

Dorota MODZELEWSKA¹, Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA¹
i Zbigniew ZIEMBIK¹

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH KEFIRÓW

STUDIES OF KEFIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

Abstrakt: Celem pracy było oszacowanie możliwości wykorzystania metod reologicznych do oceny właściwości płynnych produktów spożywczych. Opisano najczęściej spotykane rodzaje cieczy rzeczywistych oraz metody badawcze służące do ich identyfikacji. Rozważania teoretyczne uzupełniono prezentacją wyników badań polegających na prześledzeniu zmian właściwości reologicznych kefiru podczas przechowywania. Badania przeprowadzono na jednym rodzaju komercyjnie dostępnego kefiru. Badania właściwości reologicznych przeprowadzono z wykorzystaniem wiskozymetru rotacyjnego DV2T RV firmy Brookfield typu stożek-płytką, wyposażonego we wrzeciono pomiarowe CPA-42Z. Dokonanie analizy wyników badań pozwoliło na zakwalifikowanie badanego materiału do jednej z reologicznych grup płynów oraz ocenę zmiany jego cech reologicznych po otwarciu, podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych. Stwierdzono, że badany kefir należy do nienewtonowskich płynów rozrzedzanych ścinaniem, pozbawionych granicy płynięcia (pseudoplastycznych) i wykazujących zjawisko tiksotropii. Właściwości reologiczne otwartego produktu mlecznego zmieniają się wraz z czasem przechowywania.

Słowa kluczowe: właściwości reologiczne, płyn nienewtonowski, kefir, wiskozymetr rotacyjny

Wprowadzenie

Właściwości reologiczne środków spożywczych są z wielu powodów coraz częściej badane przez ich producentów. Ze względu na łatwość ich opisu ilościowego i jakościowego pośredniczą one w szacowaniu wartości trudno mierzalnych cech, które zazwyczaj w znacznym stopniu warunkują jakość i koszt produkcji artykułów spożywczych i decydują o ich atrakcyjności dla konsumenta. Parametry reologiczne dostarczają informacji na temat budowy wewnętrznej materiału, dlatego ich znajomość stanowi podstawę projektowania i kontroli produktów żywnościowych. W przemyśle mleczarskim cechą tą często bywa tekstura warunkowana ilością i rodzajem dodawanych substancji strukturotwórczych w postaci gum spożywczych lub emulgatorów. Pomiar reologiczny pozwala ustalić optymalny udział tych dodatków w półprodukcie, gwarantując uzyskanie pożądanej tekstury, oraz stanowią element bieżącej kontroli jakości na poszczególnych etapach produkcji. Właściwości reologiczne produktów są także niezmiernie istotne w obliczeniach procesowych, towarzyszących tworzeniu projektów instalacji produkcyjnej i doboru urządzeń przetwórczych. Ze względu na zmienność współczynnika lepkości dynamicznej większości cieczy w warunkach podwyższonej temperatury oraz prędkości przepływu ma to szczególne znaczenie przy obliczeniach związanych z wymianą ciepła i przepływem przez zmienne przekroje. Producenci pomp i wymienników ciepła potrzebują profili temperaturowych zmian lepkości transportowanego medium, żeby odpowiednio dobrać moc urządzeń oraz ich konfigurację w celu zapobiegnięcia niedrożności instalacji [1, 2].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 46, email: d.modzelewska92@gmail.com, agna@uni.opole.pl, ziembik@uni.opole.pl
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania metod reologicznych do oceny właściwości płynnych produktów spożywczych. Opisano najczęściej spotykane reologiczne rodzaje cieczy rzeczywistych oraz metody badawcze służących do ich identyfikacji. Rozważania teoretyczne uzupełniono badaniem polegającym na przesłedzeniu zmian cech reologicznych kefiru podczas przechowywania w warunkach chłodniczych.

Podstawowe pojęcia reologiczne

Reologia stanowi dział mechaniki ośrodków ciągłych obejmujący badanie odpowiedzi substancji rzeczywistych na przyłożone do nich naprężenia zewnętrzne. Reologia opisuje zjawiska występujące w szerokim zakresie pośrednim między stanem stałym i płynnym. Zajmuje się ona zarówno nieodwracalnym przepływem, jak i odkształceniami mogącymi prowadzić do nieodwracalnej zmiany wzajemnego położenia elementów danej substancji. Jednym z podstawowych pojęć reologicznych jest lepkość, zdefiniowana naprężeniem i szybkością odkształcenia [3, 4].

Naprężenie τ związane jest z działaniem siły zewnętrznej F na ciało o polu powierzchni S . W reologii rozważa się naprężenia ścinające, w którym siła ta działa stycznie do powierzchni ciała [4, 5]:

$$\tau = \frac{F}{S} \text{ [Pa]} \quad (1)$$

Odształcenie to zmiana wzajemnego położenia elementów ciała pod wpływem naprężenia. Wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje odkształceń: sprężyste, plastyczne (lepkie) oraz przepływ. W pierwszym przypadku ciało odkształca się pod wpływem działającej siły, a po jej ustaniu powraca do stanu przed odkształceniem. Odształcenie plastyczne charakteryzuje się tym, że po ustaniu siły powodującej odkształcenie ciało nie powraca do stanu przed odkształceniem, natomiast część energii zużytej na odkształcenie ulega rozproszeniu. Z kolei przepływ to nieodwracalne odkształcenie wzrastające w sposób ciągły wraz z upływem czasu. Istnieją także odkształcenia pośrednie pomiędzy sprężystym i plastycznym, które wykazują lepkosprężyste ciała stałe oraz sprężystolepkie płyny.

W reologii najważniejszym typem odkształcenia jest proste ścinanie. Pod wpływem siły F , przyłożonej stycznie do górnej ścianki prostopadłościanu, jest ona przemieszczana o odległość l . Zakładając, że dolna ścianka jest nieruchoma, odkształcenie γ stanowi gradient przesunięcia w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia [3, 6, 7]:

$$\gamma = \frac{dl}{dy} \quad (2)$$

Szybkość zmian odkształcenia w czasie nazywana jest szybkością ścinania lub szybkością odkształcenia $\dot{\gamma}$. Jest ona pochodną po czasie t odkształcenia γ wywołanego przez naprężenie działające na dany element. Jednostką szybkości ścinania jest odwrotność sekundy lub liczba obrotów na minutę.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \left[\frac{\text{obr.}}{\text{min.}} \right] \quad (3)$$

Biorąc pod uwagę definicję prędkości:

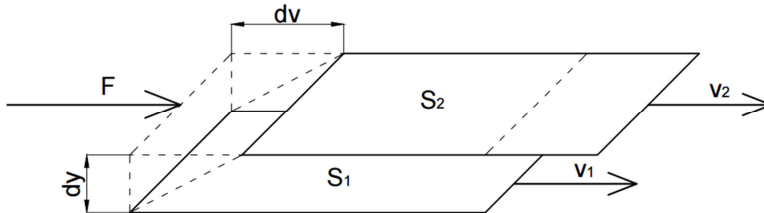
$$v = \frac{l}{t} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad (4)$$

szybkość ścinania można uznać za gradient prędkości v w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia [4].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

Lepkość to właściwość płynów charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne. Jest to opór, jaki pojawia się na skutek ruchu jednej części ośrodka względem innej części tego samego ośrodka. Zjawisko to występuje przy laminarnym przepływie cieczy rzeczywistej w przewodzie. W tym przypadku lokalna prędkość liniowa nie jest stała w całym przekroju poprzecznym przewodu. Elementy cieczy przemieszczające się wzdłuż osi rury mają największą prędkość i maleje ona dla kolejnych warstw wraz ze zmniejszaniem się odległości od ścianki przewodu, bezpośrednio przy której osiąga ona wartość zero [7, 8].

Newton zdefiniował lepkość, rozważając model pokazany na rysunku 1. Przedstawia on dwie równoległe, płaskie warstwy cieczy o powierzchni S , oddalone od siebie o odległość dy i poruszające się w tym samym kierunku z różnymi prędkościami v [1].



