

## Szénhidrát alapú mesterséges gélképzők összehasonlító reológiai vizsgálata

MAJOR JÓZSEF

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszék

KOCSIS GYÖRGYNÉ

Magyar Édesipar Kutató Laboratóriuma, Budapest

Érkezett: 1970. április 2.

Az élelmiszeripar termékeinek jelentős részénél a termékek állagának minőségmeghatározó szerepe van. A kívánt szerkezeti tulajdonságok biztosítása érdekében a nyersanyag kiválasztása, továbbá a szükséges technológiai műveletek gondos és célszerű vezetése mellett, számos állagbiztosító anyagot (sűrítők, gélképzők) is felhasználnak. A leggyakrabban alkalmazásra kerülő állagbiztosítók két nagy csoportba oszthatók:

Ezek

- a) fehérje alapúak, mint a  
zselatin  
kazein és származékai,

vagy

- b) poliszaharidok:  
keményítő és származékai  
pektinek  
agar-agar  
cellulóz és származékai  
alginatok stb.

A konzisztenciajavító anyagok felhasználásával kapcsolatban számos reológiai probléma merül fel. Ezek közül az ellenőrzés, minősítés céljait szolgáló összefüggő kérdések a leggyakoribbak.

Általánosságban elmondható, hogy az élelmiszerek reológiai tulajdonságainak meghatározása és ezek alapján történő minősítése szükségessé teszi megfelelő pontosságú, viszonylag egyszerű mérési módszerek, ill. műszerek kialakítását.

Az élelmiszeripari termékek reológiai tulajdonságainak vizsgálatánál alkalmazott módszerekről és eszközökről, továbbá a feltárt összefüggésekről számos összefoglaló jellegű mű (1,2,3) ad tájékoztatást. Az eddigi vizsgálati eredmények alapján az élelmiszerek a deformáló erő ( $\tau$ ) és a deformáció sebessége ( $\dot{\varphi}$ ) közötti összefüggés alapján négy alaptípusba sorolhatók. Mind a négy alaptípus konzisztenciagörbéje a következő általános egyenlettel írható le:

$$\tau = A + B\dot{\varphi}^n$$

ahol:  $\tau$  = nyírófeszültség

$\dot{\varphi}$  = nyírósebesség

A, B, n = anyagra jellemző állandók.

Az állandók értéke alapján az említett négy alaptípus a következőképpen írható le:

1. Newtoni testek: „A” értéke nulla, n értéke egy, a  $\tau - \dot{\varphi}$  összefüggés az origóból kiinduló egyenessel jellemezhető.

2. Általánosított newtoni test: „A” értéke nulla, n értéke eltér egytől. A  $\tau-\varphi$  összefüggést az origóból kiinduló parabola jellemzi.

3. Bingham test: „n” értéke egy a  $\tau-\varphi$  összefüggést az x tengely A-értékéből kiinduló egyenes jellemzi.

4. Általánosított Bingham test: „A” értéke eltér nullától és „n” értéke sem egy. A  $\tau-\varphi$  összefüggést az x tengelyt A-értéknél asszimotikusan megközelítő parabola írja le.

Az élelmiszerek reológiai sajátosságainak meghatározására az előzőekben ismertetettek alapján a különböző viszkoziméterek, ill. plasztométerek használata a legelterjedtebb. (2).

Az élelmiszerek reológiai tulajdonságainak eddigi vizsgálatai során számos értékes összefüggést állapítottak meg, ezek gyakorlati alkalmazása napjainkban még meglehetősen korlátozott. Ez egyrészt az élelmiszerek rendkívül bonyolult voltára és sokféleségére vezethető vissza, ebből következik, hogy csaknem minden egyes élelmiszer típus vizsgálata más-más módszert és eszközt kíván. Másrészt az is problémát jelent, hogy a rendelkezésre álló eszközökkel és módszerekkel nyert eredmények pontossága korlátozott. Ezek alapján a reológiai kutatások céljukat tekintve általában háromirányúak:

