



Élelmiszertudományi Kar

**DOKTORI ÉRTEKEZÉS:
ZSELATIN ALAPÚ ÉDESIPARI TERMÉK REOLÓGIÁJÁNAK JELLEMZÉSE**

készítette:

Csima György

konzulens:

† Dr. Fekete András DSc

Dr. habil. Vozáry Eszter CSc

Budapesti Corvinus Egyetem – Élelmiszertudományi Kar

Fizika-Automatika Tanszék

Budapest, 2015.

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori iskola

tudományága: élelmiszertudományok

vezetője: **Dr. Felföldi József**
egyetemi tanár, PhD
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar,
Fizika-Automatika Tanszék

Témavezető: **† Dr. Fekete András**
egyetemi tanár, DSc
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar,
Fizika-Automatika Tanszék

Dr. habil. Vozáry Eszter
egyetemi magántanár, PhD
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar,
Fizika-Automatika Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....
Dr. Felföldi József PhD
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
Dr. habil. Vozáry Eszter CSc
A témavezető jóváhagyása

Kelt Budapesten, 2015.06.09–én.

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2015.06.09-ei határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Dr. Vatai Gyula, DSc, BCE-ÉTK

Tagjai

Békássyné Dr. Molnár Erika, DSc, BCE-ÉTK

Dr. Amtmann Mária, PhD, BCE-ÉTK

Dr. Lelik László, CSc, ny. egy. docens

Dr. Véha Antal, CSc, SZTE

Opponensek

Dr. Dóka Ottó, CSc, NyME

Dr. Mohos Ferenc, CSc, nyugdíjas

Titkár

Dr. Zsomné Dr. Muha Viktória, PhD, BCE-ÉTK

„Dicsőítelek, Atyám, ég és föld Ura, mert elrejtetted ezeket a bölcsek és okosak előtt és kinyilatkoztattad a kicsinyeknek. Igen, Atyám, így tetszett Neked.” (Mt 11,25-26)

Feleségemnek, Timinek és fiamnak, Máténak

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	- 1 -
JELÖLÉSJEGYZÉK	- 5 -
1. BEVEZETÉS	- 7 -
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	- 9 -
2.1. A gumicukorka általános ismertetése	- 9 -
2.1.1. A termék meghatározása	- 9 -
2.1.2. Összetevők	- 9 -
2.1.2.1. Szénhidrátok	- 9 -
2.1.2.2. Zselatin	- 10 -
2.1.3. Gyártás technológia	- 15 -
2.1.4. Tárolási körülmények	- 16 -
2.2. Reológiai alapismeretek	- 17 -
2.2.1. Reológiai modellezés	- 18 -
2.2.1.1. Alapelemek és tulajdonságaik	- 18 -
2.2.1.2. Kételemű modellek	- 22 -
2.2.1.3. Háromelemű modellek	- 23 -
2.2.1.4. Négyelemű modellek	- 25 -
2.2.1.5. Általánosított modellek	- 27 -
2.2.1.6. Matematikai modellezés	- 29 -
2.2.2. Tipikus reológiai mérések	- 31 -
2.3. Reológiai mérési módszerek	- 32 -
2.3.1. Általános felosztás	- 32 -
2.3.2. Miért a kompressziós módszer?	- 33 -
2.3.3. SMS TA-XT.2 precíziós penetrométer	- 34 -
2.3.4. Texture Profile Analysis (TPA)	- 36 -
2.3.5. Creep-Recovery Test (CRT)	- 40 -
2.4. A zselatin tartalmú gélek reológiája a szakirodalomban	- 42 -
2.5. A szakirodalom értékelése	- 48 -

3. CÉL	- 51 -
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	- 53 -
4.1. A gumicukorka	- 53 -
4.2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek	- 54 -
4.2.1. Texture Profile Analysis (TPA)	- 54 -
4.2.2. Creep Recovery Test (CRT)	- 56 -
4.3. Az elvégzett kísérletek áttekintése (2011-2014)	- 57 -
4.3.1. Tárolási hőmérséklet hatása a reológiai tulajdonságokra (2011)	- 57 -
4.3.2. Hosszú idejű tárolási kísérlet (2011-2012)	- 58 -
4.3.3. CRT beállításainak vizsgálata (2013)	- 58 -
4.3.4. A reológiai modell meghatározása (2014)	- 60 -
5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ	- 63 -
5.1. A gumicukorkák TPA és CRT mérési görbéinek fő jellemzői	- 63 -
5.2. A tárolási hőmérséklet hatása a reológiai tulajdonságokra (2011)	- 66 -
5.2.1. A TPA módszer eredményei	- 66 -
5.2.2. A CRT módszer eredményei	- 71 -
5.3. Hosszú idejű tárolási kísérlet (2011-2012)	- 74 -
5.3.1. A TPA módszer eredményei	- 74 -
5.3.2. A CRT módszer eredményei	- 82 -
5.4. A Creep-Recovery Test (CRT) beállításainak vizsgálata (2013)	- 88 -
5.5. A reológiai modell meghatározása (2014)	- 91 -
5.6. Új tudományos eredmények	- 106 -
6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	- 109 -
6.1. Következtetések	- 109 -
6.2. Javaslatok	- 110 -
7. ÖSSZEFOGLALÁS	- 111 -
7.1. Összefoglaló	- 111 -
7.2. Summary	- 112 -
8. FELHASZNÁLT IRODALOM	- 113 -

9. MELLÉKLETEK	- 122 -
9.1. Hosszú idejű tárolási kísérlet TPA eredményei (5.3.1. fejezet)	- 122 -
9.2. Hosszú idejű tárolási kísérlet CRT eredményei (5.3.2. fejezet)	- 126 -
9.3. A Creep Recovery Test (CRT) beállításainak kísérleti eredményei (5.4. fejezet)	- 130 -
9.4. Reológiai modell meghatározásának részletes eredményei (5.5. fejezet)	- 131 -
9.5. Publikációs lista	- 135 -
10. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS	- 139 -

JELÖLÉSJEGYZÉK

a .. d	a reológiai modellgörbék illesztésénél használt paraméterek
A	minta nyomott felülete, m ²
A ₁	a TPA mérés során az első csúcs alatti terület, N·s
A ₂	a TPA mérés során a második csúcs alatti terület, N·s
D	deformáció abszolút értéke, mm
D ₁	a CRT mérés során, a kúszás kezdetén mért deformáció, mm a TPA mérés során az első erő csúcsértékhez tartozó deformáció, mm
D ₂	a TPA mérés során a második erő csúcsértékhez tartozó deformáció, mm
D _{max}	a CRT mérés során, a kúszás végén mért (maximális) deformáció, mm
E	a CRT mérés során mért rugalmas (elasztikus) deformáció abszolút értéke, mm
E _i	rugalmassági modulusok a reológiai modellekben (index 'i' = 1..n), Pa
E ₀	a Burgers-modell Maxwell-elemének rugalmassági modulusa, Pa
E _r	a Burgers-modell Kelvin-Voigt-elemének rugalmassági modulusa, Pa
F	terhelő erő, N
F ₁	a TPA mérés során mért első erő csúcsérték, N
F ₂	a TPA mérés során mért második erő csúcsérték, N
l ₀	a minta eredeti, a terhelés irányában jellemző geometriai mérete (hosszúság), m
Δl	a minta hosszmeretének változása a terhelés során, m
P	a CRT mérés során mért maradó (plasztikus) deformáció abszolút értéke, mm
t	idő, s
T _{rel}	kúszási vizsgálatoknál retardációs idő ($T_{ret} = \eta/E_r$), s
T _{ret}	kirugózási és relaxációs vizsgálatoknál relaxációs idő ($T_{rel} = \eta/E_r$), s
β	a Kohlrausch-féle nyújtott exponenciális (stretched exponent) reológiai modellek nyújtott exponenciális kitevője, -
ε	a minta relatív deformációjának mértéke ($\varepsilon = \Delta l/l_0$), -
η	dinamikus viszkozitási együtthatók a reológiai modellekben (index 'i' = 1..n), Pa·s
η	a Burgers-modell Kelvin-Voigt-elemének dinamikus viszkozitása, Pa·s
η _v	a Burgers-modell Maxwell-elemének dinamikus viszkozitása, Pa·s
σ	a reológiai méréseknél alkalmazott terhelő normál feszültség ($\sigma = F/A$), Pa
CRT	Creep-Recovery Test = kúszási-kirugózási vizsgálat, alkalmazott reológiai mérési módszer
D-W	a Durbin-Watson-féle autokorreláció vizsgálat próbastatisztika értéke

PPS	point pro second = mérési pont per másodperc, adatgyűjtési sebesség
RMSE	root of mean square error = a modell szerinti adatok négyzetes eltérései átlagának négyzetgyöke, statisztikai mutató az illesztés pontosságának vizsgálatára
TPA	Texture-Profile Analysis = állomány profil elemzés, alkalmazott reológiai mérési módszer

1. BEVEZETÉS

A gumicukorka nagyon kedvelt édesipari termékek. Fogyasztása általánosnak mondható a népesség körében korra, nemre, lakhelyre való tekintet nélkül. Noha időről időre, elsősorban ideológiai megfontolásból, támadják egyes körök ezt a terméket, mondván: „Nincs benne semmi természetes”, „Csupa E-számból van összegyúrva!”, „Árt a fogaknak, az egészségnek, a gyerekeknek, stb.!”, a gumicukorka népszerűsége az elmúlt bő száz évben mondhatni töretlen. Ezt mi sem bizonyítja jobban, hogy ma már funkcionális élelmiszerként is forgalmazzák: a kereskedelmi forgalomban legalább ötféle gumicukorka kapható, kifejezetten a gyermekek részére fejlesztve, vitaminokkal és ω -3 zsírsavakkal dúsítva.

No de mitől lesz jó a gumicukorka? A gumicukorka talán legfontosabb minőségi paramétere az állomány. Azonban szabványosan alkalmazott mérési és minőségbiztosítási módszerek híján a gyártók csak a fogyasztói visszajelzésekre (reklamáció, ill. eladási statisztikák) valamint a gyártás közbeni esetleges belső érzékszervi minősítésekre hagyatkozhatnak.

Az állomány vizsgálata már önmagában is érdekes terület, hiszen nehéz egy összetett, szubjektív érzetet (ahol még a hallás is szerepet kaphat: pl. chipsek ropogó hangja, keksz törése harapáskor) objektív eszközökkel leírni, nemhogy modellezni. Az érzékszervi vizsgálatok során számos olyan összetett rágási tulajdonságot le tudnak írni a bírálók, amelyeket műszeresen mérni kimondottan nehéz mérnöki feladat (az első állományi tulajdonságokat vizsgáló műszerek az 1950-1960-as években készültek). A fogyasztó nem első, második, vagy sokadik rágási erőt, fajlagos rágási energiaszükségletet, kohéziót, vagy elaszticitást érez a szájában a gumicukorka fogyasztása során, hanem ezen – egyébként objektíven, nagy mérési pontossággal és jó reprodukálhatósággal mérhető – tulajdonságok összetett szubjektív érzetét, amelyből egyetlen egyszerű értékítéletet alkot a minőséget illetően. A probléma megoldása a fogyasztás, azaz a rágás folyamatának mind pontosabb modellezése (megfelelő mérőfej kialakítása, alkalmas deformációs erő és sebességprofil kiválasztása) mellett a rágási érzet felbontásában és mérhetővé tételében rejlik (rágási érzet \rightarrow rágási erő, idő, energia; rágósság \rightarrow elaszticitás/plaszticitás; ragacsosság \rightarrow adhézió/kohézió). Mostanra több bevett állományvizsgálati módszer is elterjedt – Texture Profile Analysis (TPA), Creep Recovery Test (CRT) – melyek általánosan alkalmazhatóak az élelmiszer állományi minőségének jellemzésére.

Jelen munkám célja a zselatin alapú gumicukorka ismert állományi tulajdonságainak objektív, reológiai módszerekkel történő leírása úgy, hogy az alkalmas legyen későbbiekben akár a szubjektív érzékszervi vizsgálatok eredményeivel való összevetésre is. Dolgozatomnak azonban nem része a műszeres és az érzékszervi állományvizsgálati eredmények összehasonlítása.

A reológiai tulajdonságok ismeretében a gyártási folyamatok technológiai paramétereinek beállításával a kívánt állományi tulajdonságok elérhetővé válnak. Ez jelentős ugrás a

minőségbiztosításban, hiszen ezáltal nem csak nyomon követni lehet (pl. gyártásközi ellenőrzéssel) a különböző hatásokat a termék minőségére vonatkozóan, hanem előre is lehet tervezni azokat. Ez jelentős anyag, idő-, energia- és költségmegtakarítást eredményezhet. Természetesen a fogyasztó mindenkori ízlése nem mondható, nem jósolható meg előre, de a fogyasztói preferencia ismeretében, azt minőségi paraméterekre lebontva és a gyártó gépsor technológiai nyelvére lefordítva olyan gumicukorkákat adhatunk a fogyasztónak, amelyet kér. Ettől lesz jó a gumicukorka.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A gumicukorka általános ismertetése

2.1.1. A termék meghatározása

A gumicukorka meghatározása a Magyar Élelmiszerkönyv (Codex Alimentarius Hungaricus) II. kötetében (Irányelvek), a 'fő összetevőjében feldolgozott növényi részekből előállított élelmiszer' (3. főcsoport) kategórián belül, az édesipari termékek (3. csoport) között szerepel. A jelenleg érvényes, de átdolgozás alatt álló 2-84 irányelv meghatározásai és megfogalmazásai 2004. május 1. óta érvényesek, a kidolgozás alatt álló 2-331 irányelv várható kihirdetéséről nincs rendelkezésre álló adat. A gumicukorka a jelenleg érvényes meghatározás (MÉ 2-84/03/3) szerint a cukorkákon belül a puhacukorkák közé tartozik: *„Cukor, glükóz szirup, esetleg invertcukorszirup és zselésítő anyagok (gumiarábikum, zselatin, stb.) felhasználásával készült, ízesített és színezett, öntéssel alakított, esetenként panírozott, gumiszerűen rugalmas, puhacukorka. A megnevezés tartalmazza a „gumicukorka” szót, valamint az ízesítésre való utalást”* (MÉ 2-84/03/3.1-2).

A fenti meghatározás Magyarországra érvényes. Azonban sokszor találkozhatunk olyan gumicukorkákkal, amelyekben más összetevő is található a fentiek felül, legtöbbször keményítő, vagy más zselésítő anyag is. Ezeknek a kívánt textúra kialakításában van szerepe. Ezek a rendszerek a kombinált gélek közé tartoznak.

2.1.2. Összetevők

2.1.2.1. Szénhidrátok

A gumicukorka szénhidrát alapú, fehérje tartalmú, összetett szilárd gél. A vonatkozó előírás (MÉ 2-84/03/3) szerint a következő cukortermékek (MÉ 1-3-2001/111) használhatóak fel gumicukorka készítéséhez:

- kristálycukor: egynemű, szemcsés, tisztított és kristályosított szacharóz, melynek polarizációs foka legalább 99,7 °Z (a °Z a nemzetközi cukorskála egysége, 100°Z az optikai forgatása 26,000 g szacharóz 100,0 cm³-es vizes oldatának 25°C-on), az invertcukor tartalma legfeljebb 0,04 tömegszázalék és szárítási tömegvesztesége legfeljebb 0,06 tömegszázalék.
- glükózszirup: keményítóből és/vagy inulinból előállított étkezési szacharidok tisztított és koncentrált (legalább 70 tömegszázalék szárazanyag tartalmú) vizes oldata, melynek dextróz-egyenértéke (DE) szárazanyagra számítva és D-glükózban kifejezve legalább 20 tömegszázalék, szulfáthamu tartalma pedig legfeljebb 1 tömegszázalék (szárazanyagra számítva)

- invertcukorszirup: (savas vagy enzimes) hidrolízissel részben invertált szacharóz esetleg kristályos részt is tartalmazó, legalább 62 tömegszázalék szárazanyag tartalmú vizes oldata, amelyben az invertcukor van túlsúlyban (az invertcukor tartalom a szárazanyagra számítva legalább 50%) és a fruktóz-dextróz hányados $1,0 \pm 0,1$. A hamutartalom legfeljebb 0,4 tömegszázalék lehet szárazanyagra számítva.

A gyakorlatban további cukortermékeket is használnak a gyártás során, azonban ezeket nem alapanyagként, hanem segédanyagként alkalmazzák:

- dextróz: tisztított és kristályosított, kristályvíz nélküli (vagy 1 molekula kristályvizet tartalmazó) D-glükóz, amelynek D-glükóz tartalma szárazanyagra számítva legalább 99,5 tömegszázalék, szárazanyagtartalma legalább 98 (ill. 90) tömegszázalék, szulfáthamu tartalma pedig legfeljebb 0,25 tömegszázalék (szárazanyagra számítva).
- fruktóz: tisztított és kristályosított D-fruktóz, amelynek fruktóz tartalma szárazanyagra számítva legalább 98 tömegszázalék, glükóz tartalma és szárítási tömegvesztése szárazanyagra számítva legfeljebb 0,5 tömegszázalék, hamutartalma pedig legfeljebb 0,1 tömegszázalék (szárazanyagra számítva)

A szénhidrátok biztosítják egyrészt az édes ízt, másrészt a gomicukorka állományának stabilitását (BUREY et al., 2009). A glükózszirup biztosítja, hogy a cukor-jellegű összetevők ne kristályosodjanak ki a terméken belül, mivel az a zselatin gél szerkezetét és annak jellegzetes reológiai viselkedését jelentősen rontaná. A cukrok jelenlétében a zselatin gél szerkezete jelentősen megváltozik: a fehérjeláncok közötti kapcsolatok erősödnek a cukor jelenlétében, ami kimutatható elektronmikroszkópos megfigyeléssel és oszcillációs viszkozimetriás mérésekkel is (KASAPIS et al., 2003). A glükózszirup alkalmazása elősegíti a termék polcállóságának növelését is, mivel a gomicukorka vízakтивitását olyan szintre csökkenti, hogy a gomicukorka tartósítószer használata nélkül is mikrobiológiailag stabil termék lesz (BUREY et al., 2009).

Az egyes cukortermék összetevők pontos összetételi aránya ipari titok, akárcsak az oldáshoz szükséges víz mennyisége. A gyártási folyamathoz elengedhetetlenül szükség van vízre, azonban a végtermékből szárítással, illetve kvarchomokos izzítással eltávolítható szabad víz mennyisége minimális. Ezért nincs is feltüntetve a víz az összetevők között.

2.1.2.2. Zselatin

A gomicukorka kb. 7-10%-ban tartalmaz zselatint (BUREY et al., 2009), ez biztosítja a termék jellegzetes, rugalmas szerkezetét és reológiai viselkedését (MOHOS, 2010). Pontos részaránya, illetve típusa, eredete, zselésítő képessége szintén ipari titok, de a gyakorlati tapasztalat szerint a

megfelelő keménységű gumicukorkához kb. 6-8 m/m%, 180-240 Bloom-fok erősségű zselatint szoktak alkalmazni (MOHOS, 2013). A zselatin tulajdonságairól GASZTONYI & LÁSZTITY (1992), SEGTMAN & ISAKSSON (2004), valamint MOHOS (2010) is részletesen ír. Ezek szerint a zselatin az élelmiszer előállítás során általánosan alkalmazott íztelen, színtelen, szagtalan fehérje, lényegében tiszta enyv. Lineáris polipeptid, molekulatömege erősen ingadozó, 10.000 és 200.000 g/mol közötti (átlag 110.000 g/mol) a nyersanyagtól és az előállítási technológiától függően. Nitrogéntartalma 17-18% körül van, ami magasabb, mint a természetes fehérjéké általában. Ugyanakkor nem teljes értékű fehérje, mivel ciszteint és triptofánt egyáltalán nem, hisztidint és metionint csak nyomokban tartalmaz. Aminosav összetételét tekintve főként alanin, arginin, aszparaginsav, glicin, glutaminsav, hidroxiprolin, lizin és prolin alkotja (ld. 1. táblázat), azonban az arányok erősen függenek a zselatin forrásától (EASTOE, 1955 és 1957; PLEZ & GROSS, 1959). A peptid összetétel erősen függ a kinyerés módjától is (JOHNSTON-BANKS, 1990).

1. táblázat: A zselatin aminosav összetétele különböző források esetén (források: sertés és marha: GMIA, 2012; csirke, pulyka: DU et al., 2013; nagy szemű sügér: BINSI et al., 2009.)

zselatin forrása:	sertésbőr	marhabőr	csontok	csirke pulyka	nagyszemű sügér
aminosav:	g aminosav / 100 g száraz zselatin				
alanin (Ala)	8,6 – 10,7	9,3 – 11,0	10,1 – 14,2	12,0 – 12,1	11,85 ± 0,82
arginin (Arg)	8,3 – 9,1	8,55 – 8,8	5,0 – 9,0	5,4 – 5,7	5,6 ± 0,83
aszparaginsav (Asp)	6,2 – 6,7	6,6 – 6,9	4,6 – 6,7	3,1 – 3,5	4,98 ± 0,12
cisztein (Cys)	0,1	nyomokban	nyomokban	nincs	0,89 ± 0,11
fenilalanin (Phe)	2,1 – 2,6	2,2 – 2,5	1,3 – 2,5	1,6	3,36 ± 0,36
glutaminsav (Glu)	11,3 – 11,7	11,1 – 11,4	8,5 – 11,6	8,0 – 8,9	4,47 ± 0,19
glicin (Gly)	26,4 – 30,5	26,9 – 27,5	24,5 – 28,8	32,2 – 33,1	21,86 ± 0,98
hisztidin (Hys)	0,9 – 1,0	0,74 – 0,8	0,4 – 0,7	nincs	2,16 ± 0,10
hidroxiprolin (Hyp)	13,5	14,0 – 14,5	11,9 – 13,4	9,9 – 11,2	8,45 ± 0,24
izoleucin (Ile)	1,4	1,7 – 1,8	1,3 – 1,5	1,1 – 1,3	1,25 ± 0,19
leucin (Leu)	3,1 – 3,3	3,1 – 3,4	2,8 – 3,5	2,4 – 2,6	2,78 ± 0,27
lizin (Lys)	4,1 – 5,2	4,5 – 4,6	2,1 – 4,4	3,0 – 3,2	3,21 ± 0,33
metionin (Met)	0,8 – 0,9	0,8 – 0,9	0,0 – 0,6	0,7 – 0,8	0,96 ± 0,33
prolin (Pro)	16,2 – 18,0	14,8 – 16,4	13,5 – 15,5	12,0 – 12,3	5,98 ± 0,64
szerin (Ser)	2,9 – 4,1	3,2 – 4,2	3,4 – 3,8	1,9 – 2,5	2,31 ± 0,33
threonin (Thr)	2,2	2,2	2,0 – 2,4	1,8 – 1,9	2,08 ± 0,41
tirozín (Tyr)	0,4 – 0,9	0,2 – 1,0	0,0 – 0,2	0,4 – 0,5	0,97 ± 0,13
triptofán (Trp)	nincs	nincs	nincs	nincs	nincs
valin (Val)	2,5 – 2,8	2,6 – 3,4	2,4 – 3,0	2,3 – 2,8	2,18 ± 0,22

Az élelmiszeripar az állomány kialakítása során alkalmazza segédanyagként. Már 1%-os koncentrációban is jó gélképző (SEGTNAN & ISAKSSON, 2004). Az élelmiszeripar mellett nagy mennyiségben használ fel zselatint a gyógyszer-, a kozmetikai ipar és a filmipar (GMIA, 2012).

A zselatin kizárólag állati szövetekből, a bőrből és kötőszövetekben található kollagén savas hidrolízise, valamint a csontokban található összein lúgos hidrolízise után kioldással, sűrítéssel, majd szárítással nyerhető ki. Az összein a darált (szarvas)marha csontok híg sósavas hidrolízise után visszamaradó szivacsos állomány (GMIA, 2012). A zselatin szerkezeti felépítéséről, reológiai viselkedéséről ROSS-MURPHY (1992) részletesen ír. A kollagén három polipeptid szálból áll, három bekezdésű, jobb menetes α -hélix szerkezetű fehérje (SEGTNAN & ISAKSSON, 2004), amelyben az egyes polipeptid szálak hidrogén hidakkal kapcsolódnak egymáshoz (DJABOUROV, 1991). Két polipeptid szál felépítése azonos, a harmadiké kismértékben eltérő (BRODSKY, WERKMEISTER & RAMSHAW, 2005).

A kinyerés módja szerint megkülönböztetünk 'A' és 'B' típusú zselatint. Az 'A' típusú zselatin (GMIA, 2012) darabolt sertésbőrből nyerhető ki hideg vizes mosás után híg (~5%) kénsavas vagy sósavas hidrolízissel néhány óra alatt. A felesleges sav elvezetése és hideg vizes mosás után a hidrolizátumból forró vízzel extrahálják az oldott zselatint. A folyamat gyors, kis környezetterhelésű.

A 'B' típusú zselatin (GMIA, 2012) (szarvas)marha aprított nyersbőrből és összeinből készül szobahőmérsékleten meszes hidrolízissel, melynek időigénye a mézslúg erősségétől és a nyersanyag előkészítésétől függően 5-20 hét (általában 8-12 hét). Az összein hidrolízise időigényesebb, mint a (szarvas)marhabőré, a reakció során az összeinből ammónia is felszabadul. A hidrolízis után savas kondicionálást, majd hideg vizes mosást követően forró vízzel extrahálják az oldott zselatint. A folyamat idő- és vegyszerigényes.

Az oldott zselatint több lépcsőben (általában 3-6) extrahálják, minden esetben egyre magasabb hőmérsékleten, végül az elegy forrpontja közelében. Az egyes extraktumok eltérő molekulatömegű zselatint tartalmaznak eltérő viszkozitással, gélerősséggel és színnel. A hőmérséklet növelésével a molekulaméret és így a viszkozitás és a gélerősség is csökken, a szín sötétebb. Az extrahált zselatin oldatot megszűrjük, ioncserélőn vezetik át, majd membránszűréssel vagy vákuumbepárlással töményítik. Ezt követően a zselatint lehűtik és extrudálják vagy szalaggá húzzák. A megszilárdult terméket szárítóalagútban 1-5 óra alatt kb. 10%-os nedvességtartalomig szárítják. A kívánt szemcseméretre aprított zselatint csomagolják és szállítják (GMIA, 2012).

A zselatin gélképzési folyamata intenzíven kutatott terület (JOHNSTON-BANKS, 1990; DJABOUROV, 1991; NORMAND et al., 2000). Maga a zselatin gél térhálósan felépülő szilárd gél, melyet a fehérjeláncok közötti hidrogén hidak és más másodlagos kötések hoznak létre. A térháló felépüléséhez minimum 2-3%-os koncentrációra van szükség (BUREY et al., 2009). A 40°C-on

véletlen csavarodású fehérjelánc a lehűlés során α -hélix alakba csavarodik (FINER et al., 1975) termoreverzibilis szol-gél átmenet során. Az α -hélixek hármásával tekerednek egy tengely köré (SEGTMAN & ISAKSSON, 2004). A hélixen belüli szabálytalan szakaszok a térben másodlagos kötésekkel összekapcsolódnak, rendeződnek, majd a hidrogén hidak a szálat összefűzzék. Mivel a tekeredési és összekapcsolódási folyamat a térben párhuzamosan zajlik, csomópontok és azokat összekötő szálok jönnek létre (KASAPIS et al., 2003). A gumicukorka cukortartalma segíti a térháló kiépülését és szilárdítja azt. Természetesen a létrejövő térháló „sűrűsége”, azaz a keresztkötések gyakorisága függ a zselatin koncentrációjától, típusától, molekulatömegétől.

A létrejövő zselatin gél erősségét a Bloom-erősség (BLOOM, 1925) fejezi ki, amelyet nemzetközileg elfogadott módszerrel (BSI 757:1975; ISO 9665:1998; GME, 2004) határoznak meg (BOURNE, 2002; MOHOS, 2010). A por állagú zselatinból desztillált vízzel 6,666%(m/V) oldatot készítenek 60°C-on, 0,5-1 órán keresztül keverik azt, majd speciálisan ehhez a teszthez rendszeresített üvegedénybe öntik. A forró oldatot szobahőmérsékletre (25°C) hűtik rövid idő alatt (≈ 15 perc) a gélesedés megindításához. A szilárduló gél alacsony hőmérsékleten (3-7°C) tárolják 16-18 órán keresztül. A vizsgálat során $\varnothing = 0,5'' = 1,27$ cm átmérőjű, hengeres, sík felszínű mérőfejjel 1 mm/s deformációs sebességgel 4 mm mélységben deformálják a mintát és rögzítik a maximális erőértéket, amelyet grammban kifejezve megkapjuk a gél erősségét Bloom-ban (BHAT & KHARIM, 2009). További meghatározási módszereket JOHNSTON-BANKS, 1990) ismertet. A gumicukorkákhoz használt zselatin erőssége általában 180-260 Bloom (MOHOS, 2010).

A Bloom erősség értéke függ a zselatinoldat koncentrációjától, a zselatin molekulatömegétől és belső térszerkezetétől, valamint a gél szilárdulási idejétől (MOHOS, 2010). A gélerősség pH 5,0 felett nagyrészt független a közeg kémhatásától és az öntés után 18 óra elteltével beáll egy egyensúlyi értékre (MOHOS, 2010). Azonban a hőmérséklet növelése, ionok jelenléte és növekvő koncentrációja csökkenti a kialakuló gél erősségét. A legtöbb poliszacharid alapú zselésítő anyaggal szemben a zselatin gél képződéséhez nincs szükség szacharóz, illetve egy- vagy kétértékű ionok jelenlétére (MOHOS, 2010), azonban a szacharidok jelenléte segíti a gélképződést.

A kollagén forrásától függően a kapott zselatin fizikai-kémiai tulajdonságai jelentősen változhatnak. Bár többségében jelenleg (szarvas)marha illetve sertés eredetű zselatint gyártanak, ma kiterjedt kutatások folynak szerte a világon a szárnyasokból (DU et al., 2013; AISYAH et al., 2014), valamint a tengeri halakból (BINSI et al., 2009; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011) és más vízi élőlényekből (LASSOUED et al., 2014) kinyerhető zselatin tulajdonságai után.

A GME (Gelatin Manufacturers of Europe) 2008-as közlése szerint az Európában előállított zselatin forrása: sertésbőr (46%), szarvasmarha nyersbőr (29,4%) és csontok (23,1%), valamint halak (1,5%) (AISYAH et al., 2014). A GME honlapjának 2015. januári állapota szerint napjainkra ez az

arány erősen eltolódott, közel 80% a sertésbőr aránya, míg a szarvasmarha nyersbőr aránya visszaesett 15%-ra, a maradék 5% pedig a sertés illetve szarvasmarha csontok és a halak.

A sertésbőrből kivont zselatin használata általánosnak mondható, hiszen ennek részaránya a legnagyobb a termelésen belül (GME, 2015). Azonban a vallási előírások miatt az ilyen zselatinnal készült termékek nehezen kerülnek be a közel-keleti, az arab és a hindu világ piacaira (KARIM & BHAT, 2009).

A szarvasmarha zselatin tulajdonságai (gélerősség, pH optimum, habképzés és stabilitás) kis mértékben eltérnek a disznóbőr zselatinétól, ami a kismértékben eltérő aminosav összetétel következménye (HAFIDZ, ISMAIL & CHE MAN, 2012). Noha a 2000-es évek elején kitört BSE (= bovine spongiform encephalopathy, „kergemarha-kór”) járvány már régen elmúlt, a bizalom a szarvasmarha eredetű zselatinnal szemben lecsökkent (VENIEN & LEVIEUX, 2005). Sokan a fertőzéstől való alaptalan félelem miatt nem akarják használni (AISYAH et al., 2014), továbbá a bonyolultabb technológia miatt a marha zselatin ára magasabb, mint a sertésbőr zselatiné (GMIA, 2012).

A különböző szárnyasok kötőszöveiből (pl. csirkebőr) kinyert zselatin tulajdonságai nem rosszabbak technológiai szempontból, sőt, a gélerőssége még nagyobb is, mint a szarvasmarha csontokból származó zselatiné (NORIZAH, BADII & HOWELL, 2013), azonban a távol-keleti eredetű zselatinnal szemben vannak fenntartások a nyugat-európai édesipari gyártóknál. A szárnyasokból kinyerhető zselatin mennyisége ugyanakkor nagymértékben elmarad a szarvasmarha és a sertés eredetű zselatin mennyisége mellett.

A 2000-es évektől intenzív kutatások kezdődtek a különböző tengeri élőlényekből (hering, lazac, cápa, rája, stb.) kivont zselatinok tulajdonságait illetően (GILSENAN & ROSS-MURPHY, 2000; HAUG, DRAGET & SMIDSROD, 2004; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011). Itt fontos hangsúlyozni, hogy a halakban és más tengeri élőlényekben található kollagén aminosav összetétele jelentősen eltérő is lehet (PÁDRAIGIN & FITZGERALD, 2012), szemben az emlősökben található zselatin kvázi állandó aminosav összetételével (GASZTONYI & LÁSZTITY, 1992). Ugyanakkor a felhasználhatóság szempontjából megfelelnek az élelmiszeripar minőségi elvárásainak (KARIM & BHAT, 2009).

Ahogy az az idézett MÉ 2-84 irányelv is megfogalmazza, *„az édesipari termékek gyártásához a vonatkozó előírásoknak és ajánlásoknak megfelelő minőségben és mennyiségben minden olyan élelmiszer előállítására alkalmas anyag felhasználható, amely ezen irányelv (MÉ 2-84) termékcsoporthoz vonatkozó fejezeteiben nem esik korlátozás alá. Az állati eredetű készítmények közül csak a tej- és tojáseredetű termékek, valamint a zselatin használható fel.”* Ez a kitétel egyértelműen cáfolatát adja a közvéleményben (főleg az interneten) terjedő véleményeknek,

miszerint a gemicukor nem alkalmas emberi fogyasztásra, illetve fogyasztása veszélyes az egészségre. A törvényi előírásoknak megfelelően előállított termék fogyasztása nem okozhat megbetegedést sem rövid-, sem hosszú távon. Természetesen, mint minden élelmiszer esetében, itt is érvényes a mértékkel való fogyasztás és a kiegyensúlyozott étrend javallata.

2.1.3. Gyártás technológia

A gemicukorka gyártási technológiája alapvetően egyszerű folyamat, de nagy körültekintést igényel, különösen a kritikus lépések esetében. A pontos receptúra és a pontos technológiai paraméterek (hőmérsékletek, keverési sebességek, tartózkodási idők) képezik a siker kulcsát, így ezek szigorú szakmai titkok. Az gemicukorka gyártás általános lépései a következők (MOHOS, 1993 ill. 2010):

- A különböző szénhidrát alapanyagokat (cukor, glükózsirup, invertcukorszirup) vízben oldják, majd folyamatosan keverve 100°C feletti hőmérsékleten főzik. Ekkor adják hozzá az esetlegesen alkalmazott keményítősirupot, amivel alacsonyabb hőmérsékleten főzik össze az elegyet.
- Ehhez a forró elegyhez adják hozzá a meleg vízben duzzasztott zselésítő anyagot (gumiarábikum, zselatin, agar-agar, karragén, stb.). A zselésítő anyagok hideg vízben általában oldhatatlanok, azonban meleg vízben jelentős vízmegkötés mellett megduzzadnak és oldhatóvá válnak. Az oldás során adott ideig, adott hőmérsékleten homogenizálják az oldatot. A zselatin duzzasztása és oldatba vitele kritikus lépés, mivel ehhez viszonylag kevés vizet célszerű felhasználni, hogy a szol besűrítése rövid ideig tartson. Ellenkező esetben a nagy hőhatás következtében a zselatin gélerőssége lecsökken. Viszont a kevés víz felhasználása miatt ügyelni kell arra, hogy a keverés során ne kerüljön levegő az oldatba, mert ezek a légbuborékok gyakorlatilag eltávolíthatatlanok lesznek a későbbiekben. A buborékok jelenléte a szolban súlyos minőségi hiba. A duzzasztás és oldás technológiájáról MOHOS (2010) részletesen ír.
- Közvetlenül a formázás (öntés) előtt a masszát gyümölcslevekkel, zöldség-, gyümölcs- és növénykivonatokkal színezik, valamint aromákkal ízesítik. Ezek a kivonatok kis mennyiségben is elegendőek a megfelelő szín- és ízprofil kialakításához (BUREY et al., 2009), a legtöbbször savas kémhatásúak, ami segíti a gélképződést, növeli a termék polcállóságát (BUREY et al., 2009) és csökkenti a gél viszkozitását (JOHNSTON-BANKS, 1990). Ugyanekkor adagolják a masszához a zselésedéshez szükséges citromsavat is. A különböző növényi levek és kivonatok eleve savas kémhatásúak, de a biztos hatás érdekében citromsavat, vagy vizes citromsav oldatot alkalmaznak (kb. 50%-os koncentrációban

(BUREY et al., 2009). A citromsav molekula vizes oldatban disszociál, a keletkező citrát ionok pedig emelik a zselatin gél lágyulási/dermedési pontját, de nem jelentős mértékben (GÁBOR, 1987). A termoreverzibilis zselatin gél dermedéspontját alapvetően a zselatinkoncentráció szabja meg, ami 10%-os koncentráció esetén 29°C körül van (GÁBOR, 1987).

- Az ízesített és színezett masszát öntéssel formázzák. Az öntőforma lehet korrózióálló acélból készült öntőforma, vagy keményítőpúderből kialakított öntőforma. A keményítőpúdert fatálcákba töltik és gipszből készült pozitív mintával belesajtolják a gumicukorka negatív formáját a keményítőpúderbe. A keményítőpúder jól formázható, emellett kiszívja a zselatin által szerkezetileg megkötött nedvességet a gumicukorkából, a folyamat végeztével pedig újra felhasználható. A keményítő púdert kiszárítják, majd újra felhasználják.
- A hűlés hatására megindul a zselatin rendezetlen polipeptid láncainak hélix formába rendeződése és háromdimenziós térbeli összekapcsolódása, a gél szilárdulni kezd. A kívánt gélerősség eléréséig a tálcákat szobahőmérsékleten pihentetik és a száradás elősegítése érdekében szellőztetik. A pihentetés időigénye 24-96 óra, ezután a már szilárd félkész termék kiborítható a tálcákból.
- A félkész terméket viasszal (karnauba- és méhviasz) vonják be. A viasz bevonat célja egyrészt a fényezés, másrészt a gumicukorkák összetapadásának kiküszöbölése.
- A készterméket porciózzák és csomagolják.

2.1.4. Tárolási körülmények

A vonatkozó MÉ 2-84 irányelv az általános előírások között megszabja a tárolás körülményeit is. *„A termék csomagolására csak az élelmezés-egészségügyi előírásoknak megfelelő csomagolóanyag használható. ... Az édesipari termékeket az élelmezés-egészségügyi követelményeknek megfelelő tiszta, száraz, jól szellőztethető, szagtalan, feregmentes helyiségben, fénytől védetten kell tárolni a gyártás, a raktározás és a forgalmazás során. A raktár hőmérséklete 16–23 °C között, a levegő relatív páratartalma pedig legfeljebb 70% legyen.”*

A gumicukrot legtöbbször félig áteresztő, műanyag alapú membránfóliából készült zacskóba csomagolják. A csomagolás aromazáró, azonban a párat kis mértékben átereszti, így fennáll a kiszáradás, vagy a benedvesedés veszélye. Zselé termékek esetében a benedvesedés a nagyobb veszély: a zselék szinerézis révén vizet veszítenek, ami ha bennreked a csomagolásban, akkor páratartalom növekedéshez, majd kondenzációhoz vezet. A lecsapódott pára nyomán a felület elnyálkásodik, illetve megjelenhetnek és elszaporodhatnak a penészek a termék felületén. A

gumicukorkának, mint készterméknek a nedvességtartalma általában 18 m/m% alatt van. Ilyen nedvességtartalom mellett a szinerézis folyamata igen lassú, így a termék lassan és kevés vizet veszít. A csomagolóanyag vízgőzáteresztő képessége szavatolja, hogy a csekély mennyiségű felszabaduló víz ne okozzon elváltozást a csomagolt termék felületén. Ugyanezen szempontból kritikus a gumicukorka alapos kiszáradása a csomagolás előtt.

A gyártó a problémák ellenére sok esetben az irányelvnél tágabb tárolási körülmények esetében is 12-15 hónap minőség megőrzési időt garantál. A szavatosság kérdése a gumicukor esetében nem merül fel, hiszen olyan alacsony a késztermék nedvességtartalma és így a vízkaktivitása, hogy alapesetben még a penészek sem támadják meg. Természetesen a környezeti hatásoknak (hő, pára, fény, stb.) kitett termék minősége jelentős mértékben megromolhat (kiszáradás, keményedés, elízetlenedés, nyálkásodás, penészesedés).

A kereskedelemben a termék jellemzően nem tölt néhány hónapnál többet a polcon, azonban az irányelv által előírt tárolási körülmények (hőmérséklet, páratartalom) a fogyasztónál nem mindig biztosítottak. A fogyasztó által tapasztalt minőségvesztés ezért csak részben vezethető vissza a gyártásra, vagy a kereskedelemre.

2.2. Reológiai alapismeretek

A reológia a görög reo (ρεο) (LÁSZLÓ, 2003) és logosz (λογος) szavakból származik, ami folyót, folyást, illetve tudományt jelent, így a reológia kifejezés szó szerinti fordításban folyástant jelent. Az elnevezés Hérakleitosz (i.e. 550-480) mondásából származik: „Παντα ρει!” = „Panta rei!” = „Minden folyik!” (FIGURA & TEIXEIRA, 2007). Ez egy viszonylag új, az 1900-as évek elején önállósult tudományterület, amely az anyagoknak a különböző erőhatásokra létrejövő deformációjával foglalkozik. Korábban a mechanika egyik részterülete volt. Úttörői Blaise Pascal, Robert Hooke és Isaac Newton voltak a XVII. században. Mint önálló tudomány, Eugene Cook Bingham és H. Green munkáival jelent meg 1916-ban, illetve 1919-ben (LÁSZLÓ, 2003). A XX. század második felében Marcus Reiner volt a terület nagy úttörő alakja (BOURNE, 2002), de meg kell még említeni Scott Blair és James Gardner Oldroyd nevét is.

