

Uplatnění reologie v průmyslu potravin a kosmetice

PETR ŠTERN - JARMILA HOJEROVÁ

SOUHRN. Většinu potravinářských a kosmetických produktů lze z reologického hlediska považovat za anomální neneutonské látky. Jejich tokové vlastnosti významně ovlivňují nejenom technologické procesy v průběhu výroby, ale rovněž texturu finálních produktů. Publikace podává přehled o možnostech hodnocení těchto vlastností moderními reometrickými metodami. Uvádí praktické příklady uplatnění reologie v průmyslu mlékárenském, tukovém, pekárenském, masném, škrobárenském a v dalších odvětvích potravinářství a kosmetiky, a to jako při monitoringu a optimalizaci technologických procesů, tak při kontrole a standardizaci kvality výrobků. Objasňuje význam psychoreologie při zkoumání vztahů mezi instrumentálním a sensorickým stanovením textury.

KLÍČOVÁ SLOVA: reologie; psychoreologie; textura; potraviny; kosmetické prostředky

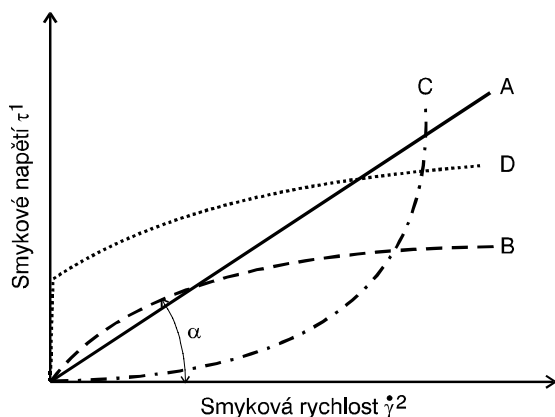
Konzistence (textura) potravinářských výrobků je různorodá, od tuhé počínaje (chléb, trvanlivé pečivo, tvrdé sýry, čokoláda), přes polotuhou (másl, margarín, ztužené tuky, tavené sýry, majonézy) a tekutou konče (mléko, ovocné džusy, šťávy). Obdobná situace je i u kosmetických prostředků. Tekuté jsou pleťová mléka, lotiony a šampony, polotuhé - krémy, masti, pasty a gely, tuhé - rtěnky, kusové deodoranty, atd.

Exaktní, objektivní a rychlé stanovení konzistence potravinářských a kosmetických výrobků, stejně jako monitoring a optimalizaci výrobních operací umožňuje reologie.

Reologie (nauka o toku) popisuje chování těles v důsledku působení vnějšího mechanického namáhání. Tato tělesa mohou být jak tuhá, tak i kapalná nebo plynná. Termín reologie zavedli do literatury Bingham a Crawford v roce 1929 [1]. K širšímu uplatnění reologie došlo ovšem až mnohem později, a to rozvojem mechanizace a automatizace v jednotlivých průmyslových

Doc. RNDr. Petr ŠTERN, CSc., Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, Pod Paťankou 5, 166 12 Praha 6, Česká republika.

Ing. Jarmila HOJEROVÁ, PhD, Katedra mléka tukov a hygieny požívání, Chemicko-technologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1, Slovenská republika.



OBR. 1. Tokové křivky newtonovských a neneutronových látek (A - newtonovská, B - pseudoplastická, C - dilatantní, D - viskoplastická).

FIG. 1. Flow curves of Newtonian and non-Newtonian materials (A - newtonian, B - pseudoplastic, C - dilatant, D - viscoplastic).
1 - shear stress τ , 2 - shear rate $\dot{\gamma}$.

odvětvích, včetně potravinářství a kosmetiky, a též v souvislosti s důslednější kontrolou jakosti, užitných hodnot a standardní kvality výrobků.

Podle chování při mechanickém namáhání lze látky rozdělit do dvou hlavních skupin: newtonské a neneutronské.

Newtonské látky mají konstantní viskozitu, nezávislou na velikosti a době působení smykového namáhání. Platí u nich Newtonův vztah mezi smykovým napětím τ a smykovou rychlostí $\dot{\gamma}$

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

kde η je dynamická viskozita (koeficient úměrnosti).

