

MACIEJ OZIEMBŁOWSKI

PARAMETRY ANALIZY TERMOMECHANICZNEJ NA PRZYKŁADZIE BADAŃ MASY JAJOWEJ

S t r e s z c z e n i e

Scharakteryzowano technikę analizy termomechanicznej TMA na przykładzie masy jajowej. Przedstawiono miejsce analizy TMA na tle reologii produktów spożywczych jako jedną z metod dynamicznego testowania ciał o cechach lepkosprężystych. Określono parametry reologiczne możliwe do wyznaczenia dzięki TMA oraz scharakteryzowano ich wartości w odniesieniu do masy jajowej.

Wstęp

Reologia jako dyscyplina naukowa – będąca na pograniczu fizyki i techniki – znajduje swoje praktyczne zastosowanie m.in. w technologii żywności. Reologia zajmuje się wszystkimi aspektami odkształcania ciał rzeczywistych pod wpływem zewnętrznych naprężeń [2]. Właściwości reologiczne są jednymi z ważniejszych kryteriów opisujących badane próby. W zależności od rodzaju żywności analizowane parametry reologiczne dotyczą ciał płynnych, stałych lub ciał o cechach pośrednich (pomiędzy płynem a ciałem stałym). Prosta klasyfikacja reologiczna [11], przedstawiona na rys. 1, pokazuje najczęściej spotykaną terminologię, która ma zastosowanie m.in. do produktów żywnościowych.

Masa jajowa w zależności od czasu i temperatury przechowywania, obróbki termicznej, dodatków i wielu innych czynników może być opisywana różnymi równaniami reologicznymi charakterystycznymi dla płynu niutonskiego, tiksotropowego czy Bingham'a [4]. Do badań niektórych parametrów reologicznych masy jajowej można stosować analizę termomechaniczną TMA, która jest techniką służącą do pomiarów relacji zachodzących w badanej próbce pomiędzy temperaturą, naprężeniem i odkształceniem. W technice tej stosowane mogą być różne wartości temperatury oraz naprężenia – w postaci zadanego „obciążenia” (g) siłą zewnętrzną w stosunku do ana-

lizowanej próby lub zadanego „przesunięcia” (μm) czynnika zewnętrznego (np. trzęsienia) na określoną głębokość w próbce.

Analiza termomechaniczna umożliwia stosowanie naprężeń według zadanego programu w sposób liniowy albo oscylacyjny. W przypadku wykorzystania naprężeń oscylacyjnych [7] analizę tego typu nazywa się również dynamiczną analizą termomechaniczną (DTMA) [12]. W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe założenia analizy termomechanicznej pokazane na przykładzie badań masy jajowej.

Materiał i metody badań

Wykorzystany w badaniach zestaw do analizy termomechanicznej składał się z modułu pomiarowego (TMA/SS 150U firmy Seiko), modułu komputerowego HP712/60 (odpowiedzialnego za nadzorowanie przebiegu pomiarów i analizę wyników) oraz drukarki.