Rys. 1. Model prostego ścinania cieczy

Fig. 1. Fluid simple shear model

Różnica prędkości dv pomiędzy sąsiadującymi warstwami cieczy oddalonymi od siebie o odległość dy powoduje, że wzdłuż przekroju poprzecznego strumienia występuje gradient prędkości w kierunku prostopadłym do przepływu płynu. Wskazuje to na występowanie pomiędzy sąsiednimi warstwami sił oporu działających stycznie do powierzchni rozgraniczającej warstwy, o zwrocie przeciwnym do ruchu cieczy. Jest to skutek działania sił lepkości, które opisać można za pomocą równania Newtona:

$$F = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \cdot S \quad (6)$$

gdzie η jest współczynnikiem lepkości dynamicznej.

Działanie sił lepkości stycznie do powierzchni warstwy powoduje powstawanie w cieczy naprężenia stycznego odpowiadającego opisanemu wcześniej zjawisku prostego ścinania. Zatem powyższe równanie można zapisać, wykorzystując definicję naprężenia τ oraz szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, otrzymując reologiczną postać równania Newtona:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ [Pa]} \quad (7)$$

Korzystając z tego równania, można zdefiniować współczynnik lepkości dynamicznej:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

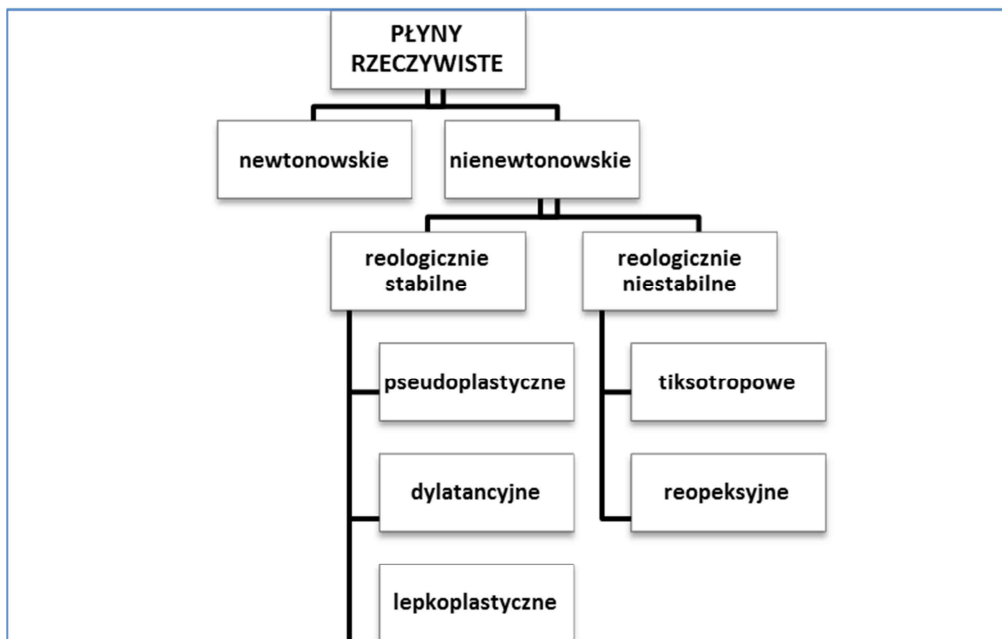
który jest jednym z najważniejszych parametrów reologicznych płynów. Wartości tego współczynnika są różne i zależą przede wszystkim od rodzaju płynu, jego temperatury

i ciśnienia. Dla cieczy współczynnik lepkości dynamicznej maleje wraz ze wzrostem temperatury i rośnie przy bardzo dużych ciśnieniach [1, 5].

Klasyfikacja płynów rzeczywistych

W toku wieloletnich badań reologicznych nad płynami stwierdzono, że większość z nich nie wykazuje cech płynu doskonałego. Przeważająca liczba płynów nie spełnia prawa Newtona, wykazując odstępstwa od niego w różnych kierunkach. Istnieją płyny, których lepkość nie jest stała w czasie, zmienia się wraz ze wzrostem szybkości ścinania, oraz wykazujące częściowy powrót sprężysty po usunięciu naprężenia stycznego powodującego odkształcenie. Dodatkową komplikacją jest brak ostrych granic pomiędzy poszczególnymi grupami płynów, co wynika z faktu, że każde ciało rzeczywiste ma wszystkie możliwe właściwości reologiczne i przejawia je w różnym stopniu, zależnie od warunków, w jakich się znajduje.

Cechy reologiczne płynów newtonowskich opisuje się tylko wartością współczynnika lepkości dynamicznej, do określenia którego wystarcza jeden pomiar wykonany za pomocą wiskozymetru. W przypadku płynów nienewtonowskich niezbędna jest cała seria pomiarów w odpowiednich przedziałach czasowych i przy rozmaitych szybkościach ścinania przy zastosowaniu reometru [1, 5, 6]. Na rysunku 2 pokazano relacje pomiędzy różnymi reologicznymi rodzajami płynów rzeczywistych.



Rys. 2. Ogólna klasyfikacja płynów rzeczywistych

Fig. 2. General classification of real fluids

Płyny newtonowskie

Ciecze, których współczynnik lepkości dynamicznej w danej temperaturze i przy stałym ciśnieniu nie zależy od szybkości ścinania $\eta = \text{const.}$, nazywane są płynami newtonowskimi. Spełniają one równanie Newtona, a więc powstające w nich naprężenia styczne zależą tylko od wartości szybkości ścinania (9). Ich krzywa płynięcia stanowi linię prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych, której nachylenie równe jest współczynnikowi lepkości dynamicznej. Płyny te nie wykazują efektów pamięci. Należą do nich woda i niektóre oleje silnikowe [1, 4, 7].

Płyny nienewtonowskie

Ciecze, których współczynnik lepkości dynamicznej w stałych warunkach temperatury i ciśnienia zależy od szybkości ścinania, to płyny nienewtonowskie. W ich przypadku współczynnik lepkości dynamicznej nazywa się lepkością pozorną. Płyny te nie spełniają równania Newtona, bo występujące w nich naprężenia styczne zależą zarówno od wartości szybkości ścinania, jak i lepkości pozornej:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (9)$$

Ponadto należą do nich również płyny, których właściwości reologiczne są zmienne w czasie (reologicznie niestabilne). Do ich opisu stosuje się równanie (12) (lepkość pozorną zastępuje się parametrem strukturalnym) oraz dodatkowo przedstawiające szybkość zmian parametru strukturalnego κ w funkcji szybkości ścinania i wartości tego parametru:

$$\frac{d\kappa}{dt} = f(\dot{\gamma}, \kappa) \quad (10)$$

Krzywe płynięcia cieczy nienewtonowskich mają nieliniową postać i/lub nie przechodzą przez początek układu współrzędnych [5, 6].

Płyny reologicznie stabilne

Do nienewtonowskich reostabilnych płynów należy znaczna ilość cieczy. Analizując podstawowe typy krzywych płynięcia (rys. 3), można je podzielić na dwie duże grupy: przechodzące przez początek układu współrzędnych i przecinające oś y w punkcie o wartości większej niż 0. Pierwsza grupa obejmuje płyny nieposiadające granicy płynięcia, zwane płynami Stokesa, do której należą ciecze dylatacyjne i pseudoplastyczne. Z definicji zalicza się do nich również płyn newtonowski. Druga kategoria zawiera ciecze posiadające granicę płynięcia τ_0 . Jest to graniczne naprężenie styczne, poniżej którego substancja zachowuje się jak ciało sprężyste, a po przekroczeniu którego zaczyna płynąć. Należą do nich liniowe i nieliniowe płyny lepkoplastyczne [3, 7, 9].

Płyny pseudoplastyczne nie posiadają granicy płynięcia i są rozrzedzane ścinaniem, co oznacza, że ich lepkość pozorną maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Jest to widoczne na krzywej płynięcia w postaci jej wklęsłości. Za przyczynę rozrzedzenia ścinaniem przyjmuje się wymuszenie przez siłę ścinającą orientacji wcześniej chaotycznie rozmieszczonych cząstek w kierunku przepływu, co powoduje zmniejszenie oporów tarcia i przejawia się jako spadek lepkości pozornej. Do nienewtonowskich płynów pseudoplastycznych należą farby, emulsje i dyspersje, między innymi: stopy i roztwory polimerów, środki spożywcze i kosmetyczne, leki oraz lakiery, kleje i piany. Najczęściej

stosowanym matematycznym modelem reologicznym do opisu krzywej płynięcia tych cieczy jest model potęgowy Ostwalda-de Waele:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (11)$$

gdzie: K - współczynnik konsystencji, n - wykładnik płynięcia, $n < 1$ [6, 9].