Grafickým znázorněním této funkční závislosti je přímka A, uvedena na obr. 1. Mezi newtonské látky patří plyny, voda, minerální a rostlinné oleje, glycerin, mléko a pod. Jejich viskozita je látkový parametr, závislý pouze na druhu látky, teplotě a tlaku.

Předmětem studia reologie jsou látky neneutronské, u kterých závislost mezi smykovým napětím τ a smykovou rychlostí $\dot{\gamma}$ není lineární. Jejich viskozita proto není konstantní, ale závisí od velikosti a době působení smykového namáhání. Mezi neneutronské látky patří naprostá většina potravinářských a kosmetických produktů fyzikálních forem koloidních roztoků, heterogenních disperzí, emulzí nebo suspenzí, atd.

Neneutronské látky lze podle tvaru a průběhu funkční závislosti smykového napětí na smykové rychlosti dělit na:

1. Látky s časově nezávislými reologickými parametry:
 - a) pseudoplastické,
 - b) dilatantní,
 - c) viskoplastické.
2. Látky s časově závislými reologickými parametry:

- a) tixotropní,
- b) antitixotropní.

3. Látky viskoelastické.

Pseudoplastické látky (strukturně viskózní) tvoří velmi početnou skupinu nenewtonských látek, jako např. roztoky a taveniny polymerů, mýdel, nízkokonzentrované suspenze a emulze a pod. Grafickým znázorněním jejich funkční závislosti smykového napětí τ na smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ (tzv. tokové křivky), je křivka B, uvedena na obr. 1. Prochází počátkem a s rostoucí smykovou rychlostí se její sklon zmenšuje, viskozita klesá. Proto se nazývají též látkami řidnoucími. K popisu pseudoplastického chování se nejčastěji používá mocninového reologického modelu (Ostwald-de-Waele model):

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

kde K je koeficient konzistence úzce související s viskozitou, n exponent toku vyjadřující stupeň pseudoplastického chování. Čím více je $n < 1$, tím více se tekutina liší od ideálně viskózní, při $n = 1$ přechází tento vztah v Newtonův (1).

Dilatantní látky naopak s rostoucím smykovým namáháním svoji viskozitu zvyšují. Proto bývají nazývány též látkami houstnoucími. Patří mezi ně především škrobové mazy a bentonitové suspenze. Jsou charakterizovány tokovou křivkou, jež prochází počátkem a s rostoucí smykovou rychlostí se její sklon zvyšuje, viskozita roste (obr. 1, křivka C). Ke kvantitativnímu popisu dilatantního chování se používá též mocninový model (rovnice 2), přičemž musí být exponent $n > 1$.

Viskoplastické látky tvoří velmi početnou skupinu anomálních tekutin. Viskoplastické chování vykazují koncentrované emulze, suspenze, vazeliny, gely, emulgované a ztužené tuky, majonézy, jogurty, čokoláda a pod. U viskoplastické látky dojde k viskóznímu toku teprve po překonání určité kritické hodnoty smykového napětí, zvané mez toku f . Do té doby se látka chová jako tuhé, elastické těleso. Toková křivka viskoplastických látek neprochází počátkem, ale bodem f na ose pořadnic, ve kterém je viskozita nekonečně vysoká (obr. 1, křivka D). Ke kvantitativnímu popisu viskoplastického chování existuje celá řada modelů, z nichž nejjednodušší jsou:

$$\text{Bingham} \quad \tau = f_B + \eta \dot{\gamma} \quad (3)$$

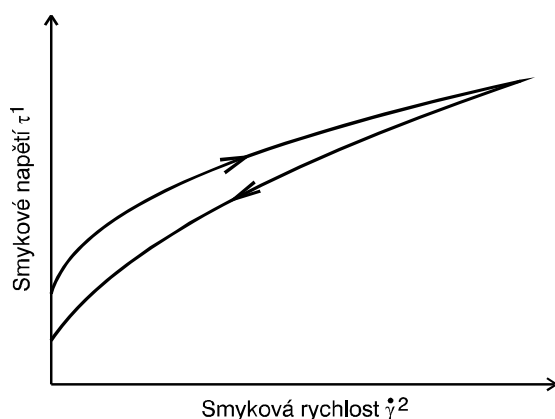
$$\text{Casson} \quad \tau^{1/2} = f_C + \eta \dot{\gamma}^{1/2} \quad (4)$$

$$\text{Herschel-Bulkley} \quad \tau = f_H + \eta \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

kde f_B, f_C, f_H jsou meze toku.