1. Az eddigi elméleti eredmények gyakorlatban való alkalmazása.

2. A mérési módszerek és műszerek tökéletesítése, új módszerek és műszerek kialakítása.

3. A vizsgálati eredmények értékelésére szolgáló módszerek kifejlesztése, ill. elterjesztése.

Munkánk során az intézetünkben folyó széleskörű reológiai kutatás keretében két mesterséges gélképző reológiai sajátosságait vizsgáltuk. A kutatások célja több irányú volt. Elsősorban tájékoztatást kívántunk kapni a két gélképző reológiai sajátosságairól, a köztük mutatkozó esetleges különbségekről és azok okairól. Emellett elő kívántuk segíteni megfelelő minősítési módszerek kialakítását is.

### *Vizsgálati anyagok és módszerek*

Vizsgálatainkat két különböző keményítőszármazékkal végeztük.

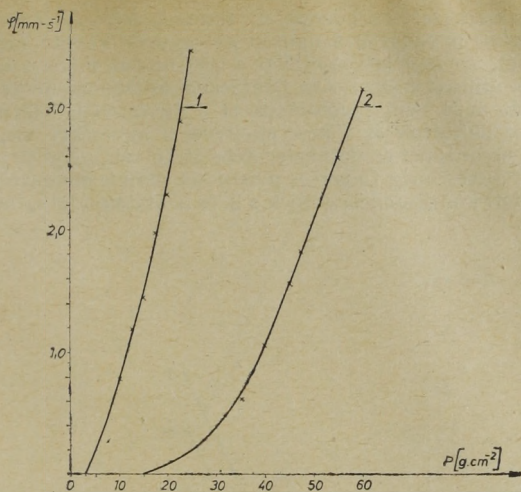
– Karboximetilkeményítő (C.M.A.) hazai gyártmány

– Ultraamilopektin (U.A.P.) importból származó.

A mérések kivitelezését két, működési elvben különböző (rotációs és esőgolyós) viszkoziméterrel valósítottuk meg. (Höppler-féle reoviszkoziméter, ill. „Rheotest” rotációs viszkoziméter).

### *Vizsgálatok a Höppler-reoviszkoziméterrel*

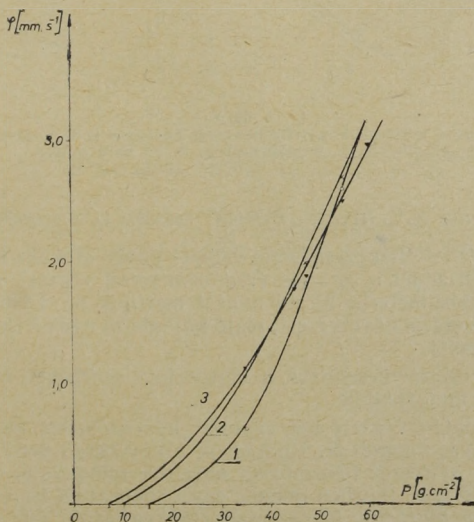
A kétfajta gélképző egy-egy grammját 100 ml desztillált vízzel ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) főzőpohárban üvegbottal alaposan elkevertük, majd a főzőpoharat óraüveggel lefedve egy óra hosszat állni hagytuk. Ezalatt az idő alatt sűrűn folyó homogén gelszerű anyag képződött. Egy óra eltelte után a vizsgálati anyagot a viszkoziméter küvettájába töltöttük, amelyet ezután a készülék termosztátjába helyeztünk. A mintákat ultratermosztát segítségével 20 percig  $20^\circ\text{C}$ -on termosztáltuk. Ezután elvégeztük az egyes minták folyásgörbéinek megszerkesztéséhez szükséges méréseket. A mérések kivitelezésénél oly módon jártunk el, hogy a golyó teljes süllyedési úthosszát 5 mm-es szakaszokra osztottuk, és az egyes útszakaszok megtételéhez szükséges időket más-más nyíróerők alkalmazásával határoztuk meg. A nyíróerő-nyírósebesség összefüggést szemléltető jellegzetes görbék az 1. ábrán láthatók.