Płyny dylatacyjne również nie posiadają granicy płynięcia i w przeciwieństwie do płynów pseudoplastycznych są zagęszczane ścinaniem, a więc ich lepkość pozorna rośnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co obrazuje wypukła krzywa płynięcia. Uważa się, że zjawisko zagęszczania ścinaniem (dylatacji) spowodowane jest wzrostem tarcia międzycząsteczkowego na skutek zmniejszenia ilości cieczy między drobinami w efekcie wzrostu objętości układu w konsekwencji zwiększenia szybkości ścinania. Nienewtonowskie płyny dylatacyjne to przede wszystkim gęste zawiesiny, takie jak glina, niektóre składniki cukierków, wodna zawiesina skrobi kukurydzianej oraz mieszanina piasku i wody. Krzywą płynięcia tych cieczy opisuje się również modelem potęgowym (13), przy czym w tym przypadku parametr reologiczny $n > 1$ [3].

Płyny lepkoplastyczne łączą właściwości reologiczne lepkich płynów i sprężystych ciał stałych, co objawia się w obecności granicy płynięcia τ_0 . Występowanie granicy płynięcia tłumaczy się ścisłym przyleganiem do siebie cząstek stałych zawieszonych w cieczy. Na to zjawisko nakładać się może efekt rozrzedzania lub zagęszczania ścinaniem, co powoduje wygięcie krzywej płynięcia. Do nienewtonowskich płynów lepkoplastycznych należą zawiesiny i emulsje o dużej zawartości fazy rozproszonej, takie jak: żele, smary, farby, masy ceramiczne, tynki oraz niektóre leki, kosmetyki i środki spożywcze. Płyny lepkoplastyczne opisywane są najczęściej za pomocą modelu reologicznego Herschela-Bulkleya:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (12)$$

stanowiącego uzupełnienie modelu Ostwalda-de Waele o granicę płynięcia [1, 7, 9].

Szczególnym przypadkiem tego rodzaju płynów jest płyn Bingham. Jest to liniowy płyn lepkoplastyczny niewykazujący efektów rozrzedzania i zagęszczania ścinaniem. Wykazuje on podobieństwo do płynu newtonowskiego, gdyż jego współczynnik lepkości dynamicznej zależy jedynie od szybkości ścinania. Odróżnia go od tego płynu występowanie granicy płynięcia. Przykładami płynów Bingham są: farby olejne, pasta do zębów i tusz do drukarek. Ich krzywa płynięcia opisana jest modelem reologicznym Bingham:

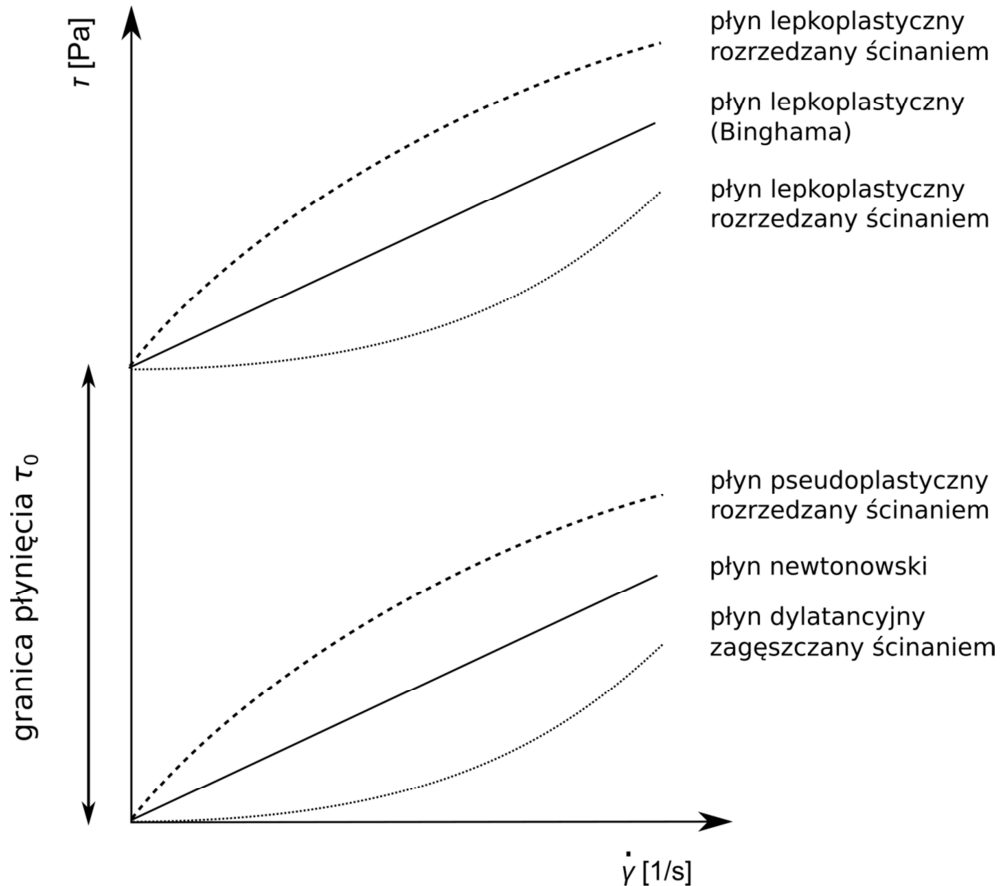
$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (13)$$

będącym kombinacją równania Newtona i modelu Herschela-Bulkleya [3, 6].

Istnieje wiele innych modeli matematycznych opisujących krzywe płynięcia cieczy nienewtonowskich, jednak te przedstawione powyżej są jednocześnie proste i dostatecznie dokładne, co umożliwi ich wykorzystanie w zastosowaniach technicznych [3, 6].

Wykreślenie krzywej płynięcia jest pierwszym krokiem analizy właściwości reologicznych cieczy. Stanowi ona wykres zależności powstających w cieczy naprężeń ścinających od szybkości ścinania próbki. Przykładowe przebiegi krzywych płynięcia przedstawiono na rysunku 3. Analizując kształt wykresu, można zakwalifikować próbkę do cieczy rozrzedzanych, zagęszczanych ścinaniem lub wykazujących prostą proporcjonalność

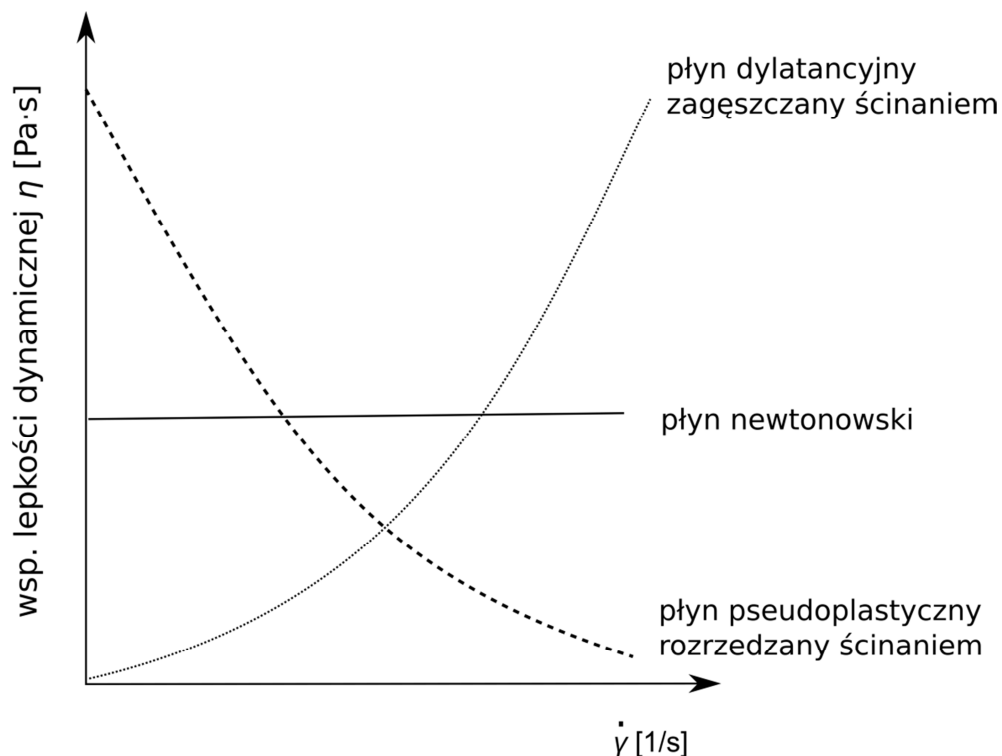
między naprężeniem i szybkością ścinania, natomiast znając punkt przecięcia wykresu z osią rzędnych, wykazuje się brak lub występowanie granicy płynięcia [1, 4].