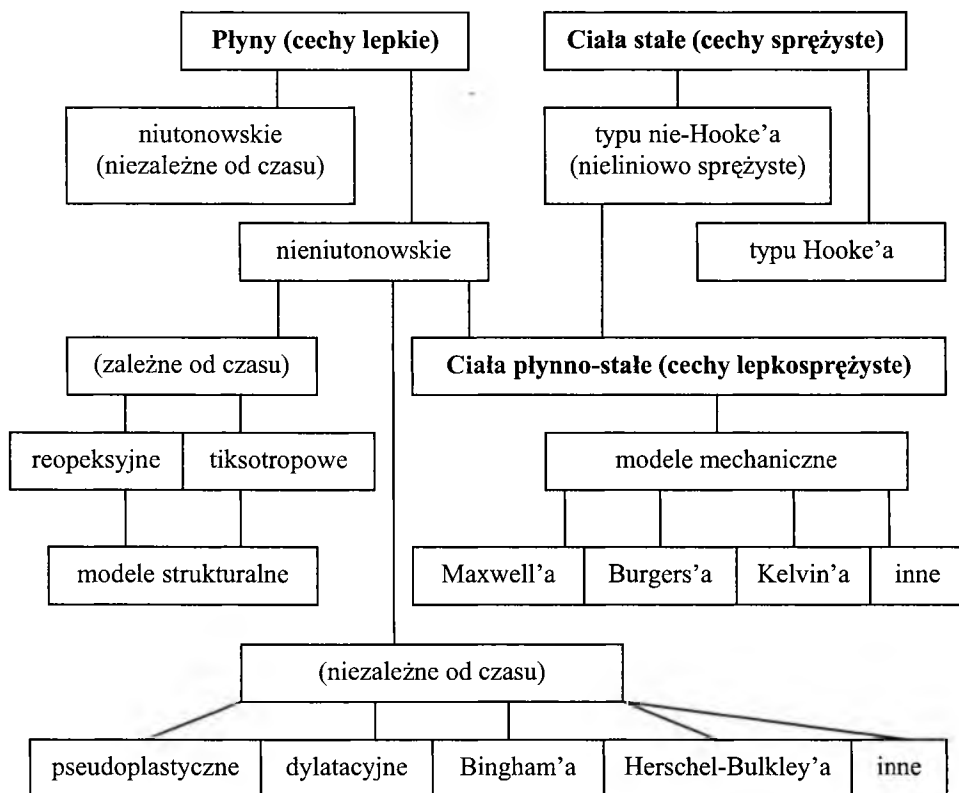
W eksperymencie wykorzystano masę jajową uzyskaną poprzez homogenizację treści jaj w stosunku masowym białko-żółtko 2:1. Jaja pochodziły od niosek rasy Hy-Line (52 tygodniowych) z fermy Wojnowice. Badaną masę jajową o objętości 1 cm^3 umieszczono w małym kwarcowym pojemniku, a całość zamknięto w komorze ogrzewania gdzie realizowane były określone programy – „termiczny” oraz „mechaniczny”. Podczas analizy umieszczony w próbce kwarcowy trzpień poruszał się według zadanego programu „mechanicznego” (realizującego naprężenie o amplitudzie 0,2 g i częstotliwości 0,1 Hz) w ustalonym (w programie „termicznym”) zakresie temperatur 35–95°C przy zadanej szybkości ogrzewania 3°C/min. Podczas analizy bieżące wyniki rejestrowane i zapisywane były automatycznie co 0,1 s.

Omówienie wyników

Testowanie dynamiczne, którego jednym z przykładów jest analiza termomechaniczna zastosowana w niniejszym eksperymencie, jest jedną z metod służących do analizowania właściwości lepkosprężystych różnych składników żywności. Metoda ta może być wykorzystywana m.in. do określania siły żeli, badań procesu żelowania, obserwacji koagulacji i denaturacji białka, określania procesów krzepnięcia i topnienia produktów żywnościowych, badań określających korelację pomiędzy parametrami reologicznymi a zmysłami człowieka, określania stabilności produktów spożywczych podczas ich przechowywania i in. [11].

Istotą badań reologicznych przy zastosowaniu dynamicznego testowania jest przyłożenie sinusoidalnie zmieniającej się siły (naprężenia) w badanym ośrodku i rejestrowanie jego stopnia odkształcenia (będącego „odpowiedzią” na zadaną siłę). W przypadku analizy termomechanicznej możliwe jest przedstawienie na wykresie zastosowanego naprężenia oraz otrzymanego odkształcenia nie tylko w funkcji czasu ale

również w funkcji temperatury. Wykres tego typu otrzymany w bieżącym eksperymencie (rys. 2), przedstawia naprężenie o jednakowej amplitudzie ($A = 0,2 \text{ g}$) i okresie ($T = 10 \text{ s}$) w całym analizowanym zakresie temperatury oraz odkształcenie jako sygnał TMA (mm) z wyraźnym zmniejszeniem się amplitudy po osiągnięciu temperatury $82,8^\circ\text{C}$, w której nastąpiło przejście fazowe żol-żel w ujęciu mechanicznym.