A szilárdnak vélt anyagok (pl.: aszfalt, táblaüveg, vagy akár a hegyek kőzetanyaga) hosszú időn keresztül megfigyelve ugyanúgy folyási tulajdonságokat mutatnak, mint a folyadékok. A legtöbb anyag mechanikai deformációja időben nem állandó, így a reológia a mechanikai deformációt az idő és a mechanikai feszültség függvényében vizsgálja. Ide tartoznak a különböző anyagok szilárdságával, rugalmasságával, folyásával és képlékenységevel (plaszticitás) foglalkozó kérdések mellett az állomány viselkedésének, leírásának és modellezésének vizsgálatai is.

Az anyagokat a terhelés hatására létrejövő, időben változó mechanikai deformáció alapján (reológiai viselkedés) lehet csoportosítani. A mechanikai deformáció időbeli változásának jellegzetes típusait alapmodellekkel lehet jellemezni, amelyekhez minden esetben társul az erőhatás az ennek hatására kialakuló mechanikai deformáció kapcsolatát leíró differenciálegyenlet(rendszer). Az alapelemek megfelelő kombinációiból összetett modellek építhetők, amelyek a bonyolultabb reológiai viselkedés leírására is alkalmasak. Míg az 1990-es évek előtt az elméleti modellfejlesztés volt a jellemző, addig az ezredfordulón már a mérési eredményekből következtettek a lehetséges reológiai modellre. Ilyen módon a legtöbb anyagnak meghatározható a reológiai modellje és leírható matematikailag a terhelő erő (feszültség) és a mechanikai deformáció összefüggése az idő függvényében.

2.2.1. Reológiai modellezés

2.2.1.1. Alapelemek és tulajdonságaik

A reológia az anyagokat a terhelés hatására időben létrejövő mechanikai deformáció alapján három fő tulajdonsággal jellemzi: rugalmasság, viszkozitás, plaszticitás. Ehhez a három alaptulajdonsághoz három ideális alapelemet rendelhetünk, valamint két, a gyakorlatban nem alkalmazott elméleti alapelemet (ld. 1. ábra). Az alaptulajdonságok és a hozzájuk tartozó alaptestek (VERHÁS, 1985; TÓTH, 2000; LÁSZLÓ, 2003; FIGURA & TEIXEIRA, 2007) a következők:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| • ideális, rugalmatlan szilárd test | Euklidesz-elem |
| • ideális, rugalmas szilárd test | Hooke-elem (jelképi jele a rugó, ld. 1. ábra)
jellemző: rugalmassági modulus (E , Pa) |
| • ideális, súrlódásmentes folyadék | Pascal-elem |
| • ideális, súrlódásos folyadék | Newton-elem (jelképi jele a folyadék fék, ld. 1. ábra)
jellemző: viszkozitás (η , Pa·s) |
| • ideális, plasztikus anyag | Saint-Venant-elem (jelképi jele a súrlódó elem)
jellemző: határfeszültség (τ_0 , Pa) (ld. 1. ábra) |



1. ábra: A reológiai alapelemek jelképi jelölései (saját ábra)

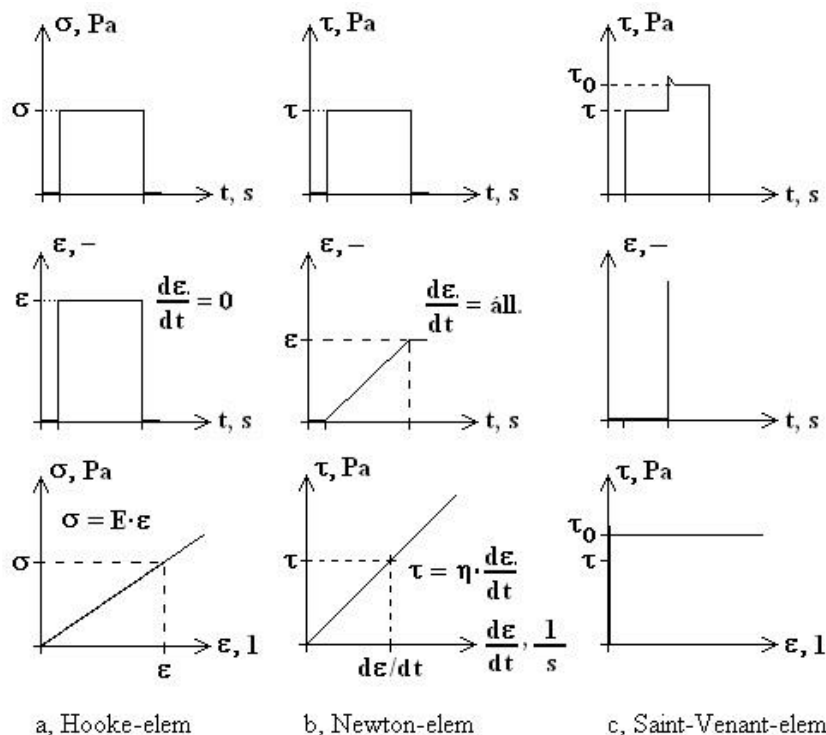
Az Euklidesz- és a Pascal-elem csak elméletben léteznek, a valóságban nincsenek ilyen tulajdonságokkal bíró anyagok. A Hooke-, a Newton- és a Saint-Venant-elemre lehet gyakorlati példákat találni a természetben. Modellezési szempontból fontos megjegyezni, hogy a valódi anyagok

sosem tisztán rugalmasak, viszkózusak, vagy plasztikusak, hanem mindhárom tulajdonsággal rendelkeznek, de eltérő mértékben. Ez a megfontolás az alapja az összetett modellek alkalmazásának.

Az egyes alapelemek viselkedésének leírása során nem mindig az erőhatást (F) és az ennek hatására létrejövő mechanikai deformáció változást (Δl) vesszük figyelembe, mint mérhető jellemzőket, hanem ezeknek az arányosított, származtatott mennyiségeit. A mechanikai deformáció változást az eredeti geometriai mérettel (l_0) osztva kapjuk a relatív deformációt (ε), az erőhatást osztva annak a felületnek a nagyságával (A), amelyen az erő hat, kapjuk a mechanikai feszültséget (σ ill. τ) (TÓTH, 2000; LÁSZLÓ, 2003; FIGURA & TEIXEIRA, 2007). A mechanikai feszültség esetében a felületre merőleges irányban értelmezzük a nyomó- (ill. húzó-), a felülettel párhuzamos irányban a nyírófeszültséget. Bármely feszültség felbontható egy nyomó- és egy nyírófeszültség vektoriális összegére.

- relatív deformáció származtatása: $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$, $[\varepsilon] = \frac{[m]}{[m]}$
- mechanikai nyomófeszültség származtatása: $\sigma = \frac{F}{A}$, ahol $\vec{F} \perp A$, $[\sigma] = \frac{[N]}{[m^2]} = [Pa]$
- mechanikai nyírófeszültség származtatása: $\tau = \frac{F}{A}$, ahol $\vec{F} \parallel A$, $[\tau] = \frac{[N]}{[m^2]} = [Pa]$

A származtatott mennyiségek felhasználásával leírható az alapelemek viselkedése matematikai egyenletek segítségével. Ezen reológiai alapegyenletek a $\sigma(\varepsilon)$, $\sigma(t)$ ill a $\tau(\varepsilon)$, $\tau(t)$ diagramon ábrázolhatóak (2. ábra középső és alsó diagramjai).



2. ábra: A reológiai alapelemek viselkedése és jelleggörbéje (saját ábra)

Az alapegyenletek szerint a Hooke-elem az állandó nagyságú, pillanatszerűen fellépő erő hatására pillanatszerűen reagál, a létrejövő mechanikus deformáció állandó mértékű és a rugalmassági modulus jellemzi. Ugyanakkor a deformáció csak a terhelés hatása alatt áll fenn, annak megszűnése után az anyag visszanyeri eredeti méretét és alakját. A legtöbb anyag esetében a visszaalakulás csak akkor teljes mértékű, ha a terhelés nem halad meg egy adott határértéket (folyáshatár), a folyáshatár feletti terhelés esetén az anyag deformációja már nem rugalmas, maradó deformáció jön létre. Minden szilárd anyag esetében van olyan terhelési határ (szakítószilárdság), amely esetén az anyag visszafordíthatatlanul sérül (reped, törik, szakad, hasad). A biológiai anyagok esetében a határfeszültségek elnevezése biofolyáshatár illetve roncsolási határ. Ha feltételezzük, hogy a terhelés és annak megszűnése pillanatszerű, akkor a rugalmas Hooke-elem alapegyenlete:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.1.)$$

A Newton-elem az állandó nagyságú, pillanatszerűen fellépő erő hatására elkezdi deformálódni, a deformáció sebessége a legtöbb esetben az időben állandó (ha csökken: dilatáló folyadékról; ha nő: szerkezeti viszkozitásról beszélhetünk). Amíg a terhelés fennáll, az anyag deformációja folyamatosan nő, azaz az anyag folyik, a terhelés megszűnése után a deformáció mindig megmarad. A viszkozitás reciprokaként értelmezhető a folyékonyság. Így a folyékony anyagok viszkozitása igen kicsi is lehet (pl. vízre 10^{-3} Pa·s), ennek megfelelően folyékonyságuk igen nagy. A gázokra fokozottan érvényes az előbbi megállapítás, de ez nem tartozik a reológia tárgykörébe. A szilárd anyagok viszkozitása igen nagy, de folyékonyságuk igen kicsi. Mindezen megállapítások nem túl alacsony és nem túl magas hőmérsékleti viszonyok között érvényesek. Magas hőmérsékleten a legtöbb anyag viszkozitása lecsökken és az anyagok elfolyósodnak. A viszkózus Newton-elem alapegyenlete:

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.2.)$$

A Saint-Venant elem csak akkor deformálódik, ha a terhelő erő értéke meghalad egy határértéket, addig az anyag merev testként viselkedik. A határérték feletti terhelés esetében viszont a deformáció minden határon túl nő és a terhelés megszűnése után is megmarad. Ha feltételezzük, hogy a terhelés és annak megszűnése pillanatszerű, akkor a plasztikus Saint-Venant-elem alapegyenlete:

$$\varepsilon(\tau) = \begin{cases} \tau \leq \tau_0: \varepsilon = 0 \\ \tau > \tau_0: \varepsilon \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2.3.)$$

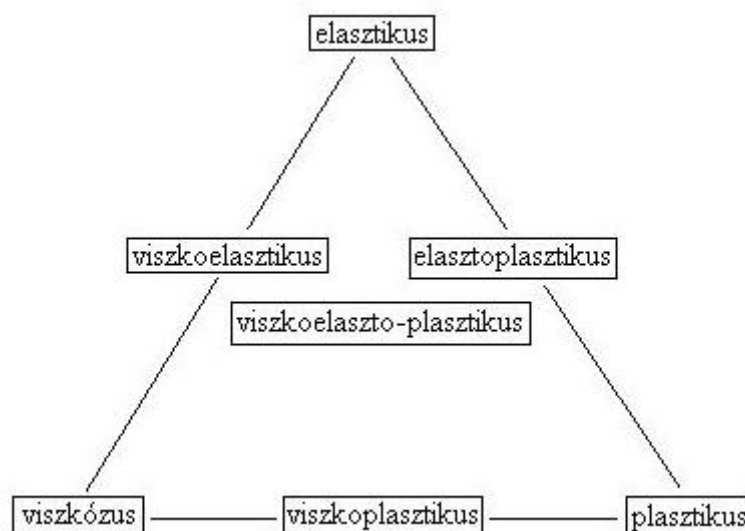
Fontos szerepe van a megfigyelés időtartamának, valamint a megfigyelt anyag változását jellemző karakterisztikus idő nagyságának. A karakterisztikus idő az az idő, amely a terhelés fellépése és a mechanikai deformáció megjelenése között eltelik. Ezen idők arányát fejezi ki a Debóra-szám

(*De*), amelyet Marcus Reiner vezetett be (BOURNE, 2002). Reiner abból indult ki, hogy elegendően hosszú megfigyelési idő elteltével minden anyag mutat folyási jelenséget. Az elnevezést a Bibliából vette, utalásként az ószövetségi Debóra prófétanő Sisera kánaánita király felett aratott győzelmi énekére: „...elfolytak a hegyek az Úr színe előtt, és a Sínai-hegy az Úrnak, Izrael Istenének színe előtt.” (Bírák 5,5)(FIGURA & TEIXEIRA, 2007).

$$De = \frac{\text{anyagra jellemző karakterisztikus idő}}{\text{megfigyelés időtartama}}, \quad [De] = \frac{[s]}{[s]}$$

Az ideálisan viszkózus anyag Debóra-száma zérus, az ideálisan rugalmas anyag Debóra-száma végtelen (FIGURA & TEIXEIRA, 2007). A folyadékok igen rövid idő ($\approx 10^{-12}$ s) alatt megfolynak, ezért egységnyi megfigyelési időt tekintve a Debóra-számuk kicsi, míg a szilárd anyagok hosszú idő (hetek, hónapok, évek) alatt folynak csak meg, így Debóra-számuk nagy. Azonban a megfigyelés idejét változtatva ugyanazon anyag lehet rugalmasan szilárd, vagy viszkózusan folyékony. Például az aszfalt néhány hétig nézve szilárd és merev, de hónapokon át figyelve már viszkózusan folyékony. Hasonló logikával a víz is igen rövid ideig, mintegy 10^{-12} s-ig szilárd anyagnak tekinthető a víz felszínén kacsázó kavics szempontjából.

Mint már említettem, a legtöbb anyag nem tisztán mutatja az alapelemek tulajdonságait, hanem kettő, vagy akár mindhárom viselkedés együttesen jelenik meg, de eltérő mértékben (FIGURA & TEIXEIRA, 2007). A domináns viselkedési jelleg kiegészül más hatásokkal. Így beszélhetünk viszkoelasztikus (pl. gumicukorka), elasztoplasztikus (pl. kenyérbélzet), vagy viszkoplasztikus (pl. kenőmájas) anyagokról. A reológiai alaptulajdonságok kapcsolatát és az ezekből származtatható reológiai viselkedésmintákat mutatja be a 3. ábra.



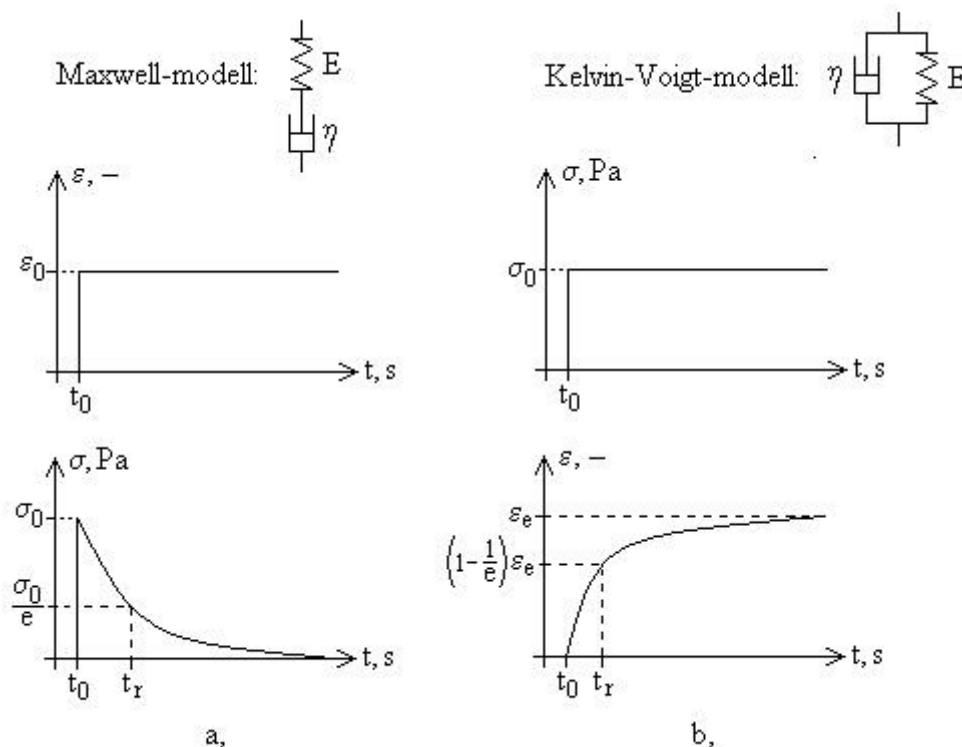
3. ábra: A reológiai alaptulajdonságok kapcsolata (saját ábra)

2.2.1.2. Kételemű modellek

Az egyes reológiai alapelemek nem írják le tökéletesen az anyagok tapasztalt viselkedését, ezért sok esetben csak több alapelemből alkotható a viselkedést (leg)jobban leíró modell. Az egyes elemek kapcsolhatóak sorosan (ekkor a feszültség az egyes elemeken azonos), vagy párhuzamosan (ekkor az egyes elemek deformációja lesz azonos). A kapcsolás jellegéből adódóan felírható és adott esetekre (állandó feszültség illetve, állandó deformáció) megoldható az összetett modell differenciálegyenlete. Minden esetben célszerű a mérések mellett a modell differenciálegyenletének megoldásával is igazolni az összetett modell helyességét és alkalmazhatóságát.

A legegyszerűbb összetett modellek a kételemű modellek: a Maxwell modell (4. ábra a.), a Kelvin-Voigt-modell (4. ábra b.) és a Prandtl-modell (SITKEI, 1981; TÓTH, 2000; LÁSZLÓ, 2003). A Maxwell-modell egy-egy rugalmas Hooke- és viszkózus Newton-elemet tartalmaz sorosan kapcsolva. A Kelvin-Voigt-modell ugyanezen elemeket tartalmazza, de párhuzamosan kapcsolva.

A Prandtl-modell egy-egy rugalmas Hooke- és plasztikus Saint-Venant-elemet tartalmaz sorba kapcsolva. Ezen modell és a további plasztikus elemet tartalmazó modellek részletezésétől a gumicukorka jellegű anyagok reológiai viselkedésének modellezésénél nem térek ki, mivel a gyakorlatban nem alkalmasak a viszkoelasztikus viselkedés leírására.



4. ábra: a, Maxwell-modell relaxációs jelleggörbéje; **b,** Kelvin-Voigt-modell kúszási jelleggörbéje (saját ábra)

A Maxwell modell alkalmas a relaxáció folyamatának jellemzésére, amikor is a pillanatszerűen létrehozott, majd állandó értéken tartott deformáció függvényében vizsgáljuk az anyagot terhelő nyomófeszültség csökkenését, amely a modell alapegyenlete (2.4.) szerint az időben exponenciális csökken (4. ábra a.).

$$\sigma(t) + E \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) = \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \xrightarrow{\frac{d\varepsilon}{dt}=0} \sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_{rel}}}, \text{ ahol } T_{rel} = \frac{\eta}{E}, [s] \quad (2.4.)$$

A feszültség csökkenésének mértékét jelöli a relaxációs idő (T_{rel}), amely idő alatt a feszültség a kezdeti értékéről az $1/e \approx 0,3690$ részére csökken ($\sigma(t = T_{rel}) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_{rel}}} = \sigma_0 \cdot e^{-1}$). A relaxációs idő anyagi jellemző, a Newton-elem viszkozitásának és a Hooke-elem rugalmassági modulusának hányadosa. A relaxációs idő segítségével a különböző anyagok és mérések összehasonlíthatók egymással.

A Kelvin-Voigt modell alkalmas a kúszás folyamatának jellemzésére, amikor a pillanatszerűen létrehozott, majd állandó értéken tartott feszültség hatására létrejövő deformáció változása írható le az idő függvényében. A modell alapegyenlete (2.5.) szerint a deformáció időben késleltetve, telítési görbe szerint nő (4. ábra b.).

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon(t) + \eta \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \xrightarrow{\sigma=0} \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{ret}}} \right), \text{ ahol } T_{ret} = \frac{\eta}{E}, [s] \quad (2.5.)$$

A deformáció növekedésének mértékét jelöli a retardációs idő (T_{ret}), amely idő alatt a deformáció eléri az egyensúlyi érték $1 - \frac{1}{e} \approx 0,6310$ részét ($\varepsilon(t = T_{ret}) = \varepsilon_0(1 - e^{-1})$). A retardációs idő a Newton-elem viszkozitásának és a Hooke-elem rugalmassági modulusának hányadosa, így anyagi jellemző. A retardációs idő segítségével a különböző anyagok és mérések összehasonlíthatók egymással.

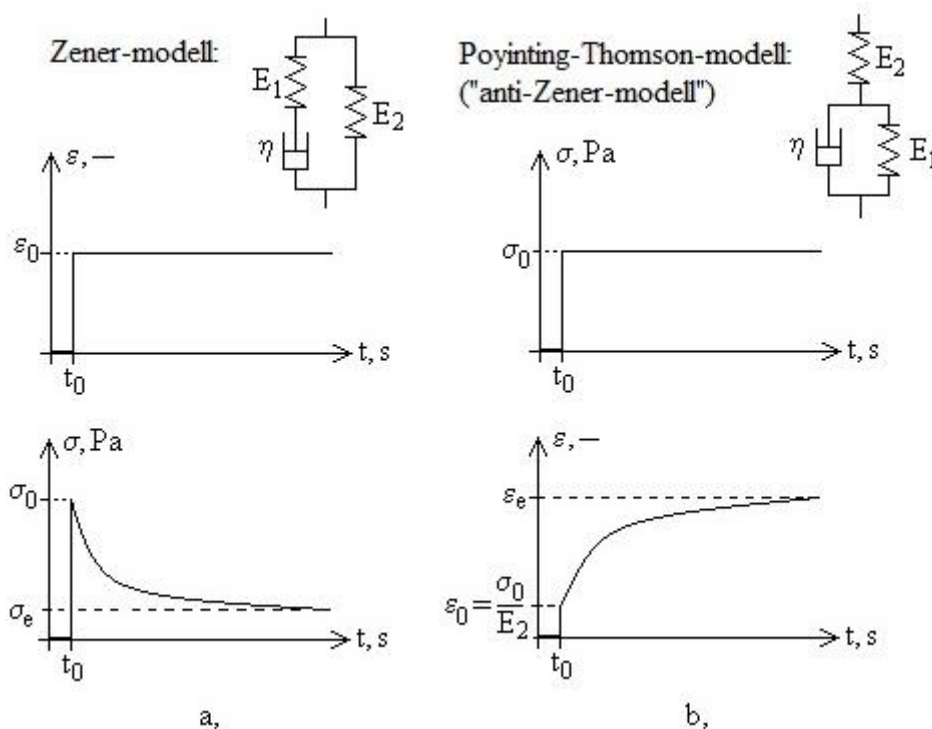
2.2.1.3. Háromelemű modellek

A Maxwell-modell hátránya, hogy nem tudja kielégítő mértékben leírni a kúszás folyamatát, a Kelvin-Voigt-modell hátránya pedig, hogy nem tudja pontosan leírni a relaxáció folyamatát, így önmagában egyik sem alkalmas a viszkoelasztikus tulajdonság teljes leírására (LÁSZLÓ, 2003). A differenciálegyenletek megoldásakor az integrálási konstans (σ_0 ill. ε_0) lehet nullától eltérő, de a kapott görbék így sem illeszkednek tökéletesen a mérési pontokra. Ezért a kételemű modellek

önmagukban nem alkalmasak a reológiai viselkedés komplex leírására, ehhez kettőnél több elemű – legalább három elemű - modellre van szükség (FIGURA & TEIXEIRA, 2007).

A háromelemes modellek már általános jelleggel alkalmazhatóak, mivel matematikai leírásuk még viszonylag egyszerű, viszont alkalmasak a valódi anyagok viselkedésének leírására (SITKEI, 1981). A legegyszerűbb háromelemű modellek a Hooke-elemmel (E_e) bővített kételemes modellek: a Zener-modell (5. ábra a,)(DJABOUROV, LEBLOND & PAPON, 1988; SCHIESSEL et al., 1995) és az „anti-Zener-modell” néven is ismert Poynting-Thomson-modell (5. ábra b,), amelyek jelképi rajzait és jelleggörbéit az 5. ábra mutatja. Ezek a modellek már jól közelítik a nem-ideális anyagok viselkedését. A Zener-modell például alkalmas az amorf fázisú polietilén reológiai viselkedésének leírására (NIKOLOV & DOGHRI, 2000).

A háromelemű modellek matematikai leírása némileg bonyolultabb, mint a kételemes modelleké, hiszen a két rugalmas elem deformációja és a rugalmassági modulusok sem összegezhetőek egyszerű összeadással.



5. ábra: a, Zener-modell relaxációs jelleggörbéje; **b,** Poynting-Thomson-modell kúszási jelleggörbéje (saját ábrák)

A Poynting-Thomson-modell differenciálegyenlete (2.6.) és annak megoldásai (2.7.; 2.8.) pillanatszerűen létrehozott, majd állandó értéken tartott feszültségre illetve deformációra a következők (SITKEI, 1981):

$$\text{modell: } \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{T_r} = E_2 \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{1}{T_r} \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \varepsilon, \text{ ahol } T_r = \frac{\eta}{E_1 + E_2}, [s] \quad (2.6.)$$

$$\text{kúszás: } \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_2} + \frac{\sigma_0}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{ret}}}\right), \text{ ahol } T_{ret} = \frac{\eta}{E_1}, [s] \quad (2.7.)$$

$$\text{relaxáció: } \sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{T_r}} + \frac{E_1}{E_1 + E_2} \sigma_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{rel}}}\right), \text{ ahol } T_{rel} = \frac{\eta}{E_1 + E_2}, [s] \quad (2.8.)$$

A Zener-modell differenciálegyenlete (2.9.) és annak megoldásai (2.10.; 2.11.) pillanatszerűen létrehozott, majd állandó értéken tartott feszültségre illetve deformációra némileg eltérnek az előzőektől, de hasonló alakúak:

$$\text{modell: } \sigma = E_2 \varepsilon + T_r (E_1 + E_2) \frac{d\varepsilon}{dt} - T_r \frac{d\sigma}{dt}, \text{ ahol } T_r = \frac{\eta}{E_1}, s \quad (2.9.)$$

$$\text{kúszás: } \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2} e^{-\frac{t}{T_{ret}}} + \frac{\sigma_0}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{ret}}}\right), \text{ ahol } T_{ret} = \frac{\eta}{E_\infty}, s; E_\infty = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \quad (2.10.)$$

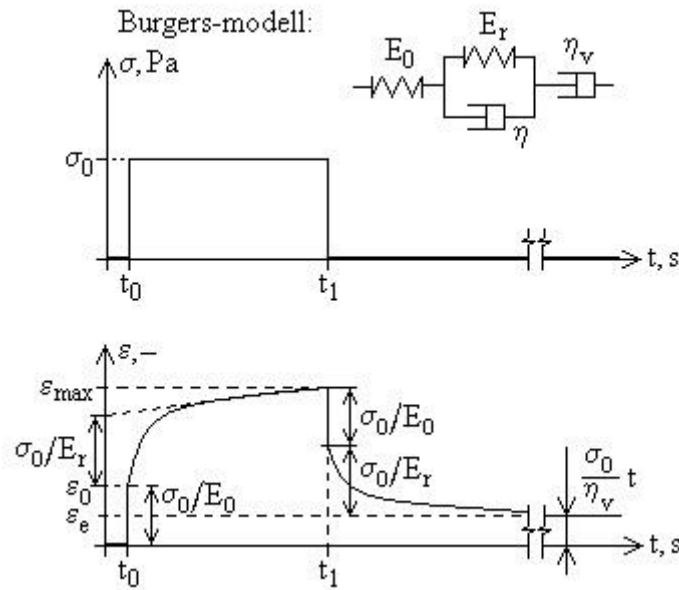
$$\text{relaxáció: } \sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{T_{rel}}} + \frac{E_2}{E_1 + E_2} \sigma_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{rel}}}\right), \text{ ahol } T_{rel} = \frac{\eta}{E_1}, s \quad (2.11.)$$

A háromelemű modellek alkalmazásának egyik hátránya, hogy vannak olyan (főleg biológiai) anyagok, amelyeknél a kúszás és a relaxáció nem egy határértékhez közelít aszimptotikusan, hanem az időben egyenletesen növekszik (a viszkozitás dominál). Ez nagyságrendi hibát eredményezhet a reológiai paraméterek meghatározása során. Ez indokolja egy vagy több további viszkózus Newton- vagy Kelvin-Voigt-elem sorba kötését (STEFFE, 1996). Így kaphatóak a négy- vagy többelemű modellek. A másik probléma a háromelemű modellek használatánál, hogy egyes mezőgazdasági anyagok esetében a hosszú idejű ($t > 1$ min) kúszás, illetve relaxáció esetén alkalmazhatóak a legkisebb illesztési hibával, azonban rövid idejű ($t < 1$ min) kúszás és deformáció esetében nem adnak pontos illeszkedést, bár ez minden esetben függ a vizsgált anyag konkrét reológiai paramétereitől (SITKEI, 1981).

2.2.1.4. Négyelemű modellek

A négyelemű modellek közül a legismertebb a Burgers-modell (SITKEI, 1981; STEFFE, 1996; TÓTH, 2000), amely a Kelvin-Voigt-elem és a Maxwell-elem kombinációjaként jön létre (6. ábra). A terhelés során a feszültség a rugalmas Hooke-elemen, viszkoelasztikus Kelvin-Voigt-elemen és a viszkózus Newton-elemen azonos, ezen elemeken a relatív deformációk pedig összegződnek. A

Burgers-modell jelleggörbéje pillanatszerűen létrehozott, majd adott t_1 idejű fenntartás után pillanatszerűen megszüntetett feszültség esetére a 6. ábra látható.



6. ábra: A Burgers-modell kúszási-kirugózási jelleggörbéje
(saját ábra (SITKEI, 1981) nyomán)

A kúszás folyamán a kezdeti deformációt az E_0 rugalmassági modulus írja le, míg hosszabb kúszási idő esetén a Kelvin-Voigt-elem E_r rugalmassági modulusa határozza meg a deformációt. Az η_v viszkozitás mutatja, hogy a kúszás nem egy állandó értékhez tart, hanem folyamatosan nő (BAGLEY, 1983). A rugalmas Hooke-elem, a viszkoelasztikus Kelvin-Voigt-elem és a viszkózus Newton-elem deformációjának összege adja ki a tényleges, valós deformációt (TÓTH, 2000). A kirugózásnál hasonló az egyes elemek szerepe. A kúszási és kirugózási folyamat összetettségét a modell differenciálegyenletének megoldásai (2.12.; 2.13.) is mutatják:

$$\text{kúszás: } \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \frac{\sigma_0}{E_r} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{ret}}}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_v} t, \text{ ahol } T_{ret} = \frac{\eta}{E_r}, [s] \quad (2.12.)$$

$$\text{kirugózás: } \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta_v} t_1 + \frac{\sigma_0}{E_r} \left(e^{\frac{t_1}{T_{rel}}} - 1\right) \cdot e^{-\frac{t}{T_{rel}}}, \text{ ahol } T_{rel} = \frac{\eta}{E_r}, [s] \text{ és } t \geq t_1: \sigma = 0 \quad (2.13.)$$

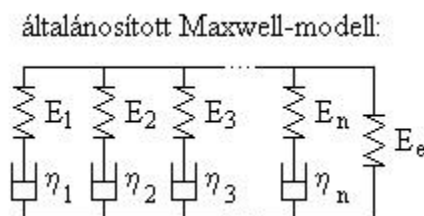
A Burgers-modell alkalmazásának előnye, hogy a modell elemei a mérési görbéről leolvashatóak (SITKEI, 1981), továbbá a legtöbb biológiai anyag reológiai viselkedésének modellezésére nagy pontossággal alkalmas (STEFFE, 1996) mind a kúszás, mind a kirugózás és a relaxáció tekintetében. A különböző gélek kúszásának leírására kifejezetten ajánlott a Burgers-modell használata (RAO, RIZVI & DATTA, 2005).

A pillanatszerű terhelés és a terhelés pillanatszerű megszüntetésének kivitelezése a gyakorlatban nehezen kivitelezhető, ezért a terhelés illetve a terhelés megszüntetésének sebességét figyelembe kell venni (SITKEI, 1981). A fokozatos terhelés alatt is történik relaxáció, illetve deformáció, amit nem lehet kimérni, viszont a mért adatokat befolyásolja, a görbéről leolvasott paraméterek értékét torzíthatja. SITKEI (1981) a háromelemű modellekre kidolgozta a fokozatos terhelés és tehermentesítés esetére érvényes modell-egyenleteket, azonban a négy- vagy több elemű modellekre a differenciálegyenletek megoldása igen összetett feladat.

2.2.1.5. Általánosított modellek

Egyes biológiai anyagoknál a szerkezetből adódóan (pl. alma héja, húsa és magháza) szükség lehet a modell további elemekkel való bővítésére. Így származtatható az általánosított Maxwell- és az általánosított Kelvin-Voigt-modell. Ezek matematikai leírása viszont lényegesen bonyolultabb, ezért nem alkalmazhatóak általánosan, hanem csak egy-egy folyamatra (TÓTH, 2000). Az általánosított Maxwell-modellt csak relaxáció vizsgálatára használják, míg az általánosított Kelvin-Voigt-modellt csak a kúszás és kirugózás leírására alkalmazzák (SITKEI, 1981).

Az általánosított Maxwell-modell n darab, egymással párhuzamosan kapcsolt Maxwell-elemből és egy ezekhez szintén párhuzamosan kapcsolt Hooke-elemből áll (TÓTH, 2000). Az egyes Maxwell-elem részekre jutó terhelő feszültség összegződik, míg az egyes Maxwell-elemek deformációja azonos értékű. Az egyes Maxwell-elemek az anyag rétegeinek viselkedését írják le. A párhuzamosan kapcsolt $(n+1)$ -dik Hooke-elem rugalmassági modulusa (E_e) biztosítja az anyag egyensúlyi feszültségét (σ_e) a relaxáció során. Az általánosított Maxwell-modell jelképi ábrája a 7. ábra látható.



7. ábra: Az általánosított Maxwell-modell jelképi rajza
(saját ábra)

Állandó deformáció esetén a feszültség relaxációja az időben egy összetett függvény (2.14.) szerint csökken, amely több exponenciális függvény összegeként értelmezhető:

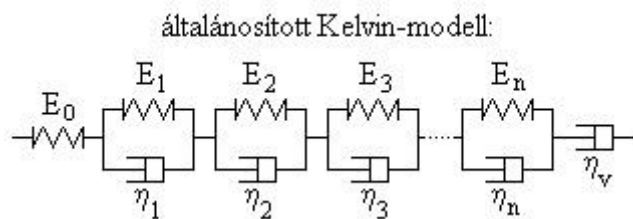
$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \left[(E_1 - E_e) e^{-\frac{t}{T_{rel,1}}} + \dots + (E_n - E_{n-1}) e^{-\frac{t}{T_{rel,n}}} + E_e \right]; T_{rel,i} = \frac{\eta_i}{E_i}, [s] \quad (2.14)$$

Az egyes Maxwell részelemek együttthatói a sorozatos maradék-módszerrel (SITKEI, 1981) az $\ln \sigma - t$ görbéből visszafejthetőek. Az E_e értéke a kúszási görbe végső σ_e értéke és a létrehozott ε deformáció hányadosaként számítható. Az $\ln \sigma - t$ kúszási görbe végső szakaszára illesztett egyenes meredeksége megadja az $(E_1 - E_e)$ értéket, míg a $T_{rel,1}$ relaxációs idő az illesztett egyenes hajlásszögéből számítható.

$$T_{rel} = \frac{t_2 - t_1}{\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1}, \text{ ahol } t_1, t_2 \text{ tetszőleges} \quad (2.15)$$

A kapott együttthatókkal számolt $\sigma - t$ görbe és a mért $\sigma - t$ görbe különbsége adja az első maradék $\sigma - t$ görbét. Az első maradék görbére ismét egyenest illesztve hasonló módon számítható $(E_2 - E_1)$ és $T_{rel,2}$ relaxációs idő. A módszert ismételve a szükséges Maxwell-elemek száma és paramétereinek értéke meghatározható. Ugyanezeket az együttthatókat sokkal egyszerűbben, egy lépésben is meg lehet kapni az MS[©] Excel[®] programba beépített 'Solver' funkció segítségével, ha a mért erő adatokat ε ismeretében az általánosított Maxwell-modell egyenletének megadásával közelítjük.

Az általánosított Kelvin-Voigt-modell n darab, egymással sorba kapcsolt Kelvin-Voigt elemből, valamint egy ezekhez szintén sorba kapcsolt Maxwell elemből áll (TÓTH, 2000). Úgy is értelmezhető, mint a további Kelvin-Voigt-elemekkel bővített Burgers-modell. Az egyes Kelvin-Voigt-elemekre jutó feszültség azonos, az egyes elemek deformációja pedig összegződik. Az egyes Kelvin-Voigt-elemeket itt is meg lehet feleltetni a vizsgált anyag egyes rétegeinek. Az E_0 elem rugalmassági modulusa mutatja az anyag rugalmasságát, az η_v elem viszkozitása mutatja az anyag maradé deformációját. Az általánosított Kelvin-Voigt-modell jelképi ábrája a 8. ábra látható.



8. ábra: Az általánosított Kelvin-Voigt-modell jelképi rajza
(saját ábra)

Az általánosított Kelvin-Voigt-modell differenciálegyenletének megoldását kúszás esetére a (2.16-18.) egyenletek írják le:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_0} + \frac{1}{E_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{r,1}}} \right) + \dots + \frac{1}{E_n} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{r,n}}} \right) + \frac{t}{\eta_v} \right]; T_{r,i} = \frac{\eta_i}{E_i}, [s] \quad (2.16)$$

$$\text{rövidebb alakban: } \varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E_0} + \sum_{i=1}^n \varphi_i \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{r,i}}} \right) + \frac{t}{\eta_v} \right], \text{ ahol } \varphi_i = \frac{1}{E_i} \quad (2.17)$$

$$\text{integrál alakban: } \varepsilon = \sigma_0 \int_0^\infty \varphi(T_r) \left(1 - e^{-\frac{t}{T_r}} \right) dT_r, \text{ ahol } \varphi(T_r) \text{ a retardációs spektrum} \quad (2.18.)$$

Az általánosított modellek hátránya a többszörös, bonyolult matematikai számítási igény, továbbá, hogy csak egy-egy folyamat leírására alkalmasak. Elméletben tetszőleges számú elem tetszőleges kombinációja alkalmazható az adott anyag viselkedésének modellezésére, de a gyakorlatban az imént megfogalmazott problémák miatt nem célszerű a négyenél több elem alkalmazása (MACSIHIN & MACSIHIN, 1987). Ahogyan azt SITKEI (1981) és MACSIHIN & MACSIHIN (1987) is megfogalmazza, a három és négyelemű modellek alkalmazása elégséges a legtöbb anyag reológiai viselkedésének magyarázatához. Pl. MYHAN, BIAŁOBRZEWSKI & MARKOWSKI (2012) a három reológiai alapelem (Hooke-, Newton- és Saint-Venant-elem) párhuzamos kapcsolásával le tudta írni kellő közelítési pontossággal a pulykahús kúszását és kirugózását. A szintén a három alapelemből felépülő Bingham-modell számos élelmiszer reológiai viselkedésére alkalmazható.

2.2.1.6. Matematikai modellezés

Sok esetben a mérési eredményekre vagy nem illeszkedik egyik megismert modell sem, vagy csak olyan modell illeszkedik kellő pontossággal, amelyet nehéz párosítani az anyagszerkezettel. Például az alma konzisztencia vizsgálatánál a három Kelvin-Voigt-elemet tartalmazó általánosított Kelvin-Voigt-modell indokolható oly módon, hogy a magház, a gyümölcshús és a héj egy-egy Kelvin-Voigt-elemet jelent. De ugyanez a logika megbukik olyan homogén, fázisokat, rétegeket nem tartalmazó anyag esetén, mint a gumicukorka. Ilyen esetekben két matematikai transzformáció alkalmazása vezethet célhoz: a Kohlrausch-féle nyújtott exponenciális (stretched exponent) modell (SCHIESSEL et al., 1996; HUSAIN & ANDERSSSEN, 2005), illetve a törtkitevőjű differenciálegyenletek (frakcionált kalkulus) alkalmazása (SCHIESSEL et al., 1996; MAINARDI & SPADA, 2011).

A Kohlrausch által 1854-ben kidolgozott nyújtott exponenciális modellt elsősorban a spektroszkópiai kutatások során használják, de újabban az anyagszerkezeti kutatások során is előtérbe került az alkalmazása (BAEURLE, HOTTA & GUSEV, 2005). A modell lényege, hogy az exponenciális modell exponenciális kitevője tartalmaz egy általában 0 és 1 közötti értékű hatványkitevőt (β), ami az anyagra jellemző konstans. A hatványkitevő miatt az exponenciális modell függvényének grafikonja megnyúlik, innen ered a modell neve. Az összefüggés általános alakját a 2.19. egyenlet írja le, ahol a $\varphi(t)$ függvény az általánosított Maxwell ill. Kelvin-Voigt-modell differenciálegyenleteinek megoldásait helyettesíti (ld. 2.14. és 2.16. egyenletek)

$$\varphi(t) = e^{-\left(\frac{t}{T_r}\right)^\beta} \quad (2.17)$$

A Kohlrausch-modell jól használható nem-lineáris anyagok reológiai modellezésénél. Ilyen esetekben β a modelltől való eltérés mértékére utal és jelzi, hogy az anyag nem jellemezhető egy konkrét relaxációs, vagy retardációs idővel, hanem csak egy idő spektrummal, amely jellemző az adott anyagra (ZSIVÁNOVITS, 2007). SITKEI (1981) megállapította, hogy a viszkoelasztikus anyagok reológiai viselkedésének modellezésére használt általánosított Kelvin-Voigt-modellnél a retardációs idők egy spektrumot képeznek, ami jól közelíthető a Weibull-eloszlás Γ függvényével, ami pedig a Kohlrausch-moddal van szoros matematikai kapcsolatban. ZSIVÁNOVITS és társai (2004) sikeresen modellezték különböző összetételű és Ca^{2+} - és Mg^{2+} ionkoncentrációjú pektinfilmek reológiai viselkedését (relaxáció) nyújtott exponenciális Zener-modell segítségével. BAEURLE, HOTTA & GUSEV (2005) hőérzékeny műanyag polimer reológiai tulajdonságainak feltárására alkalmazta sikeresen a nyújtott exponenciális modellt: jellemezni tudta vele a polimer térháló tulajdonságait és a nyújtási relaxációs viselkedést.