Tixotropní látky patří do skupiny nenewtonských látek s časově závislými reologickými parametry. U těchto látek není viskozita pouze funkcí velikosti smykového namáhání, ale též doby, po kterou toto namáhání působí. U výše popsaných nenewtonských látek dochází ke strukturním změnám a tudíž i ke změnám viskozity bezprostředně po aplikaci smykového namáhání. Tokové křivky těchto látek, měřené při postupném zvyšování a opětném snižování smykových rychlostí, jsou identické. Naproti tomu tixotropní látky při působení konstantního smykového namáhání snižují svoji viskozitu tak dlouho, dokud nedosáhne limitní rovnovážné hodnoty. Tokové křivky, měřené při postupném zvyšování a opětném snižování smykových rychlostí nejsou identické, ale vykazují určitou hysterezi, jak je patrné z obr. 2. Plocha hysterezní smyčky může za určitých podmínek sloužit jako míra tixotropie. Předpokladem těchto strukturních změn je izotermní reverzibilita, to znamená, že tixotropní látky po určité době tzv. zotavovacího času (t. j. po přerušení smykového namáhání) nabudou opět svých původních vlastností, tedy takového strukturního uspořádání, jež měly před započítím smykového namáhání. Mezi tixotropní látky patří koncentrované emulze, suspenze, ztužené tuky, nátěrové hmoty a pod.

Tixotropie je pouze jednou z forem reverzibilní časové závislosti reologických parametrů. Jejím pravým opakem je **antitixotropie** (nebo též negativní tixotropie, případně reopexie), kdy s rostoucí dobou působení smykového namáhání dochází k růstu viskozity. Je nutno poznamenat, že tato toková anomálie je poměrně vzácná a často bývá zaměňována s fyzikální, eventuálně chemickou změnou substance, např. se zvyšováním viskozity v důsledku odpařování rozpouštědla. Obdobně jako u tixotropie je předpokladem těchto změn izotermní reverzibilita.



OBR. 2. Typická toková křivka tixotropních látek.

FIG. 2. Typical flow curve of thixotropic materials.

1 - shear stress τ , 2 - shear rate $\dot{\gamma}$.

Viskoelastické látky vykazují při toku kromě viskózní složky též elastickou složku deformace. K jejich charakterizaci je nutno kromě tokové křivky určit ještě další parametry. Nejčastěji to jsou paměťový a ztrátový modul, modul pružnosti a relaxační čas. Viskoelastické vlastnosti vykazují micelární roztoky tenzidů, koncentrované roztoky a taveniny polymerů, gely a koncentrované emulze v/o. Ve většině případů je u potravinářských produktů viskoelastická nežádoucím jevem. Stejně tak je zdrojem chyb při rotační reometrii.

Uvedený výčet nevyčerpává všechny neneutonské látky. Viskozitní anomálie mohou být různorodé, tzn. vykazovat současně několik uvedených vlastností a tvořit prakticky spojitě spektrum neneutonského chování, omezené čistou viskozitou, plasticitou a elasticitou.

Jestliže u newtonských látek postačí k úplné reologické charakterizaci určení pouze jednoho parametru - viskozity, u neneutonských látek je nutno určit v širokém rozsahu závislost smykových napětí na smykové rychlosti nebo naopak, nazývanou toková křivka či reogram. Zjišťováním tokových vlastností neneutonských látek se zabývá reometrie. Reologie a reometrie jsou tudíž nadřazeny běžně známému pojmu viskozimetrii. Pro reometrii neneutonských látek jsou nejvhodnější a též nejužívanější rotační reometry s definovanou geometrií toku, nejčastěji v uspořádání souosých válců nebo kužel-deska [2].

Existují dva typy rotačních reometrů:

- a) reometry systému CR (Controlled Rate): nezávisle proměnná je smyková rychlost a závisle proměnná smyková napětí - dosud nejrozšířenější;
- b) reometry systému CS (Controlled Stress): nezávisle proměnnou je vložené napětí a závisle proměnnou smyková rychlost - novější typ reometru, výhodný především pro stanovení meze toku viskoplastických látek.

