

## Uplatnenie reológie pri hodnotení stability potravinárskych emulzií

TERÉZIA VACOVÁ — MIROSLAV HOZA — KATARÍNA HOZOVÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá využitím reologických vlastností emulzií pri hodnotení ich stability. Porovnávali sa vlastnosti priemyselne vyrobenej majonézy a laboratórne pripravenej modelovej emulzie s obsahom rastlinného oleja 300 g . kg<sup>-1</sup>, fortifikovanej koncentrátom všetkých mliečnych bielkovín. Hodnotila sa stabilita vzoriek pri skladovaní (6, -15 a -23° C), ako aj stabilita proti záhrevu a mechanickému pôsobeniu. Modelová emulzia, ktorá v porovnaní s majonézou vykazovala iba malé rozdiely v tokových vlastnostiach, bola jednoznačne stabilnejšia proti uvedeným vplyvom. Výsledky ukázali, že reologické vlastnosti emulzií sú vhodné na objektívne posúdenie zmien textúry.

Prejavom textúrovej kvality látok je ich reologické správanie, t. j. schopnosť deformácie a toku. Tokové vlastnosti emulzií, ktoré z fyzikálneho hľadiska predstavujú zložené disperzné systémy, väčšinou nezodpovedajú Newtonovmu zákonu, riadia sa ich zložením a súčasne sú ovplyvňované vonkajšími podmienkami, napríklad teplotou, koncentráciou jednotlivých zložiek, hodnotou pH a spôsobom spracovania. Reologické parametre môžu byť užitočnými indikátormi štruktúrnych zmien emulzií alebo látok, ktoré podporujú tvorbu emulzií. Informácie o vzťahoch medzi podmienkami okolia a tokovými vlastnosťami emulzií možno využiť na modifikáciu reologických vlastností a na zlepšenie funkčných účinkov prídavných látok. Tieto poznatky sa s výhodou využívajú aj pri optimalizácii jednotlivých výrobných operácií, napríklad pri čerpaní, homogenizácii, zázehve, chladení a pod. Reologické merania možno využiť na kontrolu kvality výrobného procesu na všetkých stupňoch. Tak možno v priaznivých prípadoch nahradiť zložené laboratórne analýzy jednoduchším, časovo menej náročným reologickým meraním. Experimentálne sa reologické vlastnosti môžu sledovať pomocou rotačných viskozimetrov [1].

Príčiny viskozitnej anamálie môžu byť rozličné. Najčastejšou príčinou je spájanie disperzných častíc pôsobením príťažlivých síl, pričom vznikajú agregá-

Ing. Terézia Vacová, CSc., Ing. Miroslav Hoza, Ing. Katarína Hozová, Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

ty s riedkou sieťovitou štruktúrou. Takéto útvary ovplyvňujú viskozitu systému viac ako súčet príspevkov jednotlivých neagregovaných častíc. Sily vytvárajúce štruktúru nie sú však také veľké, aby odolali veľkému dotýčnicovému napätiu pri toku. Agregáty častíc sa počas toku pôsobením dotýčnicových napätí rozbiehajú tým viac, čím je vyšší rýchlostný gradient, pričom viskozita klesá.

Kvapalné alebo tuhé tuky zvyčajne nevykazujú zložité reologické vlastnosti, avšak v prechodnej oblasti skupenskej premeny a v emulziách býva ich správanie zložitejšie. Pri porušení pôvodnej štruktúry dochádza k zmene tokových vlastností, čo možno aplikovať pri hodnotení stability emulzií [2—4].

### Experimentálna časť

S cieľom vyhodnotiť fyzikálnu stabilitu emulzie majonézového typu s upravenou výživnou hodnotou sme porovnávali vlastnosti:

- a) priemyselne vyrobenej majonézy s obsahom oleja  $905 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,
- b) laboratórne pripravenej modelovej emulzie typu oleja vo vode, vzhľadovo podobnej majonéze zloženia: rastlinný olej ( $300 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), voda ( $600 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), koncentrát všetkých mliečnych bielkovín ( $93,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a fosfatidový komplex ( $6,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Obidve vzorky sa sledovali:

1. čerstvé,
2. po 14-dňovom skladovaní pri teplote  $6^\circ\text{C}$ ,
3. po 14-dňovom skladovaní pri teplote  $-15^\circ\text{C}$ ,
4. po 8-dňovom skladovaní pri teplote  $-23^\circ\text{C}$ .