Rys. 3. Krzywe płynięcia cieczy newtonowskiej i płynów reostabilnych

Fig. 3. The flow curves of Newtonian fluid and rheologically stable fluids

Drugim wykresem uzupełniającym, częściowo pokazanym na rysunku 3, jest krzywa lepkości obrazująca zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania, której przykłady przedstawiono na rysunku 4. Na wykresie tym nie można określić, czy badana ciecz posiada granicę płynięcia. Pozwala on jednak łatwiej niż w przypadku pierwszego typu wykresu stwierdzić, czy ciecz jest rozrzedzana albo zagęszczana ścinaniem [1, 6].



Rys. 4. Krzywe lepkości płynów Stokesa

Fig. 4. The viscosity curves of Stokes fluids

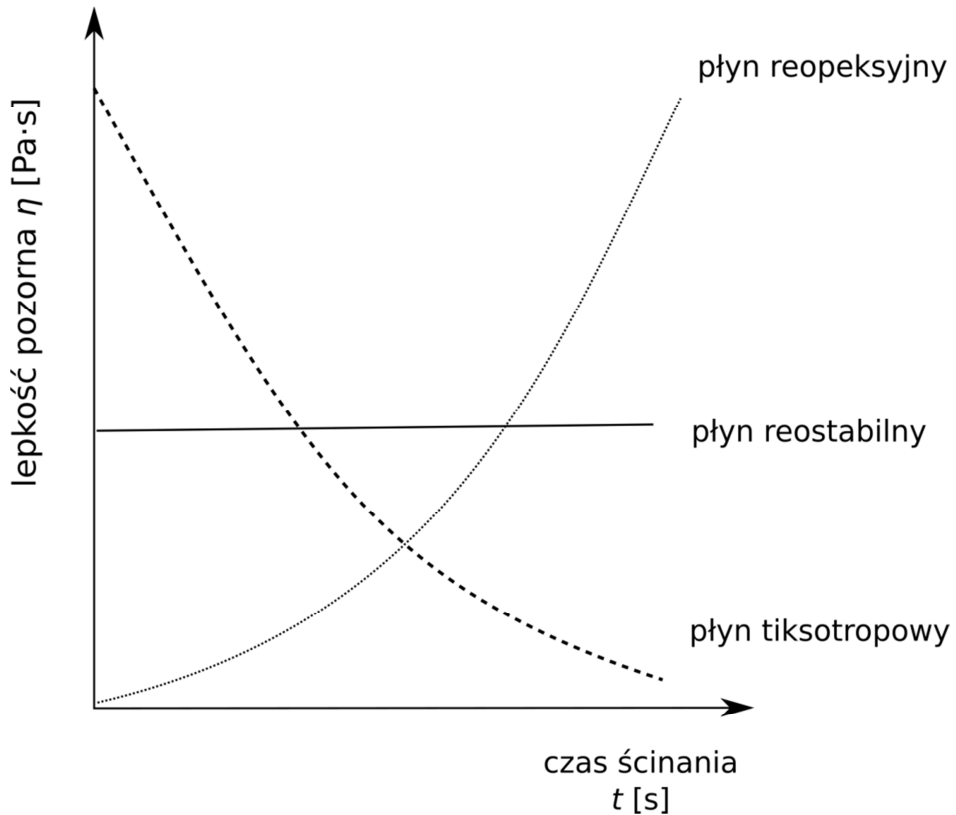
Płyny reologicznie niestabilne

Do nienewtonowskich reologicznie niestabilnych płynów zalicza się substancje, których lepkość pozorna uzależniona jest jednocześnie od szybkości ścinania i czasu trwania ścinania. Takie zachowanie płynu wynika z opóźnionego przystosowania się struktury płynu do warunków przepływu. Wzrost lub spadek lepkości pozornej przy stałej szybkości ścinania jest skutkiem odpowiednio budowania lub niszczenia struktury wewnętrznej płynu. Jest to kolejny efekt reologiczny, który może towarzyszyć występowaniu granicy płynięcia i/lub rozrzedzaniu i zagęszczaniu ścinaniem. Do cieczy reologicznie niestabilnych zalicza się płyny tiksotropowe i reopeksyjne [1, 10, 11].

Płyny tiksotropowe to nienewtonowskie ciecze, których lepkość pozorna maleje w czasie ścinania ze stałą szybkością, aż do osiągnięcia stałej wartości równowagowej. Charakteryzują się one zdolnością do odbudowy pierwotnej struktury wewnętrznej po ustaniu ścinania, co może potrwać od kilku sekund do kilku dni. Mechanizm tiksotropii bazuje na rozrywaniu i odbudowywaniu słabych wiązań fizycznych utrzymujących strukturę wewnętrzną. W stanie spoczynku płyn ma wyjściową strukturę przestrzenną składającą się z agregatów połączonych wiązaniami fizycznymi. W wyniku ścinania wiązania te sukcesywnie się rozrywają, a dalszy wzrost szybkości ścinania powoduje

rozpad agregatów na cząsteczki. Na skutek zderzeń wywołanych ruchami Browna cząsteczki ponownie łączą się w agregaty, aż do ustalenia się stanu równowagi, określającego nową strukturę wewnętrzną płynu. Właściwości tiksotropowe wykazują stężone zawiesiny, emulsje, takie jak smar, tusz do drukarek i farby, oraz substancje biologiczne, na przykład kleiki skrobiowe [3, 11-13].

Płyny reopeksyjne wykazują zdolność przeciwną do substancji tiksotropowych, a więc ich lepkość pozorna rośnie odwracalnie wraz z czasem ścinania z stałą szybkością o niewielkiej wartości. Zjawisko antytiksotropii wiąże się z budowaniem struktury wewnętrznej cieczy na skutek agregacji cząstek wywołanej przepływem. Przy dużej wartości szybkości ścinania struktura wewnętrzna ulega zniszczeniu, a lepkość pozorna osiąga stałą wartość. Płyny reopeksyjne są bardzo rzadko spotykane i słabo zbadane. Właściwość ta dotyczy pojedynczych rodzajów stężonych zawiesin w wąskim zakresie szybkości ścinania [11-14].



Rys. 5. Krzywe zmian lepkości pozornej w czasie dla płynów reologicznie niestabilnych

Fig. 5. The curves of apparent viscosity changes in time of rheologically unstable fluids

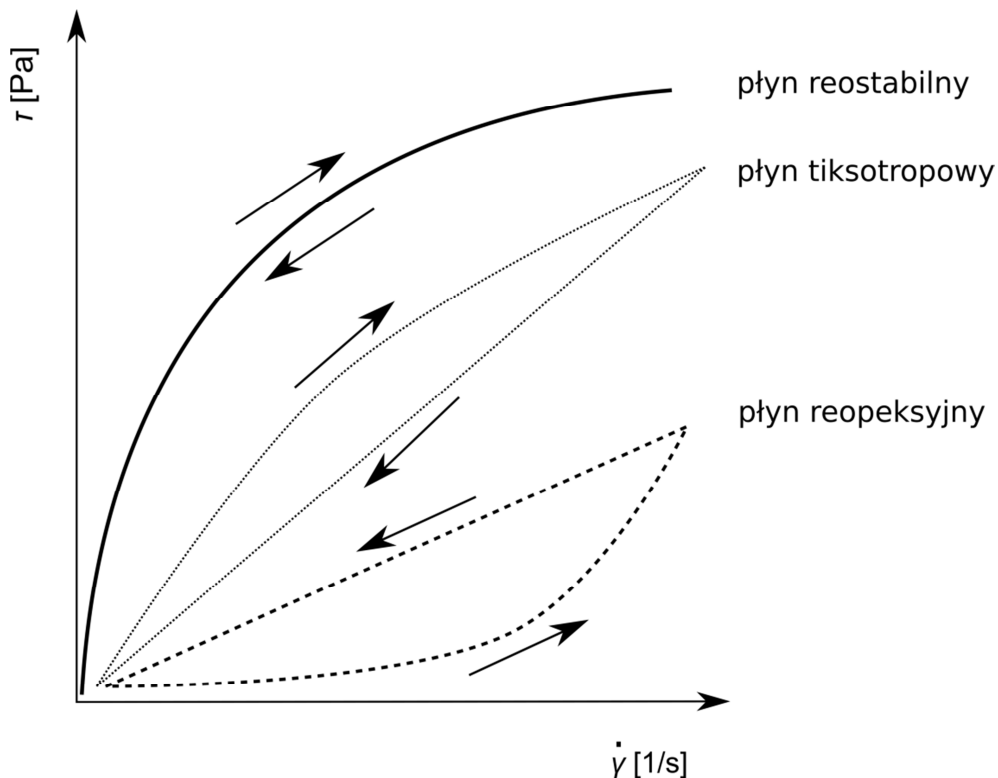
Ze względu na wysoki poziom skomplikowania opisu matematycznego krzywych płynięcia substancji reologicznie niestabilnych do ich charakteryzowania stosuje się testy doświadczalne, takie jak: test pętli histerezy, test wrażliwości czasowej oraz metodę skoków ścinania [3, 11-13].