1. ábra

A Höppler-féle reoviskoziméterrel mért adatokból szerkesztett konzisztencia görbék

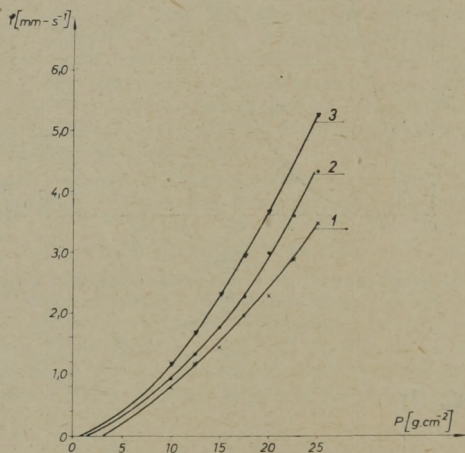
1. C.M.A.
2. U.A.P.



2. ábra

Az egymást követő mérések közötti pihentetés hatása az U.A.P. konzisztenciájára  
 1. alpmérés, 2. 5 perc múlva, 3. 15 perc múlva

Az esetleges szerkezeti viszkozitás, ill. tixotróp sajátságok vizsgálata céljából tanulmányoztuk ugyanazon a mintán az egymást követő mérések közötti pihentetés hatását. A vizsgálati mintákat a leírt módon mérésre előkészítettük, a mérést a teljes úthossz szakaszokra bontásával különböző terhelésekkel elvégeztük. A mintát most nem távolítottuk el a küettából, hanem a golyót a kezdeti helyzetbe állítottuk és 5 perc elteltével a méréseket megismételtük a fenti módon. A golyót ismét eredeti helyzetébe állítottuk, majd 10 perc elteltével újra mértünk. A mérést még 15 perces pihentetés után is elvégeztük. A mérések alapján szerkesztett konzisztencia görbék a 2. és 3. ábrákon láthatók.



3. ábra

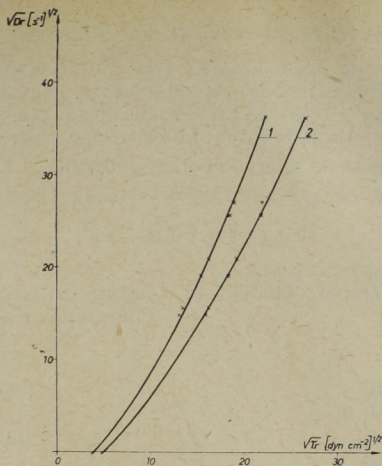
Az egymást követő mérések közötti pihentetés hatása a C.M.A. konzisztenciájára  
1. alpmérés, 2. 5 perc múlva, 3. 15 perc múlva

### Vizsgálatok R.V. típusú „Rheotest” rotációs viszkoziméterrel

A Höppler-féle reoviszkoziméterrel végzett vizsgálatokhoz készített minták egy részét használtuk fel a rotációs viszkoziméterrel végzett méréseinkhez. A mérésekhez a viszkoziméterbe 25 ml mintát mértünk be. Ezután 20 C°-on 20 percig tartó termosztálás következett, majd különböző nyíróerők mellett leolvastuk a mutató kitérését.

Ezek alapján megszerkesztettük a konzisztenciagörbéket, melyek közül néhányat a 4. ábrán mutatunk be.

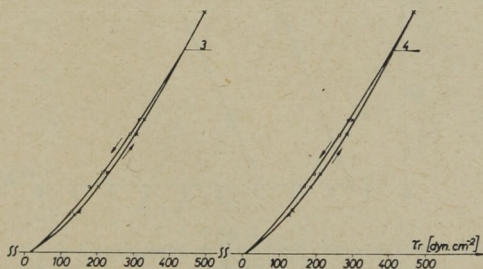
Az azonos mintán végzett két egymást követő mérés közötti pihentetés hatását ez esetben is vizsgáltuk. Eljárásunk a következő volt: a termosztálási idő eltelte után a nyíróerőt fokozatosan növeltük mindaddig, amíg a mutató kitérése leolvasható volt, (közben minden egyes fokozatnál leolvastuk a mutató kitérését) ezután a nyíróerőt fokozatosan csökkentettük, míg a mutató alapállásba került, közben minden egyes fokozatnál a mutatóállást ismét leolvastuk. A mérést először 5, majd 10 és végül 15 perces pihentetés után megismételtük. A mérési adatokból szerkesztett konzisztencia görbék az 5. és 6. ábrán láthatók