Použili sa teploty, ktoré sa čo najviac priblížili spotrebiteľským podmienkam skladovania výrobkov v priestore chladničky ( $6^\circ\text{C}$ ), vo výparníku chladničky ( $-15^\circ\text{C}$ ) a v mrazničke ( $-23^\circ\text{C}$ ), pričom cieľom nebolo zistiť vplyv času uskladnenia na vzorky, ale ich odolnosť proti zmrazeniu a rozmrazeniu, ktorá je významným ukazovateľom stability emulzií [5, 6]. Vzorky sa sledovali bez akéhokoľvek zásahu a po 1-minútovom mechanickom opracovaní v kuchynskom mixéri.

Vo vzorkách sa stanovil podiel tuku v emulgovanej forme [7] a zhodnotila sa stabilita emulzií zázehvom tak, že sa tieto temperovali 15 min pri  $85^\circ\text{C}$  a následne sa zhodnotila ich stabilita pomocou dvojindikátorovej centrifugačnej metódy [4, 8]. Vypočítal sa koeficient stability zázehvom (KSZ):

$$\text{KSZ} = \frac{\text{celkový objem emulzie} - \text{objem separovaného oleja}}{\text{celkový objem emulzie}}.$$

Vo vzorkách čerstvých, skladovaných i mechanicky opracovaných sa stanovila dynamická viskozita  $\eta$  pomocou rotačného viskozimetra Rheostat 2, v rozsahu rýchlostných gradientov  $D_r$  od 3,0 do 145,8 s<sup>-1</sup>. Vplyv zmeny teploty na vzorky sa hodnotil na základe meraní v rozsahu teplôt od 20 do 70 °C. Z grafických závislostí dotyčnicových napätí  $\tau_r$  od rýchlostných gradientov  $D_r$  sa odčítali hodnoty statických medzí toku  $\tau_1$ .

## Výsledky a diskusia

Zloženie modelovej emulzie s upravenou výživnou hodnotou sa vytipovalo ako optimálne na základe predehádzajúcich pokusov [4]. V porovnaní s klasickou majonézou obsahovala modelová emulzia približne tretinový podiel oleja. Napriek homogénemu vzhľadu vzorky bolo iba 71,7 % prítomného oleja v emulgovanej forme, čo pravdepodobne spôsobil nedokonalý postup homogenizácie v laboratórnych podmienkach (tab. 1).

Tabuľka 1. Fyzikálne vlastnosti majonézy a modelovej emulzie  
Table 1. Physical properties of mayonnaise and model emulsion