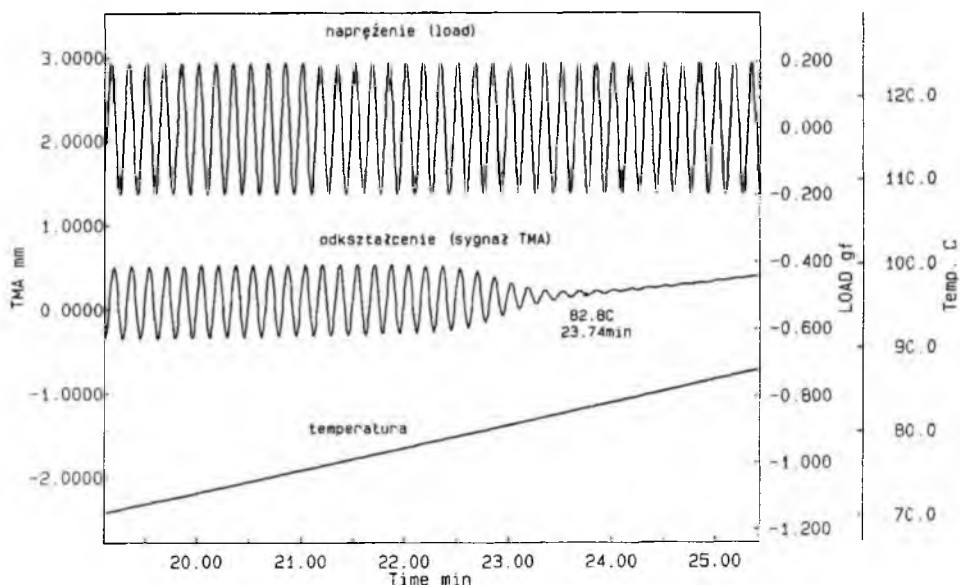


Rys. 1. Prosta klasyfikacja reologiczna.

Fig. 1. Simple classification of rheological behavior.

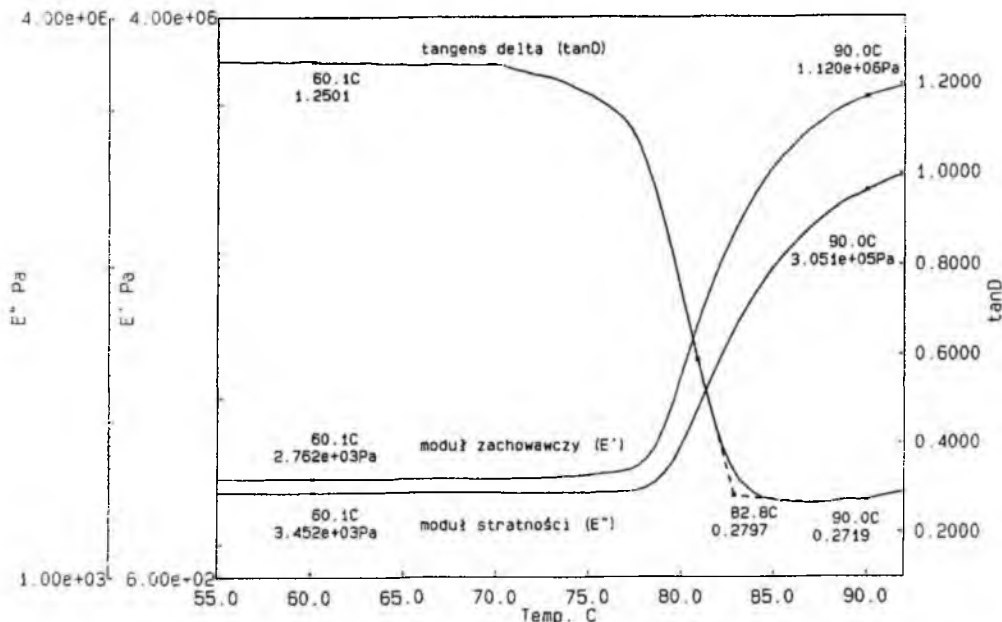
Po przeprowadzeniu pomiarów możliwa była analiza reologiczna masy jajowej pod kątem jej cech lepkosprężystych, które można wyrazić za pomocą *modułu zachowawczego* E' (będącego miarą sprężystości /elastyczności/ lub inaczej – energii nagromadzonej, zakumulowanej w materiale) oraz *modułu stratności* E'' (miara lepkości albo rozproszenia /ubytku/ energii przez dany materiał podczas odkształcenia). Inną wartością często wykorzystywaną przy opisywaniu cech lepkosprężystych jest *tangens delta* ($\text{tg } \delta = E''/E'$), który przyjmuje wysokie wartości dla rozcieńczonych roztworów

($\delta = 90^\circ$ dla ciała idealnie lepkiego), zaś dla polimerów i żeli wartość jego dąży do zera ($\delta = 0^\circ$ dla ciała idealnie sprężystego) [3, 5, 12].