4. ábra

A „Rheotest” rotációs viszkoziméterrel mért adatokból szerkesztett konzisztenciagörbék

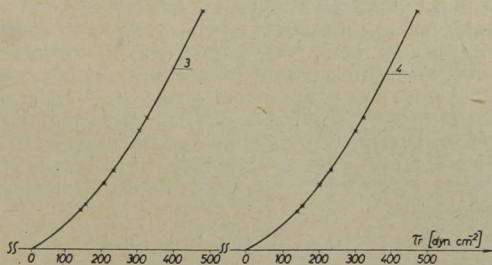
1. U.A.P.
2. C.M.A.



5. ábra

Az egymást követő mérések közötti pihentetés hatása az U.A.P. konzisztenciájára

1. alapmérés, 2. 5 perc múlva, 3. 10 perc múlva, 4. 15 perc múlva



6. ábra

Az egymást követő mérések közötti pihentetés hatása a C.M.A. konzisztenciájára

1. alapmérés, 2. 5 perc múlva, 3. 10 perc múlva, 4. 15 perc múlva

### A vizsgálati eredmények és értékelésük

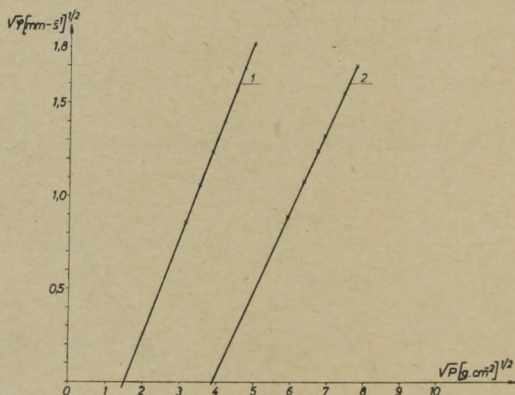
A két különböző, de azonos típusú (szénhidrát alapú) gélképzőn végzett reológiai vizsgálatok eredményeiből megállapítható, hogy az alkalmazott készü-léktípustól függetlenül a minták az általánosított Bingham test sajátságait mutatják, amit az 1–6 ábrákon látható konzisztencia görbék jól szemléltetnek.

A konzisztenciagörbék adataiból kiszámítottuk a  $\sqrt{\tau}$  (nyíróerő négyzetgyöke) és a  $\sqrt{\varphi}$  (nyírósebesség négyzetgyöke) értékeket és vizsgáltuk a

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{A} + \sqrt{B} \quad \sqrt{\varphi}$$

összefüggés érvényességét (Casson).

Az egyenletben szereplő állandók: A = határfeszültség  
B = plaztikus viszkozitás.



7. ábra

A Höppler-féle reoviszkoziméterrel mért adatok ábrázolása a Casson összefüggés alapján

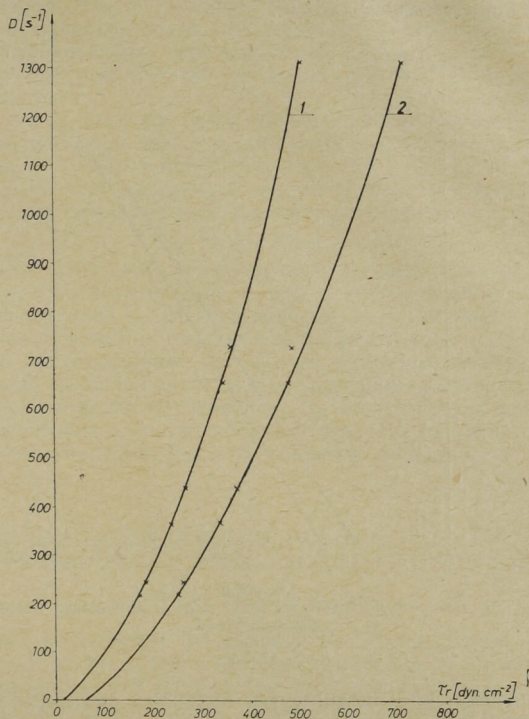
1. C.M.A.
2. U.A.P.