Stabilność reologiczną cieczy lub jej brak określa się najprościej na podstawie testu wrażliwości czasowej polegającego na pomiarach lepkości przy stałej szybkości ścinania. Tworząc wykres lepkości pozornej w funkcji czasu, ocenić można wrażliwość danego materiału na ścinanie ze stałą prędkością, a więc wykazać charakter tiksotropowy, reopeksyjny albo reologiczną stabilność próbki. Przykładowe przebiegi tych krzywych przedstawiono na rysunku 5 [1, 13].

Wrażliwość czasową cieczy przedstawić można, posługując się empirycznym modelem Weltmana:

$$\tau = A + B \cdot \ln(t) \quad (14)$$

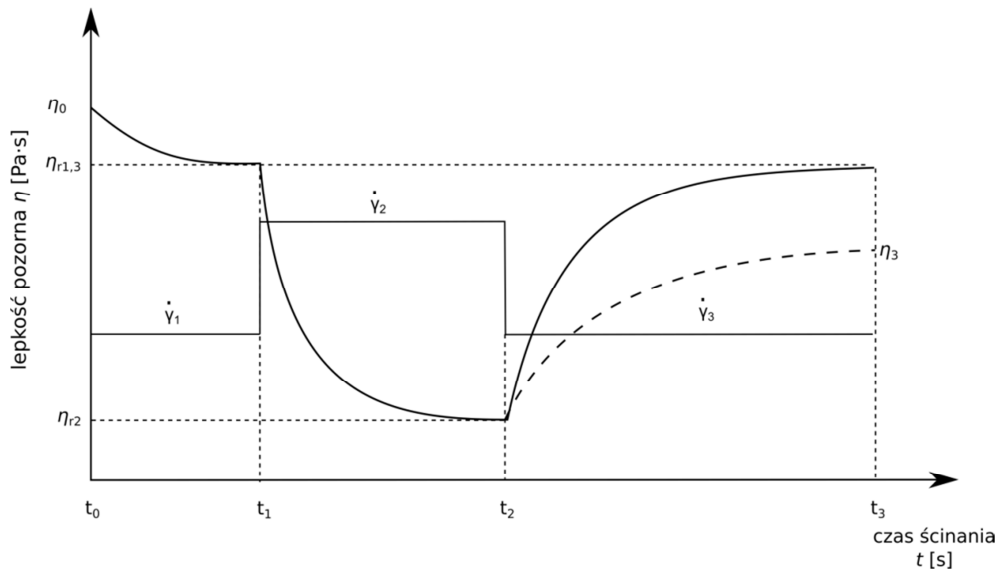
w którym A i B to stałe charakteryzujące materiał reologicznie niestabilny [1, 13].



Rys. 6. Pętle histerezy płynów reologicznie niestabilnych i krzywa płynu reostabilnego

Fig. 6. Hysteresis loops of rheologically unstable fluid and the a curve of rheologically stable fluid

Klasyczną metodą oceny właściwości tiksotropowych lub reopeksyjnych płynu jest przeprowadzenie testu pętli histerezy. Technika ta polega na pomiarze naprężenia ścinającego próbki w warunkach rosnącej wartości szybkości ścinania, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej, a następnie przy malejącej wartości szybkości ścinania. Jeżeli krzywa „w górę” pokrywa się z krzywą „w dół”, to badany płyn jest reologicznie stabilny. Gdy krzywa „w górę” leży nad krzywą „w dół”, wskazuje to na tiksotropię, natomiast w przeciwnym układzie mamy do czynienia z reopeksją (rys. 6). Porównanie krzywej płynięcia, wykreślonej przy wzrastającej szybkości ścinania, z krzywą przy malejącej szybkości ścinania umożliwia określenie zakresu niszczenia lub budowy struktury wewnętrznej cieczy. Jego miarą jest pole powierzchni ograniczone krzywymi, które ma wymiar energii odniesionej do jednostki objętości próbki. Jest to wielkość porównawcza, gdyż obszar ten zależy od szybkości pomiaru i przyrządu pomiarowego [4, 9, 13, 15].



Rys. 7. Zmiany lepkości pozornej i szybkości ścinania cieczy w metodzie skoków ścinania

Fig. 7. Changes in apparent viscosity and shear rate of fluid in the method of shear rate jumps

Bardziej rozbudowanym testem, służącym do oceny właściwości tiksotropowych płynów, jest metoda trzech skoków ścinania. Składa się ona z trzech etapów, z których każdy polega na pomiarach lepkości pozornej płynu w funkcji czasu w warunkach stałej szybkości ścinania (rys. 7). Każdy etap powinien trwać na tyle długo, aby lepkość pozorna osiągnęła stałą wartość równowagową. W pierwszym i trzecim etapie stosuje się taką samą szybkość ścinania, mniejszą niż w etapie drugim. Ideą tego doświadczenia jest zniszczenie struktury wewnętrznej cieczy w dwóch pierwszych etapach, a następnie jej odbudowa w ostatnim etapie, dzięki czemu wyznaczyć można kilka wielkości stosowanych do opisu właściwości tiksotropowych cieczy:

- różnica lepkości - różnica między lepkością pozorną na początku drugiego etapu w czasie t_1 i lepkością równowagową pod koniec tego etapu w czasie t_2 ,
- czas całkowitej lub częściowej odbudowy struktury - przedział czasu od t_2 do t_3 , jeżeli w momencie t_3 ciecz osiąga lepkość pozorną η_{r3} równą η_{r1} albo czas osiągnięcia np. 80% lepkości η_{r1} , jeżeli osiągnięcie 100% η_{r1} trwa bardzo długo,
- stopień odbudowy struktury - procentowy przyrost lepkości cieczy w przedziale czasu od t_2 do t_3 względem η_{r1} , jeżeli η_{r3} nie jest osiągnięta w czasie pomiaru [3, 6, 13].

Materiały i metody

Badania przeprowadzono na jednym rodzaju komercyjnie dostępnego kefiru produkowanego przez OSM Krasnystaw. Pakowany jest on do zakręcanych, plastikowych butelek, zawierających 500 g produktu. Na etykiecie widnieje zalecana temperatura przechowywana w zakresie od +1 do +8°C, a na boku butelki znajduje się data ważności produktu, natomiast brak jest informacji, w jakim okresie czasu od otwarcia produktu powinno się go spożyć. Do każdego pomiaru reologicznego stosowano nową próbkę o objętości 1 cm³ pobieraną z tej samej butelki, która otwarta została 13 dni przed końcem terminu przydatności do spożycia i przez cały okres badania przechowywana była w warunkach chłodniczych.

