Lopes da Silva, 1994) esetén tanulmányozták oszcillációs módszerekkel. Cukrászati és sütőipari termékeknél, gyorsfagyasztott élelmiszereknél fontos az üvegesedési hőmérséklet ismerete, mivel az a termék stabilitását, állományát

(ropogósság, viszkozitás, keménység stb.) nagy mértékben befolyásolja (Slade, 1993). Az üvegesedési hőmérséklet a hagyományos módszerek pl. pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry, DSC) és mágneses magrezonancia vizsgálat (nuclear magnetic resonance, NMR) mellett oszcillációs reológiai módszerekkel is meghatározható (Kalichevsky, 1993).

Az oszcillációs reológiai módszerek összességében az élelmiszervizsgálatok számos területén jól használhatók az élelmiszerek állományának objektív jellemzésére, széles deformáló erő- és széles hőmérséklet-tartományban.

Irodalomjegyzék

- Bolliger S., Wildmoser H., Go, H.D., Tharp B.W. (2000) Relationships between ice cream mix viscoelasticity and ice crystal growth in ice cream, *International Dairy Journal* 10, 791-797
- Bryant, C.M., McClements, D.J. (2000): Influence of xanthan gum on physical characteristics of heat denatured whey protein solutions and gels, *Food Hydrocolloids*, 14, 383-390
- Dejmek, P. (1987): Rheological properties of rennet-induced skim milk gels 1. Introduction, *Netherlands Milk Dairy Journal*, 42, 249-269
- Figura, O. L., Teixeira, A. A. (2007): *Food Physics-Physical Properties-Measurement and Application*, Springer, Berlin, pp. 186-187
- Goff, H.D., Freslon, B., Sahagian, M.E., Hauber, T.D., Stone, A.P., Stanley, D.W.: (1995): Structural development in ice cream – dynamic rheological measurements, *Journal of Texture Studies*, 26, 517-536
- Gunasekaran, S., Mehmet, M.A.(2000): Dynamic oscillatory shear testing of foods-selected applications, *Trends in Food Science and Technology* 11, 115-127
- Kalichevsky, M.T., Blanshard, J.V.M., Marsh, R.D.L. (1993): Applications of mechanical spectroscopy to the study of glassy biopolymers and related systems, *The glassy state in foods* (szerk: Blanshard, J.V.M., Lillford, P.J.) Nottingham University Press, Loughborough, UK, 133-156
- Lopes da Silva, J.A., Concalves, M.P. (1994): Rheological study into the aging process of high methoxyl pectin/sucrose aqueous gels, *Carbohydrate Polymers*, 24, 235-245
- Ma, L., Barbosa-Cánovas, G.V. (1995): Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations, *Journal of Food Engineering*, 25, 409-425
- Mezger, T. G. (2006): *The Rheology Handbook*, Vincentz Network, Hannover, 19-26
- Nijenhuis, K. (1981) Investigation into the ageing process in gels of gelatin/water systems by the measurement of their dynamic moduli, *Colloid Polymers Science*, 259, 522
- Peressini, D., Sensidoni, A., de Cindio, B. (1998): Rheological characterization of traditional and light mayonnaises, *Journal of Food Engineering*, 35, 409-417

- Sanchez, C., Beaugerard, J.L., Chassagne, M.H., Bimbenet, J.J., Hardy, J. (1996): Effects of processing on rheology and structure of double cream cheese, *Food Research International*, 28, 547-552
- Skriver, A., Roemer, H., Qvist, K.B. (1993): Rheological characterization of stirred yoghurt: Viscosimetry, *Journal of Texture Studies*, 24, 185-198
- Slade, L., Levine, H. (1993): The glassy state phenomenon on food molecules, *The glassy state in foods* (szerk: Blanshard, J.V.M., Lillford, P.J.) Nottingham University Press, Loughborough, UK, 35-101
- Szekrényes A., Zeke I., Juhász R., Barta J., Balla Cs. (2011): Cukrászati vajkrémek állományának vizsgálata, *Élelmiszer, Tudomány, Technológia* 55, 21-25
- Wildmoser, H., Scheiwiller, J., Windhab, E.J. (2004): Impact of disperse microstructure on rheology and quality aspects of ice cream, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 37, 881-891
- Zeke I., Juhász R., Balla Cs., Barta J., Schüller, R.B. (2010): Különleges norvég tejtermékek reológiai vizsgálata oszcillációs és rotációs módszerekkel, *Élelmiszer, Tudomány, Technológia* 54, (1. Különszám) 11-12

Oscillációs reometria alkalmazása az élelmiszervizsgálatokban Összefoglalás

Az oszcillációs reológiai módszereket viszkoelasztikus anyagok vizsgálatára használják, a kis viszkozitású folyadékok, polimer oldatok, paszták, gélek és merev szilárd anyagok esetén egyaránt. A tanulmányunkban az oszcillációs mérés technika elméleti alapjait és főbb mérési módszereit foglaljuk össze, majd saját méréseink alapján néhány alkalmazási példát is bemutatunk. Méréseinket a Budapesti Corvinus Egyetem Konzervtechnológiai Tanszékén üzemelő MCR51 típusú oszcillációs reométerrel végeztük.

Application of oscillatory rheometry in food analysis Abstract

Oscillatory rheological methods are used for investigation of viscoelastic materials such as low viscosity fluids, polymer solutions, gels and rigid solids. In the present study rheological principals and typical measurement methods of oscillatory technique are overviewed. Some application are also introduced based on our results measured by an oscillatory rheometer type MCR51 at Corvinus University of Budapest, Department of Food Preservation.