Ezen összefüggés előnye a konzisztenciagörbékkel szemben, hogy érvényes-sége esetén, grafikusán ábrázolva, egyenest ad, így egyrészt az állandók értéke könnyen meghatározható, másrészt olyan értékek is számíthatók, amelyek kísérleti úton egyáltalán nem, vagy csak nagyon korlátozott pontossággal kaphatók meg. A Casson által javasolt összefüggés alapján számított értékekből szerkesztett görbéket a 7. és 8. ábrán mutatjuk be. A diagramok arra utalnak, hogy a Casson-összefüggés a reoviszkoziméterrel mért adatok esetében egyenest ad, míg a rotációs viszkoziméter adatainál ez nem áll fenn. Ez arra utal, hogy a Casson-összefüggés érvényességét az alkalmazott viszkoziméter típus is befolyá-solhatja. A rotációs viszkoziméterrel mért adatokat feldolgoztuk a *Rebinder*-összefüggés alapján is

$$\log \tau = A + B \log \varphi$$

Az eredmények a 9. ábrán láthatók. Ezek alapján megállapítható, hogy az összefüggés jelen esetben alkalmazható, mivel az összefüggés egyenessel írható le, mint ahogy az a 9. ábrán látható.

Bár mindkét gélképző reológiai szempontból azonos jellegű konzisztenciagörbékkel írható le, a folyáshatárok tekintetében eltérések mutatkoznak. A reoviszkoziméterrel mért adatokból a Casson-összefüggés felhasználásával számított folyáshatárok szignifikánsan különböznek egymástól. A rotációs viszkoziméterrel mért és a logaritmikus összefüggés felhasználásával számított folyáshatárok esetében szignifikáns eltérés nem volt kimutatható.



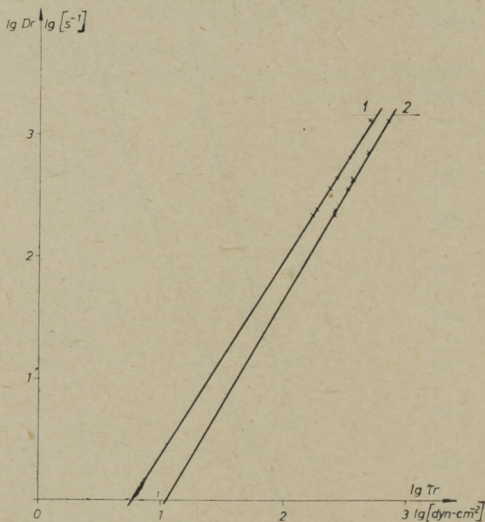
8. ábra

A „Rheotest” rotációs viszkoziméterrel mért adatok ábrázolása a Casson összefüggés alapján

1. C.M.A.
2. U.A.P.

További eltérés figyelhető meg a konzisztenciagörbék alakjában is (lásd 1. ábra). A konzisztenciagörbék emelkedése arra mutat, hogy az ultraamilopektinből készült gél szilárdsága nagyobb, mint a karboximetilkeményítőből készült gélé. Ugyancsak eltérés mutatkozik az azonos mintákon különböző pihentetések beiktatásával megismételt mérési eredmények alapján is (lásd 2, 3, ábra). E diagramokon látható görbék alapján megállapítható, hogy az ultraamilopektin nyíróerővel szemben tanusított ellenállása (gélzilárdsága) a megismételt mérések során lényegesen nem változik (lásd 2. ábra), míg a karboximetilkeményítőből készült gél szilárdsága a megismételt mérések során fokozatosan csökken (lásd 3. ábra). E jelenség arra utal, hogy a vizsgált gélek – bár eltérő mértékben