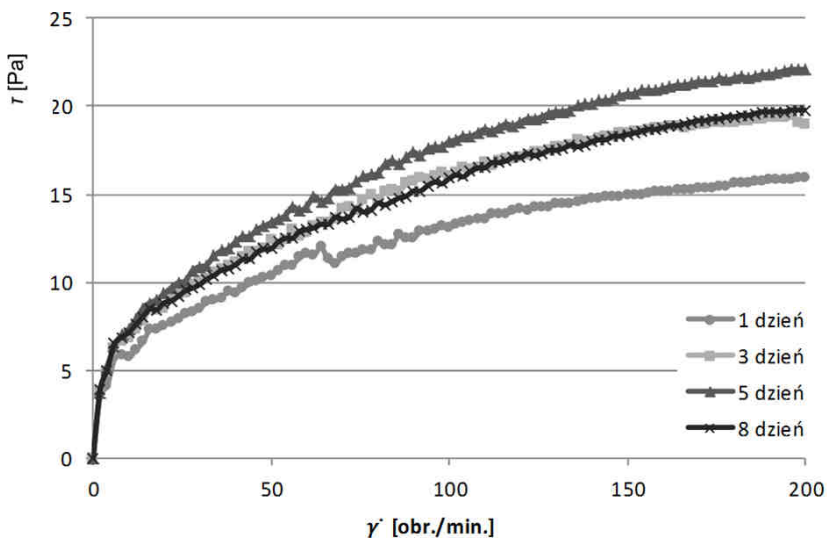
Badania właściwości reologicznych kefiru przeprowadzono z wykorzystaniem wiskozymetru rotacyjnego DV2T RV firmy Brookfield typu stożek-płytkę, wyposażonego we wrzeciono pomiarowe CPA-42Z. Reometr ten posiada zakres prędkości 0,1-200 obr/min, który w połączeniu z podanym wrzecionem pozwala na zmierzenie lepkości w przedziale 3,2-64000 mPa·s przy najniższej prędkości obrotowej. Zestaw ten osiąga szybkość ścinania równą 3,84-krotności prędkości obrotowej i niepewność pomiarową równą ilorazowi 64,0 mPa·s i prędkości wyrażonej w obr/min. Wyposażony jest on w sondę temperaturową, umożliwiającą stałą kontrolę temperatury próbki. Poprzez oprogramowanie Rheocalc T współpracuje on z komputerem, co pozwala na programowanie pomiarów oraz obróbkę graficzną i analizę matematyczną otrzymanych wyników.

Obserwacje niezbędne do wykreślenia krzywych płynięcia i lepkości otrzymano przez pomiar naprężenia stycznego w cieczy ścinanej przez 10 sekund z jednakową szybkością ścinania, która wynosiła od 0 do 200 obr/min i zmieniała się co 2 obr/min. Otrzymana krzywa płynięcia aproksymowana była matematycznym modelem Ostwalda-de Waele (13). Z kolei wyniki potrzebne do wykreślenia krzywych wrażliwości czasowej otrzymywane były przez pomiar lepkości pozornej co 10 sekund cieczy ścinanej przez 20 minut z jednakową szybkością wynoszącą 50 obr/min. Otrzymana krzywa aproksymowana była do modelu Weltmana (16). Następnie wykonano test pętli histerezy przy zakresie szybkości ścinania 0-200 obr/min, z pomiarem lepkości pozornej i zmianą prędkości o 2 obr/min co 10 sekund. Pole powierzchni ograniczone pętlą obliczono, wykorzystując arkusz kalkulacyjny Excel, obliczając pole pod krzywą „w górę” i „w dół” metodą trapezów, a następnie odejmując je od siebie. Ostatnią metodą badawczą stanowił test trzech skoków ścinania, który wykonano, stosując w pierwszym etapie szybkość ścinania równą 1 obr/min przez 30 minut, w drugim 150 obr/min przez 30 minut, a w trzecim 1 obr/min przez 45 minut. We wszystkich etapach pomiar lepkości pozornej wykonywany był co 10 sekund.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono początkowe i równowagowe wartości lepkości pozornej dla poszczególnych etapów ścinania, które posłużyły do obliczenia różnicy lepkości, czasu 80% odbudowy struktury oraz stopnia odbudowy struktury po 45 minutach.

Wyniki i ich omówienie

Na rysunkach 8-12 przedstawiono zmiany parametrów reologicznych kefiru podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych.



Rys. 8. Zmiany krzywej płynięcia kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 8. Changes in the flow curve of kefir during the 8-day rheological study

Analizując kształt otrzymanych krzywych płynięcia kefiru (rys. 8), można stwierdzić, iż ciecz ta wykazuje właściwość rozrzedzania ścinaniem, którą zachowała przez wszystkie dni badania. Zerowa wartość naprężenia ścinającego dla pomiaru przy szybkości ścinania równej 0 obr/min dowiodła, że badany kefir wyjściowo nie posiadał granicy płynięcia i nie pojawiła się ona w ciągu tych 8 dni. Bazując na powyższych informacjach, badany kefir można zakwalifikować do nienewtonowskich płynów pseudoplastycznych. W celu ułatwienia analizy zmian krzywych płynięcia aproksymowano je do matematycznego modelu potęgowego odpowiedniego dla tego rodzaju cieczy. Jak widać w tabeli 1, poziom dopasowania modelu do danych doświadczalnych był bardzo wysoki, za każdym razem współczynnik korelacji był wyższy niż 0,994. Współczynnik konsystencji kefiru K wzrastał stopniowo każdego dnia, natomiast zmiany wykładnika płynięcia n wykazywały początkowo tendencję wzrostową, która została zaburzona ostatniego dnia, gdy jego wartość spadła. Obniżenie właściwości rozrzedzania ścinaniem w 8 dniu pomiarów może być spowodowane wcześniejszym osiągnięciem, na skutek starzeniowych zmian struktury kefiru, maksymalnego poziomu tej cechy (między 5 i 8 dniem) odpowiadającego

względemu nieuporządkowaniu struktury, po uzyskaniu której doszło do jej ponownego odtworzenia. Można więc uznać, iż model ten w sposób zadowalający opisuje przebieg zmian właściwości kefiru w czasie 8-dniowej próby przechowalniczej.

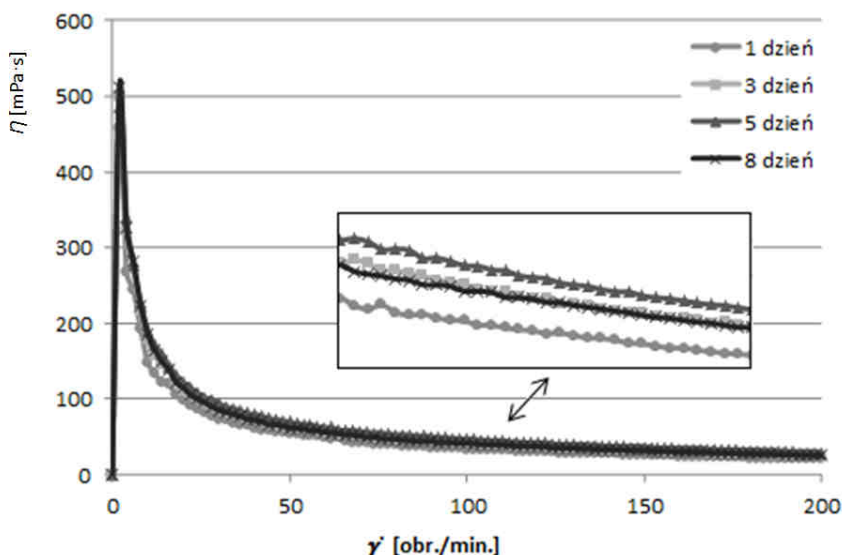
Tabela 1

Zmiana współczynników reologicznego modelu Ostwalda-de Waele w czasie 8-dniowych badań

Table 1

Changes in the coefficients of Ostwald-de Waele rheological model during the 8-day rheological study

Współczynniki modelu matematycznego	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
wsp. korelacji	0,994	0,995	0,997	0,996
K	2,811	3,039	3,046	3,076
n	0,333	0,358	0,381	0,355