Moderní reometry umožňují oba tyto principy měření kombinovat.

Při reometrech typu CR klíčovým bodem je zvolení takových smykových rychlostí, které odpovídají podmínkám výrobního procesu (při kterých jsou suroviny, polotovary nebo konečné produkty podrobeny mechanickému namáhání, tzn. dopravě v potrubí, čerpání, míchání, homogenizaci, dispergaci, plnění do obalů, a pod.) nebo praktické aplikaci výrobku za účelem stanovení užitečných hodnot či standardizaci kvality. Například:

- při roztírání másla, taveného sýra nebo margarínu na chléb je vhodné sledovat rozsah $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ až 10^2 s^{-1} ,
- při vylévání tekutiny z láhve $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ až 200 s^{-1} ,
- při vytlačení tekutiny z plastové láhve $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ až 10 s^{-1} ,
- při čerpání roztavené čokolády potrubím o průměru 10 cm a průtoku $50 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$,

- při průchodu tekutiny tryskou (aerosol) $\dot{\gamma} = 10^4 \text{ s}^{-1}$,
- při roztírání kosmetického krému na pokožku $\dot{\gamma} = 10^4 \text{ s}^{-1}$,
- při plnění zubní pasty do tuby $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ až 200 s^{-1} ,
- při nanášení rtěnky na rty $\dot{\gamma} = 2000 \text{ s}^{-1}$.

Na několika konkrétních příkladech lze demonstrovat praktické uplatnění reologie a reometrie v potravinářství a kosmetice [3-5].

Pokrmové tuky, máslo, tavené sýry

Stále ještě v praxi používané empirické a poloempirické metody hodnocení konzistence potravinářských výrobků, např. penetrometrie, hesionmetrie, sectilometrie, FIRA-NARD vytlačování, umožňují pouze její kvalitativní určení v omezeném rozsahu teplot.

Proto byla vypracována nová reometrická metoda hodnocení reologických vlastností pokrmových tuků, jež umožňuje přesné, rychlé a objektivní hodnocení textury v potřebném rozsahu teplot a smykových rychlostí [6]. Metoda předpokládá stanovení tokových křivek v rozsahu smykových rychlostí $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ až 500 s^{-1} a teplot, přicházejících v úvahu při praktickém použití, t. j. $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (teplota odpovídající skladování v chladničce) až $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (pokojová teplota). Tato metoda byla aplikována i při studiu reologických vlastností ztužených a šlehaných rostlinných tuků, másla, tavených sýrů. Protože z reologického hlediska se jedná vesměs o tixotropní viskoplastické látky, k jejich charakterizaci postačují statická a dynamická mez toku, zdánlivá a plastická viskozita [6].

Čokoláda

Stanovení reologických vlastností čokoládových polev je mezinárodně normováno (OICC). Vzhledem k viskoplastickému charakteru se dle této metody určují dva technologicky důležité parametry - mez toku a plastická viskozita (Casson) a to při teplotě $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a v rozsahu smykových rychlostí $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ až 50 s^{-1} . Nevýhodou této metody je, že se mez toku nestanovuje experimentálně, ale pouze extrapolací. Lze prokázat, že rozdíly mohou činit až 100 %, protože mez toku lze experimentálně stanovit pouze buď při velmi malých smykových rychlostech pomocí dynamických testů, nebo v systému CS [3].

Mléko a mléčné výrobky

Reometricky lze s výhodou sledovat například zahušťování mléka, stabilizaci mléčného tuku [7] nebo např. stárnutí kondensovaného mléka v průběhu skladování.

Velký počet prací je věnován reologii jogurtů [8], kde textura významně ovlivňuje jejich užité hodnoty. Vzhledem k jejich viskoplasticitě a náchylnosti ke skluzu na stěně měrných elementů je nutno použít rýhovaných měrných elementů, především souosých válců, případně rotorů ve tvaru míchadla (vane rotor) nebo nedestruktivních dynamických testů.

Rovněž studiu reologických vlastností mražených smetanových krémů je ve světě věnována značná pozornost a to jak výchozí emulzi o/v, tak i konečnému produktu, jenž je v podstatě tvořen tuhou pěnou s více než 50 % obj. vzduchu a pevnými krystaly, vykazujícímu vysokou plastickou viskozitu [1].