Rys. 2. „Odpowiedź” masy jajowej (odkształcenie) na zadane naprężenie w funkcji czasu i temperatury.
Fig. 2. „Response” of liquid whole egg (strain) on stress in function of time and temperature.

Na rys. 3 przedstawiono wszystkie trzy parametry (E' , E'' oraz $\tan \delta$) opisujące właściwości reologiczne masy jajowej w funkcji temperatury. Wartości modułu zachowawczego E' oraz modułu stratności E'' były praktycznie na stałym poziomie (tj. odpowiednio 2,762 kPa oraz 3,452 kPa), aż do osiągnięcia temperatury, w której rozpoczęły się zmiany strukturalne (tj. ok. 78–79°C). Wyraźny przyrost wartości E' rozpoczął się nieco szybciej (przy temperaturze ok. 78°C) aniżeli przyrost E'' (ok. 79°C). Również wartości modułów E' i E'' osiągnięte po przejściu fazowym zol-żel, a wyznaczone przy $T = 90^\circ\text{C}$, wskazują na znacznie wyższą wartość modułu zachowawczego (1,120 MPa) w porównaniu do modułu stratności (0,305 MPa). Skutkiem tego tangens delta, który przed zmianami denaturacyjnymi masy jajowej wynosił ok. 1,25 po tychże zmianach przybrał wartość ok. 0,27 (przy $T = 90^\circ\text{C}$). Ekstrapolowana wartość $\tan \delta$ pozwoliła na określenie końcowej temperatury przejścia fazowego jako 82,8°C.



Rys. 3. Moduł zachowawczy E' , moduł stratności E'' oraz tangens delta masy jajowej w funkcji temperatury.

Fig. 3. Storage modulus E' , loss modulus E'' and tangens delta of liquid whole egg in function of temperature.

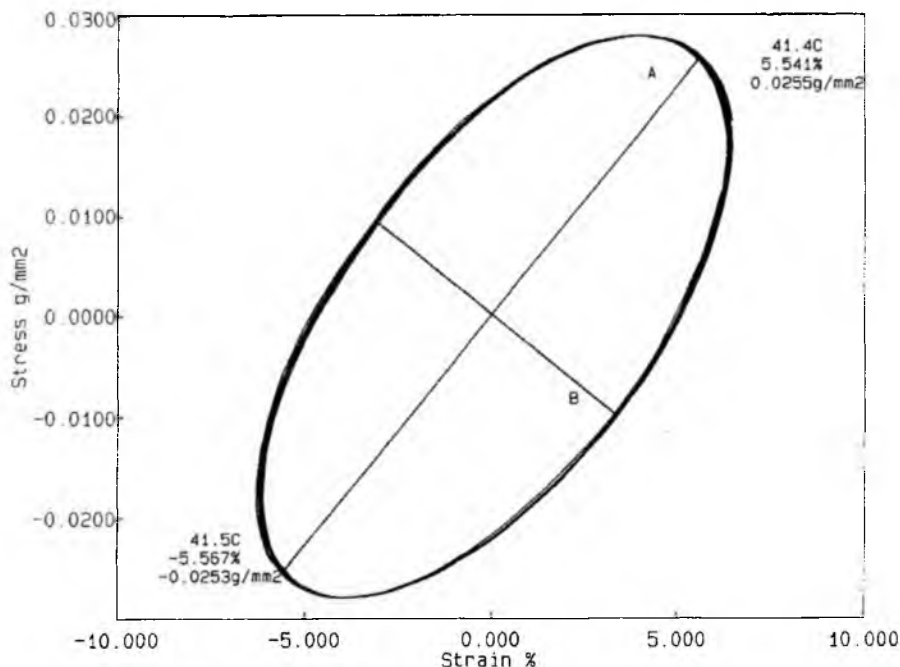
Należy zwrócić uwagę, że mówiąc o przejściu fazowym w aspekcie mechanicznym (podczas analizowania wyników uzyskanych dzięki TMA) rozumie się przejście związane z budową trójwymiarowej siatki dzięki denaturacji (w temperaturze ponad 80°C) określonych białek obecnych w masie jajowej [1]. Początek przejścia fazowego dotyczącego białek masy jajowej wyznaczony inną techniką, np. różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) może znacznie różnić się [8, 9] od początkowej temperatury przejścia wyznaczonego przy użyciu TMA. Tak, jak DSC pokazuje przemiany w ujęciu termicznym, związane z wydzielaniem bądź pochłanianiem energii cieplnej, tak TMA wskazuje na zmiany ściśle związane ze strukturą badanego materiału – a więc np. tworzeniem się żeli, topnieniem, rozluźnieniem struktury itp.