– tixotróp tulajdonságokkal rendelkeznek. Az 5., 6. ábrákon látható konzisztencia görbék szintén e tixotropia jelenségére utalnak, ami azt jelenti, hogy a gélek mechanikai hatásra szől állapotba mennek át, majd annak megszűnése után újból gélle alakulnak vissza. Ebből két fontos következtetés vonható le: az egyik az, hogy a szől adott térfogatában annyi kötési pont van jelen, hogy ezen keresztül a megfelelő gélszerkezet kialakulhat, a másik a kötések nyomán fellépő kohéziós erők kicsinyek, így a gélszerkezetet összetartó kötések mechanikai behatásra könnyen szétszakadnak.



9. ábra

A „Rheotest” rotációs viszkoziméterrel mért adatok ábrázolása kettős logaritmikussal összefüggéssel

1. C.M.A.
2. U.A.P.

A makromolekulákból készült gélek esetében a tixotropia jelensége ritka, ebből arra lehet következtetni, hogy az általunk vizsgált gélképzők során molekulásúlyukban oly nagymértékű csökkenés következett be, hogy a makromolekulákra jellemző reológiai sajátosságukat elvesztették. A két gélképző reológiai tulajdonságaiban mutatkozó eltérés valószínűleg az előállításuknál alkalmazott technológiai eljárásra, valamint a technológia során felhasznált segédanyagokra vezethető vissza.

A két gélképzőre vonatkozó vizsgálataink eredményei alapján megállapítható, hogy az ultraamilopektin reológiai szempontból előnyösebb tulajdonságokkal rendelkezik, mint a karboximetilkeményítő.

#### I R O D A L O M

- (1) Telegdy Kováts L.: Élelmezési Ipar. 23, 69, 1969.
- (2) Lásztity R.: Élelmezési Ipar. 23, 70, 1969.
- (3) Scott-Blair, G. W.: Foodstuffs Their Plasticity Fluidity and Consistency. Amsterdam 1953.
- (4) Lásztity R. – Törley D.: Korszerű élelmeszerkémiai és ipari vizsgálati módszerek. Budapest 1966.



# СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ УГЛЕВОДНОЙ ОСНОВЫ

И. Майор и Дё. Кочиш

Авторы изотры изучали реологические свойства двух гелеобразующих веществ разного происхождения, но одинакового типа (из импорта полученный ультраамилопектин, отечественный карбоксиметил — крахмал) реовискозиметром Гёпплера и вискозиметром „Реотест” типа Р. В.

Установили, что

1. Общая специоричность двух гелеобразующих веществ заключается в том, что распоряжаются обобщенными свойствами тела Бингхам.

2. Зависимости Casson действительны только в случае применения данных измеренных реовискозиметром. В случае данных полученных ротационным вискозиметром действительны зависимостей Rebinder,

$$\log \tau = A + B \log \varphi$$

Пределы течения этих двух гелеобразующих веществ по расчёту зависимостей Casson — а расходятся друг от друга, а из данных полученных ротационным вискозиметром, по расчёту зависимостей Rebinder — а, разницы между пределами течения не являются сигнификантным.

3. Образцы изготовленные из разных гелеобразующих веществ показывают явление тиксотропии. В случае карбоксиметилкрахмала это явление является меньшим. Это удостоверяет то, что структура карбоксиметилкрахмала малоспособна для образования структуры геля, по этому ультраамилопектин с точки зрения реологии является лучшим качеством.

## VERGLEICHENDE RHEOLOGISCHE PRÜFUNG VON KÜNSTLICHEN GELBILDERN AUF KOHLENHYDRATGRUNDLAGE

J. Major und Gy. Kocsis

Die Verfasser untersuchten die rheologischen Eigenschaften zweier Gelbildern verschiedener Herkunft doch von identischem Typus, (importiertes Ultraamilopektin und einheimisch dargestellte Carboxymethylstärke) mit dem Höppler'schen Rheoviscosimeter und dem „Rheotest” Viscosimeter R. V.