A törtkitevőjű differenciálegyenletek alkalmazásával a reológiában használatos klasszikus modellek mindegyike jól kezelhető (MAINARDI, 2012), főleg a rotációs és az oszcillációs viszkozimetria területén. Ennek az alapvetően bonyolult, matematikában magas fokú jártasságot igénylő módszernek a lényege, hogy az egyes reológiai modellek SITKEI (1981) által is javasolt integrál alakban vett formáját frakcionált kalkulussal számolva pontosan lehet illeszteni a mért adatokra. Ekkor minden egyes elemnek egyszerre van elasztikus és viszkózus tulajdonsága, a tulajdonságok megoszlásának mértékéről ad információt a tört kitevő értéke. MAINARDI & SPADA (2012) elméleti munkájukban sikeresen alkalmazták a módszert többemű reológiai modellek relaxációs és kúszási görbéinek illesztésére.

2.2.2. Tipikus reológiai mérések

Az alkalmazandó reológiai méréseket mindig a vizsgált tulajdonságnak megfelelően kell kiválasztani. A vizsgálatok során ügyelni kell arra, hogy lehetőleg mindig csak egyféle terhelésnek (nyomás/húzás, nyírás, hajlítás, csavarás) tegyük ki az anyagot és a terhelés lehetőleg csak egy irányból hasson az anyagra (a térfogati kompresszió kivételével az összes módszer csak egy irányból terhel). A mérés elvének megfelelően mérés technikailag két csoportra sorolhatóak a mérések:

- erő mérése adott deformáció mellett
- deformáció mérése adott terhelő erő fenntartása mellett

A mérési beállítások szerint a különböző vizsgálati módszerek az alábbi csoportokba sorolhatóak be (zárójelben az angol kifejezés)(BOURNE, 2002):

- roncsolásos jelleggörbe felvétele (rupture test)(STEFFE, 1996; LÁSZLÓ, 2003)
cél: rugalmassági modulus (E), (bio)folyáshatár (σ_Y) és roncsolás határ (σ_R) meghatározása
beállított, rögzített érték: tetszőleges deformáció (d ill. ε)
mért érték: terhelő erő (F ill. σ) változása
deformációs sebesség ($d\varepsilon/dt$): tetszőleges, állandó érték
- hiszterézis görbe felvétele (LÁSZLÓ, 2003)
cél: rugalmassági modulus (E) és rugalmassági fok meghatározása
beállított, rögzített érték: tetszőleges deformáció (d ill. ε) a (bio)folyáshatár alatt
mért érték: terhelő erő (F ill. σ) változása
deformációs sebesség ($d\varepsilon/dt$): tetszőleges, állandó érték
- relaxációs teszt (relaxation test)(SITKEI, 1981; VERHÁS, 1985)
cél: reológiai jellemzők (E , η , T_r) meghatározása állandó deformáció mellett
beállított, rögzített érték: tetszőleges, állandó értéken tartott deformáció ($\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{állandó}$)
mért érték: terhelés (F ill. σ) csökkenése
deformációs sebesség ($d\varepsilon/dt$): 0
- kúszási teszt (creep test)(SITKEI, 1981; VERHÁS, 1985)
cél: reológiai jellemzők (E , η , T_r) meghatározása állandó terhelő erő fenntartása mellett
beállított, rögzített érték: tetszőleges, állandó értéken tartott terhelő erő ($\sigma = \sigma_0 = \text{állandó}$)
mért érték: deformáció (d ill. ε) növekedése
deformációs sebesség ($d\varepsilon/dt$): nem beállítható

- kirugózási teszt (recovery test)(SITKEI, 1981; VERHÁS, 1985)
cél: reológiai jellemzők (E , η , T_r) meghatározása a terhelés megszüntetése után
beállított, rögzített érték: zérus terhelő erő (F ill. σ) a terhelés megszüntetése után
mért érték: deformáció (d ill. ε) csökkenése
deformációs sebesség ($d\varepsilon/dt$): nem beállítható
- összetett vizsgálatok
TPA (Texture Profile Analysis) ld. 2.3.4 fejezet
CRT (Creep-recovery Test) ld. 2.3.5 fejezet

2.3. Reológiai mérési módszerek

2.3.1. Általános felosztás

Az adott célra legalkalmasabb műszert, vagy eszközt mindig a vizsgált anyag tulajdonságai és a mérni kívánt reológiai tulajdonság ismeretében határozzuk meg. Folyadékok és félfolyékony anyagok esetében viszkozimétert használunk (nyírási igénybevételt hoz létre), szilárd anyagok esetében valamilyen mechanikai igénybevételt létrehozó műszert, vagy eszközt alkalmazunk. A műszer, vagy eszköz a mérési pontosság függvényében lehet (MACSIHIN & MACSIHIN, 1987):

- gyors ellenőrző műszer (tájékoztató célra, közelítő pontosság)
- laboratóriumi műszer (ellenőrzési célra, közepes pontosság)
- kutató műszer (kutatási célra, nagy pontosság)

Az alkalmazott műszerek a működés fizikai elve és matematikai összefüggései alapján három kategóriába sorolhatóak be (MACSIHIN & MACSIHIN, 1987):

- abszolút értéket meghatározó műszer (pl. keménység mérésére kézi penetrométer)
A mérés során abszolút, számszerű értékként kapható meg a mérni kívánt jellemző.
- relatív értéket meghatározó műszer (pl. Ostwald-Fenske viszkoziméter)
Ismert tulajdonságú hitelesítő közeggel végzett összehasonlító mérés, melynek eredményéből matematikai úton számolható ki a mérni kívánt jellemző.
- egyezményes értéket meghatározó műszer (pl. Sinclair IQ ütészvizsgálati keménység)
A műszerrel egyezményesen megállapított módon mérve az anyag vizsgált tulajdonsága nem fizikai mennyiség formájában, hanem egyezményes mérőszámokkal kerül meghatározásra.

A viszkoziméterek felosztása a mérési elv és a kivitelezés módja szerint a következő:

- kapilláris viszkoziméterek (pl. Ostwald-Fenske viszkoziméter)(BOURNE, 2002)
- esősúlyos viszkoziméterek (pl. Höppler-viszkoziméter)(STEFFE, 1996)
- plasztométerek (pl. paradicsompüré konzisztométer)
- rotációs viszkoziméterek (SITKEI, 1981; FIGURA & TEIXEIRA, 2007)
- oszcillációs viszkoziméterek (SITKEI, 1981; FIGURA & TEIXEIRA, 2007)

A mechanikai igénybevételt létrehozó műszerek és eszközök esetében a mechanikai igénybevétel jellege alapján lehet osztályozni a módszereket. A mechanikai igénybevétel meghatározza a mérés elvét, így arra részletesebben nem térek ki.

- egytengelyű kompressziós és extenziós módszerek
- egytengelyű nyírási módszerek (viszkozitás mérésre vezethető vissza)
- térfogati kompressziós módszerek (kompresszibilitás mérése)
- hajlítási módszerek
- csavarási módszerek

A dinamikus igénybevételt vizsgáló módszerek az utóbbi időben kerültek előtérbe, mivel széles körben alkalmazhatóak és egy mérésen belül több paraméter meghatározására is alkalmasak:

- oszcillációs viszkozimetria (változtatható terhelő erő, deformáció és frekvencia)
- akusztikus keménységmérés (ZSOMNÉ MUHA, 2008; SÁRAY et al., 2009)
- impakt ütésvizsgálati keménységmérés (ZSOMNÉ MUHA, 2008; ZSOM et al., 2014)

2.3.2. Miért a kompressziós módszer?

A kutatás alapjául szolgáló gyártói megkeresés tárgya egy objektív mérési módszer fejlesztése volt, amely a gumicukorka fogyasztása során szubjektíven érzékelt rágási- és az állománnyal összefüggő tulajdonságokon alapul. A gyártó rendelkezik saját képzett érzékszervi bíráló pannellel és érzékszervi minősítési eljárással, azonban igény volt egy objektív, műszeres mérési módszerre, amely a gumicukorka gyártás minőségbiztosításába beilleszthető.

Konkrét, kifejezett kérés volt a gyártó részéről, hogy az érzékszervi vizsgálatok eredményével való összevethetőség érdekében a fejlesztendő mérési módszer a gumicukorkát használja mintaként, annak ellenére, hogy a minta szabálytalan alakja és relatíve kis mérete már önmagában méréstechnikai problémákat vet fel. A fogyasztás jellegéből (rágás) következik, hogy ennek egyedül a kompressziós vizsgálati módszerek felelnek meg. A rágás során jellemzően egy tengely irányba lép fel terhelő feszültség, amely kvázi tiszta nyomófeszültségként kezelhető, azonban nem sinusos jellegű. A gumicukorka viszkoelasztikus anyag, így felmerülhet a nyújtási vizsgálat lehetősége, azonban a rágási folyamat modellezéséhez nincs rá szükség.

A gumicukorka esetében a viszkozimetriás módszerek alkalmazása eleve nem jöhetett szóba. Noha az oszcillációs viszkozimetria napjaink egyik „csúcs” mérés technikai módszere az állományvizsgálatban, azonban esetemben nem lehetett szó az alkalmazásáról. Egyrészt a minta alakja nem tette lehetővé a méréseket, másrészt a rágás nem modellezhető sinusos jellegű ciklikus terhelésként.

Az egytengelyű kompressziós vizsgálati módszerek egytengelyű nyomásként értelmezhetőek. A sikeres mérésekhez szükséges biztosítani a megfelelő feltételeket (SITKEI, 1981):

- a terhelés pontosan tengelyirányú legyen (ne lépjen fel hajlító igénybevétel)
- figyelembe kell venni a minta geometriájából fakadó orientáció jelentőségét (más-más irányban terhelve más jellemzőket kapunk eredményként)
- a minta és a nyomólap között minél kisebb legyen a súrlódás (a minta szabadon tudjon keresztirányban tágulni)
- a minta hosszának és átmérőjének aránya zárja ki a kihajlás lehetőségét
- a deformációs sebesség ne legyen túl nagy (0,15-0,5 mm/s), kis deformációk esetén kis deformációs sebességet kell alkalmazni (SITKEI, 1981)

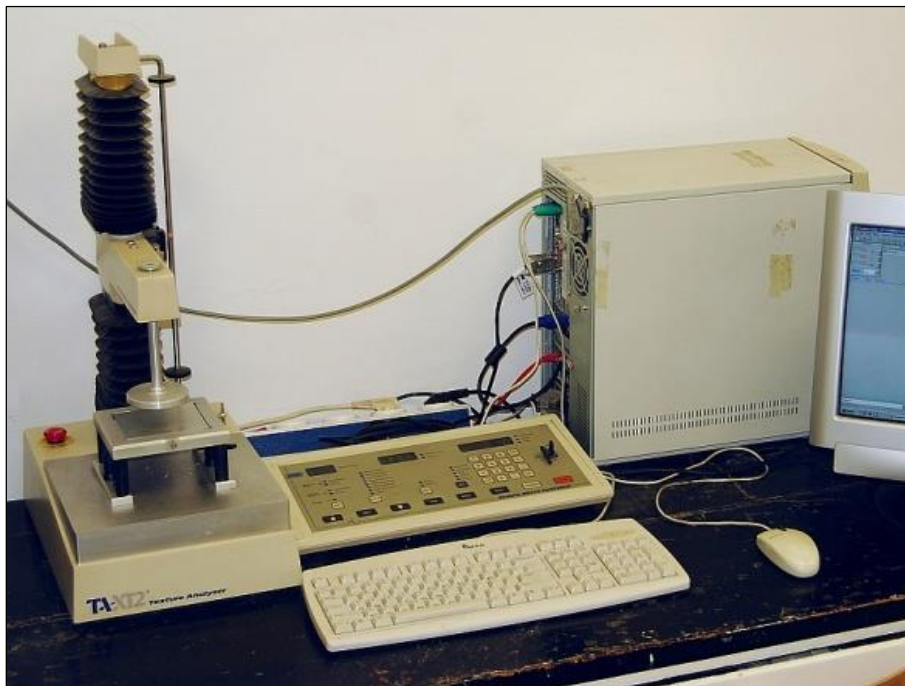
A gumicukorka esetében az alakjából fakadóan könnyen megvalósítható a tengelyirányú terhelés, ugyanakkor felmerül az orientáció kérdése. Mivel a gumicukorka viszkoelasztikus anyag, ezért a kihajlás elkerülése érdekében a leghosszabb geometriai méretére fektetve, arra merőlegesen célszerű terhelni a mintát. A gumicukorka gyárilag tapadás gátló bevonattal van ellátva, így nincs akadálya a keresztirányú tágulásnak. Az alkalmazott deformációs sebesség (0,1-0,2 mm/s) is megfelelő, hiszen a gumicukorka rágása során sem mozognak a fogak gyorsabban.

2.3.3. SMS TA-XT.2 precíziós penetrométer

Méréseimet a Budapesti Corvinus Egyetem – Élelmiszertudományi Karának Fizika-Automatika Tanszéken rendelkezésemre álló Stable Micro Systems Ltd. (Godalming, Surrey, UK) által gyártott TA-XT.2 precíziós penetrométerrel (9. ábra) végeztem, a Texture Exponent 1.21. vezérlő-, mérő- és adatrögzítő szoftver segítségével. A műszer alkalmas mind az összenyomási, mind a húzási vizsgálatok elvégzésére, emellett számos előre beprogramozott vizsgálati módszer áll rendelkezésre (zárójelben a beépített programok angol neve):

- roncsolásos erő-deformáció jelleggörbe felvétele (rupture test)
- kúszási és relaxációs teszt (hold until time test)
- ismételt terheléses vizsgálat (cycle until count)

- TPA teszt (T.P.A. ill. T.P.A.2 test; a különbség a mérési sebességekben van)
- kúszás-kirugózás teszt (relaxation test)



9. ábra: SMS TA-XT-2 precíziós penetrométer (saját fénykép)

A műszer többféle alátámasztással és mintabefogóval rendelkezik. A bőséges mérőfej készletnek köszönhetően a műszer szinte bármilyen élelmiszer textúrájának vizsgálatára alkalmas:

- alumínium hengeres mérőfejek: tű; $\varnothing = 2 \text{ mm}, 3 \text{ mm}, 4 \text{ mm}, 5 \text{ mm}, 6 \text{ mm}, 25 \text{ mm}, 75 \text{ mm}, 100 \text{ mm}$ + alumínium alátámasztó lemez (sima ill. lyukkal ellátott)
- alumínium, négyzet alakú AOAC (Association of Analytical Communities) mérőfej kenyér bélzet vizsgálatához + alumínium alátámasztás
- kés penge (45° -os véső éllel) + megfelelő réssel ellátott alumínium alátámasztás
- Warner-Blatzer kés + megfelelő réssel ellátott alumínium alátámasztás
- speciális fej feszített fémhúrral vaj, zsírok, habok vágásához + alumínium alátámasztás
- műanyag (akril) hengeres mérőfej: 10 mm, 1"
- műanyag (akril) körlemez 25 mm, 30 mm, 35 mm + műanyag mintatartó tubus extrúzióhoz
- alumínium Kramer-tesztcella roncsolásos vizsgálatokhoz
- alumínium mintabefogó pofák húzási vizsgálatokhoz

A műszer erőmérő cellája a beállított trigger erő értéktől (az ennél kisebb erőhatást a műszer mérési zajként értékeli) $\pm 250 \text{ N}$ terhelő erőig mér $0,01 \text{ N}$ felbontással. A műszer az elmozdulást $0,001 \text{ mm}$ felbontással érzékeli a mérőfej mozgását végző léptetőmotor impulzusainak számlálásával. A mérések időtartamát a műszer $0,001 \text{ s}$ felbontással digitálisan méri. A műszer a mérési adatokat a

felhasználó által kiválasztott beállítással rögzíti 0,1 – 500 PPS (= point per second) gyakorisággal. A kiválasztott mérési programnak megfelelően állíthatóak be a mérési paraméterek:

- erőmérés vagy deformáció mérés, nyomás, vagy húzás alatt
- mérőfej kiválasztása listából: henger, kúp, gömb, tű, egyéb (speciális mérőcellák)
- a mérőfej közelítési sebessége ($v_{pre\ test}$): 0,1..10 mm/s között szabadon állítható
- a mérőfej deformációs sebessége (v_{mesure}): 0,1..10 mm/s között szabadon állítható
- a mérőfej távolodási sebessége ($v_{post\ test}$): 0,1..10 mm/s között szabadon állítható
- a mintavételezés sebessége: 0,1..500 PPS (= point per second) között listából választható
A legtöbb esetben 10-50 PPS elegendő, a nagyon alacsony ill. magas PPS érték beállítása adatfeldolgozási problémákhoz vezethet.
- a legkisebb érzékelt erő ($F_{trigger}$) értéke: tetszőleges, általában 0,05..0,1 N
- a mérési program paraméterei: a méréshatárokon belül szabadon állíthatóak
- a mérési ciklusok száma: 0 – 1000 között szabadon állítható
- a szünet hossza a mérési ciklusok között: határokon belül szabadon állítható

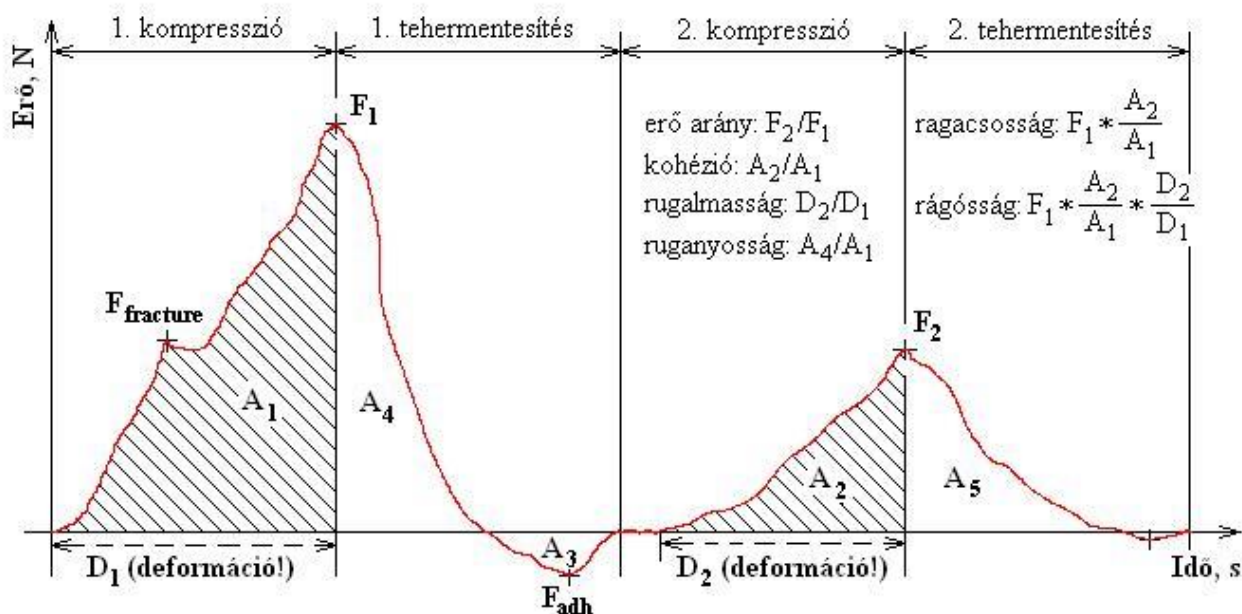
2.3.4. Texture Profile Analysis (TPA)

A műszeres állományvizsgálatot az 1960-as években dolgozták ki az Egyesült Államokban (SZCZESNIAK et al., 1963). Az első állományvizsgáló műszer a General Foods vállalat Texturometer nevű műszere volt (FRIEDMAN et al., 1963). Ezt a műszert fejlesztette tovább BOURNE (1968, 1974) az Instron cég részére, ebből lett a Universal Testing Machine. Ez a műszer már nagyrészt azt a mérési vizsgálatot végezte, amit ma TPA tesztnek nevezünk: egy kisméretű, kb. 1 cm³ térfogatú mintát két párhuzamos lap között nyomott össze kétszer egymás után, meghatározott relatív deformáció értékig (általában $\varepsilon = 0,8$). A lapok közül az egyik rögzített, a másik lap végezte az összenyomást. A mért erőértékekből paramétereket olvasott le illetve számolt ki, melyeket rágási paramétereknek feleltetett meg. A módszer a legkülönbözőbb élelmiszer minták mérésére volt alkalmas, azonban a mérési beállításoktól és a minta tulajdonságaitól függően a kapott eredmények szórása nem elhanyagolható (STEFFE, 1996).

A TPA általánosan elterjedt, szinte szabványosan használt módszer a különböző élelmiszerek állományi tulajdonságainak jellemzésére. (BOURNE, 1974; RAO et al., 2005). Maga a TPA teszt egy, a rágást imitáló ismétléses kompressziós ciklus, melynek számos mérési paramétere tetszés szerint állítható. A mérés során az erő (illetve a nyomófeszültség), a (relatív) deformáció és az időadatok kerülnek rögzítésre. A módszer célja a minta fogyasztás során (rágás közben) érzékelt

állományi tulajdonságainak objektív meghatározása és az egyes minták összehasonlítására alkalmas mennyiségi mérőszámokkal való jellemzése. (STEFFE, 1996). Fontos hangsúlyozni, hogy a módszer ugyan szolgáltat információt a minta szerkezeti tulajdonságairól, de szerkezeti modellezésre nem alkalmas, mivel a fogyasztás során érzékelt tulajdonságokat (pl. rágósság) méri, nem a szerkezeti jellemzőket (pl. rugalmassági modulus).

A 10. ábra egy általános élelmiszer TPA mérési görbét mutat. A mért TPA görbékről a SZCZESNIAK (1963), BOURNE (1978), valamint BOURNE és társai (1978) által meghatározott egyezményes paraméterek olvashatóak le, illetve számíthatók ki (zárójelben a szabványosan használt angol kifejezések). Az felsorolt paraméterek egy része nem valóban mért fizikai mennyiség, hanem a mért paraméterekből származtatott, több érzékszervi tulajdonságra is jellemző, összehasonlításra szolgáló paraméter. természetesen nem mindegyik paraméter határozható meg minden élelmiszer minta esetében. A leolvasható és számítható paraméterek értelmezéséhez segítséget nyújt a 10. ábra:



10. ábra: Élelmiszer jellegzetes TPA mérési görbéje (saját ábra)

- roppanás (fracturability; F_{fracture}): az első kompresszió során mért első töréspont az erő-idő diagramon, gyakran használják jellemzőként érzékszervi leírásnál ugyanerre a törékeny (brittle), ropogós (crunchy), vagy a morzsálódó (crumbly) jelzőt
- keményesség (hardness, F_1): az első kompressziós ciklus során mért erő csúcstérték a maximális deformációnál, gyakran nevezik keménységnek (hardness), szilárdságnak (firmness), merevségnek (stiffness), lágy anyagoknál olykor puhaságnak (softness)

- A₁ terület: az első kompressziós ciklus erő-idő görbéje alatti terület a mérés kezdetétől a maximális erő értékig, megfeleltethető az első rágással a mintán végzett kompressziós munkának
- adhézió (adhesiveness, A₃): Az első terhelési ciklus után a zérus erő alatti görbe területe, ami megfeleltethető a mérőfejnek a mintáról való leválasztásához szükséges munkának
- adhéziós erő (adhesive force, F_{adh}): a negatív húzóerő maximális értéke, amely a mérőfejhez tapadt minta leválasztásához szükséges
- szálasság (stringiness): az a méretnövekedés, amennyit a minta tágul, mielőtt leszakadna mérőfejről a mérőfej visszahúzásakor
- 2. erő csúcsérték (F₂): a második kompressziós ciklus során mért erő csúcsérték a maximális deformációnál
- A₂ terület: a második kompressziós ciklus erő-idő görbéje alatti terület a kompresszió kezdetétől a maximális erő értékig, megfeleltethető a második rágással a mintán végzett kompressziós munkának
- rugalmasság (springiness): a második kompresszió során mérhető deformáció (vagy idő), de lehet számítani a második és az első kompressziós ciklus alatt bekövetkezett deformáció hányadosaként is (D_2/D_1)
- kohézió (cohesiveness; A₂/A₁): az A₂ és az A₁ terület hányadosa, a kompressziós ciklusok erő-idő görbe alatti területeinek hányadosa
- ragacsosság (gumminess; F₁*(A₂/A₁)): az első kompressziós ciklus során mért erő csúcsérték és a kohézió szorzata; csak szilárd anyagokra alkalmazzák, az anyagra alkalmazott jellemző kifejezések a rövid (short), a lisztes (mealy), a nyúlós, tésztaszerű (pasty) és a gumis, ragacsos (gummy)
- rágósság (chewiness; F₂*(A₂/A₁)*(D₂/D₁)): a ragacsosság és a rugalmasság szorzata; csak félig szilárd, félig folyékony anyagokra alkalmazzák, meghatározását SZCZESNIAK (1995) pontosította, leíró kifejezései a lágy, puha (tender), a rágós (chewy) és a kemény, szívós (tough)
- ruganyosság (resilience, A₄/A₁): az első tehermentesítés és az első kompresszió görbe alatti területeinek hányadosa
- Ezen felül számítható még az erő csúcsértékek hányadosa (F_2/F_1 , [0]), valamint az egyes erő csúcsértékek és a deformáció csúcsértékek hányadosa (F_i/D_i , [N/mm]).

Minden esetben a vizsgált mintának megfelelően kell kiválasztani a mérési paramétereket, amelyek a következők:

- a nyomófej alakja: sík, gömb, kúp, tű, egyéb (pl. műfog)
- a nyomófej keresztmetszete: a mintával érintkező felületnél kisebb/összemérhető/nagyobb

- a nyomófej közelítésének sebessége a mintával való érintkezés előtt ($v_{pre\ test}$): 0,1 - 10 mm/s
- a nyomófej deformációs sebessége a mintával való érintkezés alatt ($v_{mesaure}$): 0,1 - 10 mm/s
- a nyomófej távolodásának sebessége a mérés után ($v_{post\ test}$): 0,1 - 10 mm/s
- az adatrögzítés gyakorisága a mérés során: 0,1 – 500 PPS között listából választható
- a legkisebb érzékelt erő ($F_{trigger}$) értéke: tetszőleges, általában 0,05-0,1 N
- a relatív deformáció (ϵ) elérni kívánt értéke: szabadon állítható mm-ben, vagy %-ban
- a mérési ciklusok (kompresszió + dekompresszió) száma: kettő
- a szünet hossza a mérési ciklusok között: szabadon állítható

Minden esetben a vizsgált mintának megfelelően kell kiválasztani a mérési paramétereket, főleg a nyomófej alakját és keresztmetszetét. Noha SITKEI (1981) szerint ez nem okoz jelentős eltérést a mért adatokban, a gyakorlatban megkülönböztetünk a minta terhelte felületénél lényegesen kisebb mérőfejet (pl. tű), azzal összemérhető mérőfejet és annál nagyobb mérőfejet. Az esetek többségében számít a minta orientációja a terhelés során (SITKEI, 1981).

Általánosságban elmondható, hogy túl nagy megközelítési sebesség ($v_{pre\ test}$) esetén a nyomófejnek a mintával való érintkezésekor fellépő fékezés hatására bekövetkező erőlökés túlzott nyomófeszültséget (akár biofolyáshatár feletti értéket is) eredményezhet, emellett a kiértékelés során is gondot okozhat. Ezért célszerű a megközelítés esetében egy nem túl nagy sebességet (a mérési sebességnél max. 2-5-ször nagyobb értéket) választani, illetve a mérést a minta felszínéhez közel beállított nyomófejjel indítani (BOURNE, 2002). Részben hasonló okok indokolják a nem túl nagy mérési sebesség (v_{test}) választását is. Nagy deformációs sebesség esetén azonos deformációk esetén is egymástól jelentősen eltérő erőértékeket kaphatunk (SITKEI, 1981). Itt azonban az is szerepet játszik, hogy milyen adatrögzítési gyakorisággal (PPS) rögzítjük az adatokat: a túl sok és a túl kevés mérési adat is ugyanúgy problémát okozhat a kiértékelés során (szakadások, elnagyolt változások, nem érzékelt töréspontok, illetve túl nagy mérési zaj, felesleges adatfelbontás) (BOURNE, 2002). A fenti okokból kiindulva célszerű előzetes mérések alapján meggyőződni a praktikus beállítási értékekről. A mérés utáni sebesség megválasztása nincs hatással a mérés eredményeire, csupán időgazdálkodási jelentősége van.

A relatív deformáció (ϵ) mértéke szintén a mintától, illetve a fogyasztás jellegétől függ. Túl nagy ϵ érték esetén igen nagy erő kifejtésre is sor kerülhet, ami károsíthatja a műszert, illetve a mérés hibás lehet, mivel nagy deformáció esetén már nem a minta keménységéről kapunk információt, hanem az alátámasztás erősségéről (un. platni-hatás), mivel is a mérőfej lényegében már az alátámasztó lemezt nyomja. A túl nagy deformáció azért sem szerencsés, mert a minta belső

szerkezete sérülhet a túl nagy deformáció esetén, kvázi más anyagot vizsgálunk, mint kis deformációknál (MITCHELL, 1980).

Ugyanilyen szerepe van a mérések pontosságában és az eredmények felhasználhatóságában az érzékelt minimális erőérték (F_{trigger}) helyes megválasztásának. Ha a beállított relatív deformáció értéke kicsi, akkor olyan kicsi erőértékeket is mérhetünk, amelyek összemérhetőek a mérési zajjal, ami igen megnehezíti a kiértékelést. Ezért célszerű kis trigger erőt beállítani (0,05-0,1 N). Ugyanakkor ügyelni kell arra, hogy a műszer stabilan alá legyen támasztva és ne legyen kitéve zavaró rázkódásoknak (lökdösés, nekitámaszkodás, közlekedés, huzat, stb.).

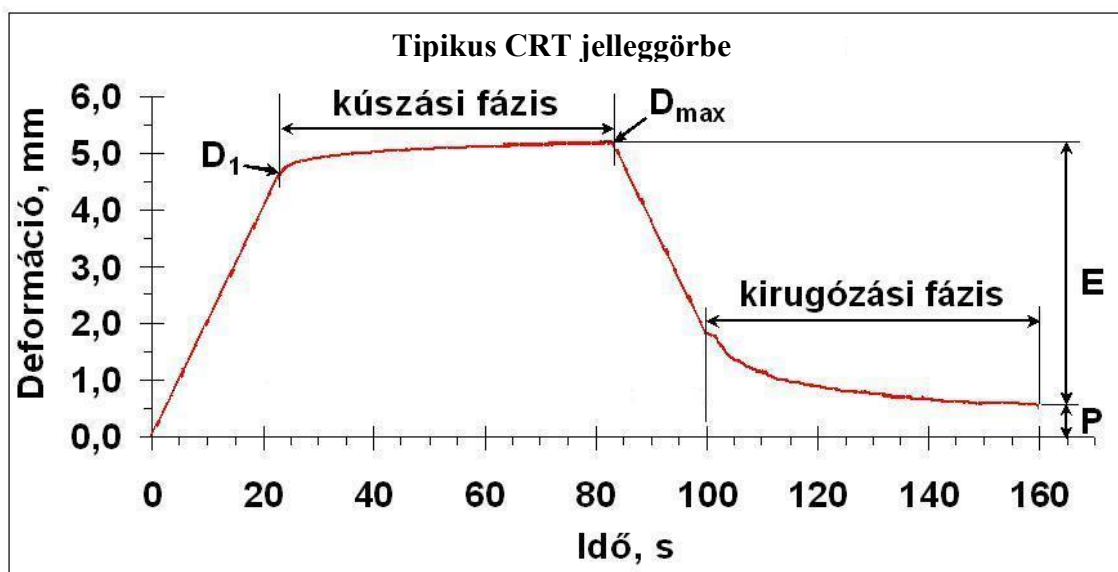
A mérési ciklusok száma és a köztük lévő esetleges szünet hossza a fogyasztás jellegéből adódik: pl. rágógumi esetén több, nagy deformációs sebességű (<10 mm/s) ciklus kell szünet nélkül, míg kenyérbélzet (LAMBERT-MERETEI et al., 2010) esetén kevesebb ciklus kell rövid szünetekkel.

2.3.5. Creep-Recovery Test (CRT)

A CRT összetett reológiai vizsgálati módszer, amely magában foglal egy kúszási és egy speciális relaxációs vizsgálatot is (11. ábra). Maga a teszt 4 lépésből áll: terhelés – kúszás – tehermentesítés – kirugózás (TÓTH, 2000):

- terhelés: A terhelés során előre beállított deformációs sebességgel nyomjuk össze a mintát kívánt terhelő erő eléréséig két párhuzamos lap között, amiből az alsót rögzítjük. Minél nagyobb a deformációs sebesség, a terhelés annál inkább tekinthető pillanatszerűnek, ugyanakkor itt is érvényes, hogy az indokolatlanul nagy deformációs sebesség mérési és adatfeldolgozási problémákhoz vezet.
- kúszás: A kívánt terhelő erő elérésekor a terhelést állandó erő értéken rögzítjük meghatározott ideig (ez a kúszási idő), ez alatt mérjük a vizsgált minta deformációjának növekedését (kúszását).
- tehermentesítés: A kúszási szakaszt követi a tehermentesítés, amikor is a mérőfejet felemelve megszüntetjük a mintára nehezedő nyomóerőt. Itt is igaz, hogy minél nagyobb sebességgel mozgatjuk felfelé a mérőfejet, annál inkább pillanatszerűnek tekinthető a tehermentesítés.
- kirugózás: A zérus terhelő erő elérése után állandó zérus erő mellett meghatározott ideig mérjük a minta deformációjának csökkenését oly módon, hogy a mérőfej hozzáér a mért mintához, de nem terheli azt (pontosabban a terhelő erő nem haladja meg a trigger erő értékét). A kirugózás tekinthető egy relaxációs tesztnek is, hiszen állandó terhelő erő mellett mérjük a deformáció változását, ugyanakkor speciális eset, hiszen a terhelő erő zérus).

A CRT mérési görbe szakaszai, leolvasható paraméterei jól megfigyelhetők a 11. ábrán.



11. ábra: Gumicukorka CRT jelleggörbéjének deformáció-idő vetülete
(saját mérés alapján; $F = 5,0 \text{ N}$; $dD/dt = 0,2 \text{ mm/s}$; $t_{\text{kúszás}} = 60 \text{ s}$)

A mérési görbéről számos paraméter olvasható le, amiből további paraméter számítható, amelyek a 11. ábra segítségével értelmezhetők:

- deformáció a kúszás kezdetén (D_1)
- deformáció a kúszás végén (D_{\max})
- deformáció a kirugózás végén, plasztikus deformáció (P)
- visszanyert deformáció a kirugózás alatt, elasztikus deformáció (E)
- a terhelő erő és a deformáció hányadosa a kúszás elején és végén (F/D_1 ill. F/D_{\max})
- elasztikus ill. plasztikus deformáció aránya a maximális deformációhoz, illetve egymáshoz (E/D_{\max} , P/D_{\max} , ill. P/E)

A CRT módszer célja a vizsgált minta kúszási és kirugózási görbéje alapján a minta reológiai paramétereinek meghatározása. A módszer lehetővé teszi a vizsgált minta reológiai modellezését, hiszen a különböző reológiai modellekből (Maxwell-, Kelvin-Voigt-, Burgers-modell, illetve az általánosított Kelvin-Voigt-modell) levezethető reológiai alapegyenletek illeszthetők a mérési görbék pontjaira (STEFFE, 1996). DOLZ és társai (2008) sikeresen alkalmazták különböző összetételű alacsony olajtartalmú emulziók reológiai tulajdonságainak vizsgálatára. LAMBERTNÉ MERETEI (2012) sikeresen alkalmazta kenyérbélzet vizsgálatára és javasolta szabványos vizsgálati módszerként való alkalmazását kenyerek esetében. YILMAZ és társai (2012) a CRT nyírással megvalósított verzióját sikeresen alkalmazták különböző gélek és emulziók vizsgálatára, sőt a mérési eredményeket korreláltatni tudták a TPA mérésekből származó eredményekkel. MYHAN,

BIAŁOBRZEWSKI & MARKOWSKI (2012) csirkemell mintákon végeztek CRT méréseket és a kapott görbékre különböző reológiai modellek görbéit illesztették rá. Legjobban a párhuzamosan kapcsolt Hooke-, Newton- és Saint-Venant elemből álló háromelemes modell eredményei illeszkedtek a pontokra.

A CRT számos mérési paramétere tetszés szerint állítható. A mérés során az erő (nyomófeszültség), a (relatív) deformáció és az időadatok kerülnek rögzítésre. A CRT mérés paraméterei a következők:

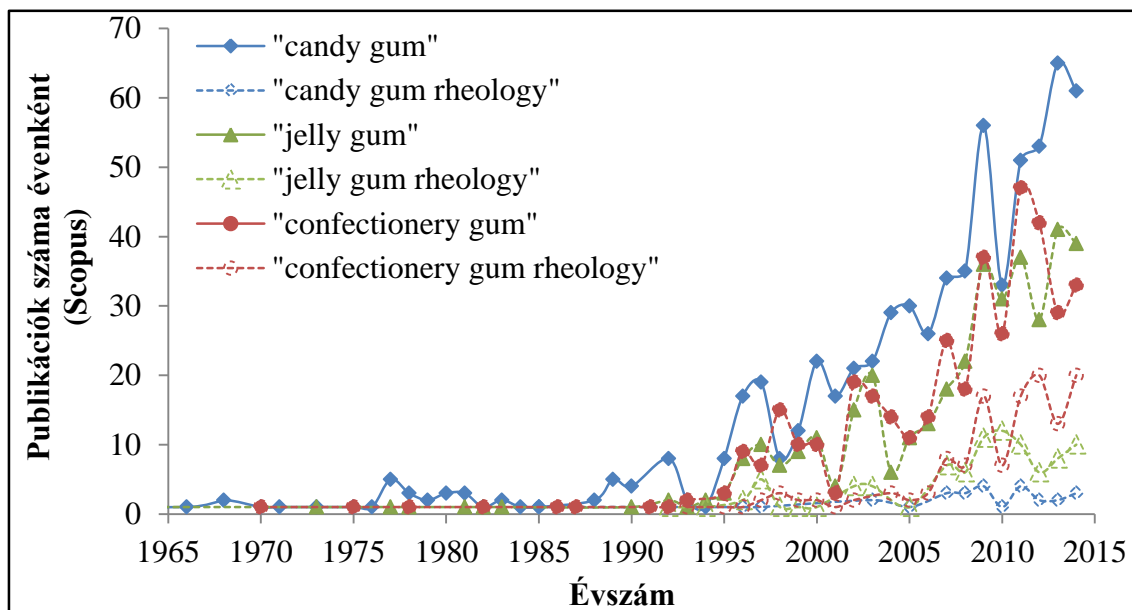
- a nyomófej alakja: sík, gömb, kúp, tű, egyéb (pl. műfog)
- a nyomófej keresztmetszete: a mintával érintkező felületnél kisebb/összemérhető/nagyobb
- a nyomófej közelítési sebessége ($v_{pre\ test}$): 0,1 – 10 mm/s között szabadon választható
- a nyomófej deformációs sebessége ($v_{mesaure}$): 0,1 – 10 mm/s között szabadon választható
- a nyomófej távolodási sebessége ($v_{post\ test}$): 0,1 – 10 mm/s között szabadon választható
- az adatrögzítés gyakorisága a mérés során: 0,1 – 500 PPS között listából választható
- a legkisebb érzékelt erő ($F_{trigger}$) értéke: tetszőleges, általában 0,05-0,1 N
- a terhelő erő értéke: 0 – 250 N között szabadon választható
- a kúszás és a kirugózás ideje: szabadon választható

A mérési paraméterek a célnak megfelelően változtathatóak. Célszerű olyan terhelő erő értéket választani, amely terhelés mellett a relatív deformáció értéke magasabb, ezáltal a kapott eredmények összehasonlíthatóak a TPA mérésekből kapott adatokkal. A kúszási idő megválasztásához érdemes előzetes méréseket végezni (SITKEI, 1981), ugyanis túl rövid idő esetén a kúszás és kirugózás nem megy teljesen végbe, míg túl hosszú idő esetén a mérés időszükséglete indokolatlanul megnő. Természetesen a kúszásnak és a kirugózásnak van egy természetes határa. A kúszás esetében a minta hosszú idő alatt kifolyik a mérőfej alól, ezáltal elvékonyodik és fellép az ún. „platni hatás”, amikor is a mérőfej lényegében már az alátámasztó lemezt nyomja, azaz nem a mérendő anyagról kapunk információt, hanem az alátámasztás keménységéről. A kirugózás esetén egy idő után a minta nem nyeri vissza jobban az eredeti méretét, a plasztikus deformáció állandónak tekinthető.