Innym sposobem prezentacji uzyskanych wyników za pomocą TMA jest wykres ukazujący zależność „naprężenie [g/mm^2] – odkształcenie [%]” obrazujący charakter cech lepkosprężystych badanej próby w określonych zakresach temperatury. W przypadku ciał idealnie lepkich na wykresie tego typu znajduje się okrąg, zaś ciała idealnie sprężyste reprezentowane są na wykresie przez odcinek. W przypadku masy jajowej ogrzewanej w zakresie temperatur $40\text{--}45^{\circ}\text{C}$ na wykresie „naprężenie-odkształcenie”

widoczna jest elipsa (rys. 4) charakterystyczna dla płynów rzeczywistych wykazujących zarówno cechy lepkie, jak i sprężyste. W takim przypadku (odnoszącym się do ciał lepkosprężystych) w danej elipsie stosunek osi długiej (A) do osi krótkiej (B) można przedstawić według zależności:

$$A/B = 1 : \operatorname{tg}(\delta/2)$$

gdzie: δ – przesunięcie fazowe pomiędzy naprężeniem a odkształceniem.

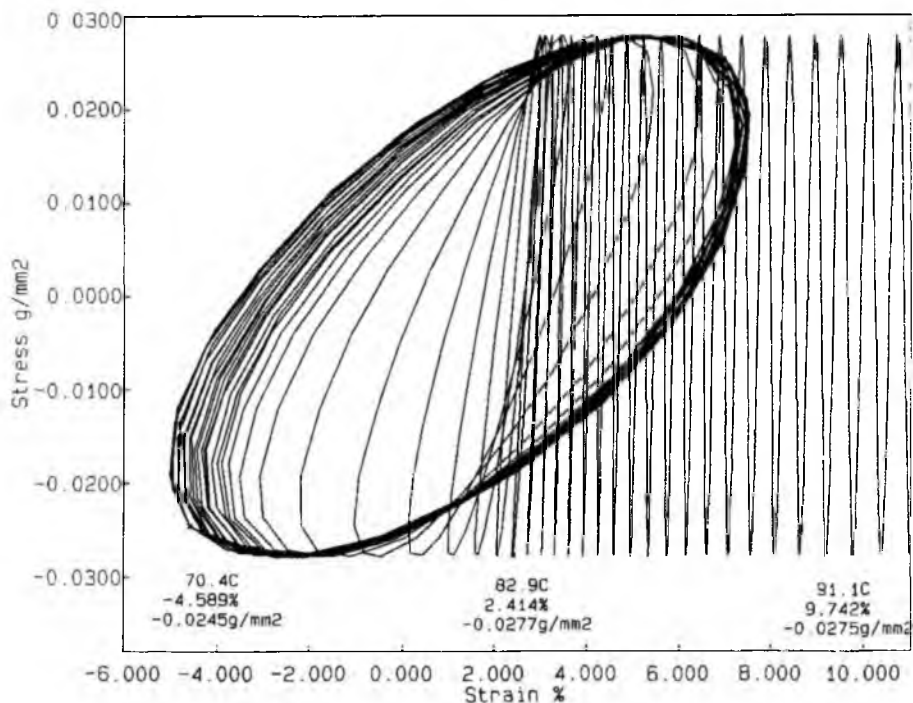


Rys. 4. Wykres typu „naprężenie-odkształcenie” dla masy jajowej w zakresie temperatur 40–45°C.