Es wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Beide Gelbildner verfügen über die Eigenschaften des generalisierten Bingham Körpers.

2. Der Casson-Zusammenhang gilt nur im Falle der Anwendung von mit dem Rheoviscosimeter gemessenen Daten. Im Falle von mit dem Rotationsviscosimeter erhaltenen Daten gilt der von Rebinder empfohlene Zusammenhang

$$\log \tau = A + B \log \varphi$$

Die Fliessgrenze der beiden Gelbildner auf Grund des Casson-Zusammenhanges berechnet ist verschieden, wird jedoch aufgrund des Rebinder-Zusammenhanges unter Verwendung der mit dem Rotationsviscosimeter erhaltenen Daten gerechnet, ist der Unterschied zwischen den Fliessgrenzen nicht sigifikant.

3. Die aus den verschiedenen Gelbildern bereiteten Proben sind thixotrop. Bei der Carboxymethylstärke tritt diese Erscheinung in geringerem Ausmass zutage. Dies weist darauf hin, dass die Struktur der Carboximethylstärke sich zur Ausbildung einer Gelstruktur weniger eignet; demzufolge ist das Ultraamilopektin rheologisch bewertet von besserer Qualität.

## COMPARATIVE RHEOLOGICAL INVESTIGATION OF CARBOHYDRATE-BASE SYNTHETIC GELATING AGENTS

*Major, J. and Kocsis, Gy. (Mrs.)*

The rheological properties of two gelating agents of the same type but of different origin (an ultraamylopectin imported from abroad, and a carboxymethyl starch of Hungarian make) were examined by a Höppler type rheoviscosimeter and a „Rheotest” viscosimeter of type R. V. It was found that

1. a common feature of both gelating agents is that they possess the properties of the generalized Bingham body;

2. the Casson correlation is valid only when using the data obtained by the rheoviscosimeter while in case of the values obtained by the rotation viscosimeter the correlation

$$\log \tau = A + B \log \varphi$$

suggested by Rebinder holds. The flow limits calculated by the Casson correlation for the two gelating agents differ from each other. The flow limits calculated from the data obtained by the rotation viscosimeter, using the Rebinder correlation showed in turn only insignificant differences.

3. Samples prepared with the studied gelating agents showed thixotropic phenomena. In the case of carboxymethyl starch this phenomenon appeared to have a smaller extent, indicating that the structure of carboxymethyl starch is less suitable for the formation of gel structure. Thus, from a rheological aspect, the studied ultraamylopectin is of a superior quality.

## ETUDE COMPARATIVE DE LA RHÉOLOGIE DES SUBSTANCE GÉLI-FIANTES ARTIFICIELLES À BASE DE CARBOHYDRATES

*J. Major et Gy. Kocsis*

Les caractéristiques de deux substances gélifiantes du même type, mais d'origine différente (une ultra-amylopectine importée et de l'amidon carboxyméthyle produit en Hongrie) ont été soumises à l'examen au viscosimètre Höppler et au viscosimètre Rheotest, type R. V.

On a établi que

1. toutes les deux substances gélifiantes montraient les caractéristiques du corps Bingham généralisé

2. la validité de la corrélation Casson était restreinte aux données obtenues avec le rhéoviscosimètre. Pour les données obtenues avec le viscosimètre rotatif, c'est la corrélation proposé par Rebinder

$$\log \tau = A + B \log \varphi$$

dont on peut se servir. Les limites d'écoulement des deux gélifiants, calculées de l'équation de Casson, sont différentes, tandis qu'il n'y a pas de différence significative entre les limites d'écoulement calculée à partir des données obtenues avec le viscosimètre rotatif, en utilisant la corrélation de Rebinder.

3. Les échantillons préparés à partir des gélifiants divers montrent de la thixotropie, le phénomène étant moins prononcé avec l'amidon carboxyméthyle. Cela indique que la structure de ce dernier se prête moins à la formation d'une structure de gel. Pour cela – du point de vue rhéologique – l'ultraamylopectine doit être considérée comme étant d'une qualité supérieure.