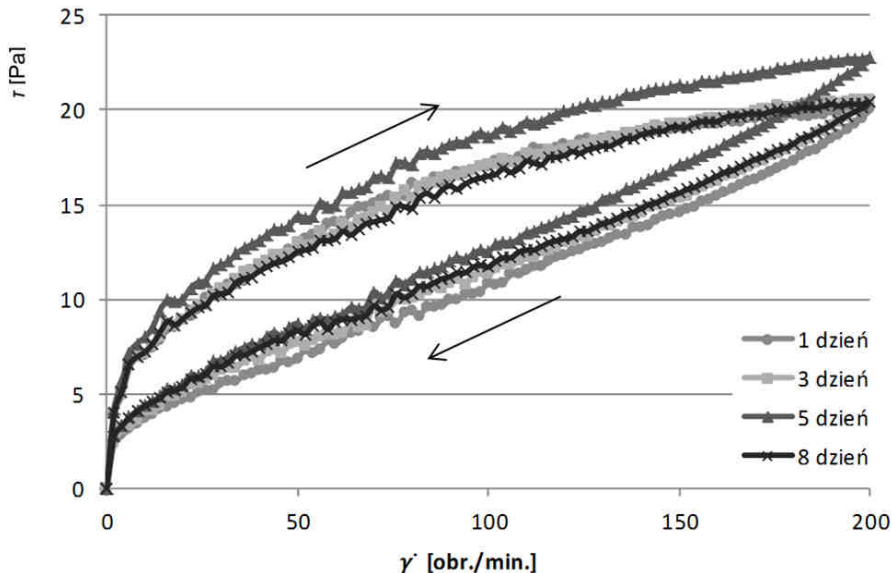
Rys. 9. Zmiany krzywej lepkości kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 9. Changes in the viscosity curve of kefir during the 8-day rheological study

Zmiany krzywych lepkości (rys. 9) wykazały wzrost lepkości pozornej z czasem przechowywania z wyjątkiem 8 dnia pomiarów, kiedy spadła ona do poziomu z 3 dnia. Zależność ta jest taka sama jak w przypadku wykładnika płynięcia krzywej płynięcia, dlatego krzywe lepkości nie będą szerzej omawiane.

Wystąpienie pętli histerezy (rys. 10), czyli niepokrywanie się krzywych płynięcia wykreślonych w teście pętli histerezy przy wzrastającej i malejącej szybkości ścinania, jest oznaką reologicznej niestabilności badanego kefiru. Położenie krzywej „w górę” nad krzywą „w dół” wskazuje na charakter tiksotropowy. Ponadto wklęsły kształt krzywej „w górę” potwierdza właściwość rozrzedzania ścinaniem, która została wykazana przy badaniu krzywej płynięcia. Analiza wyników testu pętli histerezy dostarczyła rezultatów

dotyczących zmian właściwości tiksotropowych kefiru w trakcie całego okresu badań. Przeprowadzone badania wykazały, że pole powierzchni histerezy krzywych płynięcia zmienia się niemonotonicznie w czasie przechowywania otwartego produktu w warunkach chłodniczych. Wprawdzie można zauważyć ogólną tendencję spadkową (tab. 2), ale wyłamuje się z niej wynik z 5 dnia, który jest większy od obu sąsiednich wyników. Biorąc pod uwagę samo położenie pętli histerezy, w przypadku 5 dnia jest ona przesunięta do góry względem pozostałych. Świadczyć to może o wystąpieniu tymczasowej zmiany właściwości tiksotropowych kefiru. Abstrahując od tego odstępstwa i odnosząc się do zasady, że im mniejsze pole powierzchni, tym mniejsze właściwości tiksotropowe badanego roztworu, można stwierdzić, iż wraz z czasem przechowywania kefiru maleje jego charakter tiksotropowy.



Rys. 10. Zmiany pętli histerezy kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 10. Changes of the kefir hysteresis loop during the 8-day rheological study

Mniej jednoznacznych wniosków dostarczyła analiza testu wrażliwości czasowej. Wykazała ona brak reologicznej stabilności kefiru, gdyż w całym okresie badań zauważyć można znaczne zmniejszenie lepkości w czasie, zwłaszcza w początkowym okresie ścinania (rys. 11). Te zmiany lepkości prowadzą wraz ze wzrostem czasu ścinania do uzyskania lepkości równowagowej, odmiennej dla każdego dnia pomiarowego. W celu ułatwienia porównania wyników uzyskanych w kolejnych dniach aproksymowano je do empirycznego modelu matematycznego Weltmana (14). Współczynniki korelacji pokazane w tabeli 3, wskazujące poziom dopasowania modelu do danych doświadczalnych, mieściły się w przedziale 0,852-0,947. Można zauważyć, iż współczynnik A wzrósł od 1 do 3 dnia, a następnie malał stopniowo do 8 dnia. Współczynnik B początkowo malał, a od 3 dnia zaczął rosnąć. Na podstawie przebiegu wykresów można stwierdzić, że między 5 a 8 dniem

zaszły jakieś zmiany struktury kefiru, które spowodowały obniżenie, wcześniej rosnącej, lepkości równowagowej. Ich przyczyną może być to samo zjawisko, które zostało opisane przy analizie zmian przebiegu krzywych płynięcia.

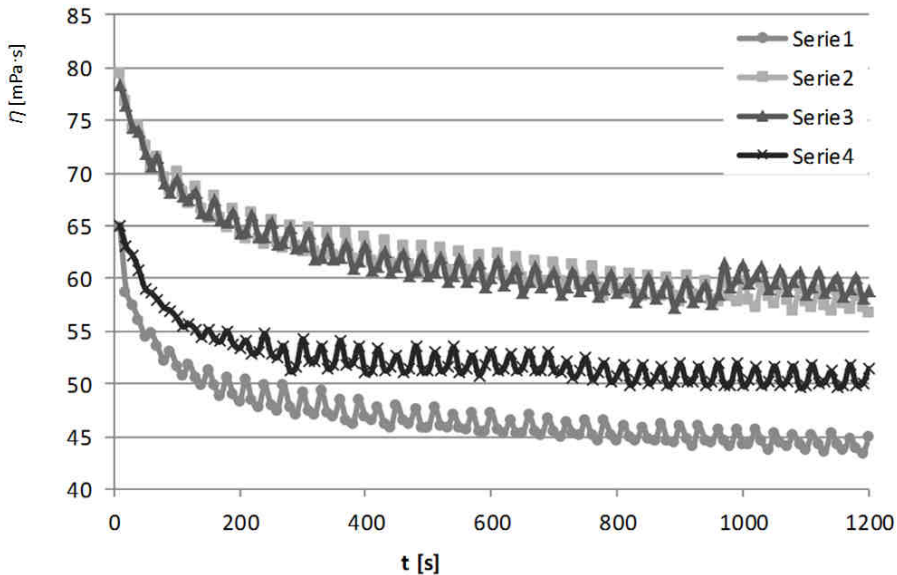
Tabela 2

Zmiana pola powierzchni ograniczonej pętlą histerezy w czasie 8-dniowych badań

Table 2

Changes of the surface area limited by the kefir hysteresis loop during the 8-day rheological study

	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
Pole powierzchni histerezy	947	822	917	710



Rys. 11. Zmiany wyników testu wrażliwości czasowej podczas 8 dni badania reologicznego

Fig. 11. Changes in the results of the kefir time sensitivity test during the 8-day rheological study

Tabela 3

Zmiana współczynników modelu Weltmana w czasie 8-dniowych badań

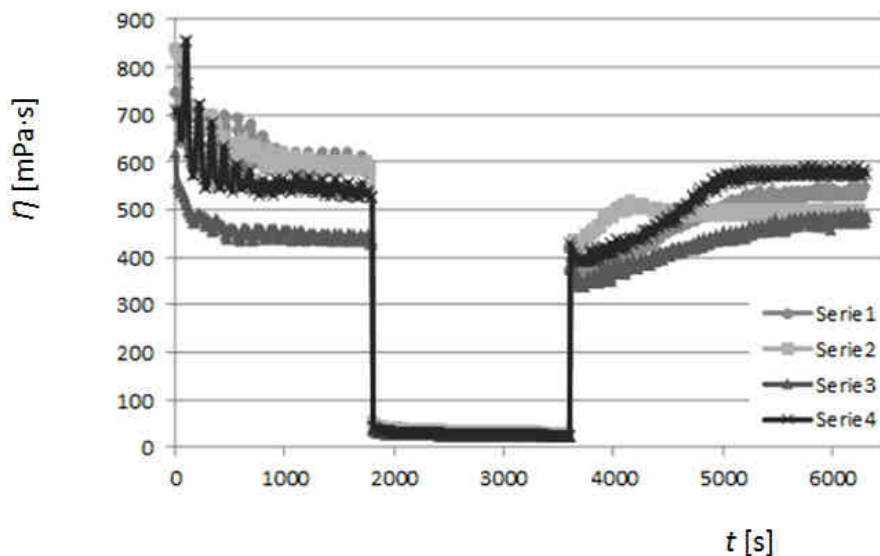
Table 3

Changes in the coefficients of Weltman rheological model during the 8-day rheological study

