

Étkezési zsírok reológiai vizsgálata

I. Bevezetés, elméleti megfontolások, vizsgálati módszerek

LÁSZTITY RADOMIR-NEDELKOVITS JÁNOS

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszék

Érkezett: 1963. aug. 3.-án

Az étkezési zsírok fizikai tulajdonságainak ismerete az élelmiszerek minősítése és az élelmiszeripari technológia szempontjából nagy jelentőséggel bír. Így pl. a vaj reológiai tulajdonságai és minősége között szoros összefüggés van. Az ezen sajátságokat összegező „vajszerű konzisztencia” annyira ismert és jellegzetes, hogy egyéb termékek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére is felhasználják. A kakaóvaj reológiai tulajdonságai és azok jellegzetes változása a hőmérséklet és az idő függvényében (kis hőmérsékleteken nagy szilárdság, nagyobb hőmérsékleten viszonylag kicsiny viszkozitás, viszonylag éles olvadáspont) döntő szerepet játszanak a csokoládétermékek ismert sajátságainak a kialakításában. A margarin, nugátféleségek és egyéb zsírtartalmú élelmiszerek minőségének kialakításánál hasonló a helyzet. További példákat lehetne felsorolni az egyéb zsíradékok területéről is.

A fentebb leírtak rávilágítanak a zsírok reológiai tulajdonságai mérésének a fontosságára. A használatos mérési módszerek és műszerek ismertetése előtt röviden kitérünk a vizsgálatokkal kapcsolatos néhány alapvető kérdésre.

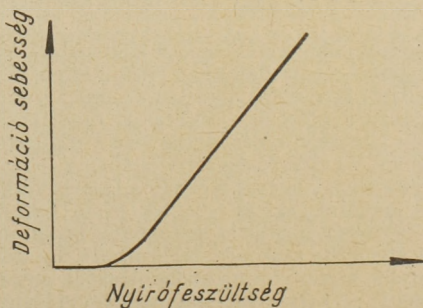
Mint minden vizsgálatnál és mérésnél, ahhoz, hogy összehasonlítható és abszolút egységekben is értékelhető adatokat kapjunk, biztosítanunk kell az azonos körülmények mellett történő kivitel. Konzisztencia méréseknél általában igen fontos az anyag állandó hőmérsékletének biztosítása. Ez a zsíradékok vizsgálatánál lényeges, hiszen reológiai tulajdonságaik függnek a hőmérséklettől, azonban az azonos körülmények beállítását és a mérések reprodukálhatóságának megvalósítását nehezíti az a tény, hogy a zsír fizikai sajátságait annak „előléte” is befolyásolja.

A zsírok legfontosabb alkotórészét képező trigliceridek ugyanis szilárd állapotban különböző polimorf módosulatokban fordulhatnak elő, amelyek olvadáspontja és stabilitása eltérő. Igen gyors hűtéskor az amorf γ -módosulat keletkezik, amely a legkisebb olvadásponttal és stabilitással rendelkezik. Egyéb körülmények között kristályos formában szilárdulnak meg a trigliceridek. A három kristályos módosulat a növekvő állandóság sorrendjében α , β' és β -elnevezéssel szerepel. A leírtakból nyilvánvaló, hogy a hűtés és a tárolás körülményeitől függően a trigliceridek eltérő módosulatokban lehetnek jelen. Tekintve, hogy az egyes polimorf módoszatok egymásba alakulása legtöbbször lassan megy végbe, a zsíradékok azonos fizikai állapotba csak úgy biztosítható, ha azokat hosszabb időn keresztül tartjuk a stabil kristályforma kialakulásának megfelelő hőfokon. Nem meghatározott „előéletű” pl. kereskedelmi minták rövid ideig tartósztálása ezt a célt nem biztosíthatja. Bonyolítja még a problémát az is, hogy a zsíradékokban nagyszámú, különböző triglicerid fordul elő egymás mellett. Így érthető, hogy a reológiai vizsgálat legkényesebb és leglényegesebb része a zsírminták megfelelő, reprodukálható kristályosodási állapotának biztosítása.

Összefüggő zsírfázissal rendelkező, de nemcsak zsírból álló étkezési zsíradékok, ill. élelmiszeripari termékek (pl. vaj, margarin, csokoládé) konzisztenciáját nemcsak a két fázis mennyiségi viszonya, hanem az eloszlás módja, a kolloid szerkezet is befolyásolja. Tekintve, hogy a mechanikai megmunkálás a szerkezetet módosíthatja, ennek mértékétől és módjától függnek a reológiai tulajdonságok is. Ezt vajjal, csokoládémasszával végzett vizsgálatok igazolták.