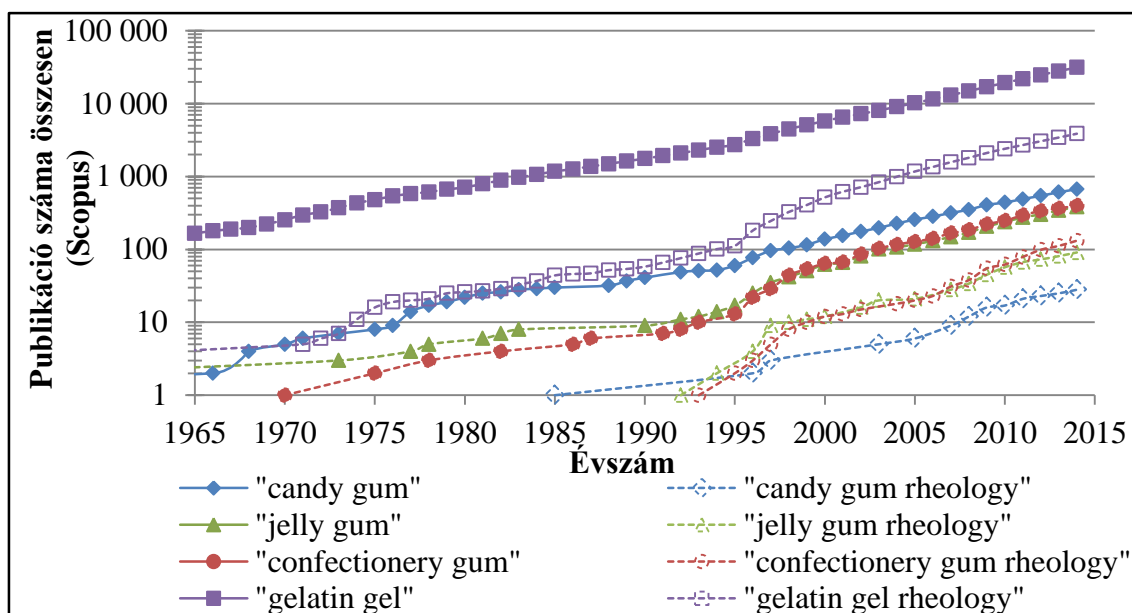
2.4. A zselatin tartalmú gélek reológiája a szakirodalomban

Konkréten a gemicukorkával igen kevés cikk foglalkozik a szakirodalomban, mivel a termékfejlesztés során felmerülő kérdések és problémák legtöbbször a gyártó legszigorúbban őrzött ipari titkai közé tartoznak. A zselatin alapú édesipari gélekkel már jóval több cikk foglalkozik, a zselatin tulajdonságairól és reológiai viselkedésének modellezéséről pedig széleskörű szakirodalom

érhető el (ld. 2.1.2. fejezet vonatkozó részei). A fellelhető szakirodalomban a reológiai témájú publikációk aránya mintegy 10-30%. Az általam fellelt publikációk számát a 12-13. ábra mutatja.



12. ábra: Az évente megjelenő publikációk száma különböző gemicukorka témájú keresőszavakra a Scopus® keresőrendszerben (2015.02.20.)



13. ábra: Az összesen megjelent publikációk száma különböző gemicukorka témájú keresőszavakra a Scopus® keresőrendszerben (2015.02.20.)

A kevés számú, konkrétan a gemicukorkával foglalkozó lepublikált kutatás egyike ÖRSI, DOBSZAI & KOVÁCSNÉ-SZABÓ (2000) cikke, melyben a gemicukorka gélerősségének és savanyú ízének változását vizsgálták különböző páratartalom történő tárolás során. Arra jutottak,

hogy a paradís környezetben tárolt gumicukorkák megpuhulnak, szerkezetük megváltozik, ami a textúra mellett az ízre is hatással van. VOZÁRY, KRISÁN & CSIMA (2011) a gumicukorka reológiai viselkedését vizsgálták hiszterézis görbék felvételével különböző deformációs sebességek és különböző nyomófeszültségek esetén. Azt állapították meg, hogy a gumicukorka elasztikus tulajdonsága nagy mérési sebességek és nagy deformációk esetén jelentősen romlik, mivel a gumicukorka belső térszerkezete jelentősen sérül. HOLM, WENDIN & HERMANSSON (2009) a különböző cukortartalmú zselatin gélek reológiai tulajdonságait elemezte oszcillációs viszkozimetria segítségével, fluoreszcens mikroszkópos képek alapján. MARFIL, ANHÉ & TELIS (2012) TPA mérések alapján elemezte gumicukorral egyenértékű zselatin-glükózzsirup gélek reológiai viselkedését összehasonlítva a kombinált zselatin-keményítő gélek állományi tulajdonságaival.

Gyártanak gumicukorkát kizárólag módosított keményítővel is, amelyek állaga bár kemény, de nem olyan rugalmas, mint a zselatinnal készült gumicukorkáké. Szokás a zselatint módosított keményítővel, vagy más zselésítő anyaggal, pl. pektinnel kombinálni, ez esetben kombinált gélről beszélünk, mivel több zselésítő anyag is van a rendszerben. A kombinált gélek reológiai tulajdonságainak vizsgálata számos kutatás célkitűzése.

ONG és társai (1998) zselatin/keményítő-glükózzsirup gélek fázisátalakulását követték nyomon oszcillációs viszkoziméterrel fagypon alatti, illetve lágyuláspont feletti hőmérsékleteken (a lágyuláspont nem azonos a kristályos szerkezetű anyagok olvadáspontjával, ugyanakkor mindkét esetben szilárd-folyadék fázisátalakulásról van szó). Megállapították, hogy a kombinált gélek esetében a folytonos fázis határozza meg a gél reológiai tulajdonságait. A kombinált gélek több gélesítő anyagot is tartalmaznak, amelyek mindegyike a többitől függetlenül igyekszik létrehozni a saját térhálóját. Azonban a gélesítő anyagok koncentrációviszonya, valamint a közeg pH-ja és ionerőssége meghatározza, hogy melyik komponens alkotja a folytonos fázist és melyik komponens(ek) maradnak elszigetelt, gélesítő komponensben közel telített konglomerátumként a folytonos fázisban. Megfigyelték, hogy a fázisátalakulás során a szilárd jellegű, rugalmas gélből nagy viszkozitású, üvegszerű kolloid szerkezettel bíró folyadék lesz. A kapott eredményeket elektronmikroszkópos felvétellel ellenőrizték. DOUBLER és társai (2000) átfogó munkában elemezték a fellelhető irodalom alapján a különböző fehérje-poliszacharid rendszerek, köztük a zselatin gélek reológiai viselkedését és jellemzőit elektronmikroszkópos felvételekre is alapozva. A fehérje-poliszacharid rendszerek (in)stabilitását és viselkedését a Flory-Huggins elmélet írja le termodinamikai alapokon: a fázis szeparáció az egyes gélesítő anyagok között, valamint az átmenet a folytonosból a szeparált fázisba és viszont az entalpia és entrópia változásokból vezethető le (DE KRUIF & TUINIER (2001). NORDMARK & ZIEGLER (2000) különböző összetételű zselatin-pektin gélek elektronmikroszkópos és fluoreszcens mikroszkópos felvételeit elemezte a kombinált

gélszerkezet felépítésének megértése céljából. A mikroszkópos képek elemzésével sikerült egy összetételt becsló módszert kifejleszteniük. Hasonló vizsgálati módszerrel TROMP és társai (2001) különböző kombinált zselatin gélek szerkezetét elemezték. DEMARS & ZIEGLER (2001) kukoricakeményítő alapú, különböző koncentrációjú zselatin-pektin géleken végzett húzási tesztek, majd az eredményeket összevetette az érzékszervi panel bírálati eredményeivel. Megállapították, hogy a pektin koncentrációjának növelése csökkenti a gél szakítószilárdságát. A zselatin adagolásával még a pektinben gazdag gélekben is erőteljesebb volt a gélképződés, homogénebbé vált az eredetileg diszperz rendszer. Ugyanakkor a kombinált gélek az érzékszervi minősítés során sokkal jobb eredményt értek el, mint a tiszta zselatin gélek. Vizsgálták az összetett gél szerkezetét is fény- és elektronmikroszkóppal. Megállapították, hogy a kombinált gélben szétválik a párhuzamosan jelenlévő zselatinban, illetve pektinben gazdag fázis és a koncentrációviszony határozza meg, hogy melyik anyag adja a gél szerkezetét meghatározó folytonos fázist. Ezzel igazolták MORITAKA és társai (1980) megfigyelését, miszerint a zselatin más gélképző anyagok jelenléte esetén is kialakítja a saját térhálós szerkezetét, erősítve ezzel a gélképződést.

A zselatin reológiai viselkedését minden esetben a zselatin szerkezeti tulajdonságaival lehet megmagyarázni (ROSS-MURPHY, 1992). Különösen igaz ez a több gélesítő komponenst is tartalmazó kombinált gélekre. Az ilyen kombinált gélek esetében a zselésítő anyagok mindegyike saját térhálót hoz létre, azonban a zselésítő anyagok aránya határozza meg, hogy melyik anyag hoz létre folytonos fázist (ONG et al., 1998) és melyik anyag lesz diszpergálva a folytonos fázisban. A külső paraméterek (pH, ionerősség) változtatásával a kialakuló fázisátmenetet illetve szeparációt befolyásolni lehet (PAPAGEORGIOU, KASAPIS & RICHARDSON, 1994). TROMP és társai (2001) különböző kombinált zselatin gélek szerkezetét tanulmányozták konfokális szkennelő fénymikroszkóppal (CSLM) és fluoreszcens mikroszkóppal. A különböző növényi eredetű, szénhidrát típusú zselésítő anyagok (dextrán, karragén, gellán, xantán) jelenlétében egymástól jelentősen eltérő szerkezeteket találtak. A legtöbb esetben elektronmikroszkópos felvételek is igazolják a fázis szeparációt (MARFIL, ANHÉ & TELIS, 2012). Néhány kombinált zselatin-poliszacharid gélekkel foglalkozó publikáció olvasható az alábbi felsorolásban a teljesség igénye nélkül:

- zselatin-agaróz: MORITAKA et al. (1980)
- zselatin-gellán: PAPAGEORGIOU, KASAPIS & RICHARDSON (1994); LAU, TANG & PAULSON (2000); TROMP et al., (2001)
- zselatin-keményítő: ONG et al., (1998); DEMARS & ZIEGLER (2001); MARFIL, ANHÉ & TELIS (2012)

- zselatin-pektin: GROSS et al. (1980); NORDMARK & ZIEGLER (2000); DEMARS & ZIEGLER (2001)
- zselatin-xantán: TROMP et al., (2001); ALTAY & GUNASEKARAN (2013).

A zselatin tulajdonságai erősen függenek a zselatin típusától (A vagy B) és hogy milyen állati kötőszövetből (sertés, szarvasmarha, csirke, hal, stb.) vonták ki. NORMAND és társai (2000) különböző molekulatömegű, koncentrációjú és hőmérsékletű zselatin gélek oszcillációs viszkoziméterrel felvett görbéi alapján másodrendű fázisátalakulási modellt alkotottak és elemezték a létrejövő térhálós tulajdonságainak függését a molekulatömegtől. MONTERO, FERNÁNDEZ-DÍAZ & GÓMEZ-GUILLÉN (2001) nyelvhál és tőkehal bőréből kivont zselatinok nagynyomású kezelését követően megállapították, hogy még a hasonló típusú zselatinok is jelentősen eltérő tulajdonságokkal rendelkezhetnek. SEGTMAN & ISAKSSON (2004) a zselatin gél szerkezetének változását NIR spektrumok elemzésével követte nyomon a zselatin forrása (A vagy B típus), a hőmérséklet és a gél képzési idő függvényében. A spektrumok feldolgozásával meg tudták különböztetni a különböző eredetű zselatinokat egymástól és a szerkezet változását is ki tudták mutatni adott hullámhossz tartományokon belül az intenzitás változása alapján.

A különböző gélekre vonatkozó vizsgálati módszereket az 1970-es években dolgozták ki. OLLKU & RHA (1975) a medvecukor texturális tulajdonságai és az összetétel közötti összefüggést penetrometriás mérésekkel vizsgálva a gumicukorkához hasonló reológiai viselkedést figyelt meg. Az alginát gélek reológiai modelljét MITCHELL & BLANSHARD (1976) kúszási vizsgálatok alapján egy általánosított (2-3 Kelvin-Voigt elemet tartalmazó) Kelvin-Voigt-moddal közelítették. Megállapították, hogy a gél erőssége függ a jelenlévő ionok koncentrációjától (a Ca^{2+} ionok jelenléte a gél rugalmasabbá tette) és a keresztkötések erősségétől (ez magyarázza a gélerősség hőmérséklet függését is). MORITAKA és társai (1980) agaróz-zselatin kombinált gélek oszcillációs viszkozimetriás mérései során megfigyelték, hogy a kombinált gélek erőssége a hőmérséklet növelésével csökken, mivel a másodlagos kötések felbomlanak. Megállapították továbbá, hogy a kombinált gélek viszkozitása és tárolási modulusa növekvő zselatin koncentráció esetén egyre nagyobb mértékben függ a hőmérséklettől (ennek magyarázata szintén a keresztkötések hőérzékenységből fakad). GROSS és társai (1980) kúszási és relaxációs tesztek alapján modellezték a szacharóz alapú pektin gélek reológiai viselkedését. A pektin gélek relaxációját két párhuzamosan kapcsolt Maxwell-moddal tudták a legjobban közelíteni, míg a kúszásnál a Burgers-modellt találták a legpontosabbnak. A modellek rugalmas modulusai alapján meg tudták különböztetni a különböző összetételű pektin géleket, továbbá szoros kapcsolatot találtak a reológiai paraméterek és a kémiai összetétel között. A pektinháló a különböző kezelések (sav, észterezés, stb.) hatására eltérő hosszúságú láncokra bomlik, amelyek eltérő tulajdonságú pektin gél létrehozásához vezetnek. Kúszási és

relaxációs tesztekben MITCHELL (1980) megállapította, hogy a különböző poliszacharid és protein gélek (köztük a zselatin is) 0,1 relatív deformáció értékig szabályos, lineáris viszkoelasztikus viselkedést mutatnak. Azonban ennél nagyobb deformáció esetén a nem-kovalens keresztkötések felszakadása miatt a gél szerkezete megváltozik, ami a reológiai paraméterek változását eredményezi (ugyanerre a megállapításra jutott később FOEGEDING (2007), valamint VOZÁRY, KRISÁN & CSIMA (2012) is). MITCHELL (1980) a gélerősség hőmérséklet függését kapcsolatba hozta a viszkoelasztikus tulajdonság változásával. Megállapította továbbá, hogy a szakításos roncsolási tesztek önmagukban nem elegendők a gél tulajdonságainak vizsgálatához, szükség van a kis deformációkkal végzett vizsgálatokra is. BAGLEY (1983) különböző vizsgálati módszereket javasolt (nyírás tubuson keresztül való nyomással, kúszási és relaxációs tesztek) a viszkoelasztikus tulajdonsággal rendelkező élelmiszeripari anyagok (köztük gélek) vizsgálatára. Javasolta a Burgers-modell használatát a viszkoelasztikus viselkedés leírására nagy deformációk esetében is. Megállapította, hogy a nem-lineáris reológiai viselkedésű anyagok kúszása esetén a rugalmassági modulus a terhelő feszültség nagysága mellett függ a relatív deformáció mértékétől és terhelési idő hosszától is. HIGGS & ROSS-MURPHY (1990) különböző koncentrációjú zselatin gélek kúszási görbéi alapján meghatározták a viszkozitás koncentrációfüggését és összevetették a kapott eredményeket az irodalomban fellelhető oszcillációs mérésekből származó adatokkal. MIOCHE & PEYRON (1995) az élelmiszer állomány, a rágási tulajdonságok és a mechanikai paraméterek (keménység, törékenység) közötti kapcsolatot elemezték különböző, jellegzetes reológiai karakterisztikájú anyagokon kompressziós tesztek (hiszterézis görbe felvétele) segítségével. Megállapították, hogy a rugalmas anyagok esetén a rugalmasság és a keménység szoros függvénykapcsolatban áll egymással. HAMANN és társai (2006) átfogó tanulmány keretében hasonlították össze az egytengelyű nyomási, nyírási és a csavarási módszereket a gélek esetében. Mindhárom módszer esetében a roncsolási határig terhelték a géleket és elemezték a különböző módszerek paraméterei (rugalmassági/nyírási/csavarási modulus és relatív deformáció) közötti matematikai kapcsolatot. Azt tapasztalták, hogy az egyes igénybevételekkel szemben a gélek ellenállása (roncsolási erő és deformáció) más és más értékű, de a paraméterek egymásból becsülhetőek. Megállapították, hogy a gélek húzás/nyomással szemben gyengébbek, míg a nyírási, csavarási igénybevételt jobban elviselik a gél szerkezetben lévő számos keresztkötésnek köszönhetően. HOLM, WENDIN & HERMANSSON (2009) fluoreszcens mikroszkópos mérési módszerrel vizsgálták a különböző cukortartalmú zselatin géleken belül a cukor diffúzióját és a gélek szerkezetét. MARFIL, ANHÊ & THELIS (2012) különböző összetételű zselatin-keményítő kombinált gélek texturális tulajdonságait elemezték TPA görbék alapján és megállapították, hogy a tiszta keményítő gél adhéziója és ruganyossága a legnagyobb. A kombinált zselék esetében a keményítő adagolása termodinamikailag instabilabbá teszi a gélét. Állandó zselatin koncentráció

esetén a keményítő adagolása növeli a kombinált gél keménységét és áttetszőségét, de csökkenti a szálasságot és az adhéziót. A gélekről készült elektronmikroszkópos felvételek elemzése megerősítette, hogy a gél szerkezete inhomogénebbé válik a keményítő adagolásával, sok aprókeményítő szemcse helyezkedik el szigetként a zselatin fázisban.

Külön figyelmet érdemel a reológiai vizsgálatokon belül az érzékszervi tulajdonságok, a textúra, valamint a reológia kapcsolatát magyarázó kutatások köre. E területen sok esetben ma is a rágás biomechanikai modellezését és megértését célzó kutatások (pl. elektromiográfia) vannak előtérben (FOEGEDING et al. (2001); VAN DER BILT (2002); ÇAKIR et al. (2012); STOKES, BOEHM & BAIER (2013)). Máig folyik a szakmai diskurzus a textúra és a reológia viszonyát illetően (WILKINSON, DIJKSTERHUIS & MINEKUS, 2000). Az kijelenthető kétség nélkül, hogy a textúra ugyanúgy érzékszervileg érzékelhető tulajdonság, mint a szín, az illat, vagy a látvány (SZCZESNIAK, 2002), azonban a mérhető texturális tulajdonságok és a reológiai tulajdonságok kapcsolata nem tisztázott teljes mértékben (FOEGEDING, 2007). Minden esetre nem hagyható figyelmen kívül a tény, hogy a termék minőségét a texturális és reológiai tulajdonságok nagy mértékben meghatározzák. A gumicukorka esetében ez hangsúlyozottan érvényes (ld. pl. ÖRSI, DOBSZAI & KOVÁCSNÉ-SZABÓ (2000)).

2.5. A szakirodalom értékelése

A reológia, mint a félig szilárd – félig folyékony anyagokkal foglalkozó tudomány alig több, mint 100 éves múltra tekint vissza. A viszkoelasztikus és elasztoplasztikus tulajdonság tudományos vizsgálata a reológiával egyidős. A különböző elméleti és empirikus reológiai modellek a XX. század közepére kidolgozásra kerültek. A gélek viszkoelasztikus tulajdonságának szabványos mérése Bloom 1925-ös szabadalmával vette kezdetét. A kúszási és relaxációs mérések, valamint az ezeket ötvöző CRT mérési módszer mellett az 1960-as évek végétől került kidolgozásra a TPA módszer, mint az élelmiszer textúra általános leírására szolgáló mérési módszer. A '80-as évektől egyre inkább a rotációs és oszcillációs viszkozimetria nyert teret a kutatások során, de bizonyos anyagoknál és esetekben továbbra is alkalmazzák a klasszikus, kompressziós módszereket. Mindeközben folyamatos vita zajlik a textúra, a reológia és az érzékszervi jellemzők közötti kapcsolatáról.

A különböző forrásokból származó zselatin aminosav összetétele a XX. század első felében, az 1930-as évektől meghatározásra került, de a reológiai viselkedés sokáig nem volt a kutatás tárgya. A különböző édesipari gélek reológiai modellezése az '60-es években került a kutatások fókuszába. Eleinte az egy zselésítő komponenst tartalmazó „tisztá” gélek reológiai viselkedését kutatták klasszikus penetrometriás mérések segítségével. A műszeres mérés technika és az adatelemzéshez szükséges számítási kapacitás fejlődésével a több zselésítő komponenst is tartalmazó kombinált

géleket is tanulmányozták rotációs és az oszcillációs viszkozimetria alkalmazásával. Az elméleti úton levezetett reológiai modelleket felváltották a mérési adatokból matematikai úton fejlesztett modellek. Az 1990-es évektől a különböző elektronmikroszkópos képalkotási eljárások segítségével egyre inkább teret nyertek a mikrostruktúrát is vizsgáló kutatások, mivel az anyag makroszkopikus reológiai viselkedését a szerkezeti felépítésből kiindulva is meg lehet magyarázni. Az ezredfordulót követően a hangsúly erőteljesen a kombinált gélek reológiai viselkedése és az új eredetű zselatinok tulajdonságainak kutatása felé tolódott el. Ezzel párhuzamosan természetesen mindig folytak kísérletek a gélesedés, mint fázisátalakulás folyamatának reakciókinetikai vizsgálatára vonatkozóan. Itt is sokat segített az elektronmikroszkópos képalkotás alkalmazása a kapott elméleti eredmények igazolására.

Napjainkra a reológiai kutatások között az édesipari alkalmazások viszonylag ritkák, legtöbbször új eredetű zselatinok, vagy kombinált gélek gyógyszer- és vegyipari alkalmazása a kutatás tárgya. Az anyagszerkezetet kutató publikációk között a gélek vizsgálata nem túl gyakori, ugyanakkor a reológiai modellezés területén az összetett gélek vizsgálata frekvenciált téma. Természetesen minden nagyobb gyártónál is folyamatosan zajlik a termékfejlesztés, azonban ezek a kutatások leginkább a „gyárkapun belül” történnek, publikációjuk a konkurenciaharc miatt ritka. A receptúra és a technológia kismértékű megváltoztatása is jelentősen befolyásolhatja a végtermék minőségét, ezért a „Bevált receptúrán ne változtass!” szemlélet miatt a kutatás néha háttérbe szorul a termelés gazdaságossági mutatói mellett. Ugyanakkor semmiképpen sem lehet a területet „agyonkutatottnak” tekinteni. A fogyasztói igények kielégítése újabb és újabb technológiai lépéseket, új receptúrát, új összetevőket igényel, illetve a meglévő ismeretek folyamatos bővítését, alaposabb megértését.

Összességében kijelenthető, hogy a zselatin gélek szerkezete és reológiai viselkedése részletesen le van írva a szakirodalomban, azonban a kombinált gélek kutatása folyamatosan fejlődő terület. Ilyen például a kombinált gélekkel készült gumicukorkák vizsgálata (jelenleg még a kizárólag zselatinnal készült termékek a gyakoriak).

3. CÉL

Munkám célja, hogy jól leírható műszeres mérések és jól illeszthető reológiai modellek alkalmazásával megállapítsam a zselatin alapú gumicukorkák azon lényeges reológiai paramétereit, amelyek a későbbiekben összevethetőek az érzékszervi minősítéssel nyert eredményekkel. Azonban jelen dolgozatnak nem tárgya sem az érzékszervi minősítés eredményeinek elemzése, sem azok összevetése az objektív műszeres mérésből származó eredményekkel. Továbbá jelen dolgozat kizárólag a zselatin alapú gumicukorkák vizsgálatával foglalkozik.

A fent leírt megfontolásból esett választásom a TPA és a CRT módszerekre.

A TPA mérések paraméterei nagyon jól összevethetőek a rágási tulajdonságokkal, mivel a módszer a rágást imitálja. Céлом a TPA görbékből meghatározni többek között a gumicukorka keménységét, kohézióját, ragacsosságát, amelyek műszeresen is jól mérhető érzékszervi tulajdonságok.

A CRT görbék kúszási és relaxációs szakasza alkalmas a különböző reológiai modellek illesztésére. Céлом olyan többelemű reológiai modell illesztése, amely a CRT görbének mind a kúszási, mind a kirugózási szakaszait ugyanazon, de számértékileg legalábbis nagyon hasonló paraméterekkel tudja leírni. Már a háromelemű modellek is képesek leírni a kúszási és a relaxációs folyamatot, azonban gyakorlati megfontolásból csak a néhány (3-4) elemet tartalmazó reológiai modellek alkalmazása jöhet szóba, mivel az ennél összetettebb modellek matematikai kezelése már igen bonyolult.

Munkám további célja a gumicukorka különböző hőmérsékleteken történő tárolása során bekövetkező állományi változásainak nyomon követése TPA és CRT görbék paramétereinek segítségével. Ehhez kapcsolódóan célom olyan mérések végzése is, ahol csak a hőmérséklet függvényében vizsgálom a gumicukorka reológiai paramétereit.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. A gümükorka

A kísérletekhez kiskereskedelmi forgalomban kapható, zselatin alapú gümükorkákat használtam. A felhasznált gümükorkák egy nagy nemzetközi édesipari cég hazai leányvállalatának piacvezető termékei voltak. Mivel a kutatást lehetővé tevő gyártói megrendelés titoktartásra kötelez a termék gyártójának és a termékek megnevezésével, illetve a tudomásomra jutott technológiai információkkal kapcsolatban, ezért bizonyos információk, adatok közlése nem lehetséges a dolgozatomban.

A gyártó a termék csomagolásán közli a gümükorka összetevőit csökkenő tömegarány szerint:

- glükóz szirup
- kristálycukor
- zselatin
- dextróz
- gyümölcslevek gyümölcskoncentrátumból (színanyagok, pektinmentes)
- citromsav (a zselésedéshez kell savanyúságot szabályozó anyagként)
- gyümölcs- és növénykivonatok (illat- és ízanyagok, pektinmentes)
- aromák (ízanyagok)
- sárga és fehér méhviasz (fényezőanyag)
- karnauba viasz (fényezőanyag)
- bodzakivonat (fényezőanyag)
- fruktóz (fényezőanyaghoz kell)
- invertcukorszirup (fényezőanyaghoz kell).

Az egyes szénhidrát alapanyagok pontos arányát, a felhasznált víz mennyiségét, valamint a felhasznált zselatin mennyiségét, eredetét a gyártó ipari titoknak minősítette, így azokat nem adhatom meg. A különböző gyümölcslevek, valamint a gyümölcs- és növénykivonatok a gyártó közlése szerint mind-mind természetes eredetűek, akárcsak az alkalmazott aromák.

Az általam vizsgált gümükorkák szacharóz-alapú zselatin zselék voltak, melyek gyártástechnológiája a következő:

- A vizes szacharóz oldatba adagolják a glükóz szirupot és a dextrózt, majd az oldatot folyamatos keverés mellett adott hőfokra melegítik.
- Ezzel párhuzamosan meleg vízben duzzasztják a por állagú zselatint, amit a forró cukoroldathoz adagolnak. A kapott masszát keverik, homogenizálják.

- Közvetlenül az öntés előtt adagolják a forró masszához a gyümölcsleveket, a gyümölcs- és növénykivonatokat, valamint a vizes citromsav oldatot.
- Az öntéshez szükséges negatív öntőformákat finomra őrölt kukoricakeményítő púderből készítik. Fatálcákat színültig töltenek keményítőpúderrel, majd ezekbe egy pozitív, gipszből mart formával préselik az öntőformákat. A préselt öntőformákba géppel öntik a forró masszát.
- A tálcákat 48-72 órán át hagyják szilárdulni szobahőmérsékleten folyamatos szellőztetés mellett. A szilárdulás folyamán száradás is végbemegy, mivel a nedvesség a szilárduló gélből a keményítő púderbe diffundál. A folyamat végére nedvességtartalma egyensúlyi értékre áll be, 18 m/m% körül. Saját méréseim alapján a vizsgált gumicukorka víztartalma kvarchomokos izzítással meghatározva 1% alatti, ami igazolja a 2.1.2.1. fejezet utolsó bekezdésében (8. oldal alján) lévő megállapítást.
- A megszilárdult gumicukorkákat kiborítják az öntőformákból és egy forgó dobban méh- és karnaubaviasszal vonják be, ami egyszerre fényezi a gumicukorkákat és meggátolja azok összetapadását.
- Az elkészült terméket tömeg szerint porciózzák és megfelelő vízgőz- és aroma áteresztőképességgel rendelkező műanyag fóliából készült tasakokba csomagolják.

A kísérletekhez felhasznált gumicukorkákat a vizsgálatok megkezdéséig eredeti kiszerelésben és bontatlan csomagolásban tároltam fénytől védve, alacsony hőmérsékleten (hűtőszekrényben). A rövid- és hosszúidejű tárolási kísérletek mintáit is eredeti kiszerelésben, sértetlen csomagolásban tároltam adott hőmérsékleteken, de ügyeltem a páratartalom csökkentésére és a fénytől való védelemre. A mérések során törekedtem arra, hogy a csomagolást csak közvetlenül a mérés előtt bontsam ki. A felbontott zacskókat egy zárt, száraz, szobahőmérsékletű termoszba helyeztem, onnan vettem ki egyesével a gumicukorkákat.

4.2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

4.2.1. Texture Profile Analysis (TPA)

A méréseket a tanszéken rendelkezésemre álló Stable Micro Systems Ltd. gyártmányú TA-XT.2 precíziós penetrométerrel végeztem, Ø=75 mm átmérőjű, hengeres, sík nyomófelszínű alumínium mérőfejjel (gyári jel: P75). Az egyes mérési sorozatok pontos beállításait a 2. táblázat tartalmazza. A kapott görbékből a megfelelő jellemzőket a Texture Exponent 1.21. és az MS Office® Excel 2003, valamint Excel 2010 szoftverek segítségével számítottam ki.

A műszer beállításai a mérések során a következők voltak:

- üzemmód: erőmérés kompresszióban ('Force measure in Compression')
- program: 'cycle until count'

Azért nem a műszer előre beprogramozott 'T.P.A.' programját használtam, mert abban a mérési sebesség csak a második kompresszió ciklus végéig érvényes, a második tehermentesítés során már a távolodási sebességgel mozog a fej. Az így felvett TPA-görbékről nem lehetséges minden paraméter leolvasása, ill. számítása. A kiválasztott 'cycle until count' üzemmódban a TPA mérés teljes egészében megvalósult, mivel a mérési sebesség végig állandó.

- ciklusok száma: 2
- ciklusok közti szünet: 0 s
- megközelítési sebesség ($v_{pre\ test}$): 1 mm/s ill. 2 mm/s (mérési sorozattól függően)
- deformációs sebesség (v_{mes}): 0,1 mm/s ill. 0,2 mm/s (mérési sorozattól függően)
- távolodási sebesség ($v_{post\ test}$): 1 mm/s ill. 5 mm/s (mérési sorozattól függően)
- deformáció mértéke: $\varepsilon = 0,5$
- legkisebb erő ($F_{trigger}$): 0,05 N
- adatrögzítési gyakoriság: 25 PPS ill. 50 PPS (mérési sorozattól függően)

Az 50 PPS adatrögzítés mellett felvett görbék kiértékelése során a mérési zaj gondokat okozott a kiértékelésnél, ezért idővel általánosan a 25 PPS adatrögzítést alkalmaztam.

2. táblázat: A TPA mérés beállításai az egyes mérési sorozatok esetében

	mérési sorozatok			
mérési sorozat célja	tárolási hőmérséklet hatása	hosszú idejű tárolás hatása	CRT beállítások vizsgálata	reológiai modell illesztése
fejezet	4.3.1.	4.3.2.	4.3.3.	4.3.4.
v_{pre} , mm/s	1,0	2,0	<u>Nem volt TPA mérés!</u>	<u>Nem volt TPA mérés!</u>
v_{mes} , mm/s	0,1	0,2		
v_{post} , mm/s	1,0	5,0		
ε , 0	0,5	0,5		
$F_{trigger}$, N	0,05	0,05		
adatrögzítés, PPS	50	25		

4.2.2. Creep Recovery Test (CRT)

A méréseimet a korábban említett Stable Micro Systems Ltd. gyártmányú TA-XT.2 precíziós penetrométerrel végeztem sík felületű, $\varnothing=75$ mm átmérőjű, hengeres alumínium nyomófejjel (gyári jel: P75). Az egyes mérési sorozatok pontos beállításait a 3. táblázat tartalmazza. A kapott görbékől a megfelelő jellemzőket a Texture Exponent 1.21. és az MS Office® Excel 2003 illetve Excel 2010 szoftverek segítségével számítottam ki.

A műszer beállításai a következők voltak:

- üzemmód: erőmérés kompresszióban ('Force measure in Compression')
- program: 'relaxation test'
- terhelő erő: 1; 2; 5; 5,5; 7; ill. 10 N (sorozattól függően)
- megközelítési sebesség ($v_{pre\ test}$): 1 ill. 2 mm/s (sorozattól függően)
- deformációs sebesség (v_{mes}): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ill. 0,5 mm/s (sorozattól függően)
- távolodási sebesség ($v_{post\ test}$): 1 ill. 5 mm/s (sorozattól függően)
- kúszási idő: 0,30, 60, 90 ill. 120 s (sorozattól függően)
- legkisebb erő (F_{trig}): 0,05 N ill. 0,1 N (sorozattól függően)

Az $F_{trig} = 0,05$ N beállítás sokszor vezetett hibás mérésekhez, ezért idővel a 0,1 N értéket állítottam be trigger erőként.

- adatrögzítési gyakoriság: 10, 25 ill. 50 PPS (sorozattól függően)

Az 50 PPS adatrögzítés mellett felvett görbék kiértékelése során a mérési zaj gondokat okozott a kiértékelésnél, ezért idővel általánosan a 25 PPS, majd a 10 PPS adatrögzítést alkalmaztam.

3. táblázat: A CRT mérés beállításai az egyes mérési sorozatok esetében

	mérési sorozatok			
mérési sorozat célja	hőmérséklet hatása	hosszú idejű tárolás hatása	CRT beállítások vizsgálata	reológiai modell illesztése
fejezet	4.3.1.	4.3.2.	4.3.3.	4.3.4.
v_{pre} , mm/s	1,0	2,0	2,0	2,0
v_{mes} , mm/s	0,1	0,2	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5	0,2
v_{post} , mm/s	1,0	5,0	5,0	5,0
F, N	5 N ($\varepsilon: \approx 0,5$)	5 N ($\varepsilon: \approx 0,5$)	1; 2; 5,5; 7; 10	1, 2, 5, 7, 10
$t_{kúszás} = t_{kirugózás}$, s	60	60	0; 30; 60; 90; 120	60
$F_{trigger}$, N	0,05	0,05	0,05	0,1
adatrögzítés, PPS	50	25	25	10

Az SMS készülék 'relaxation test' nevű beépített programjának elnevezése többszörösen megtévesztő. Egyrészt, mert a teszt nem csak egy vizsgálatból áll, hanem tartalmaz egy terhelési, egy kúszási, egy tehermentesítési és egy kirugózási szakaszt is. Másrészt, mert a relaxáció, avagy a nyugalmi állapotba (vissza)térés alapvetően olyan vizsgálatot jelent, ahol egy állandó deformáció fenntartása alatt méri a deformáció fenntartásához szükséges feszültség csökkenését. Itt azonban egy speciális relaxáció zajlik, hiszen a terhelő erő a kirugózás fázisában zérus (0 N), azaz a minta kirugózásának nincs akadálya.

A terhelő erő és a kúszási/kirugózási idő értékének kiválasztása előmérések alapján történt. Az 5 N terhelés megfelelt a szobahőmérsékletű, friss gumicukorka $\varepsilon = 0,5$ relatív deformációjához szükséges terhelésnek, emellett jól mérhető volt. Az $\varepsilon \approx 0,5$ relatív deformáció megfelelt a TPA méréseknél használt deformációnak. A kúszási és a kirugózási idő értéke gyárilag beprogramozottan azonos volt, nem volt beállítható eltérő hosszúságú idő a két szakaszra. Az előmérések során a $t = 60$ s bizonyult megfelelőnek, mert ennyi idő alatt a deformáció sebessége már állandósul (SITKEI, 1981).

4.3. Az elvégzett kísérletek áttekintése (2011-2014)

4.3.1. Tárolási hőmérséklet hatása a reológiai tulajdonságokra (2011)

A zselatin gél lágyulási/dermedési pontja függ a zselatin koncentrációtól: 10%-os koncentráció esetén a gél lágyulási pontja 29°C körül van (GÁBOR, 1987). A gumicukorka a tárolás során sokszor ennél magasabb hőmérsékletnek van kitéve (szállítás, polcon tárolás, otthoni elhelyezés, stb.). A kísérletek célja ezért a tárolási hőmérsékletnek a gumicukorka reológiai paramétereire való hatásának vizsgálata volt.

A hőmérsékletnek a gumicukorka reológiai jellemzőire gyakorolt hatásának megállapítására a tárolás során nagy valószínűséggel előforduló hőmérsékleteken végeztem méréseket. A vizsgálathoz a gyártótól kapott, a kiskereskedelmi forgalomban kaphatóval azonos gumicukorkákat használtam. A mérési sorozatban a bontatlan, gyári csomagolású mintákat tíz csoportban, különböző hőmérsékleteken (14°C, 16°C, 18°C, 20°C, 22°C, 24,5°C, 26°C, 28°C, 30°C, és 32°C) tároltam 72 órán keresztül 50%±10% relatív páratartalom mellett. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem. Minden egyes tárolási hőmérsékleten két zacskót tároltam és a két zacskóból összesen 20 mintát mértem meg a 3. táblázat 1. oszlopában olvasható beállítások szerint.

A kapott adatokból Arrhenius-típusú exponenciális modell illesztésével vizsgáltam az egyes reológiai paraméterek hőmérséklettől való függését és elemeztem a paraméterek változásainak összhangját.

4.3.2. Hosszú idejű tárolási kísérlet (2011-2012)

A kísérlet célja a tárolási körülmények (hőmérséklet, idő) hatásának vizsgálata a gumicukorka reológiai paramétereire a gyártó által vállalt minőség megőrzési idő alatt. A kísérletsorozathoz a mintákat a gyártótól kaptam, azonos gyártási tételből származó, ugyanolyan típusú mintákat használtam.

A bontatlan, gyári csomagolású mintákat négy csoportra osztva, négy különböző hőmérsékleten (15°C, 20°C, 25°C és 30°C) tároltam 12 hónapon keresztül (2011.06.01-től 2012.06.01-ig) hőmérséklet szabályzással ellátott 10 liter űrtartalmú hűtőládákban. Az állásos hőmérsékletszabályozásról egy kapcsoló relé gondoskodott, amely a mért hőmérséklet alapján $\pm 0,5^\circ\text{C}$ pontossággal, $0,3^\circ\text{C}$ kapcsolási holtáv mellett működtette a 12V egyenfeszültségről táplált Peltier-cellákat. A hűtés és a fűtés a Peltier cella bekötésének relés felcserélésével volt lehetséges. A levegő nedvességtartalmának beállításáról a hűtőláda légcserélő nyílásánál, valamint a hűtőláda belsejében egy rácson elhelyezett szilikagél golyó réteggel gondoskodtam. A szilikagél golyókat havonta regeneráltam szárítószekrényben. A tárolás kezdetén, valamint minden tárolási hónap elején 2-2 zacskót vettem ki a hűtőládákból. Ezeket rögtön megmértem a 3. táblázat 2. oszlopában olvasható beállítások szerint, csoportonként és mérési módszerként 30-30, összesen 3840 mintát (4 hőmérséklet x 2 módszer x 16 alkalom x 30 ismétlés = 3840 minta).

A görbéről leolvasott illetve kiszámolt paramétereket korreláltattam a tárolási idővel, majd modell illesztéssel felvettem az egyes paraméterek trendjét. Összehasonlítottam a különböző hőmérsékleteken tárolt minták paramétereinek változásait és elemeztem a tárolási körülmények kereszthatásait.

4.3.3. CRT beállításainak vizsgálata (2013)

A kísérlet célja annak eldöntése, hogy a CRT módszer három fő paramétere közül (terhelő erő, kúszási/kirugózási idő, és deformációs sebesség) melyik a legerősebb hatású az eredményekre nézve, illetve a gumicukorka esetében mely beállítások használata a legcélszerűbb.

A kísérlet céljára kiskereskedelmi forgalomban kapható gumicukorkákat használtam, ugyanazon gyártó azonos termékét (a gyártási tétel azonossága nem volt megállapítható). A méréseket szobahőmérsékleten végeztem, a 3. táblázat 3. oszlopában lévő beállítások szerint, beállításoként 3-3 ismétléssel (összesen 5 erő * 5 idő * 5 sebesség * 3 ismételtes = 375 mérés).