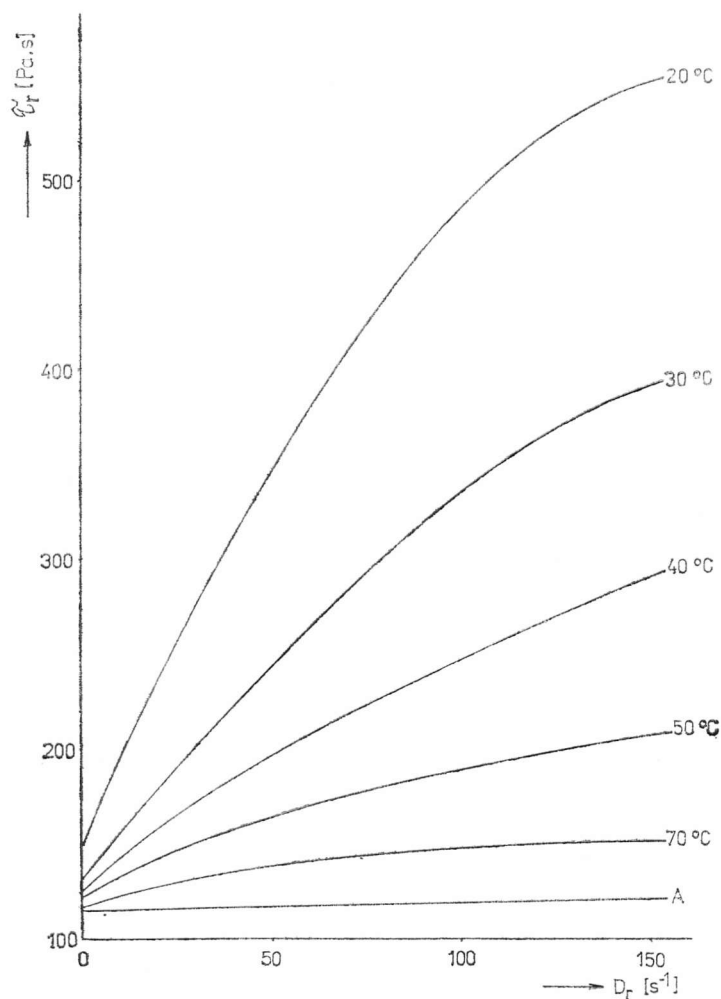
	Čerstvá vzorka <sup>(1)</sup>	Vzorka uskladnená <sup>(2)</sup>		
		14 dní pri 6 °C <sup>(3)</sup>	14 dní pri -15 °C <sup>(4)</sup>	8 dní pri -23 °C <sup>(5)</sup>
Majonéza				
Podiel oleja v emulgovanej forme (%) <sup>(6)</sup>	97,9	86,4	90,7	93,5
KSZ <sup>(7)</sup>	0,9	0,3	0,4	0,1
KSZ po mechanickom opracovaní <sup>(8)</sup>	0,1	0,1	0,1	0,1
Modelová emulzia				
Podiel oleja v emulgovanej forme (%) <sup>(9)</sup>	71,7	32,0	21,7	30,0
KSZ <sup>(10)</sup>	0,9	0,9	0,9	0,9
KSZ po mechanickom opracovaní <sup>(11)</sup>	0,9	0,9	0,9	0,9

(1) Fresh sample; (2) Stored sample; (3) 14 days at 6°C; (4) 14 days at -15°C; (5) 8 days at -23°C; (6) Mayonnaise — Share of emulsion oil (%); (7) Stability coefficient in heating (SCH); (8) SCH after mechanical processing; (9) Model emulsion — Share of emulsified oil (%); (10) SCH; (11) SCH after mechanical processing.

Vplyv uskladnenia vzoriek pri uvedených podmienkach, resp. ich zmrazenia a rozmrazenia sa prejavil deštruktívne na obidva druhy vzoriek. Narušenie štruktúry majonézy vyjadrené deemulgáciou prítomného oleja bolo menšie ako v modelovej vzorke, napriek tomu sa vzorky na vzhľad javili opačne. V majonéze, kde tvorí olej disperzné prostredie (emulzia voda v oleji), došlo vo všetkých prí-

padoch k zreteľnej syneréze a uvoľňovaniu oleja z emulzie. V modelovej vzorke tvoril olej dispergovanú fázu (emulzia olej vo vode). Napriek tomu, že skutočný obsah oleja uvoľneného z emulzie bol v porovnaní s čerstvými vzorkami podobný (najväčšia zmena v majonéze  $52,9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , v modelovej vzorke  $49,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), v modelovej vzorke sa vizuálne pozorovalo iba nepatrné narušenie štruktúry.

Z tabuľky 1 vidieť aj vplyv účinku zohrevu na vzorky. Jednoznačne stabilnejšia bola modelová vzorka. Jej uskladnenie pri  $6^\circ\text{C}$ , ako aj zmrazenie na



Obr. 1. Závislosť dotyčnicového napätia od gradientu rýchlosti pre čerstvú majonézu.

A — mixovaná vzorka meraná pri  $20^\circ\text{C}$ .

Fig. 1. Dependence of the contact stress on velocity gradient in fresh mayonnaise.

A — mixed sample at  $20^\circ\text{C}$ .