Współczynniki modelu matematycznego	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
wsp. korelacji	0,919	0,947	0,921	0,852
A	13,108	17,143	16,773	13,237
B	-0,665	-0,859	-0,796	-0,518

Wyniki metody 3 skoków ścinania są równie niejednoznaczne jak w przypadku testu wrażliwości czasowej. Wykazały one utrzymanie zdolności do przynajmniej częściowej odbudowy struktury wewnętrznej cieczy przez cały okres badań (rys. 12). Jak widać w tabeli 4, wraz z kolejnymi dniami czas potrzebny na odbudowę 80% struktury skracał się

z wyjątkiem ostatniego dnia, kiedy osiągnął wartość zbliżoną do wartości z 3 dnia. Przyczyną tego może być to samo zjawisko, które zostało opisane przy analizie zmian krzywych płynięcia. Jednocześnie w ciągu tych 8 dni rósł stopniowo stopień odbudowy struktury po 45 minutach, osiągając w 5 i 8 dniu wartość ponad 100%. Tendencji tej nie zachował wynik z 3 dnia, w którym stopień odbudowy spadł poniżej odnotowanego dla 1 dnia. Krzywa dla ostatniego etapu ścinania w 3 dniu znacznie odstaje kształtem od pozostałych, co może świadczyć o zajściu w próbce tymczasowych zmian niewynikających ze starzenia się produktu. Analizując z kolei różnicę lepkości na początku i końcu etapu drugiego widać, iż rosła ona w ciągu pierwszych dwóch dni pomiarowych, następnie między 3 a 5 dniem zmalała i zachowała tendencję wzrostową do końca.



Rys. 12. Zmiany wyników testu 3 skoki ścinania kefiru podczas 8-dniowego badania reologicznego

Fig. 12. Changes in test results of the kefir three shear rate jumps test during the 8-day rheological study

Zmiana wielkości opisujących właściwości tiksotropowe cieczy obliczonych z metody 3 skoków ścinania w czasie 8-dniowych badań

Tabela 4

Changing of the parameters describing liquid thixotropic properties calculated from the kefir three shear rate jumps test during the 8-day rheological study

Table 4

Parametr	1 dzień	3 dzień	5 dzień	8 dzień
różnica lepkości [mPa·s]	20,6	21,9	14,0	16,3
czas odbudowy 80% struktury [s]	1120	260	90	310
stopień odbudowy struktury po 45 minutach [%]	91	83	111	111

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzenie analizy wyników badań pozwoliło zakwalifikować badany materiał do jednej z reologicznych grup płynów oraz ocenić zmiany jego cech reologicznych po otwarciu, podczas 8-dniowego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych.

Badany kefir należy do nienewtonowskich płynów rozrzedzanych ścinaniem pozbawionych granicy płynięcia (pseudoplastycznych) wykazujących zjawisko tiksotropii.

Właściwości reologiczne otwartego produktu mlecznego zmieniają się wraz z czasem przechowywania w warunkach chłodniczych. W przypadku krzywej płynięcia, testu pętli histerezy i metody 3 skoków ścinania wyniki wykazywały pewien trend zmian odzwierciedlający starzenie się produktu z wyjątkiem pojedynczych pomiarów. Najbardziej optymalną metodą, służącą do kontrolowania zmian cech reologicznych kefiru na skutek jego starzenia się, jest wykreślenie krzywej płynięcia, której przebieg z dużą dokładnością opisać można modelem potęgowym Ostwalda-de Waele. Im dłuższy czas przechowywania produktu po otwarciu, tym wyższa jest wartość współczynnika konsystencji tego modelu matematycznego. Test pętli histerezy oraz metoda trzech skoków ścinania mogą stanowić techniki uzupełniające w badaniach przechowalniczych, gdyż ich wykonanie wymaga większych nakładów pracy, a otrzymane wyniki są niejednoznaczne.

Z kolei test wrażliwości czasowej dostarczył wyników trudnych do jednoznacznej interpretacji. Nie ma praktycznie żadnej zależności pomiędzy wynikami tego testu a starzeniem się kefiru.

Najczęściej od ogólnej tendencji zmian parametrów odstawały wyniki z 8 dnia pomiarów, choć w niektórych przypadkach widać też anomalię między 3 a 5 dniem. Ze względu na zbyt małą ilość danych nie można ich jednoznacznie wytłumaczyć. Można jedynie przypuszczać, iż są to efekty zmian zachodzących w produkcie na skutek jego starzenia się, a ich rozbieżność wynika z odmiennego wpływu na właściwość rozrzedzania ścinaniem oraz tiksotropię.

Literatura

- [1] More solutions to sticky problems. http://www.brookfieldengineering.com/download/files/more_solutions.pdf - 05.12.2015.
- [2] Dajnowiec F. Reologia w przemyśle mleczarskim. Forum Mleczarskie Biznes. 2009;3(06):10-11. <http://www.forummleczarskie.pl/RAPORTY/078/reologia/>.
- [3] Viswanath DS, Ghosh T, Prasad DHL, Dutt NVK, Rani KY. Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data. Dordrecht: Springer Science & Business Media; 2007.
- [4] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J. Podstawy reologii i reometrii płynów. Łódź: Wyd Politechniki Łódzkiej; 2009.
- [5] Drabent R. Podstawy reologii. Olsztyn: Wyd Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego; 2003.
- [6] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Łódź: Wyd. Politechniki Łódzkiej; 2014.
- [7] Krztoń-Maziopa A. Instrukcja do ćwiczeń - Właściwości reologiczne materiałów. kchitp.ch.pw.edu.pl/upl/mbm_12.pdf - 27.02.2016.
- [8] Bourne MC. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York: Academic Press, Inc.; 1982.
- [9] Migas A. Reologia ceramicznych zawiesin tiksotropowych. [Rozprawa doktorska]. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza; 2008. <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy/9954/full9954.pdf> - 27.03.2016.
- [10] Schramm G. Reologia, podstawy i zastosowania. Poznań: Ośr Wyd Nauk; 1998.
- [11] Instrukcja do ćwiczeń - Właściwości reologiczne cieczy nienewtonowskich. kip.po.opole.pl/files/C-2.pdf - 27.02.2016.

- [12] Sikora M, Adamczyk G, Krystyan M. Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywn Nauk Technol Jakość*. 2011;1(74):5-14; <http://docplayer.pl/12681473-Tiksotropia-miara-niestabilnosci-cieklych-produktow-zywnosciowych.html> - 27.02.2016.
- [13] Barnes HA. Thixotropy - a review. *J Non-Newtonian Fluid Mech*. 1997;70:1-33. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00004-9.
- [14] Adamczyk G, Sikora M, Krystyan M. Metody pomiaru właściwości tiksotropowych produktów żywnościowych. *Żywn Nauk Technol Jakość*. 2012;3(82):19-34. http://wydawnictwo.ptz.org/wp-content/uploads/2015/02/02_Adamczyk1.pdf - 27.02.2016.
- [15] Mewis J, Wagner NJ. Thixotropy *Adv Colloid Interface Sci*. 2009;147-148;214-227. DOI: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [16] Choi YH, Yoo B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *Int J Food Sci Tech*. 2004;39:801-805. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.00830.x

STUDIES OF KEFIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: The aim of the study was to assess the possibility of rheological methods application in liquid food products properties evaluation. The most common types of real liquids and methods of their identification were described. Additionally to the theoretical considerations the research results of changes in the rheological properties of kefir during storage were described. In tests a commercially available kefir type was used. Rheological properties investigations were carried out using a rotational viscometer DV2T RV from Brookfield, cone-plate, equipped with a measuring spindle CPA-42Z. Analysis of the test results allowed classification of the material to one of the rheological groups of fluids and assessment of changes in the rheological characteristics of the opening. It has been found that the kefir considered to be non-Newtonian shear thinning fluid, without yield point (pseudoplastic), and exhibiting a thixotropic effect. The results indicates changes in the rheological properties of the opened kefir while storage.

Keywords: rheological properties, Non-Newtonian fluid, kefir, rotational viscometer