A mért adatokból adatredukció után egy 2^3 típusú teljes faktoros kísérletterv (KEMÉNY & DEÁK, 1993) elemzését végeztem el. A három faktor minimum, alap, ill. maximum értékei, valamint a kísérleti beállítások (4. táblázat) a következők voltak:

faktor	menyiség neve, jele	$z_{j,min}$	$z_{j,0}$	$z_{j,max}$	$\Delta z_j = \frac{(z_{j,max} - z_{j,min})}{2}$
z_1	erő (F, N)	1 N	5,5 N	10 N	4,5 N
z_2	sebesség (dD/dt , mm/s)	0,1 mm/s	0,3 mm/s	0,5 mm/s	0,2 mm/s
z_3	kúszási idő (t, s)	30 s	60 s	90 s	30 s

4. táblázat: A CRT beállításainak vizsgálatára szolgáló kísérletterv mérési pontjainak beállításai

eredeti faktorok				transzformált faktorok							
#	F, N	dD/dt , mm/s	t, s	$x_j = (z_{ji} - z_{j0})/\Delta z_j$							
i	z_1	z_2	z_3	x_0	x_1	x_2	x_3	x_{12}	x_{13}	x_{23}	x_{123}
1	1	0,1	30	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	10	0,1	30	1	1	-1	-1	1	-1	1	1
3	1	0,5	30	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	10	0,5	30	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
5	1	0,1	90	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	10	0,1	90	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	0,5	90	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	10	0,5	90	1	1	1	1	1	1	1	1

A kísérletterv eredményeit figyelembe véve meghatároztam, hogy melyik faktor milyen hatással van a mérési eredményekre, illetve hogy melyik faktor hatása a legjelentősebb. A mért CRT paraméterek értékeire többváltozós lineáris modellt illesztettem. Az eredmények ismeretében javaslatot tettem a gumicukorka esetében alkalmazható legjobb beállítás megválasztására.

4.3.4. A reológiai modell meghatározása (2014)

A kísérlet célja a gumicukorka reológiai modelljének meghatározása CRT módszer segítségével. A kereskedelmi forgalomban is kapható, azonos típusú, szacharóz és zselatin alapú gumicukorkákat szobahőmérsékleten mértem meg a 3. táblázat 4. oszlopában olvasható beállítások szerint, 20-20 ismétléssel minden mérési beállításban ($5 \text{ erő} \cdot 20 \text{ ismétlés} = 100 \text{ mérés}$).

A kapott CRT görbék erő, deformáció és idő adatsoraiból kivágtam a kúszási és a kirugózási szakaszokat. A kúszási szakaszt úgy definiáltam, hogy a maximális deformációhoz tartozó időadattól visszszámoltam 60 s-ot és az így kapott $60 \text{ s} \cdot 10 \text{ PPS} + 1 = 601$ pontból álló adatsort dolgoztam fel. A kirugózási szakaszt úgy definiáltam, hogy a legutolsó mérési ponttól visszszámoltam 58 s-ot és az így kapott $58 \text{ s} \cdot 10 \text{ PPS} + 1 = 581$ pontból álló adatsort dolgoztam fel. Azért nem 60 s-ot kerestem vissza, mert a tehermentesítéskor a műszer a trigger erő elérésekkor hirtelen megállította a mérőfej távolodását és az így kapott erőlökés megtörte a deformáció csökkenését. Ezt a mintegy 2 s hosszúságú szakaszt ki kellett vágnom a kirugózási szakaszokból, mert lehetetlenné tette a pontokra történő függvényillesztést.

Kísérletet tettem a számítások egyszerűsítése érdekében a kiértékelendő adatpontok számának csökkentésére. Ehhez DÉNES és társainak (2012) módszerét használtam: A rögzített adatpontokból az R Project 3.0.1. program felhasználásával minden tízedik pontot kiválasztottam, majd Savitzky-Golay módszerrel (SAVITZKY & GOLAY, 1963) simítottam a görbét. Az így kapott adatsort könnyebb volt kezelni, amiből publikáció is született (CSIMA, DÉNES & VOZÁRY, 2014). A továbbiakban azonban nem volt szükségem erre az egyszerűsítésre, mivel enélkül is sikerült az adatok kiértékelése, ezért a későbbiekben nem alkalmaztam ezt a adatcsökkentést.

Az egyes gumicukorkák terheléssel párhuzamos méretének (azaz a minta magasságának) ismeretében kiszámoltam a relatív deformáció (ϵ) változását az egyes szakaszokra. Ezekre az $\epsilon(t)$ adatsorokra négy különböző, többelemes reológiai modell alapegyenlete szerinti görbéket illesztettem mind a kúszási- mind a kirugózási szakaszokra az MS[©] Office[®] Excel program Solver bővítményének használatával. Az illesztés során mindig a residuum négyzetösszeg minimumára optimaltam (legkisebb négyzetek módszere).

Mindegyik reológiai modellre kiszámítottam az illesztés jóságát jellemző statisztikai mutatókat: determinációs együttható (R^2); közelítés átlagos hibája (RMSEP); Durbin-Watson próbastatisztika értéke (DW).

- 3 elemű modell (Poynting-Thomson-modell)

kúszásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_r}}\right) \rightarrow \varepsilon = a + b \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{c}}\right)$

kirugózásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_r}}\right) \cdot e^{-\frac{t}{T_r}} \rightarrow \varepsilon = b \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_1}{c}}\right) \cdot e^{-\frac{t}{c}}$

ahol t_1 : kirugózás kezdetéig eltelt idő

- 3 elemű nyújtott exponenciális modell (módosított Poynting-Thomson-modell)

kúszásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{T_r}\right)^\beta}\right) \rightarrow \varepsilon = a + b \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{c}\right)^\beta}\right)$

ahol β : nyújtott exponenciális kitevő

kirugózásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t_1}{T_r}\right)^\beta}\right) \cdot e^{\left(-\frac{t}{T_r}\right)^\beta} \rightarrow \varepsilon = b \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t_1}{c}\right)^\beta}\right) \cdot e^{\left(-\frac{t}{c}\right)^\beta}$

ahol t_1 : kirugózás kezdetéig eltelt idő; β : nyújtott exponenciális kitevő

- 4 elemű modell (Burgers-modell)

kúszásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_r}}\right) + \frac{\sigma}{\eta_v} t \rightarrow \varepsilon = a + b \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{c}}\right) + d \cdot t$

kirugózásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_r}}\right) \cdot e^{-\frac{t}{T_r}} + \frac{\sigma}{\eta_v} t_1 \rightarrow \varepsilon = b \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_1}{c}}\right) \cdot e^{-\frac{t}{c}} + d \cdot t_1$

ahol t_1 : kirugózás kezdetéig eltelt idő

- 4 elemű nyújtott exponenciális modell (módosított Burgers-modell)

kúszásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{T_r}\right)^\beta}\right) + \frac{\sigma}{\eta_v} t \rightarrow \varepsilon = a + b \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t}{c}\right)^\beta}\right) + d \cdot t$

ahol β : nyújtott exponenciális kitevő

kirugózásra: $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_r} \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t_1}{T_r}\right)^\beta}\right) \cdot e^{\left(-\frac{t}{T_r}\right)^\beta} + \frac{\sigma}{\eta_v} t_1 \rightarrow \varepsilon = b \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{t_1}{c}\right)^\beta}\right) \cdot e^{\left(-\frac{t}{c}\right)^\beta} + t_1 \cdot d$

ahol t_1 : kirugózás kezdetéig eltelt idő; β : nyújtott exponenciális kitevő

Az illesztett görbék paramétereiből (a, b, c és d) a nyomófeszültség (σ) ismeretében visszazámoltam az egyes reológiai modellek együtthatóit (E_0 , E_r , η és η_v).

- $a = \frac{\sigma}{E_0}, - \rightarrow E_0 = \frac{\sigma}{a}, Pa$ (kezdeti rugalmassági modulus)
- $b = \frac{\sigma}{E_r}, - \rightarrow E_r = \frac{\sigma}{b}, Pa$ (késleltetett rugalmassági modulus)
- $c = T_r = \frac{\eta}{E_r}, s$ (retardációs idő) $\rightarrow \eta = E_r \cdot c = \frac{\sigma}{b} \cdot c, Pa \cdot s$ (viszkozitás)
- $d = \frac{\sigma}{\eta_v} \cdot \frac{1}{s} \rightarrow \eta_v = \frac{\sigma}{d}, Pa \cdot s$ (maradó viszkozitás)

A modellek illesztéséhez és számításához meg kellett határoznom a különböző terhelő erőkhöz tartozó normális nyomófeszültség (σ) értékét. Ehhez egy külön kiegészítő kísérlet során friss, a kísérletben vizsgált zselatin alapú gumicukorkákkal megegyező gumicukorkákat használtam. A szobahőmérsékletű gumicukorkákat vegytintával vontam be, a P75 jelű, síkfelületű, hengeres ($\varnothing=75$ mm) alumínium mérőfejre pedig milliméterpapírt ragasztottam, hogy a mérőfejjel érintkező felület nagyságát meg tudjam határozni. A TA.XT-2 típusú precíziós penetrométerrel különböző terhelő erőkkel (1 N, 2 N, 5 N, 7 N, ill. 10 N) végzett mérések után a milliméterpapíron lévő foltok területét számítógépes látórendszerrel meghatároztam. Minden beállításban 20-20 ismétlést végeztem. A pontos terület meghatározáshoz ismert hosszúságú szakaszok megméréseivel validáltam a látórendszert.

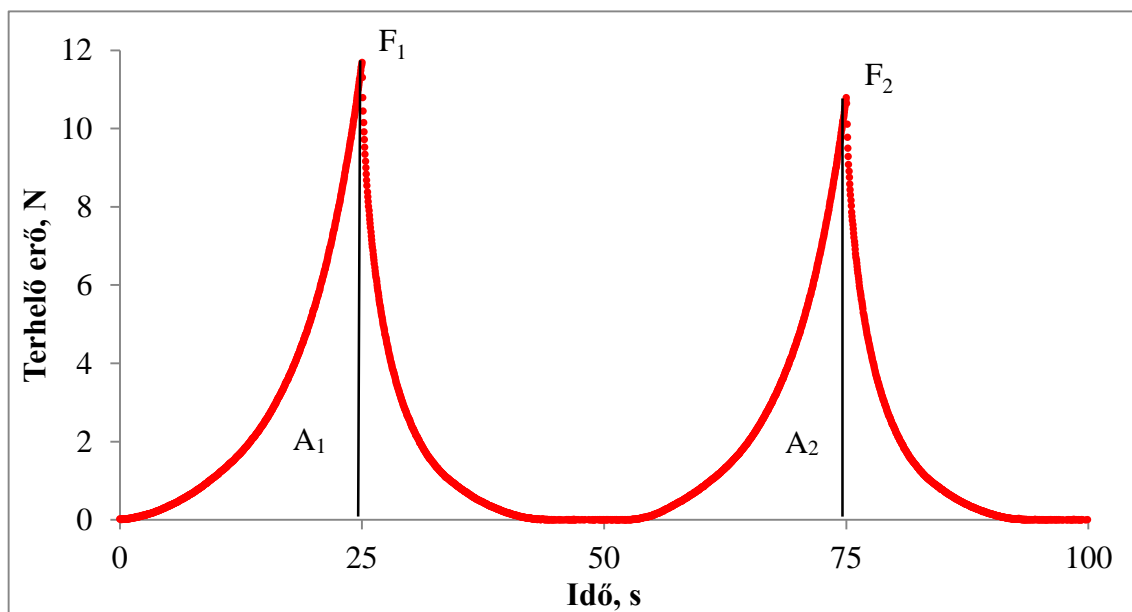
A kapott reológiai paramétereket mindegyik reológiai modell esetében korreláltattam a nyomófeszültséggel, majd lineáris modellt illesztettem az adatokra. A négy reológiai modell így meghatározott feszültség-függő paramétereit összevetettem egymással és elemeztem a nyújtott exponenciális kitevő feszültségtől való függetlenségét.

5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

5.1. A gumicukorkák TPA és CRT mérési görbéinek fő jellemzői

TPA-görbék:

A gumicukorkák TPA mérési görbéin (14. ábra) összehasonlítva az általános élelmiszer TPA jelleggörbével (10. ábra) több alapvető különbség is észrevehető:



14. ábra: gumicukorka tipikus TPA mérési görbéje ($\varepsilon = 0,5$; $v_{\text{mes}} = 0,2 \text{ mm/s}$)(saját ábra)

- nem figyelhető meg roppanás, az első kompresszió során nincs törés a jelleggörbe felfutó élében
- az erő csúcsértékek (keménység) a két terhelési ciklus során a gumicukorkánál közel ugyanakkorák, ami a gumicukorka rugalmasságára utal.
- Az erő csúcsértékek aránya 1 közeli, míg az általános jelleggörbén a második csúcsérték jóval alacsonyabb az elsőnél, így az arány értéke alacsony. A két csúcserő arányának értéke (F_2/F_1) erősen függ a beállított relatív deformáció (ε) értékétől (ha ε nő, akkor az arány értéke csökken a szerkezet fokozódó roncsolódása miatt).
- a két csúcs alatti terület közel azonos nagyságú, így a kohézió (cohesiveness) értéke, azaz a két kompressziós csúcsig tartó terület aránya (A_2/A_1) kifejezetten magas, 0,9 körüli érték, ami szintén a rugalmasság bizonyítéka (az általános jelleggörbe esetében a második csúcs alatti terület jóval kisebb az elsőnél, így a kohézió is alacsony értékű)
- a rugalmasság értéke, azaz a két deformáció aránya (D_2/D_1) igen magas, 0,8-1 közötti, ami összhangban van a gumicukorka rugalmasságát mutató többi paraméterrel

- a ragacsosság értéke ($F_1 \cdot (A_2/A_1)$) viszonylag magas, mivel a keménység értéke relatíve magas ($\epsilon=0,75$ deformációt eléréséhez már 100 N feletti erő szükséges), a kohézió értéke pedig 0,9-1 körüli
- nem figyelhető meg adhézió (adhesiveness), mivel a tehermentesítés során a gumicukorka egyáltalán nem ragad hozzá a mérőfejhez
- nem mérhető a szálasság (stringiness), mivel a gumicukorka egyáltalán nem tapad hozzá a mérőfejhez a tehermentesítéskor, így nem tud megnyúlni sem a mérőfej felemelésekor

A tapasztalt jelenségek magyarázata a zselatin alapú gumicukorka gél szerkezetében rejlik. A másodlagos kötésekkel megerősített zselatin térháló biztosítja a gumicukorka rugalmasságát, a ki nem kristályosodó glükózszirup pedig még jobban megerősíti ezt a fehérjevázat és terhelésre igen nagy viszkozitással folyik (BUREY et al., 2009). A folyás során a fehérjevázat termoreverzibilis másodlagos kötéseit felbomlanak, majd újra létrejönnek, ez biztosítja a rugalmas viselkedést magasabb hőmérsékleten is.

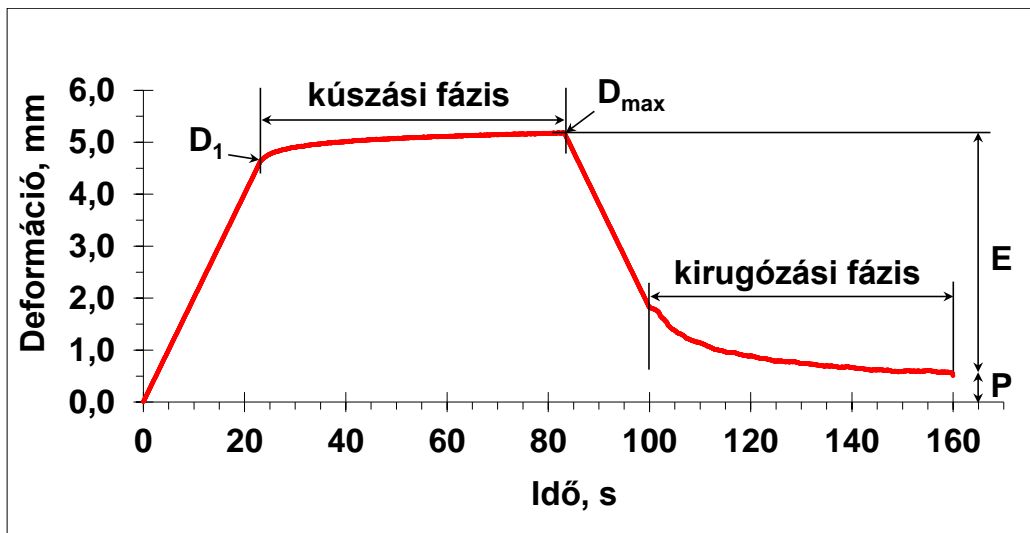
A jelleggörbe felfutó ele exponenciális trendet követ, azonban kis deformációk esetén ($\epsilon \approx 0,1$) a terhelő erő és a deformáció lineáris kapcsolatban van (FOEGEDING, 2007). Ha a deformáció mértéke nagyobb, mint 0,1, akkor a térháló tömörödése és az amorf kristályos állapotú szénhidráttartalom ellenállása miatt a terhelő erő igény jelentősen megnő.

CRT-görbék:

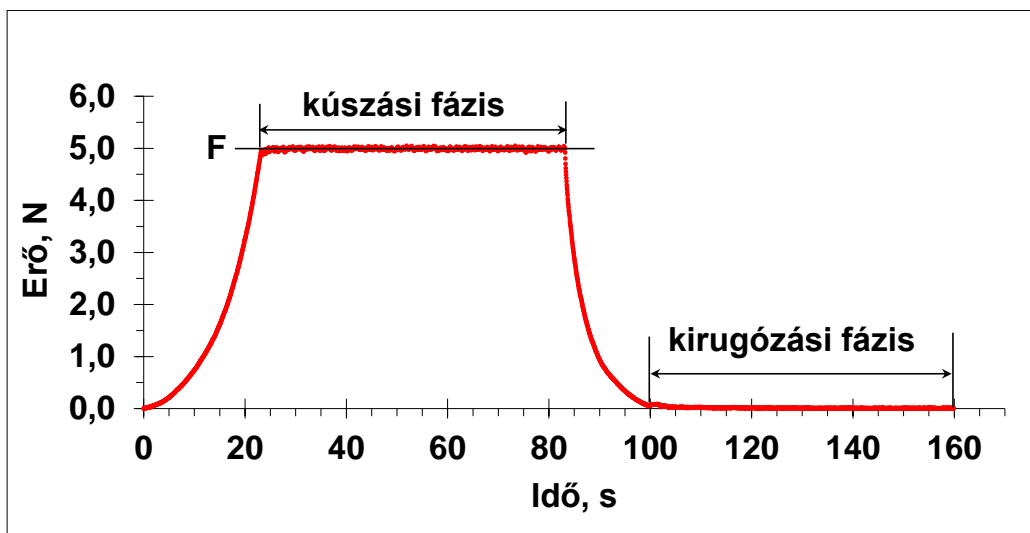
A gumicukorka tipikus CRT görbéi (15-17. ábra) esetében is tehető néhány általános megjegyzés:

- a kúszás mértéke ($D_{max}-D_1$) viszonylag jelentős, az eredeti méret 5-10%-a, de ez függ a mérési beállításoktól, elsősorban a kúszási idő értékétől (hosszabb kúszási időnél a kúszás is nagyobb)
- a rugalmas deformáció (E) értéke magas, ennek megfelelően az E/D_{max} arány magas, 0,7-0,9 körüli, ami jól jellemzi a termék rugalmas jellegét
- a plasztikus deformáció (P) értéke alacsony, figyelembe véve, hogy $E+P=D_{max}$, a P/D_{max} arány értéke kicsi, kb. 0,1-0,3, ami azt jelenti, hogy a rugalmas viselkedés dominál
- A P/E arány értéke változó, általában 0,1-0,3 körüli, de ez erősen függ a mérési beállításoktól (F , v_{mes} , $t_{kúszás}$; ld. 5.45.4. fejezet) és a gumicukorka tárolási paramétereitől (hőmérséklet, idő)

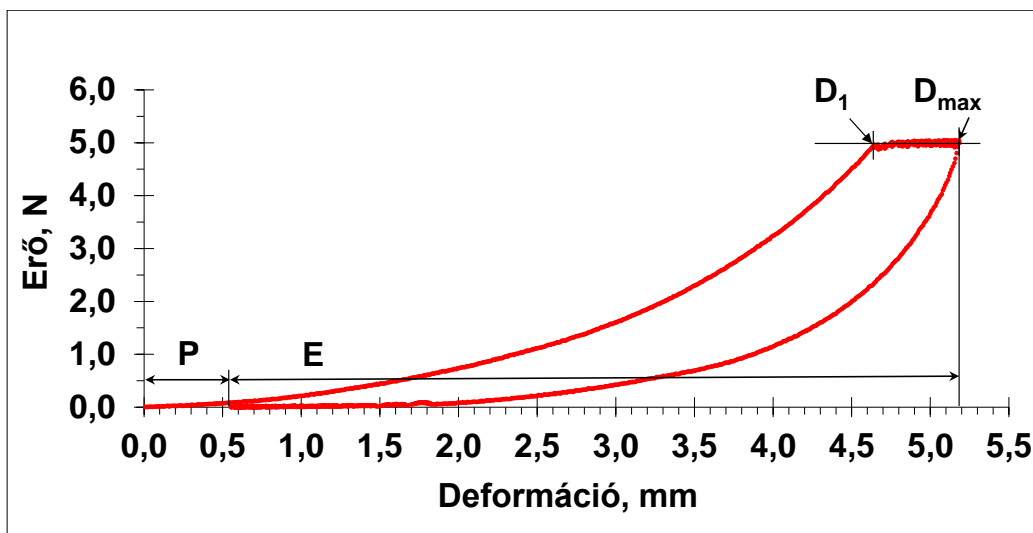
A megfigyelések magyarázata szintén a gumicukorka anyagszerkezeti tulajdonságaiban rejlik. A terhelés során a zselatin térhálót kitöltő szénhidrátok megfolynak, a rugalmas fehérje térháló pedig rugalmasan követi a változást. A gumicukorka a rugalmas jellegének köszönhetően lényegében nagyon nagy viszkozitással „kifolyik” a mérőfej alól.



15. ábra: Gumicukorka CRT jelleggörbéjének deformáció-idő vetülete (saját ábra)



16. ábra: Gumicukorka CRT jelleggörbéjének erő-idő vetülete (saját ábra)



17. ábra: Gumicukorka CRT jelleggörbéjének erő-deformáció vetülete (saját ábra)

5.2. A tárolási hőmérséklet hatása a reológiai tulajdonságokra (2011)

5.2.1. A TPA módszer eredményei

A TPA görbéről leolvasott adatokat az 5. táblázat, a leolvasott adatokból számított paramétereket pedig a 6. táblázat mutatja. Amint az az 5. táblázat adataiból is látszik, a magasabb hőmérsékleten tárolt gumicukorkák mért értékeinek szórása sokkal kisebb, mint az alacsonyabb hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák esetében. Ennek magyarázata, hogy a gumicukorka a magasabb hőmérsékleteken megpuhul, 26°C felett (GÁBOR, 1987) elkezd megolvadni (ezalatt lágyulást értek), majd viszkózan folyani. Az alacsony hőmérsékleten tárolt gumicukorkák ridegebbek, keményebbek. Az erő-deformáció arány értéke a keménységhez hasonlóan változik.

5. táblázat: A különböző hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák TPA görbéiből leolvasott paramétereinek értékei (a 4.3.1. fejezetben leírt mérési sorozat)

tárolási hőmérséklet	keményység #1 (hardness #1)	erő-deformáció arány #1	keményység #2 (hardness #2)	erő-deformáció arány #2
tárolás, °C	F₁, N	F₁/D₁, N/mm	F₂, N	F₂/D₂, N/mm
	átlag ± S.D. (= standard deviation)			
14	12,36 ± 2,101	2,473 ± 0,4203	10,02 ± 1,734	2,007 ± 0,3454
16	11,54 ± 2,557	2,308 ± 0,5115	10,09 ± 2,242	2,018 ± 0,4488
18	10,81 ± 3,158	2,162 ± 0,6304	9,493 ± 2,703	1,899 ± 0,5406
20	9,400 ± 1,233	1,880 ± 0,2465	8,612 ± 1,121	1,724 ± 0,2234
22	9,345 ± 1,866	1,869 ± 0,3731	8,336 ± 1,779	1,678 ± 0,3454
24,5	7,617 ± 1,505	1,523 ± 0,3010	7,323 ± 1,469	1,465 ± 0,2942
26	7,566 ± 0,9666	1,513 ± 0,1933	7,340 ± 0,9216	1,469 ± 0,1840
28	6,669 ± 0,8086	1,334 ± 0,1616	6,513 ± 0,7815	1,303 ± 0,1561
30	5,592 ± 0,8308	1,118 ± 0,1662	5,820 ± 0,8668	1,164 ± 0,1732
32	4,579 ± 0,8222	0,9157 ± 0,1644	4,646 ± 0,8398	0,9292 ± 0,1678

Amint a 6. táblázat egyértelműen mutatja, az alacsonyabb hőmérsékleten tárolt gumicukorkák ridegebbek (az erőarány értéke alacsonyabb), míg a magasabb hőmérsékleten tárolt gumicukorkák puhábbak, rugalmasabbak. A kohézió értékének változása mutatja, hogy magasabb tárolási hőmérsékleteken a szerkezet jobban tud deformálódni és reagálni a terhelésre. A ragacsosság értékének változása is csökkenő tendenciát mutat a csökkenő keménységnek megfelelően.

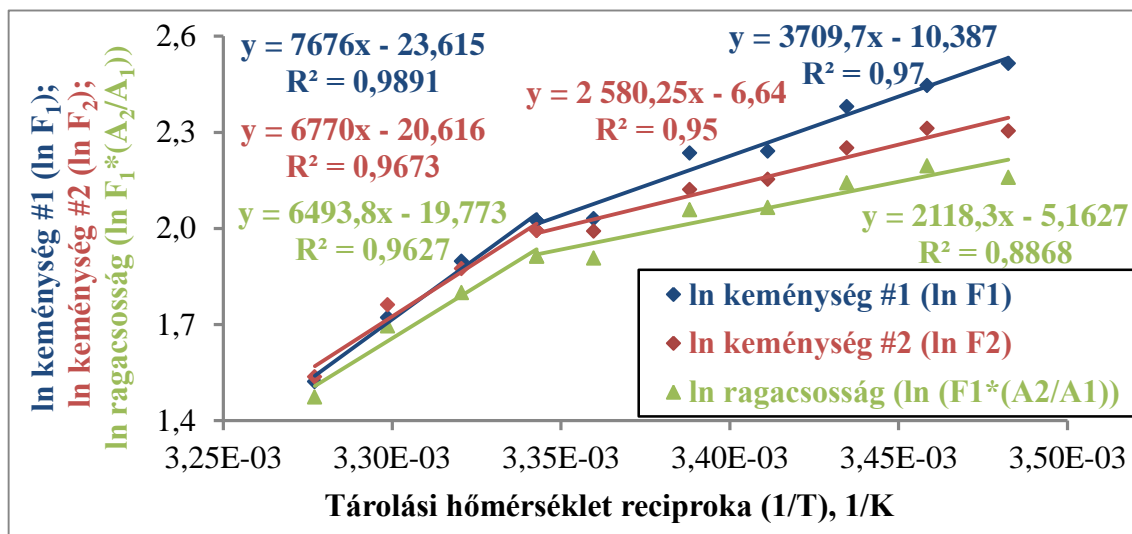
6. táblázat: A különböző hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák TPA görbéiből számított paramétereinek értéke (a 4.3.1. fejezetben leírt mérési sorozat)

tárolási hőmérséklet	erőarány	kohézió	ragacsosság
$t_{\text{tárolás}}, ^\circ\text{C}$	$F_2/F_1, --$	$A_2/A_1, --$	$F_1 \cdot A_2/A_1, \text{N}$
	átlag \pm S.D. (= standard deviation)		
14	$0,8105 \pm 0,03137$	$0,7009 \pm 0,03719$	$8,651 \pm 1,463$
16	$0,8741 \pm 0,00628$	$0,7783 \pm 0,01010$	$8,972 \pm 1,925$
18	$0,8801 \pm 0,02422$	$0,7876 \pm 0,02952$	$8,473 \pm 2,327$
20	$0,9191 \pm 0,00835$	$0,8388 \pm 0,01617$	$7,621 \pm 1,080$
22	$0,9191 \pm 0,01146$	$0,8383 \pm 0,01839$	$8,080 \pm 1,971$
24,5	$0,9608 \pm 0,00532$	$0,8843 \pm 0,01057$	$6,738 \pm 1,347$
26	$0,9704 \pm 0,00882$	$0,8955 \pm 0,01167$	$6,775 \pm 0,8646$
28	$0,9769 \pm 0,00373$	$0,9068 \pm 0,00544$	$6,045 \pm 0,7200$
30	$1,040 \pm 0,00465$	$0,9743 \pm 0,00852$	$5,652 \pm 1,302$
32	$1,014 \pm 0,00746$	$0,9531 \pm 0,00808$	$4,363 \pm 0,7703$

Az egyes paramétereket összevettem a tárolási hőmérsékletekkel (a mért jellemző értékeinek természetes alapú logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoltam) és a mért adatokat minden esetben Arrhenius (avagy de Guzman) típusú exponenciális hőmérsékletfüggéssel közelítettem ($k = A_0 \cdot e^{-\frac{B}{T}} = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \Rightarrow k = A_0 - B \cdot \frac{1}{T} = A_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$, ahol k a vizsgált paraméter; A_0 , B , E_a konstansok, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$). Az illesztések eredményeit a 18. ábra-20. ábra mutatja. Mindegyik esetben igen szoros illeszkedést ($R^2 \approx 0,95$) találtam.

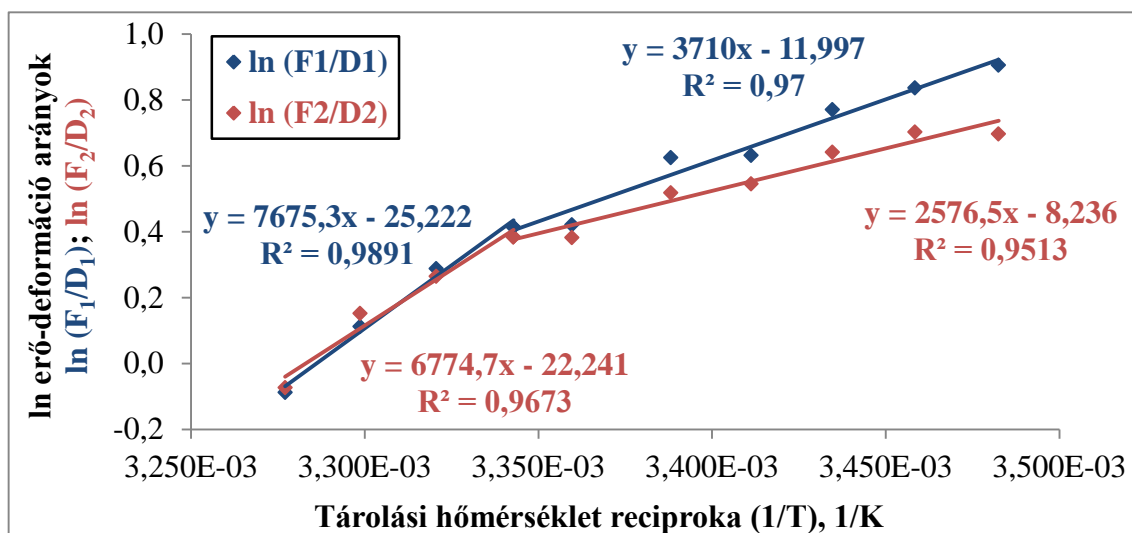
Érdekesség, hogy szinte mindegyik paraméter lefutásában törés figyelhető meg 26°C -nál, ami azért érdekes eredmény, mert a gumicukorka összetétele alapján (8-10% zselatin tartalom) az lágyuláspontot 29°C közelébe vártam GÁBOR (1987) nyomán, amit az erőarány és a kohézió értékek esetében megfigyelhető 28°C és 30°C közötti trendváltozás igazol. A többi paraméter esetében azonban változatlan csökkenő trend mellett 26°C -nál található az egyértelmű töréspont, ami a szol-gél átmenet jele (az olvadáspont változásra vonatkozó Raoult-törvény értelmében a növekvő cukortartalom csökkenti zselatin oldat olvadáspontját). 26°C alatt és felett a gumicukorka szerkezete eltérő, amely máshogyan reagál a hőmérsékletváltozásra. Mivel a rövid idejű tárolások gyakorlati kivitelezése azonos módszerrel történt és a gumicukorkák azonos beszerzési tételből származtak, ezért nem gondolom, hogy mérési hiba történt volna. Ezt erősíti az a tény is, hogy a korrigált tapasztalati szórások értéke a magasabb hőmérsékleteken és az alacsony hőmérsékleteken is hasonló nagyságrendű (15-20%, ami biológiai eredetű anyag esetében természetes, ld. 5. táblázat6. táblázat).

A keménység és a ragacsosság értékének hőmérsékletfüggését a 18. ábra mutatja. Minden ábra esetében minden pont 20 mérés átlagát jelenti.



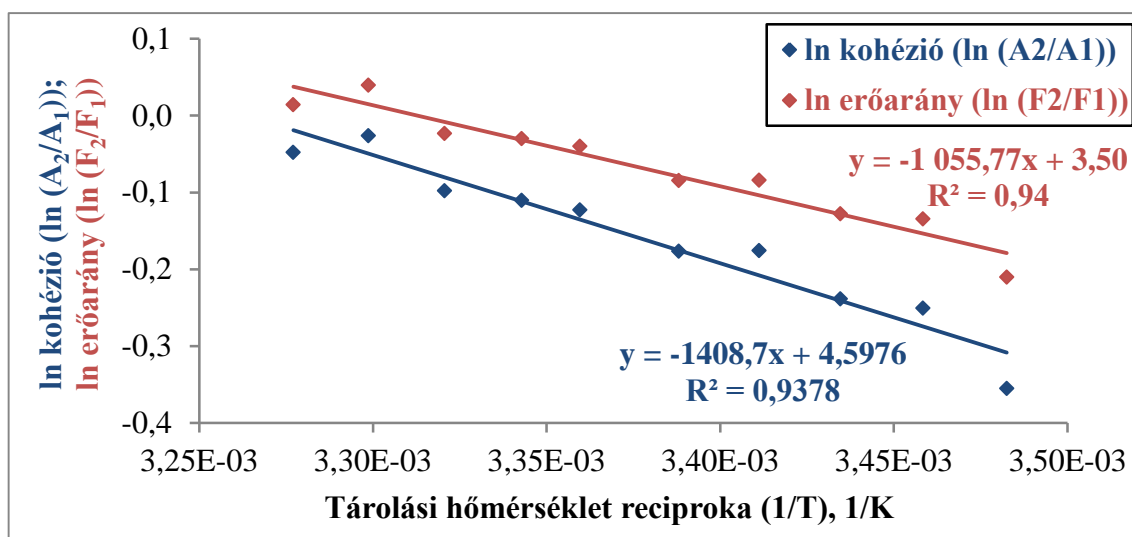
18. ábra: A gumicukorka TPA mérési görbékről leolvasott keménységének és az abból számított ragacsosságának hőmérsékletfüggése

A keménység értékéből számítható erő-deformáció arányok (F_1/D_1 ; F_2/D_2) esetében is hasonló tendenciát tapasztaltam: az Arrhenius-típusú exponenciális hőmérséklet karakterisztika 26°C -nál megtörik, majd más állandókkal, de tovább halad. Ennek magyarázata abban rejlik, hogy a hőmérséklet emelkedésével a zselatin térhálót kitöltő szénhidrát massa viszkozitása csökken, míg a maga a zselatin térháló rugalmasabb és lágyul. Ennek eredményeképpen a rugalmasságtól függő keménység (F_1 , F_2) és az ebből számolható paraméterek értéke (F_1/D_1 , F_2/D_2) lecsökken. Az erő-deformáció arányok logaritmusának hőmérsékletfüggését az illesztett modellekkel a 19. ábra mutatja.



19. ábra: A gumicukorka TPA mérési görbékből számított erő-deformáció arányainak hőmérsékletfüggése

A kohézió és az erőarány esetében nem találtam töréspontot, az értékek egyetlen törésmentes logaritmikus görbe szerint növekedtek a tárolási hőmérséklet növelésével. Ennek matematikai oka van: az ugyanúgy megtörő lefutású paraméterek hányadosa változik, de a törés nem lesz megfigyelhető. Az anyagszerkezeti magyarázat pedig az, hogy a gumicukorka anyagának szerkezete magasabb hőmérsékleteken megváltozik. A rugalmas zselatin térhálót összetartó, kimerevítő termoreverzibilis másodlagos kötések véletlenszerűen felbomlanak, a glükózzsirupnak köszönhetően kikristályosodni nem tudó cukortartalom pedig igen nagy viszkozitású folyással plasztikusan felveszi a deformációt (FOEGEDING, 2007; BUREY et al. 2009). Ez magyarázza kohézió és az erőarány növekedését. A puhulás következtében szobahőmérsékleten (20-24°C) a gumicukorka a rá jellemző reológiai viselkedést mutatja: rugalmas, az erőarány és a kohézió is közel 1. A 26°C feletti további kismértékű növekedés magyarázata abban áll, hogy a gumicukorka megolvad ugyan, de továbbra is jellegzetes viszkoelasztikus anyagként viselkedik némi plasztikus folyással. A kohézió és az erőarány értékeinek hőmérsékletfüggését a 20. ábra mutatja.



20. ábra: A gumicukorka TPA mérési görbékből számolt kohéziójának és erőarányának hőmérsékletfüggése

Az további kérdéseket vet fel, hogy az empirikus tapasztalat szerint a kohézió és az erőarány értéke nem szokott 1 feletti lenni, ugyanakkor a megfigyelt trend szerint a gumicukorka magas hőmérsékleteken 1 feletti kohézió és erőarány értékeket venne fel.

Az Arrhenius-típusú karakterisztikával közelített hőmérsékletfüggések konstansait a 7. táblázat mutatja. Megfigyelhető, hogy a 26°C-nál lévő töréspont felett az A_0 és B konstansok értéke körülbelül a 2-3-szorosára növekszik, ami utal a szol-gél átmenet során bekövetkező szerkezeti változásra. A keménységekből számított erő-deformáció arányok esetében a matematikai transzformáció nem

változtatja meg a konstansok értékét, míg az erőarány esetében a konstansok a keménységekből számított konstansok különbségeként adódnak.

7. táblázat: A különböző hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák TPA görbéiből leolvasott paramétereinek Arrhenius-típusú karakterisztikával közelített hőmérsékletfüggésének konstansai

konstans	elméleti határérték		energiaállandó
paraméter	ln A₀, --	A₀, [A]	B, K
keményység #1 (F₁), N			
14°C-26°C	-10,39	3,084*10 ⁻⁵	3 710
26°C-32°C	-23,62	5,548*10 ⁻¹¹	7 675
erő-deformáció arány #1 (F₁/D₁), N/mm			
14°C-26°C	-12,00	6,161*10 ⁻⁶	3 710
26°C-32°C	-25,22	1,112*10 ⁻¹¹	7 675
keményység #2 (F₂), N			
14°C-26°C	-6,641	1,306*10 ⁻³	2 580
26°C-32°C	-20,62	1,113*10 ⁻⁹	6 770
erő-deformáció arány #2 (F₂/D₂), N/mm			
14°C-26°C	-8,236	2,649*10 ⁻⁴	2 577
26°C-32°C	-22,24	2,192*10 ⁻¹⁰	6 775
erő arány (F₂/F₁), -			
14°C-32°C	3,498	33,04	-1 056
kohézió (A₂/A₁), -			
14°C-32°C	4,598	99,24	-1 409
ragacsosság (F₁*A₂/A₁), N			
14°C-26°C	-5,163	5,726*10 ⁻³	2 118
26°C-32°C	-19,77	2,587*10 ⁻⁹	6 494

Ami az Arrhenius-típusú karakterisztika fizikai jelentéstartalmát illeti, az A₀ értékek végtelen magas hőmérsékleten vett elméleti értékek, melyek a gyakorlatban elérhetetlenek, de jól mutatják a növekvő hőmérsékletnek a paraméter értékére gyakorolt csökkentő hatását. A B energiaállandó [K] dimenziója szintén nem konkrét hőmérsékletet jelent, hanem a dimenzióanalízisből következik. A B energiaállandót általában $\frac{\Delta H}{R}$, $\frac{\Delta G}{R}$, vagy $\frac{E_a}{R}$ formában értelmezik, azonban a gumicukorka nem egy

vegytisztá anyag, hanem egy sok komponensű stabil szilárd oldat, így jelen esetben nehezen értelmezhető a [kJ/mol] dimenziójú entalpia (ΔH), szabadentalpia (ΔG) vagy aktiválási energia (E_a). Nem beszélve arról, hogy a gumicukorka molekulatömege sem adható meg egzakt adatként.

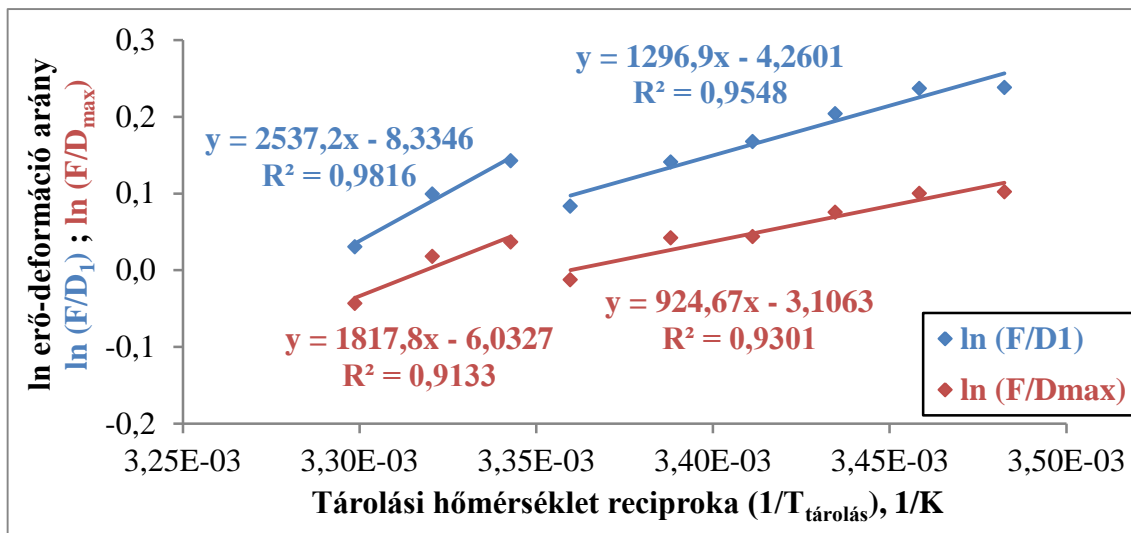
5.2.2. A CRT módszer eredményei

A CRT adatok görbékről leolvasott és számított adatokat a 8. táblázat mutatja: a CRT görbékről leolvasott, illetve számolt paraméterek szórása igen kicsi, az átlagértékek 5-10%-a körül mozog. Mindegyik paraméter esetében megfigyelhető a 26°C-os tárolási hőmérséklet körül bekövetkező változás, amit a TPA mérések is kimutattak. Ez is igazolja azt a feltételezést, hogy a gumicukorka lágyuláspontja 26°C közelében van.