—15 a —23 °C a nasledujúce rozmrazenie sa neprejavili na vzhľade ani po záhreve. Koeficient stability záhrevom vykazoval ustálenú hodnotu. Naproti tomu sa vzorky majonézy po rovnakom uskladnení, zmrazení a rozmrazení separovali v rozličnom rozsahu na emulznú a olejovú vrstvu. Koeficient stability záhrevom poklesol z pôvodnej hodnoty 0,9 na 0,4 až 0,1.

Krátke mixovanie narušilo mechanickým spôsobom štruktúru majonézy v značnom rozsahu. Koeficient stability záhrevom vykazoval vo všetkých vzorkách majonézy, ktoré sa mixovali, hodnoty 0,1. Vplyv mechanického pôsobenia sa na modelovej vzorke neprejavil ani vizuálne ani pri hodnotení stability záhrevom (všetky hodnoty koeficientu stability záhrevom boli 0,9).

Reologický charakter majonézy i modelovej vzorky bol podobný, obidva typy emulzií vykazovali pseudoplastické vlastnosti podľa Ostwaldovho zákona. Sklon tokových kriviek sa menil podľa narušenia pôvodnej štruktúry.

Priebeh závislosti dotyčnicového napätia  $\tau_r$  od gradientu rýchlosti  $D_r$  pre čerstvú majonézu pri rozličných teplotách merania uvádza obrázok 1. Z grafu tiež vidieť, že mixovanie čerstvej majonézy pri laboratórnej teplote rozrušilo emulzný charakter vzorky a jej tokové vlastnosti sa priblížili vlastnostiam ideálnej kvapaliny. Aj zmrazenie a rozmrazenie sa prejavilo mechanickým porušením štruktúry, v dôsledku čoho zmena sklonu tokových kriviek a nasledujúci záhrev, prípadne mechanické opracovanie spôsobili, že sa tokové vlastnosti majonézy približovali vlastnostiam ideálnej kvapaliny. Hodnoty dynamickej viskozity majonézy v závislosti od teploty, určené pri gradiente rýchlosti  $3 \text{ s}^{-1}$ , uvádza tabuľka 2. Z tejto tabuľky vyplýva, že viskozita pô-

Tabuľka 2. Závislosť dynamickej viskozity majonézy od teploty pri gradiente rýchlosti  $3 \text{ s}^{-1}$

Table 2. Dependence of mayonnaise dynamic viscosity on temperature at velocity gradient of  $3 \text{ s}^{-1}$

Teplota merania [°C] <sup>(1)</sup>	Dynamická viskozita $\eta$ [Pa . s] <sup>(2)</sup>			
	čerstvá vzorka <sup>(3)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri 6 °C <sup>(4)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri -15 °C <sup>(5)</sup>	vzorka uskladnená 8 dní pri -23 °C <sup>(6)</sup>
20	62,0	136,0	42,4	39,3
25	56,0	116,5	40,8	39,3
30	52,0	99,0	39,7	39,3
35	50,0	83,5	38,9	39,3
40	48,0	69,0	38,3	39,4
45	47,5	58,2	38,1	39,2
50	45,2	50,5	37,9	39,3
55	44,1	47,4	37,8	39,2
60	43,0	44,5	37,9	39,3
65	43,0	43,0	37,9	39,3
70	43,0	42,0	37,9	39,3

<sup>(1)</sup>Temperature [°C]; <sup>(2)</sup>Dynamic viscosity; <sup>(3)</sup>Fresh sample; <sup>(4)</sup>Sample stored 14 days at 6°C; <sup>(5)</sup>Sample stored 14 days at -15°C; <sup>(6)</sup> Sample stored 8 days at -23°C.

vodnej majonézy sa uskladnením pri 6 °C zvýšila, avšak zmrazenie a rozmrazenie pri oboch sledovaných teplotách spôsobilo jej pokles. Záhrevom sa čerstvá vzorka a vzorka uskladnená pri 6 °C skvapalnili tak, že ich konzistencia pri 70 °C sa dala porovnať s konzistenciou vzoriek mechanicky narušených zmrazením a rozmrazením.