Škroby

Pro tuto oblast má reologie zásadní význam. Uplatňuje se ve všech fázích činnosti, v základní technologii (izolace škrobu ze suroviny), ve vývoji a výrobě modifikovaných škrobů, škrobových hydrolyzátů a dextrinů i při jejich aplikaci v navazujících technologiích. Vzhledem ke komplikovaným reologickým vlastnostem (pseudoplasticita, viskoplasticita, viskoelastická, tixotropie a v některých případech i antitixotropie) se přechází od empirických metod, využívajících především amylografy, k absolutním reometrům.

Těsta

Znalost časových závislostí reologických parametrů těst, především viskoelastických a normálových napětí, má význam především ve velkopekárenských provozech. Na konzistenci těsta závisí především textura chlebové střídy, případně dalších výrobků [9].

Ovocné džusy a šťávy

Snahou výrobců je, aby ovocné šťávy (džusy) vykazovaly stejnou viskozitu, jako přírodní šťávy, připravené z čerstvého vylisovaného ovoce. K tomu účelu se používají různá zahušťovadla, nejčastěji na bázi derivátů celulózy (CMC, HEC), které zvyšují viskozitu disperzního prostředí a tím omezují sedimentaci dřeně. Jejich nevýhodou je, že současně s viskozitou zvyšují i viskoelasticitu, jež potom negativně ovlivňuje chuťové vněmy spotřebitele.

Masné výrobky

V masném průmyslu jsou určovány reologické vlastnosti především hrubě a jemně dezintegrovaného masa ve vztahu k jeho zpracovatelnosti a konstrukci technologických zařízení, např. výběru vhodné plničky při výrobě paštik.

Další výrobky

Existuje celá řada dalších potravinářských výrobků, u kterých hrají reologické vlastnosti významnou roli. Namátkou lze jmenovat kečupy, majonézy, nejrůznější omáčky a dresinky, u kterých pomocí úpravy viskozity suspenzního prostředí lze zabránit sedimentaci pevných částic (zelenina, koření).

Texturu finálních výrobků samozřejmě ovlivňují i suroviny. Znalost reologických vlastností kromě již zmíněných škrobů a derivátů celulózy i pektinu, alginátů, agaru, xantanu, guarové gumy, tenzidů a pod. je nezbytná, protože i velmi malé přídavky těchto látek výrazným způsobem ovlivňují jejich užité hodnoty [10].

Kosmetické prostředky

Reologie kosmetických prostředků tvoří další samostatnou kapitolu. Prakticky všechny kosmetické prostředky vykazují neneutonské chování. Proto je nutno znát jejich reologické vlastnosti jak v průběhu výroby, tak i u finálních produktů, jelikož textura významně ovlivňuje jejich užité hodnoty. Při výrobě krémů, mlék, mastí, některých gelů, rtěnek a pod., jde zejména o zajištění a dodržení optimální konzistence a roztíratelnosti za různých výrobních a aplikačních podmínek. Pomocí reologie lze rovněž hodnotit stabilitu většiny kosmetických prostředků, především emulzí a suspenzí, a to nejenom bezprostředně po výrobě, ale i v průběhu transportu potrubím, průchodu tryskou při adjustaci, při dopravě, skladování a aplikaci. Protože většina kosmetických prostředků má dobu spotřeby 1 až 3 roky, zrychlenými reometrickými testy lze efektivně předpovědět fyzikální stabilitu v průběhu celé záruční doby, a to v rozsahu teplot, přicházejících v úvahu při skladování výrobků [5,10,11].

Psychoreologie

Tento moderní vědní obor zkoumá vztahy mezi reologickými vlastnostmi stanovenými instrumentální analýzou a texturními parametry stanovenými senzorickou metodou. Znalost psychoreologických zákonitostí je důležitá ke kvantitativní charakterizaci tokových a deformačních dějů, probíhajících při senzorické zkoušce. To umožňuje provádět následnou senzorickou analýzu za reologicky srovnatelných podmínek. Při hodnocení potravin i kosmetických přípravků je vhodné obě tyto metody kombinovat, např. při určení rozmezí optimálních reologických parametrů, jež odpovídá optimálním užitným vlastnostem produktů. Jak ukázaly výsledky provedených korelací, u pokrmových tuků existují průkazné funkční závislosti mezi reologickými a senzorickými vlastnostmi, především pokud jde o roztíratelnost a tvrdost

[12]. Rovněž tak u kosmetických emulzí byly zjištěny těsné funkční závislosti v případě roztíratelnosti a pocitu při nanášení [13]. V případě majonéz je např. velmi zajímavé zjištění, že významné rozdíly ve viskozitě při 5 °C a 25 °C, zjištěné instrumentálně, nebyly při senzorické analýze zaznamenány [14].