8. táblázat: A különböző hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák CRT görbéiről leolvasott, ill. az azokból számított paramétereinek értéke (a 4.3.1. fejezetben leírt mérési sorozat)

$t_{\text{tárolás}}$	F/D_1	F/D_{max}	E/D	P/D	P/E
°C	N/mm	N/mm	---	---	---
	átlag \pm S.D. (=standard deviation)				
14	$1,269 \pm 0,07798$	$1,107 \pm 0,04534$	$0,8837 \pm 0,01027$	$0,1163 \pm 0,01027$	$0,1318 \pm 0,01312$
16	$1,267 \pm 0,03782$	$1,105 \pm 0,02255$	$0,8842 \pm 0,00852$	$0,1158 \pm 0,00852$	$0,1310 \pm 0,01087$
18	$1,226 \pm 0,13842$	$1,078 \pm 0,10806$	$0,8796 \pm 0,05217$	$0,1204 \pm 0,05217$	$0,1423 \pm 0,09433$
20	$1,183 \pm 0,08430$	$1,045 \pm 0,06256$	$0,8868 \pm 0,01476$	$0,1132 \pm 0,01476$	$0,1279 \pm 0,01877$
22	$1,151 \pm 0,04915$	$1,043 \pm 0,04036$	$0,8878 \pm 0,01036$	$0,1122 \pm 0,01036$	$0,1266 \pm 0,01365$
24,5	$1,087 \pm 0,04676$	$0,987 \pm 0,03785$	$0,8769 \pm 0,01495$	$0,1231 \pm 0,01495$	$0,1410 \pm 0,01753$
26	$1,153 \pm 0,06036$	$1,037 \pm 0,04644$	$0,8906 \pm 0,00829$	$0,1094 \pm 0,00829$	$0,1259 \pm 0,01458$
28	$1,104 \pm 0,03752$	$1,018 \pm 0,02655$	$0,8795 \pm 0,00991$	$0,1205 \pm 0,00991$	$0,1372 \pm 0,01286$
30	$1,031 \pm 0,04379$	$0,957 \pm 0,03679$	$0,8544 \pm 0,00653$	$0,1456 \pm 0,00653$	$0,1704 \pm 0,00894$

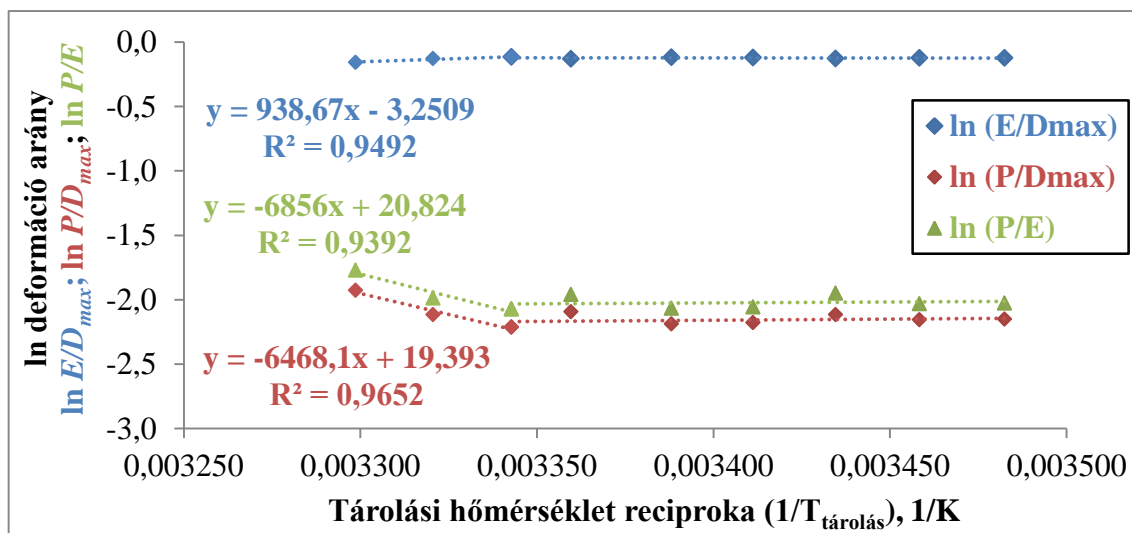
Az erő-deformáció arányok (F/D_1 , ill. F/D_{max}) értéke a tárolási hőmérséklet növelésével Arrhenius-típusú exponenciális karakterisztika szerint csökken, majd a 26°C környékén tapasztalható törést követően meredekebben tovább csökken. A modellnek megfelelően a csökkenés exponenciális jellegű, bár a kis exponenciális kitevő miatt akár lineárisnak is tekinthető, ami viszont nem felel meg a hőmérséklet hatásának más paraméterek esetében tapasztalt karakterisztikájának (exponenciális). A különböző tárolási hőmérsékleten mért értékek csökkenését és az Arrhenius-típusú karakterisztikával közelített hőmérsékletfüggését a 21. ábra mutatja.



21. ábra: A gumicukorka CRT mérési görbékről ($\varepsilon = 0,5$) leolvasott erő-deformáció arányainak hőmérsékletfüggése

A TPA méréseknél tapasztalt töréspont helyett itt egy szakadás figyelhető meg az értékek lefutásában. Az erő-deformáció arány értékek eltérőek a TPA mérésből származó értékektől, aminek magyarázata, hogy amíg a CRT esetében 5 N volt a beállított terhelő erő, addig a TPA méréseknél 8-12 N terhelő erőt mértem. A CRT módszer statikus vizsgálatnak tekinthető, míg a TPA dinamikus vizsgálatnak a terhelés jellegéből adódóan. Továbbá a CRT fix 5 N terhelése az alacsonyabb hőmérsékleten tárolt gumicukorkák esetében jóval kisebb relatív deformációt eredményezett, mint a magasabb hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák esetében. Ez a terhelés különbség már okozhatott olyan mértékű szerkezet változást (tömörödés, roszakadás), ami a lágyulással együtt már indokolja a görbékben lévő szakadást.

A deformáció arányok (E/D_{max} , P/D_{max} , ill. P/E) esetében (22. ábra) a tapasztalat részben eltér az eddigiektől. 26°C-os tárolási hőmérséklet felett itt is megfigyelhető a rugalmasság csökkenésével párhuzamosan a plasztikusság növekedése is ($D_{\text{max}} = E + P$), ami olvadásra, lágyulásra utal. 26°C alatt a rugalmasság és a plasztikusság is kvázi állandó értéket mutat, a 0,95 körüli E/D_{max} arány megfelel a gumicukorka jellegzetesen rugalmas állományának. A P/E arány alacsony értéket ($\approx 0,13$) mutat, ami szintén a rugalmas jelleget igazolja. A lágyuláspont felett a P/E arány értéke növekszik, mivel az olvadó gumicukorka már egyre erőteljesebben folyik, plaszticitása megnő.



22. ábra: A gumicukorka CRT mérési görbékről ($\varepsilon = 0,5$) leolvasott erő-deformáció arányainak hőmérsékletfüggése

Az CRT paraméterekre alkalmazott Arrhenius-típusú exponenciális hőmérsékletfüggés konstansait a 9. táblázat foglalja össze. Mindegyik paraméter esetében igazolható az Arrhenius-típusú exponenciális karakterisztika 26°C felett. Természetesen itt nem lehet figyelmen kívül hagyni a paraméterek közötti matematikai kapcsolatot: $D_{\text{max}} = E + P$. Ha az egyik paraméterre igazolható az Arrhenius-típusú közelítés jogossága, akkor a többi paraméter esetében is érvényes lesz a megközelítés. Az A_0 és B konstansokkal kapcsolatos korábbi megjegyzések itt is érvényesek. Mivel a gumicukorka egy összetett anyag, így értelemszerűen nem lehet meghatározni a molekulatömegét, ezért az aktiválási energia értéke csak tájékoztató jellegű. A deformáció arányok esetében a számítható elméleti határérték és energiaállandó szintén csak jelképes érték.

9. táblázat: A különböző hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák TPA görbéiből leolvasott paramétereinek Arrhenius-típusú karakterisztikával közelített hőmérsékletfüggésének konstansai

konstans	elméleti határérték		energiaállandó
paraméter	$\ln A_0$, --	A_0, [A]	B, K
erő-deformáció arány #1 (F_1/D_1), N/mm			
14°C-24°C	- 4,260	$1,412 \cdot 10^{-2}$	1 297
26°C-30°C	- 8,335	$2,401 \cdot 10^{-4}$	2 537
erő-deformáció arány #2 (F_2/D_2), N/mm			
14°C-24°C	- 3,106	$4,477 \cdot 10^{-2}$	947,7
26°C-30°C	- 6,033	$2,399 \cdot 10^{-3}$	1 818
E/D_{\max} deformáció arány			
26°C-30°C	-3,251	$3,874 \cdot 10^{-2}$	938,7
P/D_{\max} deformáció arány			
26°C-30°C	19,393	$2,645 \cdot 10^{+8}$	- 6 468
P/E deformáció arány			
26°C-30°C	20,824	$1,106 \cdot 10^{+9}$	- 6 856

5.3. Hosszú idejű tárolási kísérlet (2011-2012)

5.3.1. A TPA módszer eredményei

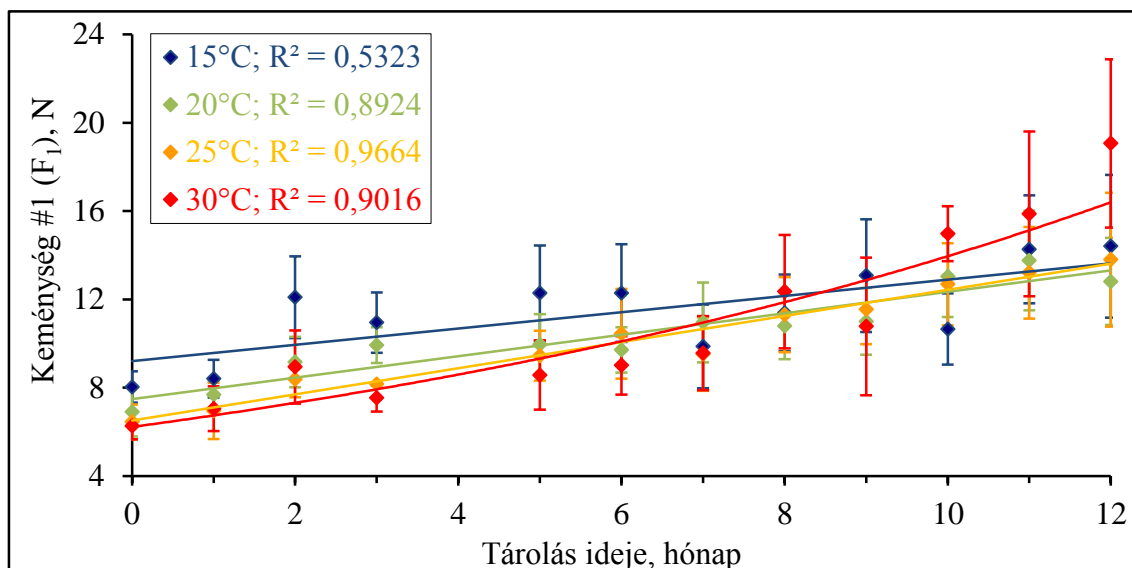
A hosszú idejű tárolás során mért TPA görbék eredményeit a MELLÉKLETEK 9.1. fejezetében található táblázatok (24. táblázat-31. táblázat) foglalják össze. Mind a négy tárolási hőmérséklet (15°C, 20°C, 25°C és 30°C) esetében egy táblázat a leolvasott és számított paraméterek átlagértékeit, egy táblázat pedig azok korrigált tapasztalati szórás értékeit (= S.D. = standard deviation) tartalmazza.

Mind a négy tárolási hőmérsékleten megfigyelhető volt a gumicukorkák tárolás során bekövetkező keményedése. Maga a keményedés a gél szerkezet változásának a következménye, ami két időben párhuzamosan zajló részfolyamatból tevődik össze: a gél önbeállásából (setting) és a gél öregedéséből (ageing). (BUREY et al. 2009). A zselatin önbeállása során a rendezetlen fehérjeláncok α -hélixbe tekerednek az idő során és másodlagos kötések (elsősorban H-hidak) térhálójá jön létre a teljes gél szerkezeten belül (BUREY et al. 2009). Az öregedés során a szálak közötti másodlagos kötések egy része elbomlik és más térbeli helyzetben újrakötődik, ami egyre kisebb spirál átmérőt

eredményez (VEIS, 1964). Hőmérséklettől függő mértékben csak a legerősebb másodlagos kötések maradnak meg, ezek azonban kiegészülnek további H-kötésekkel, amelyek az α -hélix különböző régióban lévő részeit összehúzzák, ami a gyakorlatban az α -hélixek szálakká tömörödését eredményezi (FINER et al., 1975). A fehérje lánc szálaknak megmarad ugyan a rugó jellegük, de a rugóállandójuk növekszik, amivel az egész gél keményebb lesz. A szénhidrátok jelenléte lassítja a gél öregedését, ezáltal stabilizálja a gél szerkezetét (KASAPIS et al., 2003), ugyanakkor a hőmérséklet jelentősen befolyásolja a gél szerkezet rugalmasságát (DJABOUROV et al., 1988).

Maga a keményedés az időben szigmoid görbével leírható folyamat, azonban jelen kísérletnek nem volt célja a teljes folyamat végigkövetése, így az adatok nem mutatják a teljes szigmoid görbét. A 0. hónap adatai, miszerint a növekvő hőmérséklet csökkenő keménységet eredményez, visszaigazolták az 5.2.1. fejezetben kapott eredményeket. Mindegyik hőmérsékleten egyértelműen megfigyelhető tendencia a keményedés. A mért értékek ingadozása az alacsonyabb hőmérsékleteken (15°, 20°C) a nem-ideális tárolásból és a külső zavaró tényezők együttes hatásából ered. 15°C-on, 20°C-on és 25°C-on a keményedés időben lineáris és egy közös végpont felé tart (a szigmoid görbe kezdeti, exponenciális szakasza az esetek többségében adott tartományon belül jól közelíthető lineáris függvénnyel). A változás sebessége a tárolási hőmérséklet növekedésével növekszik, azonban a vizsgált időintervallum végére egy közös keménységhez tart, amit a gél szerkezet határoz meg. 30°C-on a folyamat exponenciális jellegű. Bár az exponens értéke igen kicsi, ami lineáris összefüggést sugall, de a statisztikai mutatók igazolták az exponenciális közelítés helyességét a lineáris közelítéssel szemben. Az eltérő viselkedésre a magyarázat az 5.2.1. fejezetben ismertetett szol-gél átmenet 26°C körüli hőmérsékleten. 26°C alatt, gél állapotban, a hőmérséklet növekedése gyorsítja az öregedést, de nem okoz szerkezeti változást. 26°C felett, szol állapotban már a gél lágyul, „olvad”, így a növekvő hőmérséklet hatása a szerkezetre sokkal kifejezettebben érvényesül (H-hidak felbomlása, a fehérjeláncok α -hélixből rendezetlen szálakba történő alakulása).

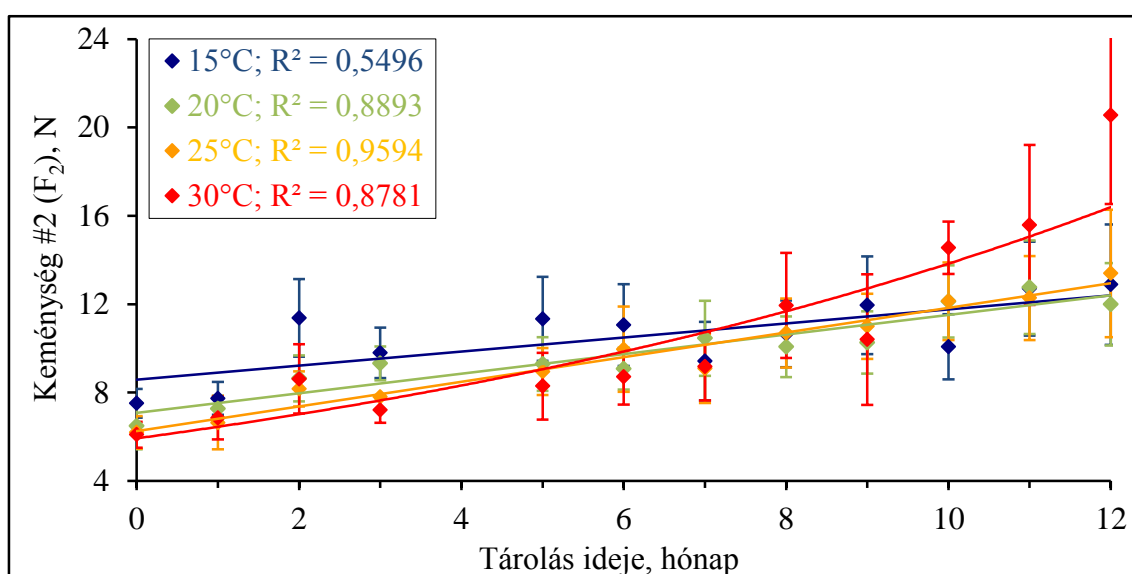
A keménység értékek változását az egyes tárolási hőmérsékleteken a 23. ábra (F_1) és a 24. ábra (F_2) mutatja, az egyenletek együtthatóit és az illeszkedés statisztikai mutatóit a 10. táblázat 11. táblázat tartalmazza. A Durbin-Watson-féle autokorreláció vizsgálat $\alpha=0,01$ megbízhatósági szinten vett alsó (d_U) és felső ($4-d_U$) határértékeit $N=12$ elemre és $k=1$ magyarázó változóra a táblázat fejléce tartalmazza. A Durbin-Watson próbastatisztika értéke (d) az illesztett modellek reziduumaiból került kiszámításra. Minden ábrázolt pont 30 minta mérésének átlagát jelenti.



23. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért keménység #1 (F_1) értékének változása (átlag \pm S.D.)

10. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbékről leolvasott F_1 keménység értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

$t_{\text{tárolás, } ^\circ\text{C}}$	illesztett modell ($x = \text{tárolási idő, hónap}$)	$\Sigma \text{reziduum}^2$	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) $1,023 < d < 2,977$
15°C	$F_1 = 9,206 + 0,3687 \cdot x$	21,22	0,5323	1,330	2,023
20°C	$F_1 = 7,489 + 0,4848 \cdot x$	5,037	0,8924	0,6479	1,623
25°C	$F_1 = 6,511 + 0,5917 \cdot x$	2,160	0,9664	0,4263	2,629
30°C	$F_1 = 5,716 \cdot e^{0,0929 \cdot x}$	17,15	0,9016	1,195	1,668



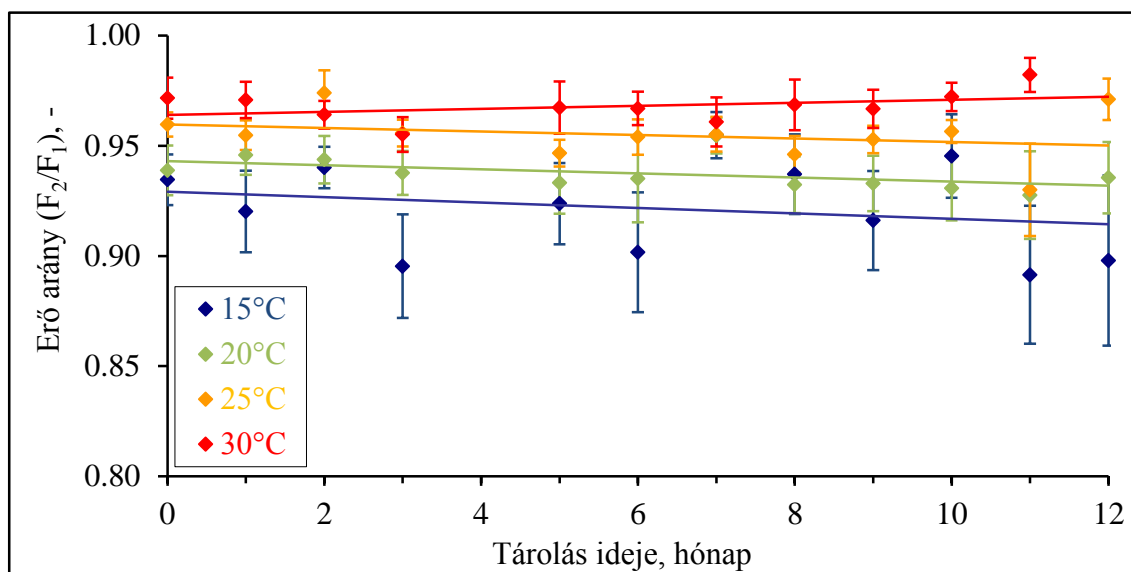
24. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért keménység #2 (F_2) értékének változása (átlag \pm S.D.)

11. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbékről leolvasott F_2 keménység értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

$t_{\text{tárolás}},$ °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	$\Sigma \text{reziduum}^2$	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) $1,023 < d < 2,977$
15°C	$F_2 = 8,575 + 0,3189 \cdot x$	14,80	0,5496	1,111	2,142
20°C	$F_2 = 7,073 + 0,4443 \cdot x$	4,366	0,8893	0,6032	1,710
25°C	$F_2 = 6,252 + 0,5575 \cdot x$	2,333	0,9594	0,4410	2,576
30°C	$F_2 = 5,199 \cdot e^{0,1031 \cdot x}$	25,14	0,8781	1,447	1,404

Összevetve a kapott eredményeket az 5.2.1. fejezetben leírt hőmérsékletfüggéssel (5. táblázat, 18. ábra), megállapítható, hogy a gumicukorka TPA módszerrel mérhető reológiai paramétereire a tárolás során a tárolási hőmérséklet exponenciálisan, míg a tárolási idő közel lineárisan hat. A gumicukorka alacsony hőmérsékleten tárolva őrizte meg legjobban az eredeti keménységét, magasabb hőmérsékleteken tárolva a gumicukorka anyagának öregedése egyre gyorsabban ment végbe. Érdekes tapasztalat, hogy 6-8 hónap tárolás után a korábban megfigyelt 26°C-os lágyulási pont alatt tárolt gumicukorkák keménysége közel azonos.

Az erő arány értékek (25. ábra) mind a négy tárolási hőmérséklet esetében közel azonosak voltak és egy szűk tartományon belül mozogtak. A tárolás során az erőarány értéke nem változott jelentős mértékben, kvázi állandónak tekinthető. A tárolási hőmérséklet viszont befolyásolta az erő arány értékét: a magasabb hőmérsékleteken az erőarány értéke is magasabb volt. Az erőarány tárolási hőmérséklettől és tárolási időtől függetlenül kvázi állandó, 1 körüli értéke arra enged következtetni, hogy a gumicukorka a tárolás során bizonyos mértékig megőrzi rugalmas jellegét.

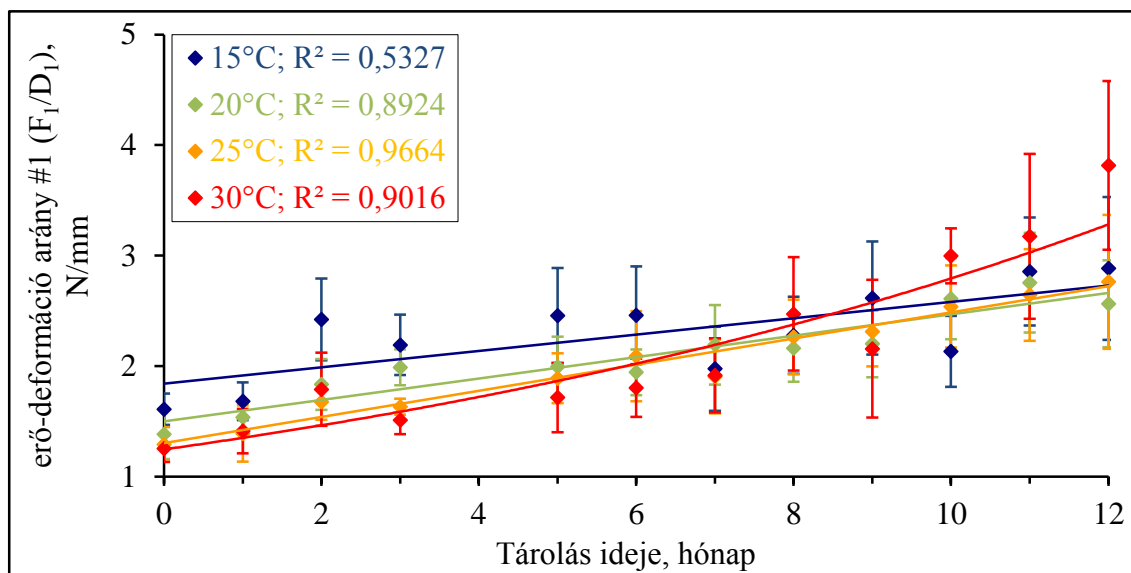


25. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért erő arány (F_2/F_1) értékének változása (átlag \pm SD)

Összevetve a kapott eredményeket az 5.2.1. fejezetben található eredményekkel, megállapítható, hogy az egyes tárolási hőmérsékleteken mért erő arány értékek megfelelnek az 6. táblázat és a 20. ábra értékeinek. Kijelenthető tehát, hogy az erő arány értéke csak a tárolás hőmérsékletétől függ, a tárolás idejétől nem. Az erőarány értékeket az egyes tárolási hőmérsékleteken a 25. ábra mutatja.

Az erő-deformáció arány értékek a keménység értékekből kerültek kiszámításra a mért deformáció ismeretében. A deformáció értéke a két terhelés során közel ugyanakkora volt, így az erő-deformáció arány a keménységgel arányosan változó mennyiség. Így az erő-deformáció arány értékek esetében is ugyanaz a tendencia figyelhető meg, mint a keménység értékek esetében. A tárolási idő növekedésével a gumicukorkák keményednek, ami a gélszerkezet öregedésére vezetető vissza. Itt is megfigyelhetők a keménység értékek esetében tett megfigyelések a mért értékek hőmérsékletnek megfelelő rétegződéséről a tárolás kezdeti szakaszában, valamint, hogy az alacsonyabb tárolási hőmérsékleteken a keményedés mértéke kisebb, míg magasabb tárolási hőmérsékleten nagyobb.

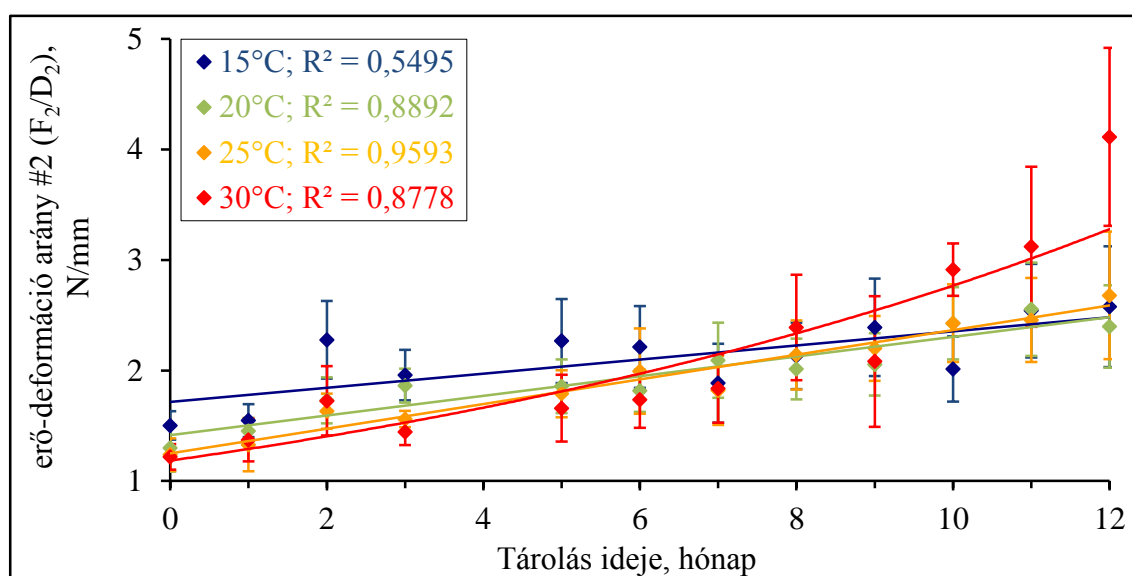
Az erő-deformáció arányok változását a tárolás során a 26-27. ábra mutatja, az illesztett modellek egyenleteit és az illesztések statisztikai mutatóit a 12. táblázat 13. táblázat mutatja.



26. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért erő-deformáció arány #1 (F_1/D_1) értékének változása (átlag \pm SD)

12. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbéről leolvasott F_1/D_1 erő-deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

$t_{\text{tárolás}},$ °C	illesztett modell ($x = \text{tárolási idő, hónap}$)	$\Sigma \text{reziduum}^2$	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) $1,023 < d < 2,977$
15°C	$F_1/D_1 = 1,841 + 0,0738 \cdot x$	0,8496	0,5327	0,2661	2,022
20°C	$F_1/D_1 = 1,498 + 0,0971 \cdot x$	0,2019	0,8924	0,1297	1,623
25°C	$F_1/D_1 = 1,302 + 0,1185 \cdot x$	0,0868	0,9664	0,0850	2,623
30°C	$F_1/D_1 = 1,143 \cdot e^{0,0929 \cdot x}$	0,6869	0,9016	0,2393	1,668



27. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért erő-deformáció arány # 2 (F_2/D_2) értékének változása (átlag \pm SD)

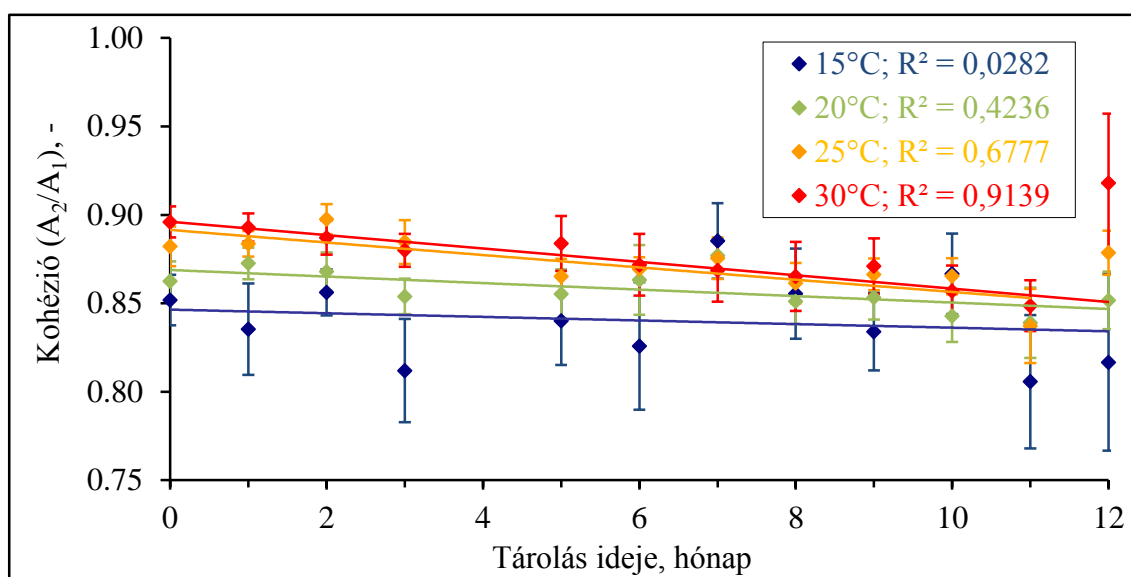
13. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbéről leolvasott F_2/D_2 erő-deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

$t_{\text{tárolás}},$ °C	illesztett modell ($x = \text{tárolási idő, hónap}$)	$\Sigma \text{reziduum}^2$	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) $1,023 < d < 2,977$
15°C	$F_2/D_2 = 1,715 + 0,0638 \cdot x$	0,5933	0,5495	0,2224	2,142
20°C	$F_2/D_2 = 1,415 + 0,0889 \cdot x$	0,1752	0,8892	0,1208	1,711
25°C	$F_2/D_2 = 1,250 + 0,1116 \cdot x$	0,0938	0,9593	0,0884	2,579
30°C	$F_2/D_2 = 1,039 \cdot e^{0,1032 \cdot x}$	1,0107	0,8778	0,2902	1,398

Összevetve az itt kapott eredményeket 5.3.2.1. fejezet: 11. táblázat; 18. ábra eredményeivel megállapítható, hogy az értékek közel azonosak. A tárolási hőmérséklet exponenciális, a tárolási idő

kvázi lineáris jelleggel hat az erő-deformáció arány értékekre. Az alacsony hőmérsékleten tárolt, kezdetben keményebb gumicukorkák kevésbé keményedtek meg, míg a magasabb hőmérsékleten tárolt, kezdetben puhább gumicukorkák jelentősen megkeményedtek a tárolás során.

A kohézió értékek megváltozása a tárolás során csak részben volt megfigyelhető. Az alacsonyabb hőmérsékleteken (15°C, 20°C) tárolt gumicukorkák kohéziója kisebb szórással ugyan, de változatlan értékű volt, addig a magasabb hőmérsékleteken (25°C, 30°C) tárolt gumicukorkák kohéziója a tárolási idő során kismértékben, de lineárisan csökkent. A kohézió értékek kezdetben a tárolási hőmérsékletnek megfelelően sorba rendeződtek, ami a gél szerkezetet összetartó másodlagos kötések termoreverzibilis jellegére utal: alacsony hőmérsékleten a gél szerkezet inkább merev, magasabb hőmérsékleten inkább rugalmas jellegű. A kezdeti nagyobb különbség az egyes hőmérsékleteken mért értékek között a tárolás végére jelentősen lecsökkent, az értékek egy „csomópontba” sűrűsödtek 0,85 körüli értéken, amint azt a 28. ábra mutatja. Ennek magyarázata gél öregedésében rejlik: a gél szerkezet a magasabb hőmérsékleten gyorsabban zajló öregedés hatására elveszti rugalmasságát, amit csak tetéző a 26°C felett kezdődő lágyulás. A kohézió értékeknél is megfigyelhető, hogy a korábban tapasztalt 26°C körüli olvadáspont felett a kohézió értékek nem különböznek egymástól lényegesen, kvázi azonosnak tekinthetők. Ez annak köszönhető, hogy a megolvadó gumicukorka egyre plasztikusabb, viszkózusan folyó anyaga egyre kevésbé rugalmasan veszi fel a terhelést, a folyás során ugyanúgy viselkedik hőmérséklettől függetlenül. A kohézió változását az egyes tárolási hőmérsékleteken a 28. ábra mutatja, míg az illesztett modelleket és az illesztés jóságát mutató statisztikai paramétereket a 14. táblázat tartalmazza.



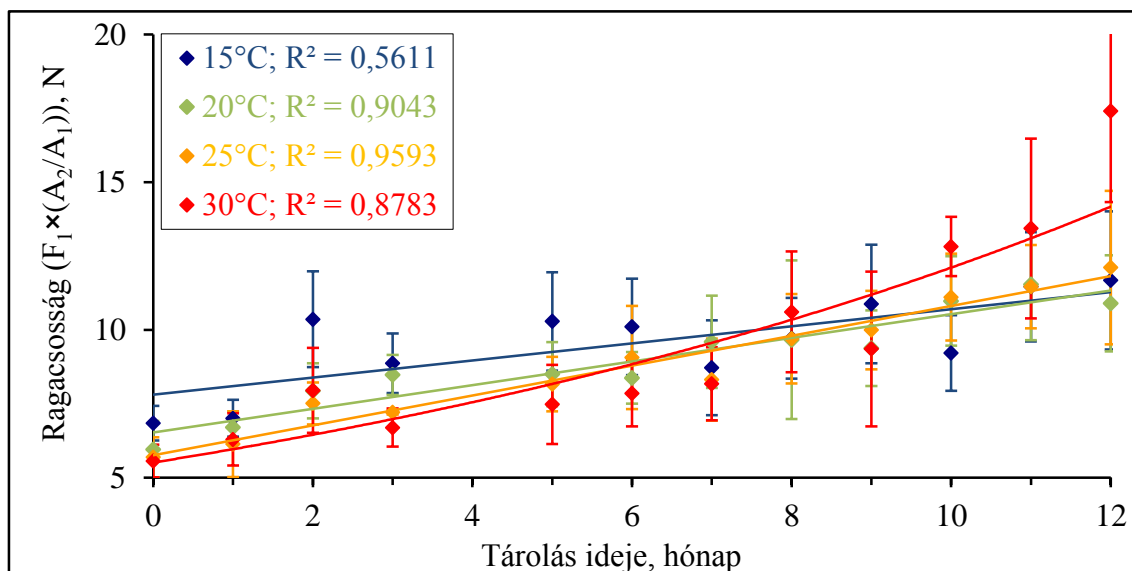
28. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért kohézió (A_2/A_1) értékének változása (átlag \pm SD)

14. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbékből számított A_2/A_1 kohézió értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

t_{tárolás}, °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σreziduum²	R²	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023 < d < 2,977
15°C	$A_2/A_1 = 0,847 - 0,0010 \cdot x$	0,005998	0,0282	0,0224	2,242
20°C	$A_2/A_1 = 0,869 - 0,0018 \cdot x$	0,000817	0,4236	0,0084	1,636
25°C	$A_2/A_1 = 0,891 - 0,0040 \cdot x$	0,000818	0,6755	0,0086	1,862
30°C	$A_2/A_1 = 0,896 - 0,0038 \cdot x$	0,000189	0,9139	0,0041	2,281

Összevetve a kapott eredményeket az 5.2.1. fejezet eredményeivel (6. táblázat, 20. ábra), megállapítható, hogy az értékek nagyságrendileg megegyeznek. A tárolási hőmérséklet exponenciális, míg az idő nagyon kismértékű lineáris hatással van a kohézió értékekre, azonban míg a tárolási hőmérséklet pozitív, a tárolási idő negatív összefüggéssel hat. Az is kijelenthető, hogy az alacsony hőmérsékleten (15°C) tárolt gumicukorkák őrzik meg a legjobban a kezdeti kohézió értékét és a magasabb hőmérsékleten (30°C-on) tárolt gumicukorkák kohéziója változik a legnagyobb mértékben.

A ragacsosság értékének tárolás alatt bekövetkező változása is hasonló tendenciát mutat, mint ami a keménység és az erő-deformáció arány esetében már megfigyelhető volt. A tárolás kezdetén tárolási hőmérséklet szerint sorba rendeződő értékek közül a 15°C, 20°C és 25°C-on mért értékek lineárisan, míg a 30°C-on mért értékek exponenciálisan növekedtek a tárolási idő előrehaladtával. A változás sebessége szintén eltérő volt az egyes tárolási hőmérsékleteken: 30°C-os hőmérsékleten tárolva a ragacsosság a kezdeti érték háromszorosára nőtt, míg 15°C-on csak a másfélszeresére. Itt is megfigyelhető volt, hogy a 26°C körüli lágyulási pont alatti hőmérsékleteken az értékek egy „csomópontba” tartanak, míg a 30°-on mért értékek trendje egyértelműen eltér ettől a már részletezett szerkezeti változások miatt. A ragacsosság időbeli növekedése részben matematikai eredetű, mivel a ragacsosság az időtől kvázi lineárisan függő keménység és kohézió szorzata, ami várhatóan szintén lineáris időfüggésű lesz. A magyarázat másik része az anyag szerkezeti változásában rejlik: a gél öregedése miatt egyre keményebb gumicukorka a lágyulás hatására bekövetkező folyás miatt egyre plasztikusabb, terhelés hatására még tömörebb gél szerkezetű lesz. Az alacsony hőmérsékleteken tárolt cukorkák esetében a gél öregedése lassabban megy végbe és a térháló sem bomlik fel az olvadás miatt, ezért az anyag megőrzi rugalmas karakterét a tárolás végén is. A ragacsosság értékének változását a 29. ábra mutatja, az illesztett modelleket és az illesztés jóságát mutató statisztikai paramétereket a 15. táblázat tartalmazza.



29. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA módszerrel mért ragacsosság ($F_1 \times (A_2/A_1)$) értékének változása (átlag \pm SD)

15. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért TPA görbékből számított ($F_1 \times (A_2/A_1)$) ragacsosság értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

t _{tárolás} , °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σrezi- duum ²	R ²	RMSE	D-W (α=0,01) 1,023 < d < 2,977
15°C	$F_1 \times (A_2/A_1) = 7,816 + 0,2893 \cdot x$	11,63	0,5611	0,9845	2,164
20°C	$F_1 \times (A_2/A_1) = 6,537 + 0,4004 \cdot x$	3,015	0,9043	0,5012	1,831
25°C	$F_1 \times (A_2/A_1) = 5,765 + 0,5049 \cdot x$	1,923	0,9593	0,4003	2,278
30°C	$F_1 \times (A_2/A_1) = 4,974 \cdot e^{0,0934 \cdot x}$	17,37	0,8731	1,203	1,476

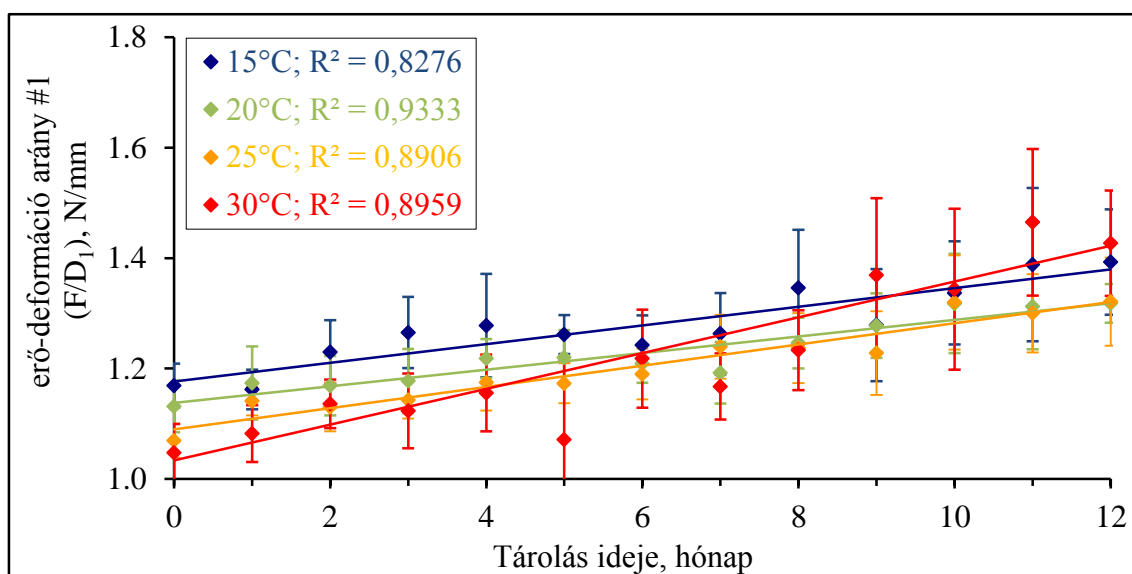
Összevetve a kapott eredményeket az 5.2.1. fejezet értékeivel (6. táblázat, 18. ábra) látszik, hogy az értékek megegyeznek. A tárolási hőmérséklet hatása Arrhenius-típusú exponenciális karakterisztikával jellemezhető, míg a tárolási idő hatása lineáris, ill. kvázi lineáris összefüggéssel írható le. Itt is érvényes az a megállapítás, hogy az alacsony hőmérsékleteken tárolt gumicukorkák esetében a változás sokkal kisebb mértékű, mint a magasabb hőmérsékleteken tárolt minták esetében.

5.3.2. A CRT módszer eredményei

A hosszú idejű tárolás során mért CRT görbék paramétereit a MELLÉKLETEK 9.2. fejezetében található táblázatok (32. táblázat-39. táblázat) foglalják össze. Mind a négy tárolási hőmérséklet (15°C, 20°C, 25°C és 30°C) esetében egy táblázat tartalmazza a számított paraméterek átlagértékeit, egy táblázat pedig azok korrigált tapasztalati szórás értékeit.

Az erő-deformáció arány értékek esetében a TPA mérések eredményeinél már tárgyalt lineáris időfüggést tapasztaltam. Az értékek a tárolási hőmérsékletnek megfelelően rendeződtek a tárolás kezdetén. A kúszás előtt mért értékek (F/D_1) minden esetben magasabbak voltak, mint a kúszás után mért értékek (F/D_{\max}), ami matematikailag könnyen belátható és utal a gumicukorka gélszerkezetének tömörödésére. Minden esetben lineáris kapcsolatot találtam a tárolási idő és az erő-deformáció arány értékek között, azonban a változás sebessége függ a tárolási hőmérséklettől. Alacsony tárolási hőmérsékleteken (15°C , 20°C , 25°C) a változás sebessége kisebb, magasabb tárolási hőmérsékleten (30°C) nagyobb. Az értékek relatíve nagy szórása miatt (a korrigált tapasztalati szórás az átlag érték $\approx 10\text{-}20\%$ -a) jelentős különbség csak 6-8 hónap elteltével figyelhető meg, főként a magasabb tárolási hőmérsékletek esetében (25°C , 30°C). Összességében a változás mértéke egy év alatt 10% körüli, ami arra utal, hogy a gumicukorka alapvetően megőrizte a viszonylag könnyen formálható jellegét.

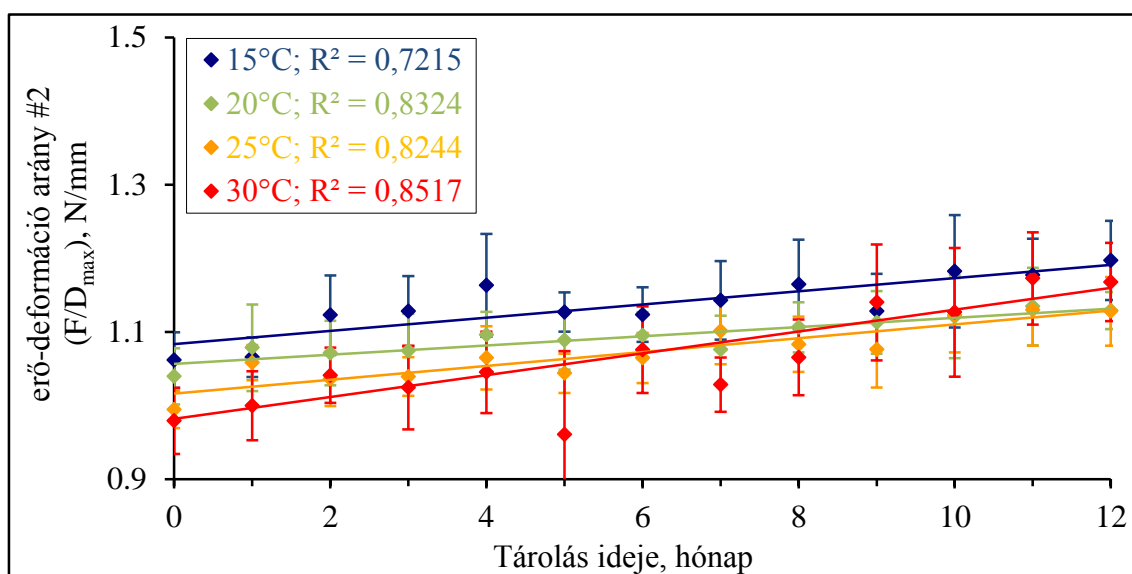
Összevetve az itt kapott eredményeket az 5.2.2. fejezet eredményeivel (8. táblázat, 21. ábra) látható, hogy az értékek megegyeznek és a tárolási hőmérséklet szerinti rendeződés is megegyezik. A tárolási hőmérséklet hatása Arrhenius-típusú exponenciális csökkenéssel, míg a tárolási idő hatása lineáris növekedéssel írható le. Az ellentétes irányú hatásokkal magyarázható, hogy a tárolás 5-8. hónapjában az értékek szinte teljesen átfedik egymást. Az alacsony hőmérsékleten lassabban öregedő gélszerkezet lassabban keményedik, mint a 26°C körül tapasztalt lágyuláspont feletti hőmérsékleten tárolt, igen nagy viszkozitással folyó, a termoreverzibilis másodlagos kötések felbomlása miatt plasztikusan deformálódó szerkezet. Az erő-deformáció arányok változását és időfüggését a 30. ábra 31. ábra mutatja, az illesztett modelleket és az illesztés statisztikai mutatóit a 16. táblázat és 17. táblázat tartalmazza.



30. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT módszerrel mért kúszás előtti erő-deformáció arányának (F/D_1) változása (átlag \pm S.D.)

16. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért CRT görbékből számított F/D_1 erő-deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

t _{tárolás} , °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σ rezi- duum ²	R ²	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023 < d < 2,977
15°C	$F/D_1 = 1,176 + 0,0169 \cdot x$	$1,087 \cdot 10^{-2}$	0,8276	$2,892 \cdot 10^{-2}$	1,885
20°C	$F/D_1 = 1,138 + 0,0150 \cdot x$	$5,059 \cdot 10^{-3}$	0,8906	$1,973 \cdot 10^{-2}$	1,3138
25°C	$F/D_1 = 1,089 + 0,0193 \cdot x$	$4,832 \cdot 10^{-3}$	0,9333	$1,928 \cdot 10^{-2}$	2,739
30°C	$F/D_1 = 1,034 + 0,0324 \cdot x$	$2,200 \cdot 10^{-2}$	0,8959	$4,282 \cdot 10^{-2}$	1,696



31. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT módszerrel mért kúszás utáni erő-deformáció arányának (F/D_{\max}) változása (átlag \pm S.D.)

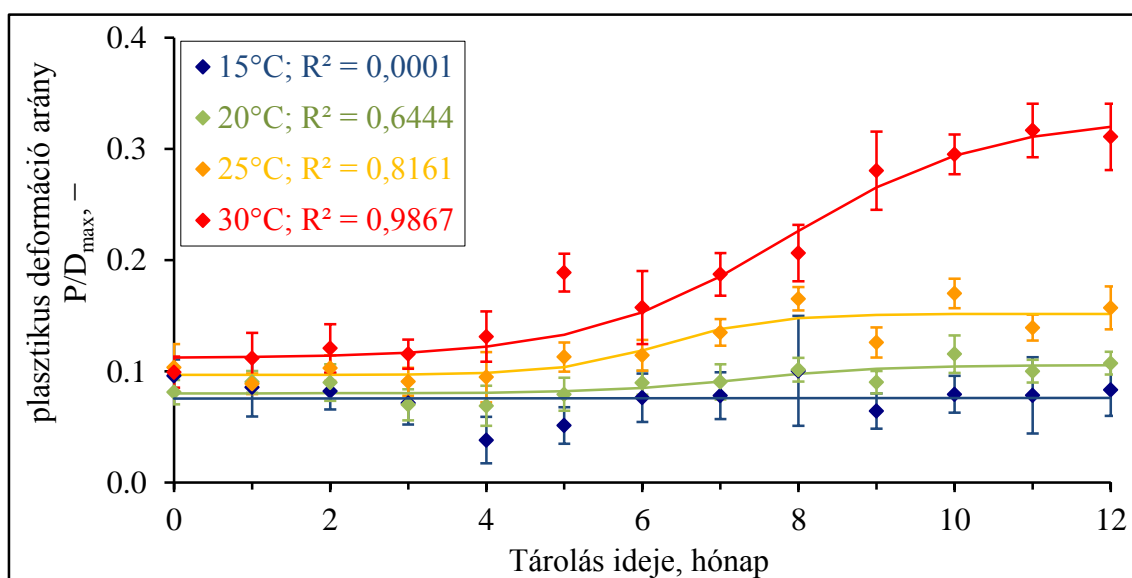
17. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért CRT görbékből számított F/D_{\max} erő-deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

t _{tárolás} , °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σ rezi- duum ²	R ²	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023 < d < 2,977
15°C	$F/D_{\max} = 1,176 + 0,0169 \cdot x$	$1,087 \cdot 10^{-2}$	0,8276	$2,892 \cdot 10^{-2}$	1,885
20°C	$F/D_{\max} = 1,138 + 0,0150 \cdot x$	$5,059 \cdot 10^{-3}$	0,8906	$1,973 \cdot 10^{-2}$	1,3138
25°C	$F/D_{\max} = 1,089 + 0,0193 \cdot x$	$4,832 \cdot 10^{-3}$	0,9333	$1,928 \cdot 10^{-2}$	2,739
30°C	$F/D_{\max} = 1,034 + 0,0324 \cdot x$	$2,200 \cdot 10^{-2}$	0,8959	$4,282 \cdot 10^{-2}$	1,696

A deformáció arányok esetében is az eddig tapasztalt hatások érvényesülnek. Az alacsony hőmérsékleten (15°C, 20°C, 25°C) tárolt gumicukorkák megőrzik a kezdeti rugalmas állapotukat és csak nagyon kis mértékben hat rájuk a tárolási idő, mivel a gél öregedése alacsony hőmérsékleten

lassabban zajlik. Ellenben a magasabb hőmérsékleten (30°C) tárolt mintáknál nagyobb mértékű, bár nem túl jelentős változás történik már 6-7 hónapos tárolás után, mivel a gél intenzívebben öregszik, továbbá a lágyuláspont közelében a gél szerkezet sokkal puhább és plasztikusabb lesz. A tárolási idő hatása a 26°C körüli lágyuláspont alatt egyenesekkel, efelett pedig szigmoid görbékkel írható le.

A plasztikus deformáció arány (P/D_{\max} , 32. ábra) esetében a leglátványosabb a tárolási hőmérséklet és idő együttes hatása. A tárolás kezdetén a minták plaszticitása azonos érték (0,08-0,1) körül mozog. Míg 15°C-on ez az érték állandó, 20°C-on pedig alig mérhető a változás, addig 25°C-on már látható a növekvő tendencia, 30°C-on pedig már egyértelmű az olvadó gél szerkezet megváltozása. A leírt hatást az illesztett szigmoid görbék együtthatói is szemléletesen mutatják (18. táblázat).

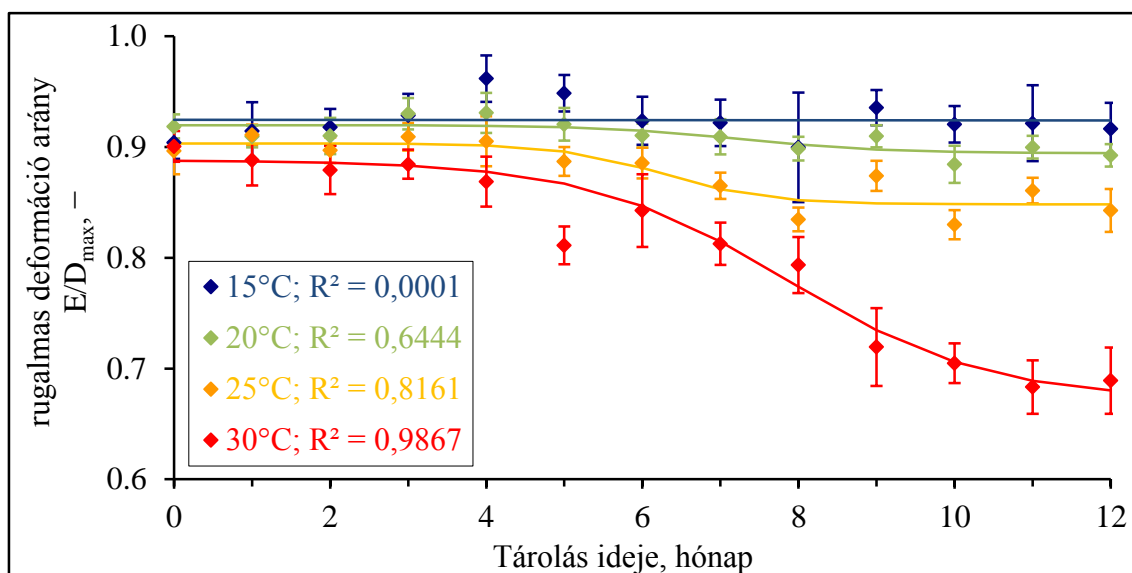


32. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT módszerrel mért plasztikus deformáció arányának (P/D_{\max}) változása (átlag \pm SD)

18. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért CRT görbékéből számított P/D_{\max} deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

tárolás, °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σ rezi- duum ²	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023< d < 2,977
15°C	$P/D_{\max} = 0,0755 + 4,498 \cdot 10^{-5} \cdot x$	$3,387 \cdot 10^{-3}$	0,0001	$1,614 \cdot 10^{-2}$	1,232
20°C	$\frac{P}{D_{\max}} = 0,105 + \frac{-0,0253}{(1 - e^{1,117 \cdot (x-7,276)})}$	$5,059 \cdot 10^{-3}$	0,8906	$1,973 \cdot 10^{-2}$	1,314
25°C	$\frac{P}{D_{\max}} = 0,152 + \frac{-0,0550}{(1 - e^{1,502 \cdot (x-6,266)})}$	$1,758 \cdot 10^{-3}$	0,8161	$1,163 \cdot 10^{-2}$	3,573
30°C	$\frac{P}{D_{\max}} = 0,328 + \frac{-0,2161}{(1 - e^{0,781 \cdot (x-7,85)})}$	$1,052 \cdot 10^{-3}$	0,9867	$9,363 \cdot 10^{-3}$	2,388

A rugalmas deformáció arány (E/D_{\max} , 33. ábra) esetében is hasonló megfigyeléseket lehet levonni, csak ellentétes előjellel, azaz a tárolási hőmérséklet növekedésével a rugalmas deformáció aránya csökken. Ez a korábban már többször is leírt anyagszerkezeti változásokon felül a deformáció viszonyok közötti matematikai kapcsolatnak is köszönhető ($D_{\max} = P + E \Rightarrow \frac{E}{D_{\max}} = 1 - \frac{P}{D_{\max}}$). Ez magyarázza az illesztett szigmoid görbék együtthatóinak és az illeszkedés statisztikai mutatóinak hasonló nagyságú értékeit is (19. táblázat).



33. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT módszerrel mért rugalmas deformáció arányának (E/D_{\max}) változása (átlag \pm SD)

19. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért CRT görbékből számított E/D_{\max} deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

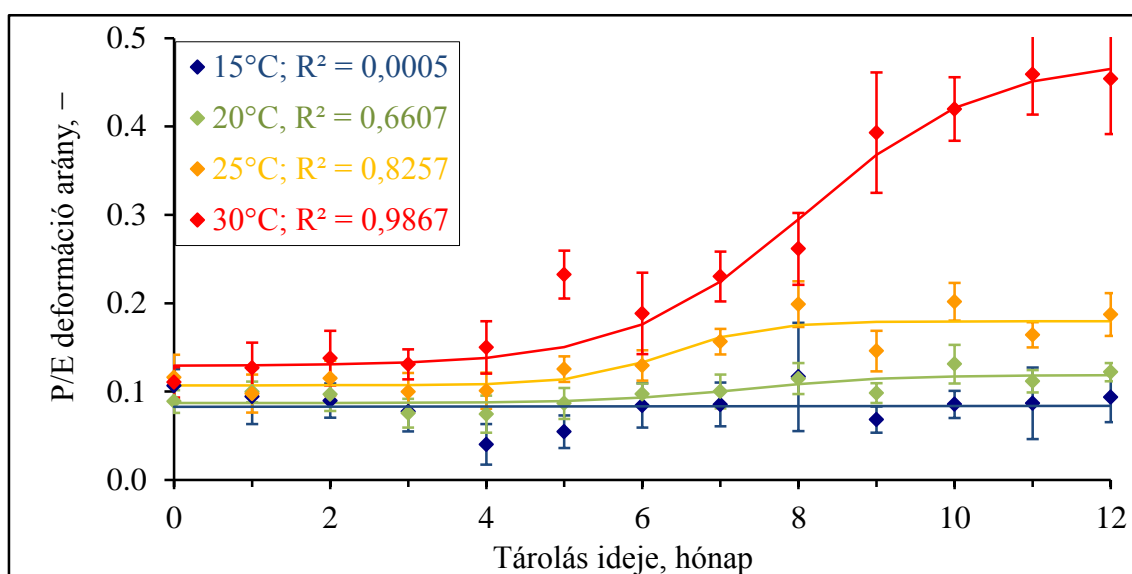
tárolás, °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σ rezidu- uum ²	R^2	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023<d<2,977
15°C	$E/D_{\max} = 0,9245 - 4,495 \cdot 10^{-5} \cdot x$	$3,388 \cdot 10^{-3}$	0,0001	$1,614 \cdot 10^{-2}$	1,231
20°C	$\frac{E}{D_{\max}} = 0,894 + \frac{0,0253}{(1 - e^{1,117 \cdot (x-7,277)})}$	$7,883 \cdot 10^{-4}$	0,6444	$7,787 \cdot 10^{-3}$	2,237
25°C	$\frac{E}{D_{\max}} = 0,848 + \frac{0,0550}{(1 - e^{1,502 \cdot (x-6,265)})}$	$1,758 \cdot 10^{-3}$	0,8161	$1,163 \cdot 10^{-2}$	3,573
30°C	$\frac{E}{D_{\max}} = 0,672 + \frac{0,2161}{(1 - e^{0,782 \cdot (x-7,85)})}$	$1,052 \cdot 10^{-3}$	0,9867	$9,363 \cdot 10^{-3}$	2,389

Összevetve az eredményeket az 5.2.2. fejezetben kapott eredményekkel (8. táblázat, **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** 22. ábra) egyértelműen látszik, hogy a 26°C körüli olvadáspont

alatt a deformáció viszonyok értéke állandó, afelett pedig a tárolási hőmérséklet hatása exponenciális (Arrhenius-típusú), a tárolási idő pedig szigmoid hatással van a deformáció arányok értékeire.

A P/E deformáció arány értéke a matematikai definíciója alapján ($\frac{P}{E} = \frac{P}{D_{max}} / \frac{E}{D_{max}}$) meghatározott, 0 és 1 közötti érték. Változása jól mutatja a gumicukorka gél szerkezetének tárolás során bekövetkező öregedését, tömörödését és olvadását. Emellett jól mutatja, hogy a gumicukorka jellemzően rugalmas anyag, azonban van némi plaszticitása is, aminek mértéke erősen függ a hőmérséklettől és a tárolási időtől. Alacsony hőmérsékleteken (15°C , 20°C) hosszú ideig tárolva sem tapasztalható változás, azaz a gumicukorka megőrzi reológiai karakterét. Ez annak köszönhető, hogy a gél lassabban öregszik az alacsonyabb hőmérsékleteken. Magasabb hőmérsékleteken (25°C , 30°C) a hosszú tárolási idő még jobban felerősíti az olvadáspont körüli hőmérséklet hatását, a térhálót biztosító keresztkötések véletlenszerűen felbomlanak, majd részben újra létrejönnek, amitől az anyag plasztikussá és viszkózusan folyékonnyá válik. Végeredményben a tárolási idő hatása szigmoid görbékkel írható le.

Összevetve a tárolás alatt kapott eredményeket az 5.2.2. fejezetben leírt eredményekkel (8. táblázat, 22. ábra) jól látható a tárolási paraméterek együttes hatása. Az értékek is megegyeznek, valamint a hőmérséklet szerinti rétegződés is azonos. Kijelenthető, hogy alacsony hőmérsékleten tárolva a gumicukorka jóval hosszabb ideig megőrzi eredeti reológiai karakterét, míg magasabb hőmérsékleten tárolva már 6-8 hónap alatt egyértelműen érzékelhető az állomány megváltozása. A P/E deformáció arány értékének változását a különböző hőmérsékleteken való tárolás alatt a 34. ábra mutatja.



34. ábra: Különböző hőmérsékleten hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT módszerrel mért P/E deformáció arányának változása (átlag \pm S.D.)

20. táblázat: Gumicukorka hosszú idejű tárolása során mért CRT görbékéből számított P/E deformáció arány értékekre illesztett modellek együtthatói és az illesztések statisztikai mutatói

tárolás, °C	illesztett modell (x = tárolási idő, hónap)	Σ rezi- duum ²	R ²	RMSE	D-W ($\alpha=0,01$) 1,023<d<2,977
15°C	$P/E = 0,0755 - 4,498 \cdot 10^{-5} \cdot x$	$5,618 \cdot 10^{-3}$	0,0005	$2,079 \cdot 10^{-2}$	1,149
20°C	$\frac{P}{E} = 0,0871 + \frac{0,0317}{(1 - e^{-1,097 \cdot (x-7,328)})}$	$1,142 \cdot 10^{-3}$	0,6607	$9,373 \cdot 10^{-3}$	2,387
25°C	$\frac{P}{E} = 0,1071 + \frac{0,0724}{(1 - e^{-1,703 \cdot (x-6,345)})}$	$2,937 \cdot 10^{-3}$	0,8257	$1,503 \cdot 10^{-2}$	3,553
30°C	$\frac{P}{E} = 0,1291 + \frac{0,3470}{(1 - e^{-0,8822 \cdot (x-8,102)})}$	$2,682 \cdot 10^{-3}$	0,9872	$1,495 \cdot 10^{-2}$	2,537

Összességében elmondható, hogy a CRT módszerrel mért eredményekből levonható következtetések megegyeznek a TPA módszerrel kapott adatok alapján leírt tapasztalatokkal. Ugyanolyan jellegű összefüggést mutat mindkét mérési módszer a különböző leolvasott és számított paraméterek tárolási körülményektől való függésére. A tárolási hőmérséklet hatása egyértelműen Arrhenius-típusú exponenciális karakterisztikával közelíthető, a tárolási idő hatása pedig lineáris ill. szigmoid összefüggésekkel írható le. A két hatás egymást erősíti, ami jól magyarázza, hogy miért az alacsony hőmérsékleten tárolt gumicukorkák őrzik meg leginkább a jellegzetes reológiai karakterüket.

A kapott eredmények alátámasztják a gyártó tárolásra vonatkozó javaslatát az alacsony, legfeljebb szobahőmérsékleten (25°C), száraz körülmények között történő tárolásra. A gyártó által vállalt 12-15 hónapos minőség megőrzési idő is helytálló, hiszen a javasolt körülmények között tárolva a gumicukor megőrzi az igen rugalmas, de nem túl kemény állományát. Csak a magasabb hőmérsékleten tárolt minták esetében volt tapasztalható látványos minőségromlás, főleg a 30°C-os tárolás esetében, ahol a termék olvadási állapotba került, ami jelentős minőségromlást okozott.

5.4. A Creep-Recovery Test (CRT) beállításainak vizsgálata (2013)

A 4.3.3. fejezetben részletezett 2³ típusú teljes faktoros kísérletterv mérési eredményeit a MELLÉKLETEK 9.3. fejezetében lévő 40. táblázat foglalja össze. A mért adatokra minden esetben lineáris modellt illesztettem és megbecsültem a modell együtthatóinak értékét, illetve F-próbával ellenőriztem, hogy adekvát-e a modell. Az egyes modellek paramétereit a 21. táblázat tartalmazza. A szignifikáns együtthatókat a félkövér szedésű piros számok jelölik, míg a nem-szignifikáns

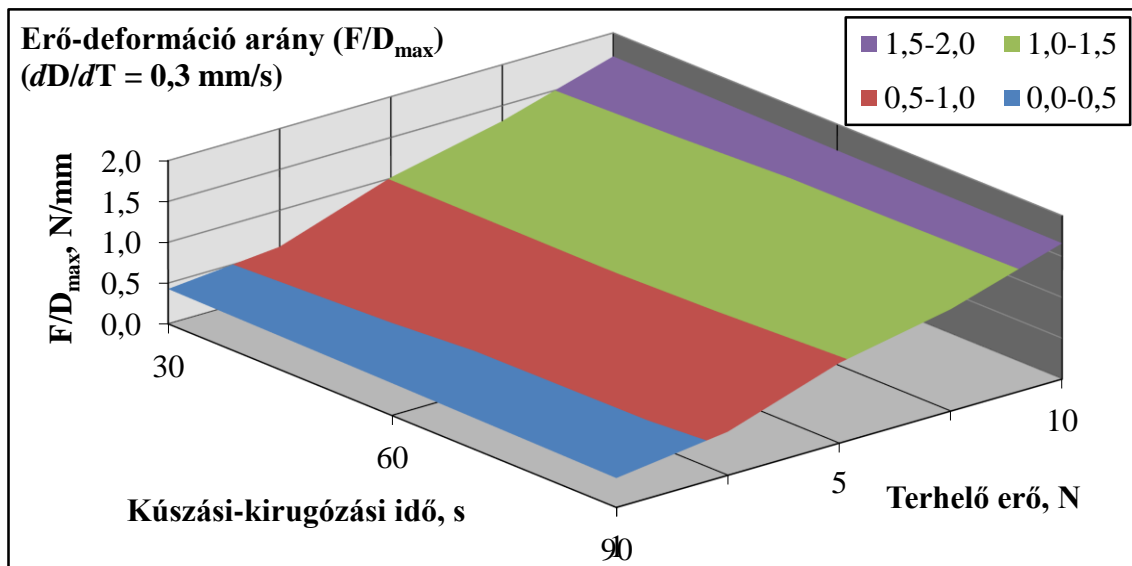
együtthatókat a normál szedésű fekete számok. Ahol nem volt igazolható a paraméter hatása, ott nem áll számjegy.

21. táblázat: A Creep-Recovery Test (CRT) beállításainak 2^3 típusú teljes faktoros kísérletterv alapján kapott eredményeire illesztett lineáris modellek együtthatói

modell		F-D arány	kúszás	rug. def.	deformáció arányok	
paraméterek		F/D_{\max}	$D_{\max}-D_1$	E	E/D_{\max}	P/D_{\max}
b_i	leírás	N/mm	mm	mm	---	---
b_0	alapérték	1,048	0,546	3,936	0,913	0,087
b_1	erő (F, N)	0,669	0,017	1,545	0,021	-0,021
b_2	dD/dt (mm/s)		0,158			
b_3	idő (t, s)	-0,017	0,059	0,109	0,011	-0,011
b_{12}	$F \times (dD/dt)$	0,007			-0,009	0,009
b_{13}	$F \times t$	-0,004	0,015			
b_{23}	$(dD/dt) \times t$	-0,005				
b_{123}	$F \times (dD/dt) \times t$	-0,008				
Adekvát-e a modell?		adekvát	adekvát	adekvát	adekvát	adekvát

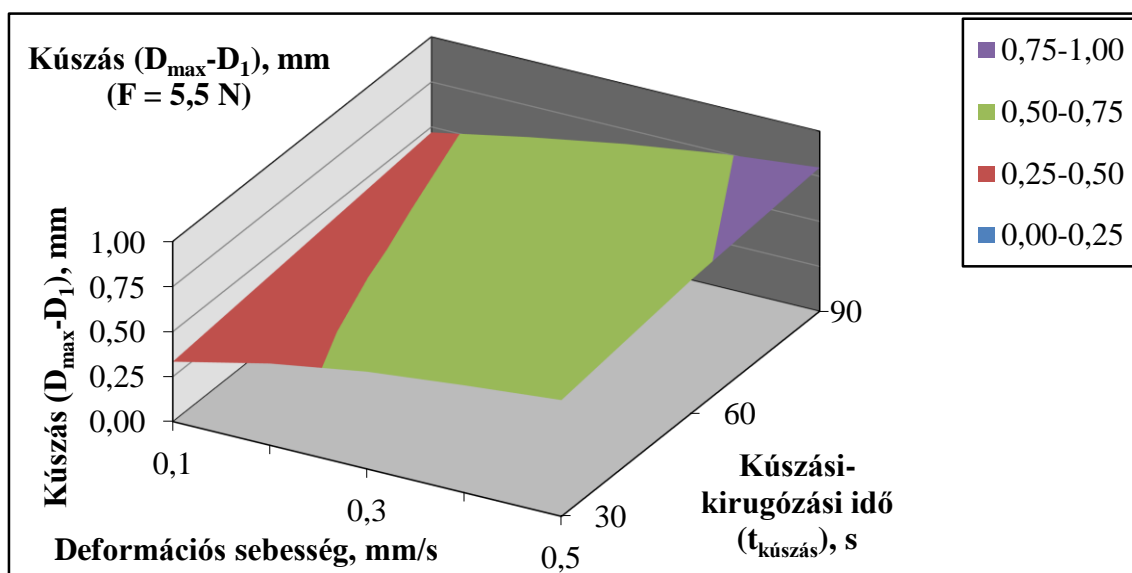
A kapott eredmények alapján egyértelmű, hogy mindhárom faktornak van hatása a mért CRT paraméterek többségére. Az is megállapítható, hogy a terhelő erő minden esetben szignifikáns hatással van a mérési eredményekre, ezért gondosan kell megválasztani az alkalmazott erő értékét. A várakozásaimmal ellentétben a kúszási- és kirugózási időnek volt a második legjelentősebb szignifikáns hatása, csak az erő-deformáció arány esetében nem volt igazolható a szignifikáns hatás. A deformációs sebességnek csak a kúszás mértékére volt szignifikáns hatása, a többi esetben egyáltalán nem volt kimutatható hatása a paraméterek értékére. A keresztthatások mértéke nem szignifikáns, csak az erő-deformáció arány esetében mutatható ki, de ott is 2 nagyságrenddel kisebb, mint az erő faktor fő hatása. A többi CRT paraméter esetében egyáltalán nem volt kimutatható keresztthatás. Mindegyik vizsgált paraméter esetében az illesztett többváltozós lineáris modell adekvátnak bizonyult $\alpha=0,05$ megbízhatósági szinten.

Az illesztett többváltozós lineáris modellekre a 35. ábra-37. ábra mutatnak példát, ahol a mért paraméter értékeket intervallumonként elérő színek jelölik. Mindhárom ábra jól mutatja, hogy a mérési beállítások erőteljesen befolyásolják a mérendő paraméterek várható értékét. A 35. ábra (F/D_{\max} arány) arra mutat példát, amikor csak egy faktornak van szignifikáns hatása (jelen esetben a terhelő erőnek).

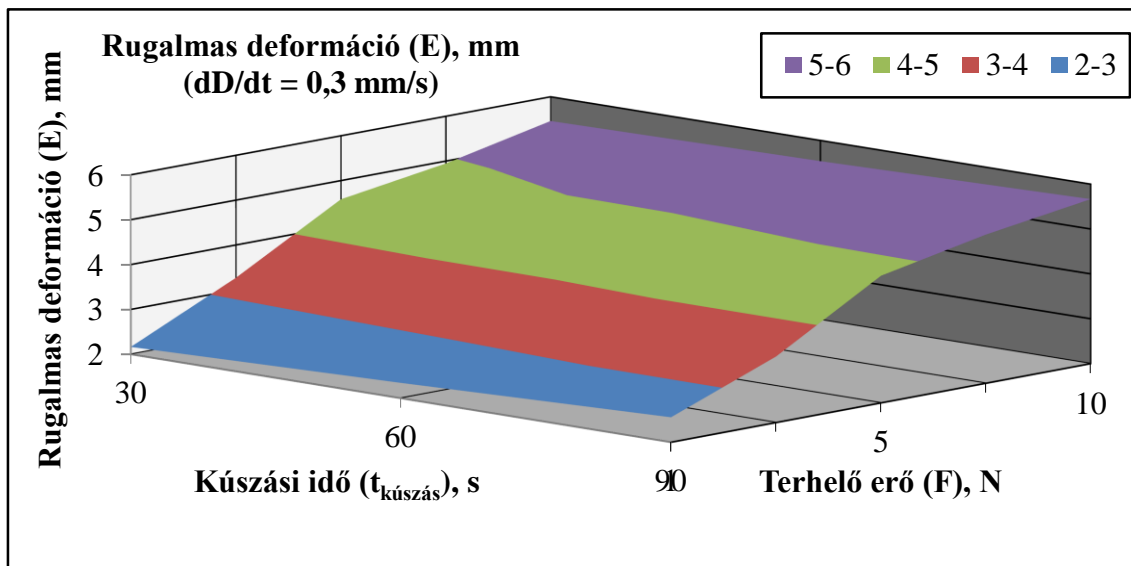


35. ábra: Kúszás utáni erő-deformáció arány (F/D_{\max}) értékének változása a CRT különböző beállításai mellett (deformációs sebesség $0,3 \text{ mm/s}$)

A 36. ábra (kúszás mértéke) és a 37. ábra (rugalmas deformáció) esetében két faktor is szignifikáns hatással rendelkezik. Azonban amíg a 36. ábra a két hatás abszolút értéke között csak 2-3-szoros a különbség, a 37. ábra esetében 15-szörös a különbség, ami miatt úgy tűnik, mintha csak egy faktor hatása érvényesülne szignifikánsan. Mindenképpen indokolt tehát a megfelelő mérési beállítások gondos megválasztása és pontos beállítása.



36. ábra: Kúszás ($D_{\max} - D_1$) értékének változása a CRT különböző beállításai mellett (terhelő erő $F = 5,5 \text{ N}$)



37. ábra: Rugalmas deformáció (E) értékének változása a CRT különböző beállításai mellett (deformációs sebesség 0,3 mm/s)

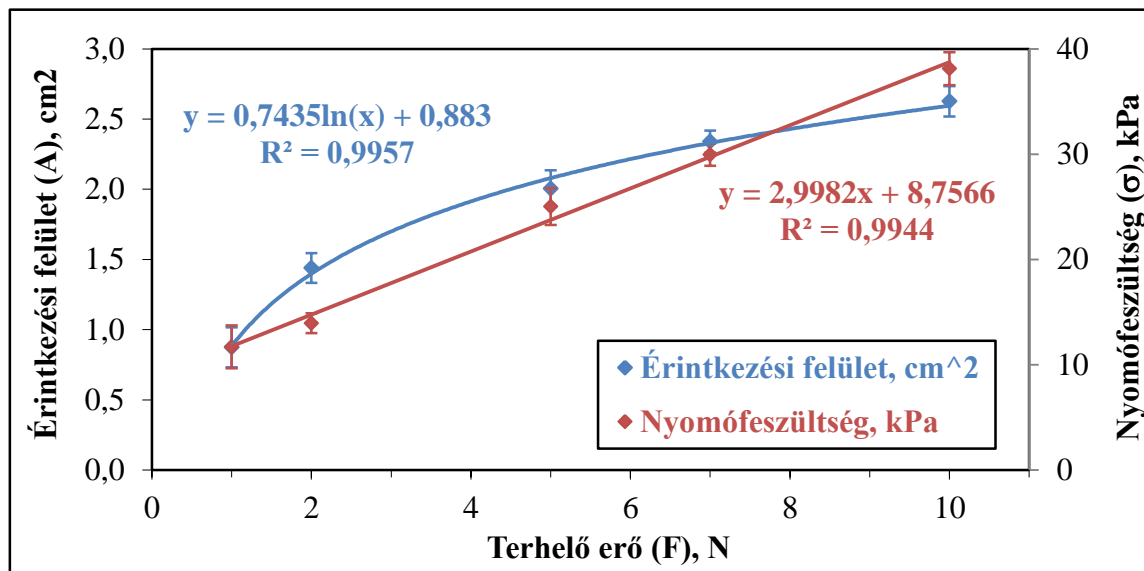
A modell paraméterek értékéből az is látszik, hogy a szoros összefüggésben lévő deformáció arányok esetében ($E/D_{\max} + P/D_{\max} = 1$) a modellek paraméterei a konstans kivételével számszerűen megegyeznek, csak az előjelük lesz ellentétes. A konstansok összege viszont kiadja az 1-et, ami arra utal, hogy jó a modellek illesztése. Az alapértékek minden paraméter esetben megegyeznek a korábban mért értékekkel és megfelelnek a gumicukor jellegzetes reológiai karakterének (viszonylag puha, de nagyon rugalmas anyag).

Az eredmények alapján a gumicukorka esetében a közepes terhelési erő (5-5,5 N), a közepes kúszási-kirugózási idő (60 s) és a nem túl nagy mérési sebesség (0,1-0,2 mm/s) alkalmazását javaslom. Az 5 N körüli terhelő erő elég jól mérhető és olyan mértékű relatív deformációt eredményez, ami alapján a kapott eredmények összevethetőek a TPA mérések eredményeivel. 60 s kúszási idő biztosan nagyobb, mint a gumicukorka jellemző relaxációs, illetve retardációs ideje, viszont nem feleslegesen hosszú. A 0,1-0,2 mm/s mérési sebesség biztosítja, hogy nem lép fel erőlkedés, túllendülés a mérés során, illetve hogy a gumicukorka gélstruktúrájának van elég ideje felvenni a terhelést.

5.5. A reológiai modell meghatározása (2014)

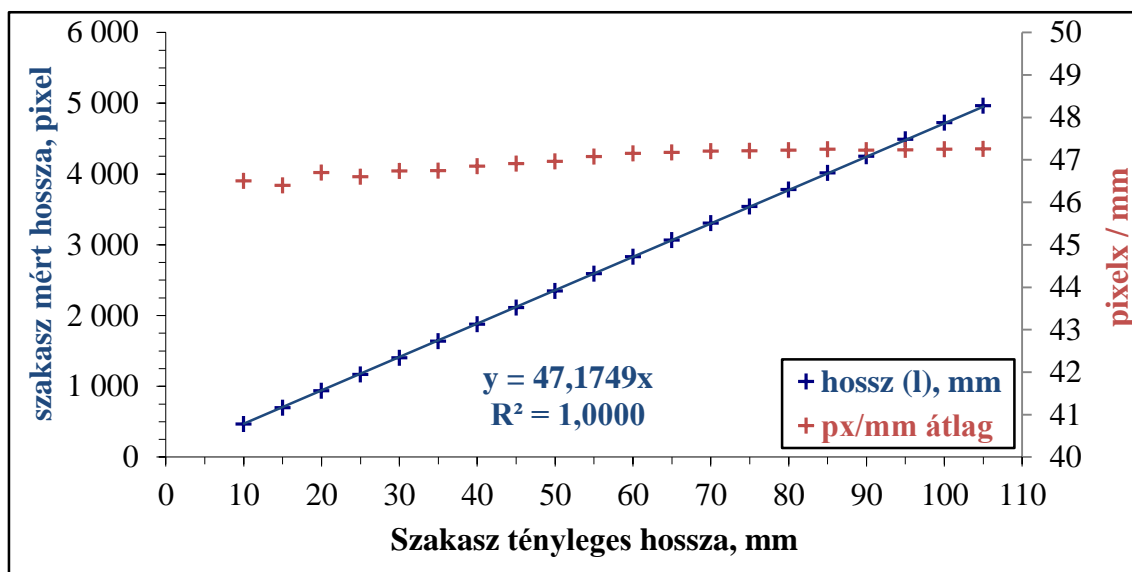
A 4.3.4. fejezetben leírt mérések részletes eredményeit (az egyes modellek illesztési paramétereit, statisztikai mutatókat) tartalmazó táblázatok a MELLÉKLETEK 9.4. fejezetében találhatóak. Itt csak a legfontosabb, a megértéshez nélkülözhetetlen eredményeket közlöm.