Pre porovnanie veľkosti zmeny konzistencie sa z jednotlivých tokových kriviek vypočítali zdanlivé koeficienty tekutosti ako tangens uhla sklonu kriviek (tab. 3). Podľa tabuľky 3 je rozsah zmien konzistencie čerstvej majonézy

Tabuľka 3. Konzistencia majonézy vyjadrená zdanlivými koeficientmi tekutosti v závislosti od teploty merania

Table 3. Mayonnaise consistency expressed by apparent coefficients of flow in dependence on temperature

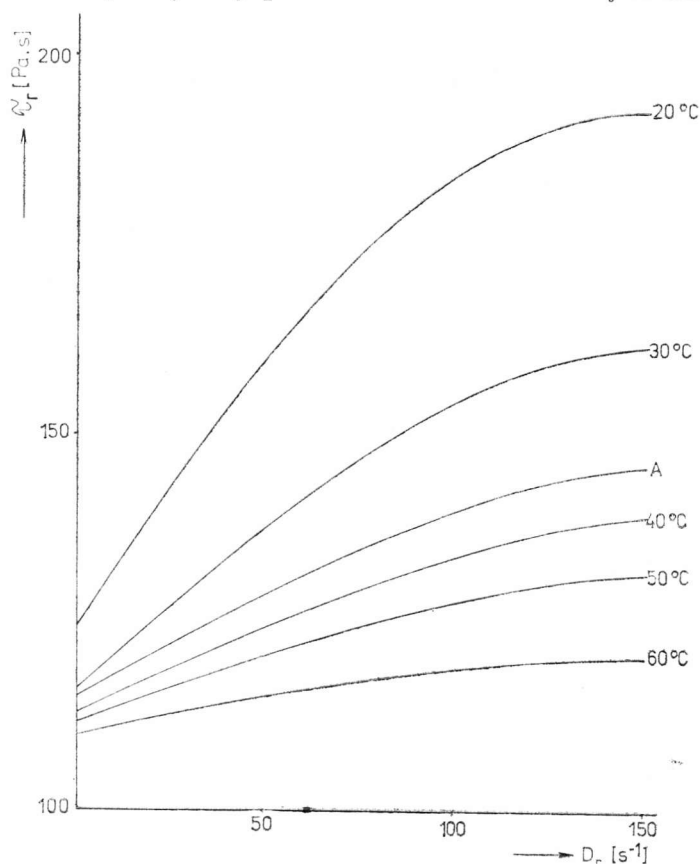
Teplota merania [°C] <sup>(1)</sup>	Zdanlivý koeficient tekutosti <sup>(2)</sup>			
	čerstvá vzorka <sup>(3)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri 6 °C <sup>(4)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri -15 °C <sup>(5)</sup>	vzorka uskladnená 8 dní pri -23 °C <sup>(6)</sup>
20	0,14	0,08	0,37	0,41
30	0,20	0,09	0,38	0,42
40	0,26	0,12	0,39	0,43
50	0,31	0,15	0,41	0,43
60	0,35	0,23	0,42	0,43
70	0,38	0,29	0,43	0,43
20 (mixovaná) <sup>(7)</sup>	0,41	0,45	0,43	0,43

(1)Temperature [°C]; (2)Apparent flow coefficient; (3)Fresh sample; (4)Sample stored 14 days at 6°C; (5)Sample stored 14 days at -15°C; (6)Sample stored 8 days at -23°C; (7)Mixed.

po záhreve na 70 °C 171 %, po mixovaní 192 %. Majonéza zmrazená a rozmrazená vykazovala podobný rozsah zmien — pri -15 °C 164 % a pri -23 °C 192 %.

Závislosť dotyčnicového napätia  $\tau_r$  od gradientu rýchlosti  $D_r$  pre čerstvú modelovú emulziu pri rozličných teplotách uvádza obrázok 2. Aj v tomto prípade zmenila mechanicky spracovaná vzorka tokové vlastnosti, ale iba v malej miere, zodpovedajúcej vlastnostiam pôvodnej vzorky zahriatej na 30—40 °C. Podobné vlastnosti mala vzorka i po zmrazení a rozmrazení, ako aj nasledujúcom mechanickom spracovaní. Rozsah zmien konzistencie modelovej vzorky vyjadrený zdanlivými koeficientmi tekutosti uvádza tabuľka 4. Modelová emulzia zmenila svoju konzistenciu záhrevom na 70 °C o 37,5 %, po mixovaní o 22 %. Podobne bol i rozsah zmien konzistencie po zmrazení a rozmrazení menší ako v majonéze, a to pri -15 °C 19 % a pri -23 °C 16 %.