Literatura

1. SHERMAN, P.: Industrial rheology. London, New York : Academic Press, 1970. 423 s.
2. ŠTERN, P. - VLTAVSKÝ, Z. - KUBÍČKOVÁ, K.: Poznatky z praktického využití reologie při zkoušení jakosti lékových forem. Československá farmacie, 29, 1980, s. 254-259.
3. ŠTERN, P.: Využití reologie při výrobě potravin. Průmysl potravin, 42, 1991, s. 398-400.
4. VACOVÁ, T. - HOZA, M. - HOZOVÁ, K.: Uplatnenie reológie pri hodnotení stability potravinárskych emulzií. Bulletin potravinárskeho výskumu, 12, 1983, s. 83-92.
5. ŠTERN, P. - HOJEROVÁ, J.: Reologie a kosmetika. Zborník z Medzinárodnej kozmetologickej konferencie v Starej Lesnej. Bratislava : Kozmetologická spoločnosť SR, 1998, s. 45-46.
6. ŠTERN, P. - ČMOLÍK, J.: Study of rheological properties of margarine. Journal of the American Oil Chemists' Society, 53, 1976, s. 644-647.
7. KRKOŠKOVÁ, B.: Emulzie mléčného tuku stabilizované laktoproteináti. Bulletin potravinárskeho výskumu, 12, 1983, s. 175-183.
8. SUWONSICHON, T. - PELEG, M.: Rheological characterisation of almost intact and stirred yogurt by imperfect squeezing flow viscometry. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79, 1999, s. 911-921.
9. DZUGASOVÁ, J. - DODOK, L. - SZABOVÁ, A.: Reologické vlastnosti oblátkových ciest. Bulletin potravinárskeho výskumu, 27, 1988, s. 505-512.
10. HOJEROVÁ, J. - ŠTERN, P.: Application of the simple rheological investigations to compare the flow behaviour of the cosmetic thickeners. SÖFW-Journal, 126, 2000, č. 4, s. 38-44.
11. ŠTERN, P.: Die Rheologie in der Kosmetik. Communications, Institute of Hydrodynamics, Czechoslovak Academy of Sciences, 18, 1989, s. 43-56.
12. POKORNÝ, J. - DAVÍDEK, J. - DOBIÁŠOVÁ, S. - ŠTERN, P. - ČMOLÍK, J.: Comparison of sensory analysis and rotational rheometry in the texture evaluation of margarines. Journal of Texture Studies, 15, 1984, s. 395-406.
13. ŠTERN, P. - VALENTOVÁ, H. - POKORNÝ, J.: Relations between rheological and sensory characteristics of cosmetic emulsions. SÖFW- Journal, 123, 1977, s. 445-449.
14. ŠTERN, P. - VALENTOVÁ, H. - POKORNÝ, J.: Rheological properties and sensory texture of mayonnaise. European Journal of Lipid Science and Technology, v tisku.

Do redakcie došlo 11.4.2000.

On the use of rheology in food and cosmetic processing

ŠTERN, P. - HOJEROVÁ, J.: Bull. potrav. Výsk., 39, 2000, p. 167-176.

SUMMARY. A majority of food and cosmetic products may be, from the rheological point of view, considered as anomalous non-Newton compounds. Their flow properties significantly influence not only technology processes during the production, but the texture of final products, too. This paper gives a review on the possibilities of the evaluation of these properties using modern rheometrical methods. Practical examples of the use of rheology in the dairy, fat, bakery, meat, starch and other fields of food industry and cosmetics are presented, which concern not only production monitoring and optimisation of technology processes but control and standardisation of products quality as well. Importance of psychorheology at studying the correlation of instrumental and sensory assessment of the texture is explained.

KEYWORDS: rheology; psychorheology; texture; foods; cosmetics