Fig. 4. „Stress-strain” graph for liquid whole egg in temperature range 40–45°C.

Tangens delta, który jak wspomniano wyraża stosunek E'' do E' , można obliczyć również na podstawie wykresu naprężenie-odkształcenie z poniższej zależności:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{2 \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\delta}{2}} = \frac{2 \cdot \frac{B}{A}}{1 - \left(\frac{B}{A}\right)^2}$$

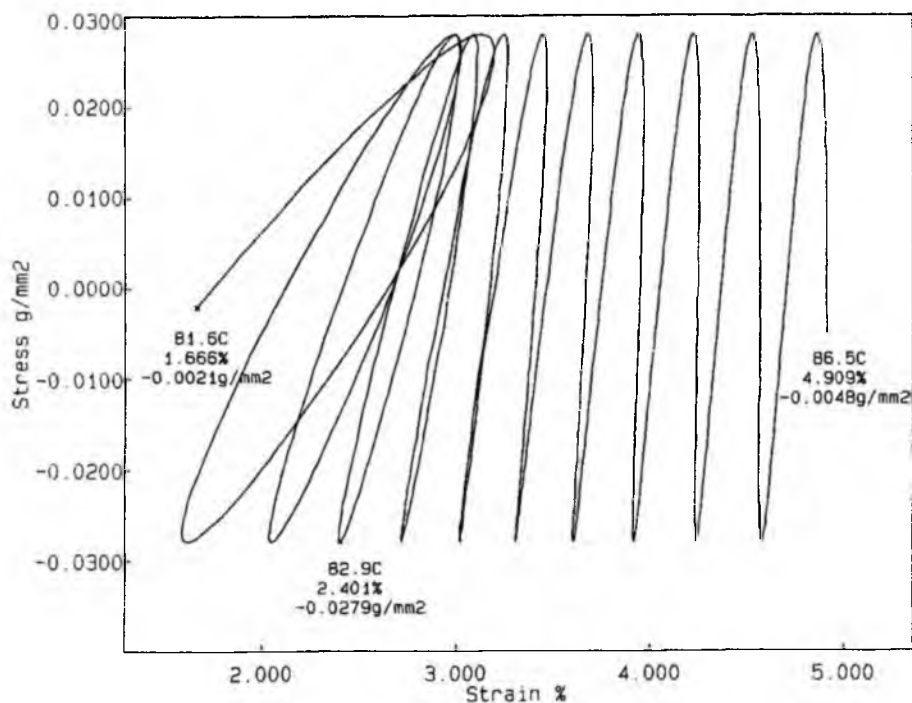


Rys. 5. Wykres typu „napężenie-odkształcenie” dla masy jajowej w zakresie temperatur 70–93°C.

Fig. 5. „Stress-strain” graph for liquid whole egg in temperature range 70–93°C.

W przypadku masy jajowej po zmianach denaturacyjnych charakter krzywej (na wykresie napężenie-odkształcenie) jest zupełnie inny. Na rys. 5 przedstawiającym wykres tego typu dla masy jajowej (w zakresie temperatur 70–93°C) wyraźnie widać część krzywej przypominającej elipsę, która odnosi się do surowca przed przejściem fazowym oraz część krzywej o charakterze oscylacyjnym odnosząca się do masy jajowej po utworzeniu żelu. W celu lepszego przedstawienia przejścia fazowego zol-żel na rysunku 6 zawężono zakres temperatur do przedziału 81,6–86,5°C.

Należy stwierdzić na podstawie innych doświadczeń [6, 9, 10], że wartości parametrów reologicznych w odniesieniu do masy jajowej różnią się w zależności od sposobu obróbki termicznej, szybkości ogrzewania, dodatków i innych czynników, ale najczęściej spotykane wartości wynoszą – dla próby ogrzanej do 40°C: $E' = \text{ok. } 10^3\text{--}10^4 \text{ Pa}$, $E'' = \text{ok. } 10^3\text{--}10^4 \text{ Pa}$, $\text{tg } \delta = \text{ok. } 0,5\text{--}1,2$, zaś w przypadku prób dogrzanych do 90°C: $E' > 10^6 \text{ Pa}$, $E'' = \text{ok. } 10^5\text{--}10^6$, $\text{tg } \delta = \text{ok. } 0,2\text{--}0,3$.