Porovnanie závislostí statickej medze toku  $\tau_1$  od teploty pre majonézu (obr. 3) a modelovú emulziu (obr. 4) ukazuje, že čerstvá majonéza bola hustejšia ako čerstvá modelová vzorka. Podľa obrázku 3 možno predpokladať úplnú deemulgáciu vzorky majonézy pri 75 °C. Záhrev modelovej emulzie spôsobil

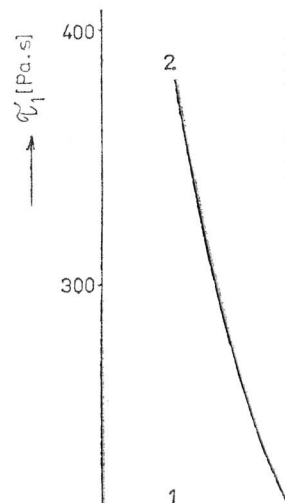


Obr. 2. Závislosť dotyčnicového napätia od gradientu rýchlosti pre čerstvú modelovú emulziu. A — mixovaná vzorka meraná pri 20°C.

Fig. 2. Dependence of the contact stress on velocity gradient in fresh model emulsion. A — mixed sample at 20°C.

síce určitý pokles statických medzí toku (redšiu konzistenciu), ale štruktúra vzoriek zostala zachovaná pravdepodobne v dôsledku priaznivého účinku prítomných bielkovín, prípadne ich interakčného vplyvu s ostatnými zložkami zmesi [9]. Senzoricky sa tieto zmeny takmer nedali postrehnúť.

Experimentálne sledovanie ukázalo, že modelová emulzia, ktorá sa pripravila ako alternatívna náhrada majonézy s uplatnením princípov racionálnej výživy, má vyhovujúce organoleptické vlastnosti a výhodnejšie fyzikálne vlastnosti



Obr. 3. Závislosť statickej medze toku majonézy od teploty. 1 — čerstvá vzorka, 2 — vzorka uskladnená 14 dní pri 6°C, 3 — vzorka uskladnená 14 dní pri -15°C.

Fig. 3. Dependence of static flow limit in mayonnaise on temperature. 1 — fresh sample, 2 — a sample stored for 14 days at 6°C, 3 — a sample stored for 14 days at -15°C.



Obr. 4. Závislosť statickej medze toku modelovej emulzie od teploty. 1 — čerstvá vzorka, 2 — vzorka uskladnená 14 dní pri 6°C, 3 — vzorka uskladnená 14 dní pri -15°C, 4 — vzorka uskladnená 8 dní pri -23°C.

Fig. 4. Dependence of static flow limit in model emulsion on temperature. 1 — fresh sample, 2 — a sample stored for 14 days at 6°C, 3 — a sample stored for 14 days at -15°C, 4 — a sample stored for 8 days at -23°C.



Tabuľka 4. Konzistencia modelovej emulzie vyjadrená zdanlivými koeficientmi tekutosti v závislosti od teploty merania

Table 4. Model emulsion consistency expressed by apparent flow coefficients in dependence on temperature

Teplota merania [°C] <sup>(1)</sup>	Zdanlivý koeficient tekutosti <sup>(2)</sup>			
	čerstvá vzorka <sup>(3)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri 6 °C <sup>(4)</sup>	vzorka uskladnená 14 dní pri -15 °C <sup>(5)</sup>	vzorka uskladnená 8 dní pri -23 °C <sup>(6)</sup>
20	0,32	0,38	0,38	0,37
30	0,37	0,42	0,40	0,38
40	0,39	0,42	0,40	0,41
50	0,41	0,42	0,40	0,41
60	0,43	0,42	0,40	0,41
70	0,44	0,42	0,40	0,41
20 (mixovaná) <sup>(7)</sup>	0,39	0,42	0,38	0,40