A gyakorlati életben a zsiradékok reológiai tulajdonságait általában a konzisztencia szóval szokták összefoglalni. A tudományos vizsgálatok, a számszerűen és abszolút fizikai egységekben történő értékelés számára szükséges a konzisztencia fogalmának a rögzítése. Reológiai szempontból konzisztencia alatt a testek azon tulajdonságát értjük, hogy tartós deformáló erővel szemben deformálási sebesség – deformáló erő összefüggéssel jellemezhető ellenállást fejtenek ki. Ez a megfogalmazás rávilágít arra, hogy a konzisztencia nem jellemezhető egyetlen számértékkel, hanem csak a deformálóerő-deformálási sebesség összefüggést ábrázoló görbével (folyásgörbe, konzisztenciagörbe). Ezen összefüggést leíró függvény teljes értéktartományát csak sok mérésből álló mérésorozattal lehet meghatározni. A gyakorlatban sokszor már néhány adatból jó közelítéssel megszerkeszthető a konzisztenciagörbe, azonban különösen a görbe kezdeti szakaszának pontos kimérése nagyobb számú mérést igényel. A fentiek azonban nem jelentik azt, hogy bizonyos körülmények között egy értékpárnak megfelelő pont kimérése nem lehet hasznos. Azonos körülmények között készült, azonos módon felhasználásra kerülő anyagok összehasonlító vizsgálatára az ilyen, egy adott deformáló erő (esetleg deformációs sebesség) mellett végzett mérés is megfelelő lehet. Valamely anyag reológiai tulajdonságainak az ismeretéhez azonban feltétlenül szükséges a konzisztenciagörbe.

Reológiai szempontból az élelmiszeripari zsiradékok viselkedése a legjobban az általánosított Bingham test konzisztenciagörbéjével (1. ábra) közelíthető meg. Ennek segítségével meghatározható egyrészt a folyáshatár (határfeszültség), másrészt – a görbe adott pontjához húzott érintő iránytangense alapján – a látszólagos plasztikus viszkozitás. Zsiradékok folyásgörbéjének a nagyobb nyírősebességekhez tartozó szakasza legtöbbször gyakorlatilag lineáris, az alsó szakasz azonban mindig határozott görbületet mutat. Ezért a folyáshatárnak a görbe extrapolációjával történő meghatározása sokszor csak nagy pontatlansággal végezhető el.



A gyakorlat szempontjából előnyös volna olyan összefüggés, amely egyenessel ábrázolható. Casson (1) olajos szuszpenziókra vonatkozó megfontolásai alapján Steiner (2) csokoládémasszákra érvényesnek találta az alábbi összefüggést

$$\sqrt{\tau} = K_0 + K_1 \sqrt{S} \quad 1.$$

ahol:

τ = a nyírőerő

S = a nyírősebesség

K_0 és K_1 = állandók.

A fenti egyenlet lineáris összefüggést ad a nyíróerő és a nyírósebesség között két matematikai állandóval a K_0 és K_1 értékekkel jellemezve a rendszert, vagyis a fenti függvénnyel leírt görbe tengelymetszetével és az egyenes iránytánvansével.

Konzisztenciagörbe felvételére elméleti reológiai szempontból a rotációs plasztométerek a legalkalmasabbak, melyek működési elve azonos a rotációs viszkoziméterekkel. A leglényegesebb eltérés abban mutatkozik, hogy a plasztométerek mérőtere úgy van kialakítva, hogy abba a szilárd vagy pontosabban kváziszilárd anyag is könnyen bevihető legyen.

A *Reiner - Rivlin* egyenlet rotációs plasztométerekre módosított alakja (3) lehetőséget nyújt a plasztikus viszkozitás és a határfeszültség számítására.