Rys. 6. Wykres typu „naprężenie-odkształcenie” dla masy jajowej w zakresie temperatur 81,6–86,5°C.

Fig. 6. „Stress-strain” graph for liquid whole egg in temperature range 81,6–86,5°C.

Podsumowanie

Podsumowując charakterystykę analizy TMA można stwierdzić, że metoda charakteryzuje się dużą dokładnością i powtarzalnością wyników. Rozmiar analizowanych próbek jest niewielki, gdyż wymagana objętość próby płynnej to 1 cm³, zaś dla próby stałej wymagany jest walec o średnicy ok. 10 mm i wysokości ok. 25 mm. Pomimo małych rozmiarów próby analiza TMA charakteryzuje się szerokim zakresem pomiaru, tj. ± 5 mm przy tzw. „szumie” nie większym niż 0,01 μ m. Automatyczny pomiar i bieżący zapis analizowanych parametrów podczas trwania analizy oraz system zabezpieczeń przed niepożądanym, znacznym zwiększeniem objętości analizowanej próby znacznie upraszcza obsługę urządzenia. Analizę TMA określić można jako jedną z przydatnych metod umożliwiających szybką i dokładną charakterystykę reologiczną (również w funkcji temperatury) masy jajowej oraz innych produktów żywnościowych.

LITERATURA

- [1] Barbut S., Findlay C.J.: Thermal analysis of egg proteins. Thermal analysis of foods. V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma ed., Elsevier Applied Science, 1990, 126-148.
- [2] Drabent R.: Podstawy reologii. Wydawnictwo ART, Olsztyn 1994.
- [3] Hamann D.D., Purkayastha S., Lanier T.C.: Applications of thermal scanning rheology to the study of food gels. V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma ed., Elsevier Applied Science, 1990, 306-332.
- [4] Herald T.J., Osorio F.A., Smith D.M.: Rheological properties of pasteurized liquid whole egg during frozen storage. *J. Food Sci.*, **54**, 1989, 35-38.
- [5] Hsieh Y.L., Regenstein J.M., Rao M.A.: Gel point of whey and egg proteins using dynamic rheological data. *J. Food Sci.*, **58**, 1993, 116-118.
- [6] Lorient D.: Functional properties of egg constituents. Proceed. of the 7th European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products. Poznań 1997, 218-223.
- [7] Meste M., Huang V.: Thermomechanical properties of frozen sucrose solutions. *J. Food Sci.*, **57**, 1992, 1230-1233.
- [8] Nicpoń A.: Oznaczanie właściwości termicznych masy jajowej w wykorzystaniem techniki różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Nowoczesne metody eksperymentalne w badaniach żywności. Materiały IV Sesji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ. Rynia 1999, 53-54.
- [9] Nicpoń A., Oziembłowski M., Trziszka T.: Zmiany zachodzące w treści jaj poddanych procesowi ultrapasteryzacji. Postępy w technologii i chemii żywności. Materiały XXVIII Sesji Naukowej KTiChŻ, Gdańsk 1997, 134.
- [10] Oziembłowski M., Trziszka T., Nicpoń A.: Thermal and thermomechanical characteristics of ultra-pasteurized liquid whole eggs. The poultry industry towards the 21st century. Proceed. of 10th European Poultry Conference, Jerusalem 1998, Abstracts Book, 113.
- [11] Steffe J.F.: Rheological methods in food process engineering. Freeman Press, East Lansing 1992.
- [12] Wetton R.E.: Thermomechanical methods. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1: Principles and Practice. M.E. Brown, ed., Elsevier, 1998, 363-399.

PARAMETERS OF THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF LIQUID WHOLE EGG

S u m m a r y

Thermomechanical analysis (TMA) of liquid whole egg was described in the paper. TMA was characterized as one of the dynamic testing method of viscoelastic samples. Rheological parameters obtained from TMA analysis and their values for liquid whole egg were also described. ❖