<sup>(1)</sup>Temperature [°C]; <sup>(2)</sup>Apparent flow coefficient; <sup>(3)</sup>Fresh sample; <sup>(4)</sup>Sample stored 14 days at 6°C; <sup>(5)</sup>Sample stored 14 days at -15°C; <sup>(6)</sup>Sample stored 8 days at -23°C

z hľadiska kulinárneho uplatnenia. Emulziu možno kombinovať s ohrievanými jedlami, prípadne ju zmixovať s niektorými ochucujúcimi prísadami, bez podstatnej zmeny fyzikálnej stability. Zloženie emulzie je predpokladom uplatnenia termizácie na zlepšenie jej uchovateľnosti. Emulzia sa dá uchovať v spotrebiteľských skladovacích podmienkach bez zreteľného poškodenia textúry. Pri optimálnom zložení a vhodnom spôsobe emulgácie možno teda pripraviť výrobky senzoricky podobné tradičným, s plným chuťovým vnemom vysoko-  
tučných výrobkov, ale s nízkym energetickým obsahom a dobrou stabilitou.

Vhodné fyzikálne vlastnosti sú prvou podmienkou uplatnenia nových výrobkov u spotrebiteľov. V procese inovácie treba predvídať fyzikálne vlastnosti pripravovaných výrobkov a určiť ich správanie za rozličných podmienok. Senzorické hodnotenie nie je schopné postrehnúť niektoré fyzikálne zmeny. Uvedené výsledky ukazujú, že reologické správanie potravinárskych emulzií je vhodné ako objektívna metóda posúdenia ich fyzikálnych vlastností, najmä stability.

## Literatúra

1. KRAMER, A.: Texture Measurements of Foods. Dordrecht — Boston, D. Reidel Publ. Co. 1973.
2. TUNG, A.: J. Texture Studies, 9, 1978, s. 3.
3. HOZA, M.: Štúdium reologických vlastností vybraných potravinárskych výrobkov s upravenou výživovou hodnotou. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1982.

4. HOZOVÁ, K.: Štúdium zloženia látok upravujúcich biologickú hodnotu a fyzikálne vlastnosti potravinárskych výrobkov. Diplomová práca. Bratislava, Chemicko-technologická fakulta SVŠT 1982.
5. SEUSAR, N. V.: Moloč. Prom., 1977, č. 8, s. 10.
6. FILČÁKOVÁ, N. N.: Chladiťnája technika, 1974, č. 11, s. 46.
7. SCHULZ, M. E. — VOSS, E. — GÜTTER, H.: Milchwissenschaft, 14, 1959, s. 516.
8. McDERMOTT, R. L. — HARPER, W. J. — WHITLEY, R.: Food Technol., 35, 1981, s. 81.
9. BECH, A. M.: Dairy Mail Int., 11, 1981, s. 8.

## Использование реологии в оценке устойчивости пищевых эмульсий

### Резюме

В работе рассматривается использование реологических свойств эмульсий для оценки их устойчивости. Сравнивались свойства майонеза промышленного производства и модельной эмульсии лабораторного приготовления с содержанием растительного масла  $300 \text{ г.кг}^{-1}$ , укрепленной концентратом всех молочных белков. Оценивалась устойчивость образцов при хранении (6,  $-15$  и  $-23$  °C), а также устойчивость к нагреванию и механическому воздействию. Модельная эмульсия, которая по сравнению с майонезом отличалась лишь незначительным различием в текучести, была однозначно более устойчивой против упомянутых воздействий. Результаты показали, что реологические свойства эмульсий пригодны для объективной оценки изменений текстуры.

## Application of rheology in evaluating the stability of food-industry emulsions

### Summary

This paper studies the possibilities of utilizing the rheologic properties of emulsions in evaluating their stability. The properties of an in industry produced mayonnaise were compared with a model emulsion containing  $300 \text{ g kg}^{-1}$  of vegetable oil and fortified by a concentrate of all milk proteins. The stability of samples during storage (6,  $-15$  and  $-23$ °C) and their stability against heating and mechanical influences were evaluated. The model emulsion, which compared with the mayonnaise, showed only insignificant differences of flow properties was unambiguously more stable against influences mentioned. The results confirm that the rheologic properties of emulsions are suitable for an objective appreciation of texture changes.