Az egyenlet az alábbi:

$$\frac{2a}{1-a} \eta_{pl} = \tau + \bar{v} \ln \frac{a}{1-a}$$

ahol:

η_{pl} = plasztikus viszkozitás

\bar{v} = határfeszültség

$$a = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2$$

r_1 és r_2 = a külső, ill. belső henger sugara

τ = nyíróerő

Figyelembevéve, hogy

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 h} \text{ és } S = r \frac{d\omega}{dr}$$

- ahol M - a belső hengerre ható forgatónyomaték - és ezeket az (1) egyenletbe helyettesítve

$$\frac{M}{2\pi h r^3} = K_1^2 \frac{d\omega}{dr} + \frac{2K_0}{r^2} \sqrt{\frac{M}{2\pi h} + \frac{K_0^2}{r}} \quad 2.$$

Ha feltételezzük, hogy a rotációban részt nem vevő anyagrész sugara r_0 , és az álló és rotáló rész közötti szögsebesség ω , akkor integrálva $r = r_1$ -től $r = r_0$ -ig, illetve $\omega = 0$ és $\omega = \omega_2$ határok között:

$$K_1^2 \omega_2 = \frac{M}{4\pi h} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) - 2K_0 \sqrt{\frac{M}{4\pi h} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right) + K_0^2 \log_e \frac{r_0}{r_e}} \quad 3.$$

Elvégezve még a

$$\tau = \frac{M}{2\pi h r_1^2} \text{ és } S = \frac{2\omega_2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \text{ továbbá } \frac{r_1}{r_2} = a$$

helyettesítéseket (r_1 és r_2 a belső, illetve külső henger sugara) kapjuk:

$$S = \frac{M}{K_1^2 (1-a^2)} \left[\left(1 - \frac{r_1^2}{r_0^2} \right) \tau - 4K_0 \left(1 - \frac{r_1}{r_0} \right) \sqrt{\tau} + 2K_0^2 \log_e \frac{r_0}{r_1} \right] \quad 4.$$

Ez az egyenlet a rotációs plasztométer esetére konkretizálva adja meg a τ és S közötti összefüggést.

Gyakorlati számításokhoz egyszerűsítésekkel (2) levezethető a következő egyszerűbb összefüggés:

$$\sqrt{\tau} = K_1 \sqrt{S} - \frac{2K_0}{1+a}, \text{ illetve}$$

$$-(1+a)\sqrt{\tau} = K_1[(1+a)\sqrt{S}] - 2K_0 \quad 5.$$

Ez azt jelenti, hogy $(1+a)\tau$ és $(1+a)S$ értékeket grafikusan ábrázolva olyan egyeneshez jutunk, amelynek iránytangense $\frac{1}{K}$ -és az abszcisszát a $2K_0$ helyen metszi.

Az (1) ill. (5) egyenletnek a csokoládémasszán kívül egyéb élelmiszeripari zsiradékokra, illetve összefüggő zsírfázissal rendelkező rendszerekre való érvényessége csak nagyszámú méréssel igazolható, illetve vethető el. Az a tény, hogy általában a zsiradékok az általánosított Bingham-testre jellegzetes konzisztenciagörbével rendelkeznek, valószínűvé teszi azt, hogy legalábbis a konzisztencia görbe adott szakaszaira ilyen lineáris összefüggés megállapítható. Erre vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

A nálunk ismert készülékek közül hasonló elven a *Höppler* mikroplasztométer működik. Zsiradékok reológiai vizsgálata során ezen készülékkel kapott eredményeinkről későbbi közleményben kívánunk beszámolni.

Az egyéb plasztométerek közül ritkábban alkalmazzák a kapilláris plasztométereket, amelyek a kapilláris viszkoziméterekhez hasonló elven működnek, azzal az eltéréssel, hogy a nagy viszkozitású anyagot nem a saját hidrosztatikus nyomása, hanem külön nyomóerő hajtja át a kapillárison.

Egyszerű kivitelüknél fogva főleg összehasonlító vizsgálatok céljára felhasználhatók a párhuzamos lemezplasztométerek, amelyekben a két párhuzamos lemez közé helyezett minta összenyomhatóságát vizsgálják. Az adott súly hatására bekövetkező összenyomódás alapján viszkozitás számítására ajánlott képletek legtöbbször csak közelítő eredményeket adnak. Ilyen pl. az alábbi *Houwink* (4) által ajánlott egyenlet:

$$dh/dt = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{981 \cdot Q}{V^2 h^5} \cdot \frac{1}{\eta_{pl}}$$

ahol:

dh/dt = a megterhelt lemez süllyedési sebessége

Q = a lemezt terhelő súly

V = a minta térfogata

h = a minta magassága

η_{pl} = plasztikus viszkozitás

A rotációs plasztométerek elméleti szempontból kétségtelen előnyeivel szemben fennáll az a tény, hogy többségükben viszonylag drága műszerek, a mérések kivitele viszonylag hosszabb időt vesz igénybe. Ez az oka annak, hogy a szilárd zsiradékok reológiai vizsgálatára legelterjedtebben használatos készülékek a penetrométerek. Az egyszerűség, a mérés gyors kivitelezhetősége a gyakorlat számára igen értékesé teszi ezeket a műszereket. Legtöbbször a kúpalakú (esetleg egyéb formájú) nyomótest bemerülését mérik adott idő alatt, az ún. penetrációt, egyes esetekben a zérus süllyedési sebességhez tartozó bemerülés alapján a határfeszültséget (folyási határ) is számítják. A meghatározott körülmények között mért penetráció – bár empirikus mértékszám – a gyakorlatban összehasonlító vizsgálatok céljaira jól felhasználható, különösen akkor, ha előzőleg rotációs plasztométerrel felvettük a konzisztenciagörbét és ennek alapján választottuk meg a legjellemzőbb adatokat szolgáltatató mérési körülményeket.

Kúpalakú testre az alábbi összefüggés használatos:

$$\vartheta = \frac{P}{h^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cos^2 \alpha \cdot \operatorname{ctg} \alpha$$

ahol:

θ = a határfeszültség

P = a kúpra ható nyomóerő

α = a kúp nyílásszöge

A penetrométerek elméletével és használatával kapcsolatos egyéb problémák számos összefoglaló jellegű műben (4, 5, 6, 7) megtalálhatók. A használatos penetrométerek közül sokoldalúan alkalmazható a hazánkban gyártott „Labor” penetrométer.

Felhasználhatók még zsiradékok vizsgálatára egyéb, többnyire empirikus elven működő készülékek. Erre vonatkozólag szintén az előbb említett összefoglaló művekre utalunk.

A zsiradékok konzisztenciája változik a hőmérséklettel. E változások követhetésére az említett készülék legnagyobb része alkalmas. Folyékony zsírok reológiai vizsgálatára a kapilláris (pl. Ostwald) és a különböző rotációs viszkozimétereket használják fel (különösen a kakóvaj és csokoládé tulajdonságainak tanulmányozásánál).

IRODALOM

- (1) Casson, N.: Brit. Soc. Rheol. Bull. 52. 5. 1957.
- (2) Steiner, E. H.: Int. Choc. Rev. 13. 290. 1958.
- (3) Eirich, F. R.: Rheology, Vol. 1. New York 1956.
- (4) Handbuch d. Technischen Betriebskontrolle. III. Physikalische Messmethoden. Leipzig 1959.
- (5) Scott Blair, G. W.: Foodstuffs their Plasticity Fluidity and Consistency. Amsterdam 1953.
- (6) Vándor J.: Bevezetés a rheológiába. Budapest 1954.
- (7) Törley D. – LásztlyR.: Korszerű élelmiszerkémiiai és ipari vizsgálati módszerek. Budapest 1962.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ. I. ВВЕДЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ,

P. Ластить, Я. Неделкович

Авторы занимаются теоретическими вопросами реологических исследований жиров. Сообщают широко распространенные основы и приборы измерения.

RHEOLOGISCHE PRÜFUNG VON SPEISEFETTEN EINLEITUNG, THEORETISCHE ERWÄGUNGEN, UNTERSUCHUNGSMETHODEN

R. Lásztity und J. Nedelkovits

Verfasser behandeln die mit der rheologischen Fettuntersuchung verbundenen theoretischen Fragen. Weiterhin werden die zumeist angewendeten grundlegenden Messprinzipien, wie auch die Messapparate besprochen.

RHEOLOGICAL INVESTIGATION OF EDIBLE FATS I. INTRODUCTION, THEORETICAL CONSIDERATIONS, METHODS OF INVESTIGATION

R. Lásztity and J. Nedelkovits

The theoretical problems correlated with the rheological investigation of edible fats are discussed by the authors. Further, the fundamental principles of measurement and the instruments of measurement frequently applied are described.

EXAMEN RHÉOLOGIQUE DES GRAISSES ALIMENTAIRES I. INTRODUCTION, CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES, MÉTHODES D'ANALYSE

R. Lásztity et J. Nedelkovits

Les auteurs s'occupent des questions théoriques concernant l'examen rhéologique des graisses. Ils passent ensuite en revue les principes des méthodes d'analyse les plus usitées et les instruments de mesure.