A gumicukorka összetett, térbeli alakkal rendelkezik, ami nehezen számíthatóvá teszi az érintkezési felületet. Annak ismeretében, hogy a gumicukorka nagy viszkozitással képes kifolyni a mérőfej alól terhelés hatására, elengedhetetlen az érintkezési felület pontos értékének ismerete. A kiegészítő mérések során azt tapasztaltam, hogy a mérőfej gumicukorkával érintkező felülete nem lineárisan nő a terhelés nagyságával, hanem logaritmikus léptékben (38. ábra).



38. ábra: A gumicukorka mérőfejjel érintkező felületének tényleges nagysága különböző terhelő erők mellett

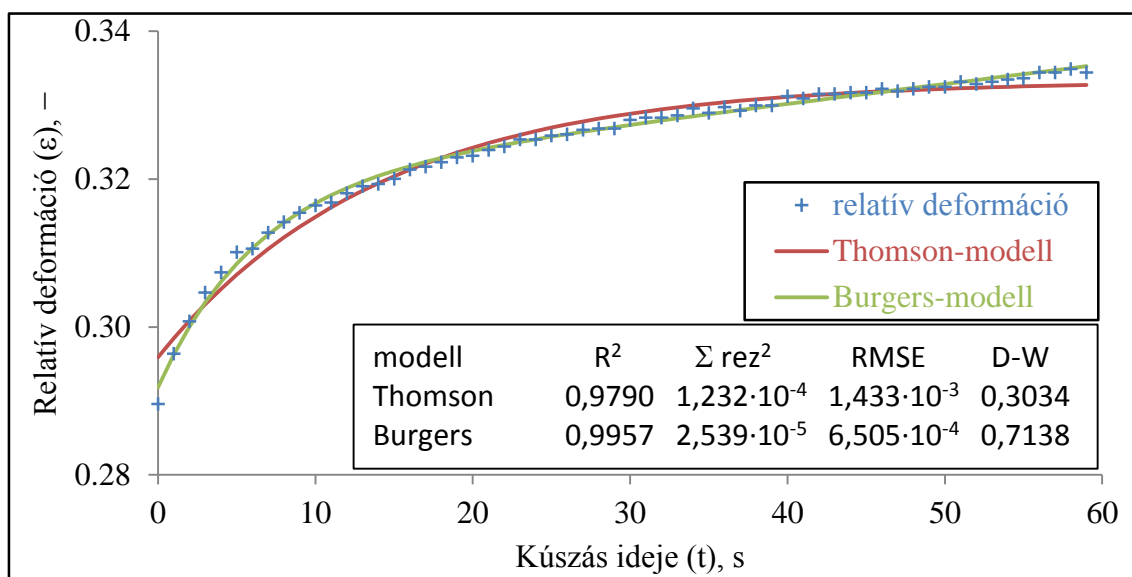
A validálás eredményeként meghatároztam, hogy a látórendszer 1 mm-t 47,175 pixelként érzékel, ami a területre vetítve azt jelenti, hogy 1 mm² felület 2225 pixel, ami 1200 DPI (= dot per inch) felbontásnak felel meg. A validálási egyenest a 39. ábra mutatja.



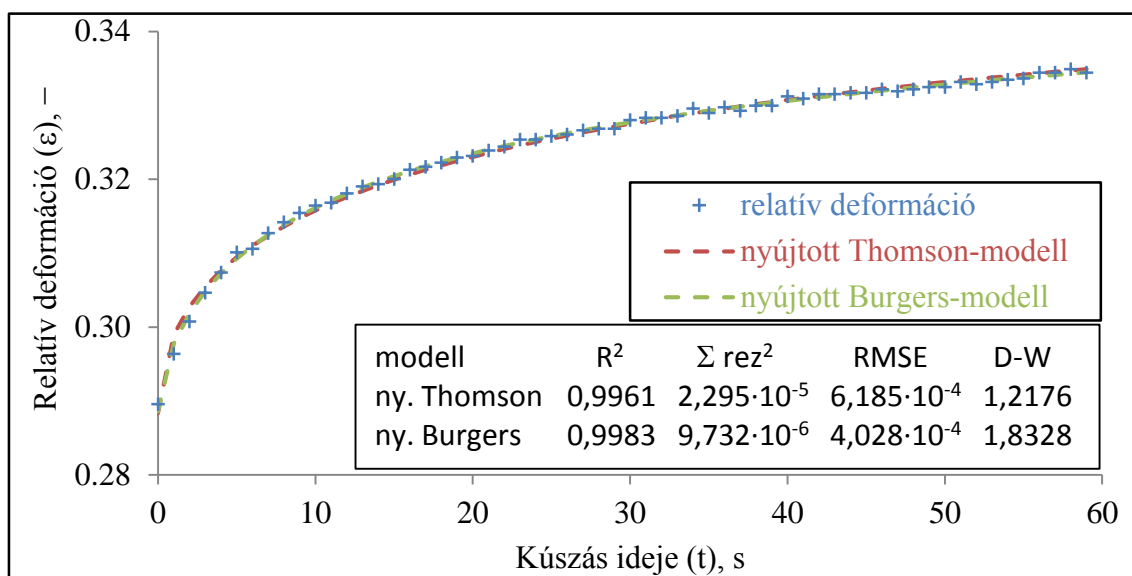
39. ábra: A látórendszer felbontásának validációs egyenese

A felület ismeretében meghatároztam az egyes terhelő erők esetén fellépő normális nyomófeszültséget (σ) is, ami definíciójából fakadóan ($\sigma = F/A$) lineárisan függ a terhelő erőtől (38. ábra). A modellek illesztésénél a későbbiekben az itt kapott feszültség értékeket vettem alapul.

Az $\varepsilon(t)$ adatsorokra a 3 elemes Poynting-Thomson-modell, a 4 elemes Burgers-modell, valamint ezek nyújtott exponenciális verzióinak görbéit illesztettem mind a kúszási, mind a kirugózási szakaszra. Egy mért minta adatsor kúszási szakaszára az illesztett modellek jelleggörbéit a 40. ábra (Thomson- ill. Burgers- modell), illetve a 41. ábra (nyújtott exponenciális Thomson- ill. nyújtott exponenciális Burgers-modell) mutatja.



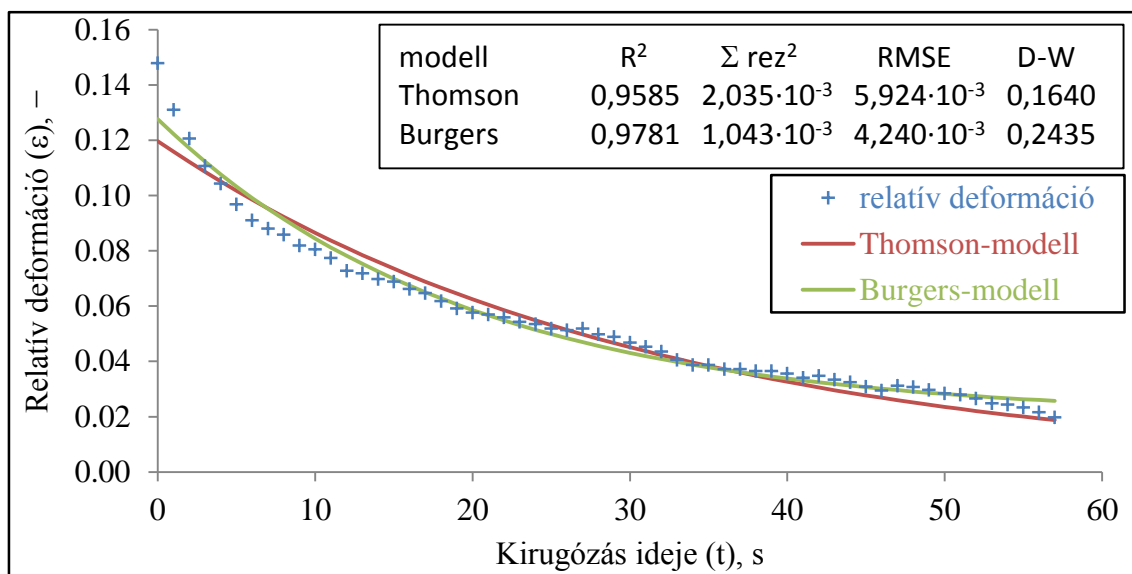
40. ábra: A Thomson-modell és a Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára



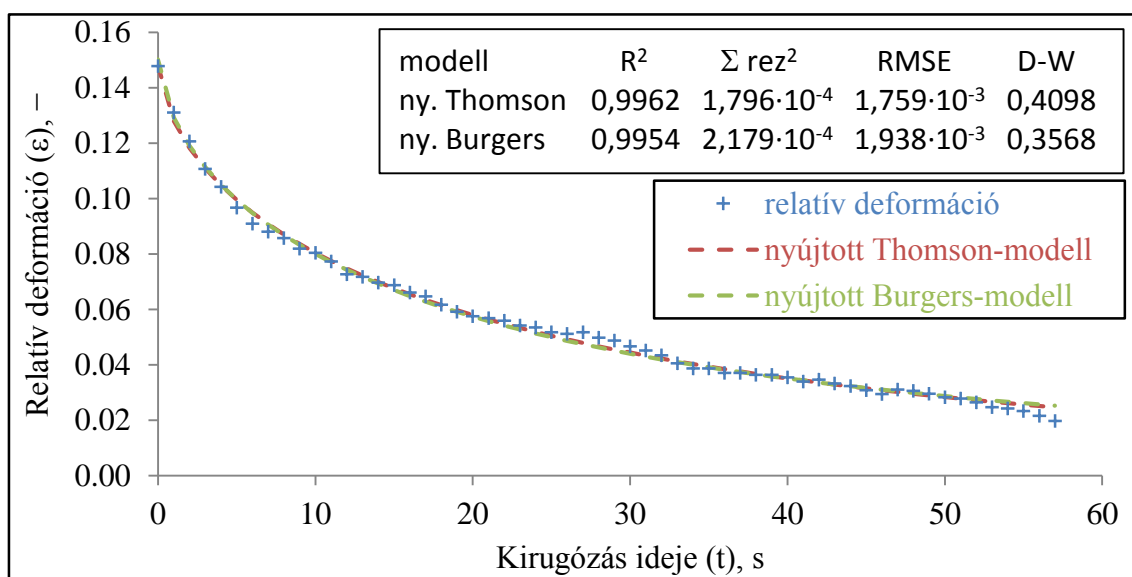
41. ábra: A nyújtott exponenciális Thomson-modell és a nyújtott exponenciális Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára

Egyértelműen látszik, hogy a Burgers-modell szorosabb illeszkedést ad, mint a Thomson-modell (ld. 40. ábra), illetve, hogy a nyújtott exponenciális modell jobb illeszkedést mutat, mint a „sima” modellek (41. ábra). Ezeket a megállapításokat a statisztikai mutatók (R^2 , RMSEP, DW) is egyértelműen alátámasztják. A sima és a nyújtott exponenciális modellek összehasonlító ábráit a MELLÉKLETEK 9.4. fejezete tartalmazza (51. ábra-54. ábra).

A fenti mérési mintagörbe kirugózási szakszára illesztett modellek jelleggörbéit az 42. ábra (Thomson- ill. Burgers-modell) és a 43. ábra (nyújtott exponenciális Thomson- ill. nyújtott exponenciális Burgers-modell) mutatja.



42. ábra: A Thomson-modell és a Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kirugózási szakszára



43. ábra: A nyújtott exponenciális Thomson-modell és a nyújtott exponenciális Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kirugózási szakaszára

A kirugózási szakaszokra illesztett görbék esetében ugyanez a tendencia figyelhető meg, itt is a nyújtott exponenciális Burgers-modell adta a legjobb közelítést, míg a „sima” Thomson-modell a leggyengébbet. A statisztikai mutatók (ld. a MELLÉKLETEK 9.4. fejezetében található 41. táblázat-44. táblázatok) ebben az esetben is alátámasztják a megfigyelést.

Az illesztett görbék együtthatóiból visszszámoltam a reológiai modellek paramétereit az egyes terhelőerőkhöz tartozó feszültség ismeretében. A négyféle reológiai modellből származó paramétereket többféle összehasonlításnak vetettem alá, amint azt a fenti mérési modell görbére a 22. táblázat szemlélteti:

- modellen belül: összehasonlítottam az ugyanazon görbe kúszási és a kirugózási szakaszára illesztett ugyanolyan modellgörbéből visszszámolt reológiai paramétereket
- modellek között: összehasonlítottam az ugyanazon görbe kúszási és a kirugózási szakaszára illesztett különböző modellgörbékéből visszszámolt reológiai paramétereket
- erőfüggés: összehasonlítottam az ugyanazon modellhez tartozó reológiai paraméterek különböző terhelések mellett számolt értékeit.

22. táblázat: A különböző reológiai modellek illesztéséből visszszámolt reológiai paraméterek összehasonlítása egy minta mérési görbe adataira ($F = 2 \text{ N}$, $v_{\text{mes}} = 0,2 \text{ mm/s}$, $t_{\text{kúszás}} = 60 \text{ s}$)

KÚSZÁSI SZAKSZBÓL SZÁMOLT ÉRTÉKEK						
illesztett modell	feszültség	rugalmassági modulus		dinamikus viszkozitás		exp. kitevő
	σ , kPa	E_0 , kPa	E_r , kPa	η , MPa*s	η_v , MPa*s	β , -
Thomson	13,95	47,14	373,0	5,26		
nyújtott Thomson	13,95	48,38	226,8	6,63		0,4919
Burgers	13,95	47,80	502,7	3,10	52,39	
nyújtott Burgers	13,95	48,34	332,7	3,32	133,6	0,6100
KIRUGÓZÁSI SZAKSZBÓL SZÁMOLT ÉRTÉKEK						
illesztett modell	feszültség	rugalmassági modulus		dinamikus viszkozitás		exp. kitevő
	σ , kPa	E_0 , kPa	E_r , kPa	η , MPa*s	η_v , MPa*s	β , -
Thomson	13,95		109,4	3,37		
nyújtott Thomson	13,95		84,82	1,88		0,6184
Burgers	13,95		127,9	2,50	60,31	
nyújtott Burgers	13,95		88,16	1,72	258,3	0,6247

Az összehasonlításból látszik, hogy egy modellen belül az egyes reológiai paraméterek értéke egy nagyságrenden belül van, azonban számértékileg nem, néhol többszörös eltérés is tapasztalható. Ez önmagában azt sugallná, hogy az adott modell nem illeszkedik igazán jól a görbére, hiszen ha jól illeszkedne, akkor mindkét szakaszra ugyanazon paramétereket kellene kapnom. De ha a relatív deformáció mértéke meghaladja a 0,1 körüli értéket (FOEGEDING, 2007), akkor a viszkoelasztikus

térháló olyan mértékben sérül, hogy annak önmagától történő helyreállása (relaxáció) lehetetlen (vö. MITCHELL, 1980). Méréseim során szinte minden esetben 0,1-nél nagyobb relatív deformációt alkalmaztam (0,25 ill. 0,5), tehát jogos a feltételezésem, hogy a mérés közben a gumicukorka szerkezete jelentősen megváltozott, tehát a reológiai paraméterei sem lehetnek ugyanazok. Természetesen az eltérés mértékét figyelembe véve a Burgers-modell jobb a Thomson-modellnél és a nyújtott modell pontosabb közelítést ad a „sima” modellnél. Összességében a gumicukorka esetében a nyújtott Burgers-modell adta a legszorosabb, legpontosabb illeszkedést az alkalmazott modellek között. Kijelenthető tehát, hogy a három-, illetve négyelemes modellek alkalmasak a viszkoelasztikus anyagok esetében mind a kúszás, mind a kirugózás leírására. A kételemű modellek (Maxwell ill. Kelvin-Voigt) még nem alkalmasak az általános leírásra, mivel a kételemű modell csak durván közelíti a mért jelleggörbét. A sokelemes modellek (általánosított Maxwell- ill. általánosított Kelvin-Voigt) már nem alkalmasak a komplex leírásra, mivel a sokelemes modell a valódi görbének vagy csak a kúszási, vagy csak a kirugózási szakaszát tudja szoros illeszkedéssel leírni.

A nyújtott modellek esetében a β exponenciális kitevő értéke 0 és 1 közötti, amely arra utal, hogy a gumicukorka relaxációs és retardációs ideje nem konkrét értékekkel, hanem egy eloszlással jellemezhető (vö. SITKEI, 1981; ZSIVÁNOVITS, 2007), ahol a spektrum eloszlási szélességét jellemzi β értéke. Ha β értéke 0 lenne, akkor bármilyen nagyságú relaxációs, ill. retardációs idő ugyanakkora valószínűséggel fordulna elő, amit anyagszerkezeti megmagyarázni szinte lehetetlen volna (egy fizikai mennyiség értéke az anyagon belül véletlenszerűen változik szélsőértékek nélkül, miközben az anyag kontinuitása folytonos?). Ha β értéke 1 lenne, akkor az anyag egyetlen relaxációs, ill. retardációs idővel jellemezhető volna, ami arra engedne következtetni, hogy az anyag teljesen homogén szerkezettel, izotróp tulajdonság eloszlással rendelkezik, egy szóval az anyag ideális, ez szintén nem túl valószínű. A β 0,5-0,6 körüli értéke arra utal, hogy a térháló nem teljesen homogén felépítésű, az eltérő molekulatömegű zselatin láncok némileg eltérő térszerkezetet hoznak létre, amiben a térbeli keresztkötések eloszlása és erőssége tág határok között mozog. Ennek következtében a végtelen számú, különböző rugóállandójú rugóból felépülő gél szerkezet rugalmassági modulusa nehezen meghatározható és semmiképpen sem globális érték. A fehérje térhálót kitöltő szénhidrátok, amelyek sosem kristályosodnak ki, egyrészt szilárdítják a vázat (az anyag tömör lesz), másrészt lehetőséget biztosítanak arra, hogy a nagy viszkozitással történő folyásnak köszönhetően az anyag rugalmasan fel tudja venni a deformációt. Viszont pont a nagy viszkozitás érték miatt a folyás lassan megy végbe (a Debóra szám nagy), ez idő alatt a fehérje szerkezet roncsolódik és az anyag plasztikusan deformálódik.

Összességében elmondható, hogy az illesztések során kapott β értékek megfelelnek az anyagszerkezeti ismeretek alapján elvárható értéknek. ZSIVÁNOVITS és társai (2004) pektin gélek

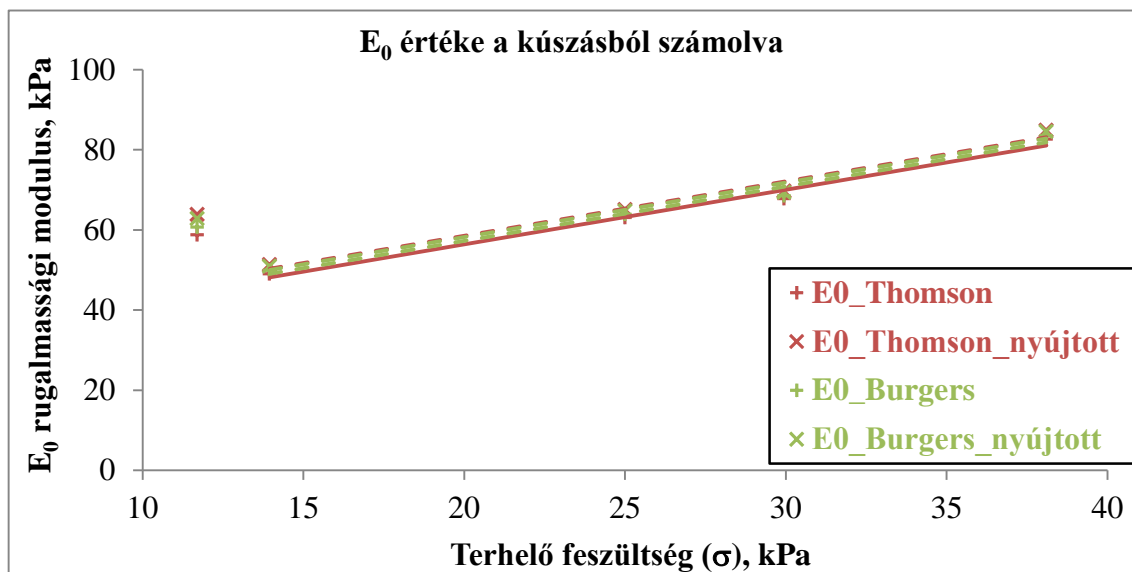
esetén ugyanilyen nagyságrendű, 0,6 körüli β értéket mértek. Igaz, hogy a pektin egy szénhidrát alapú gél szerkezet, a zselatin meg fehérje alapú, de a reológiai viselkedésük hasonló, dominánsan viszkoelasztikus kisfokú plaszticitás mellett (vö. 3. ábra).

A β 0 és 1 közötti értéke annak is bizonyítéka, hogy a valódi viszkoelasztikus anyagok esetében – mint például a gumicukorka – célszerű lehet a törtekitevőjű differenciálegyenletekkel történő leírásnak. A β tapasztalati úton írja le a kísérleti mérésekből származó görbét, míg a frakcionált kalkulus biztosítja a matematikai eszközt a görbét leíró modellek felírásához. Ez esetben a dielektromos tulajdonságok és az impedancia leírásához hasonlítható analóg leírási módszer alkalmazható. Ahogy ott sincsenek tisztán kapacitív vagy induktív elemek, úgy itt is a reológiai alapelemek mindegyike rendelkezik valamilyen mértékű rugalmassággal és viszkozitással is (ezek lineáris kombinációját használja fel a leírás) (MAINARDI & SPADA, 2012). Az ilyen vegyes tulajdonságú elemek sorba és párhuzamosan kapcsolásával levezethetők olyan modellek, amelyek pontosan leírják elméleti alapon a gyakorlatban mért görbét. Jelen kutatásomnak ilyen irányú vizsgálat nem volt része, de a jövőben egy folytatási lehetőséget jelenthet.

Az egyes reológiai modellek reológiai paramétereinek a terheléstől való függése minden esetben lineárisnak bizonyult ($R > 0,99$) függetlenül attól, hogy a reológiai paramétereket a kúszási, vagy a kirugózási szakaszból számítottam ki. A reológiai paramétereknek a terheléstől való lineáris függése egyrészt bizonyítja a modellek alkalmazhatóságának robosztusságát, másrészt utal az anyagszerkezeti változásokra. A terhelés hatására roncsolódó fehérje térháló összeroskad, tömörödik, ami keményedést jelent makroszkopikus szinten. Ugyanakkor a szakadozó térhálót kitöltő szénhidrátok lassú folyásnak indulnak molekuláris szinten, ami segít ugyan a terhelés felvételében és egyenletes elosztásban, de plasztikus deformációt eredményez. A tömörödő, keményedő, plasztikussá váló massa más reológiai paraméterekkel rendelkezik, ez magyarázza az értékek növekedését. A linearitást a determinációs együttható mellett bizonyítja az anyagszerkezet alapvetően rugalmas felépítése is (sok kis rugóból álló térbeli háló). Az általam vizsgált tartományban a terhelő erő (és így a nyomófeszültség) növelésével lineárisan változtak a reológiai paraméterek értékei. Természetesen nagyobb deformációk esetén a növekedés trendje várhatóan telítési görbébe vált át, de erre irányuló méréseket nem végeztem. Ez is egy további kutatási irány lehet.

Az E_0 paraméter értéke (44. ábra), ami a gyors, rugalmas deformációt írja le, mind a négy alkalmazott modell esetében számszerűen is ugyanakkora volt, ami arra enged következtetni, hogy az alkalmazott modellek jól le tudják írni a gumicukorka anyagának rugalmas változását pillanatszerű

deformáció esetén. A kirugózás során ez a paraméter számszerűen ugyan nem játszik szerepet, de aránya a másik rugalmassági modulusához (E_r) képest enged következtetni a szerkezet tulajdonságaira.



44. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kúszásból számolt E_0 rugalmassági modulusainak terheléstől való függése

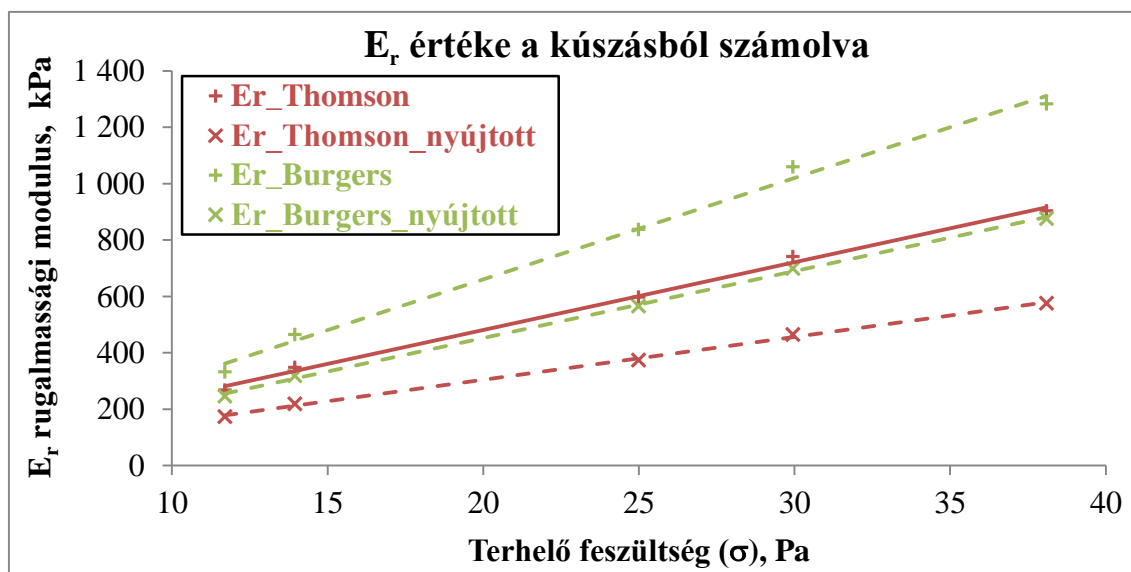
Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

- Thomson-modell $y = 1,364 \cdot x + 29,13$ $R^2: 0,9862$
- nyújtott Thomson-modell $y = 1,357 \cdot x + 31,41$ $R^2: 0,9829$
- Burgers-modell $y = 1,360 \cdot x + 30,04$ $R^2: 0,9848$
- nyújtott Burgers-modell $y = 1,360 \cdot x + 31,01$ $R^2: 0,9837$

Mind a négy reológiai modell esetében az illesztett lineáris modell egy pozitív, 30 kPa körüli tengelymetszethez tart, ami azt jelenti, hogy az anyag terhelésmentes állapotban is rendelkezik rugalmas tulajdonsággal. Ez anyagszerkezetileg a zselatin térháló rugalmasságának feleltethető meg. Az 1 N terhelő erő ($\sigma = 11,70$ kPa) esetében tapasztalt kiugró adatra nem találtam logikus magyarázatot, így bár ábrázoltam, de nem vontam be a lineáris modell számításába.

Az E_r rugalmassági modulus esetében megfigyelhető, hogy a kirugózási szakaszból számolt értékek rendre 2-3-szor kisebbek, mint a kúszási szakaszból számoltaknál. Ennek magyarázata az anyagszerkezet változásában rejlik. A kúszás során sérült, szakadozó térháló nem tud olyan rugalmas lenni, ezért a rugalmassági modulusa csökken. A Burger modellek kúszási szakaszaiból számolt értékei kivételével mindegyik esetben pozitív tengelymetszeti értéket kaptam, ráadásul számértékileg is nagyon közeli az értékek. Természetesen a kúszási és a kirugózási szakaszból számolt értékek

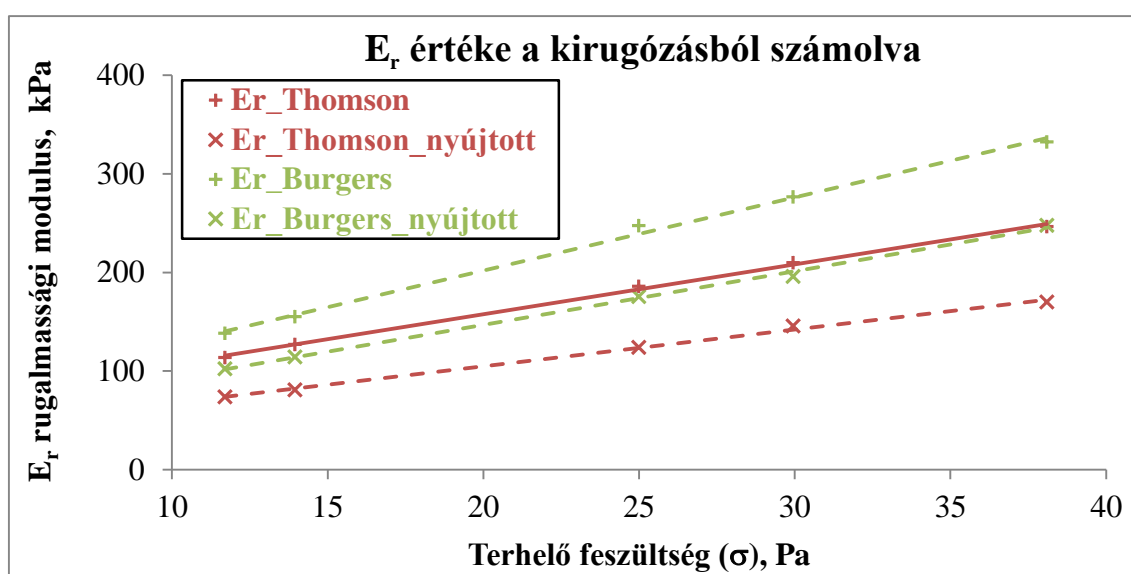
némileg eltérnek egymástól, de az azonos szakaszból számolt adatok között maximum 1,5-szeres eltérés volt. A pozitív tengelymetszet úgy értelmezhető, hogy az anyag önmagában is rugalmas, de keményebb is. Az E_r rugalmassági modulus terheléstől való függését az 45. ábra-46. ábra mutatja.



45. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kúszásból számolt E_r rugalmassági modulusainak terheléstől való függése

Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

- Thomson-modell $y = 24,00 \cdot x + 1,135$ $R^2: 0,9994$
- nyújtott Thomson-modell $y = 15,17 \cdot x + 0,9876$ $R^2: 0,9982$
- Burgers-modell $y = 35,96 \cdot x - 58,79$ $R^2: 0,9938$
- nyújtott Burgers-modell $y = 23,73 \cdot x - 22,40$ $R^2: 0,9987$



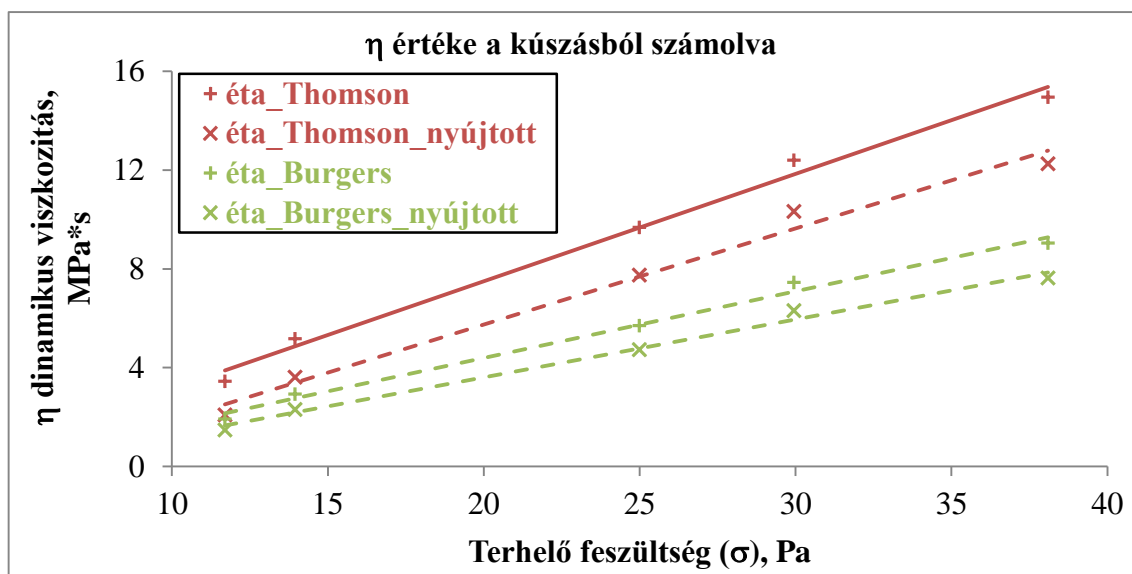
46. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kirugózásból számolt E_r rugalmassági modulusainak terheléstől való függése

Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

- Thomson-modell $y = 5,056 \cdot x + 56,46$ $R^2: 0,9981$
- nyújtott Thomson-modell $y = 3,733 \cdot x + 30,24$ $R^2: 0,9966$
- Burgers-modell $y = 7,417 \cdot x + 53,66$ $R^2: 0,9965$
- nyújtott Burgers-modell $y = 5,432 \cdot x + 38,14$ $R^2: 0,9977$

Az E_r és az E_0 rugalmassági modulus értékeit összehasonlítva a különbség 1-1,5 nagyságrend, ami szintén az anyagszerkezet változásával van összhangban. A terhelés során a gyors deformációt a zselatin térháló veszi fel, de az amorf szénhidrát massa lassú, viszkózus folyása teszi lehetővé, hogy a gumicukorka szerkezete mégsem sérül olyan szinten, hogy reológiai karakterét elveszítse. A szénhidrát massa viszont csak lassan és nehezebben deformálható, ez magyarázza a viszonylag nagy mereedség értékeket. Az E_r érték tehát megfeleltethető a szénhidráttartalom rugalmas modulusának. Figyelembe véve a gumicukorka összetételét, a rugalmassági modulusok aránya jól tükrözi a zselatin és a szénhidrátok 1:10 tömegarányát.

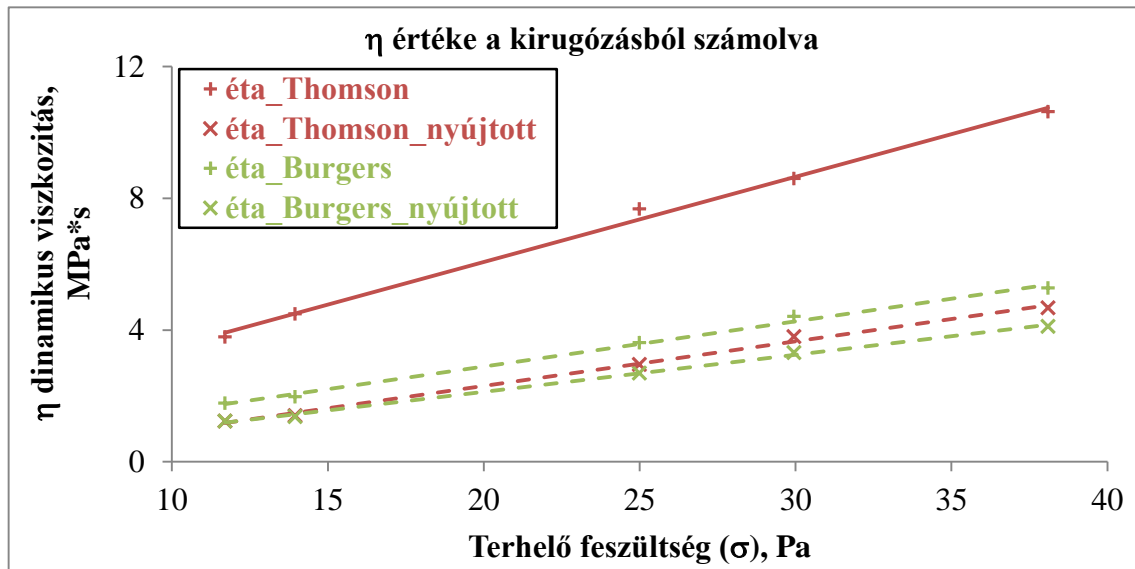
Az η dinamikus viszkozitás mind a Thomson-, mind a Burgers-modell esetében a Kelvin-Voigt-elem részeként jelenik meg, tehát ez biztosítja a viszkoelasztikus modell viszkózus jellegét. Az η dinamikus viszkozitás terheléstől való függését az 47-48. ábra mutatja.



47. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kúszásból számolt η dinamikus viszkozitásainak terheléstől való függése

Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

- Thomson-modell $y = 0,4344 \cdot x - 1,190$ $R^2: 0,9916$
- nyújtott Thomson-modell $y = 0,3887 \cdot x - 2,027$ $R^2: 0,9966$
- Burgers-modell $y = 0,2697 \cdot x - 0,9991$ $R^2: 0,9922$
- nyújtott Burgers-modell $y = 0,2348 \cdot x - 1,086$ $R^2: 0,9977$



48. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kúszásból számolt η dinamikus viszkozitásainak terheléstől való függése

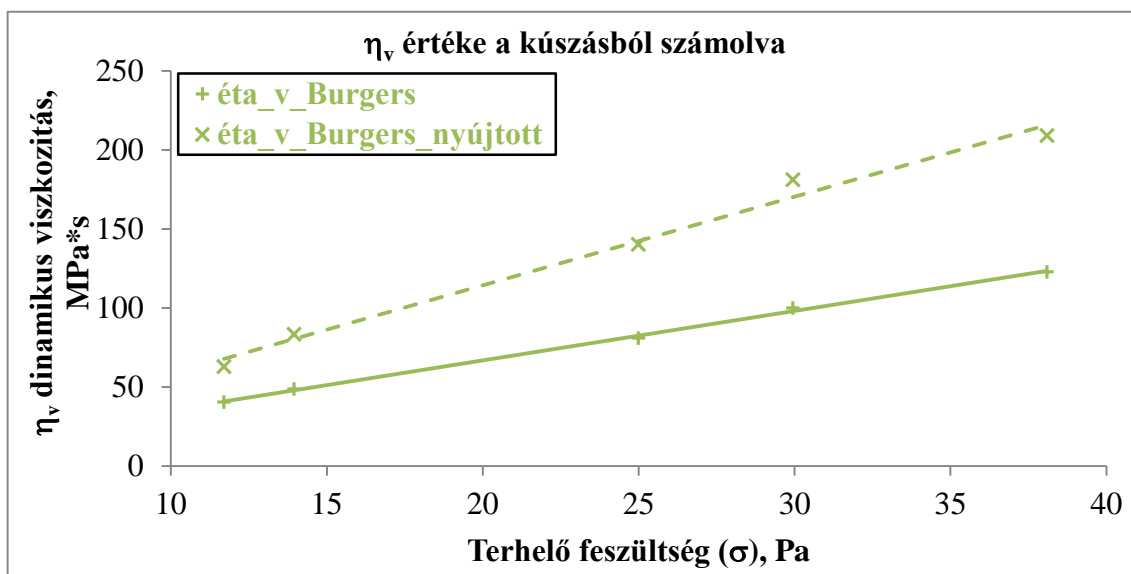
Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

- Thomson-modell $y = 0,2587 \cdot x + 0,8915$ $R^2: 0,9959$
- nyújtott Thomson-modell $y = 0,1353 \cdot x - 0,4040$ $R^2: 0,9957$
- Burgers-modell $y = 0,1374 \cdot x + 0,1445$ $R^2: 0,9954$
- nyújtott Burgers-modell $y = 0,1126 \cdot x - 0,1315$ $R^2: 0,9976$

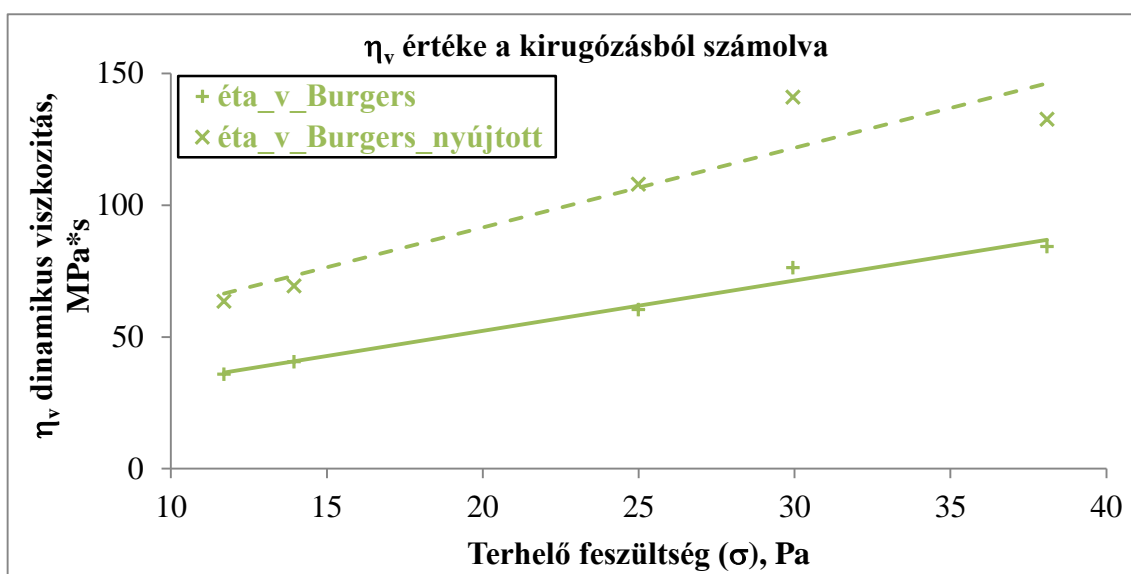
Az illesztett görbék paramétereiből visszszámolt viszkozitások értékei mind a négy reológiai modell esetén egy nagyságrenden belül vannak, legfeljebb 1,5-2-szeres különbség van köztük. Ez azt mutatja, hogy a csak egy viszkózus elemmel rendelkező 3 elemű modell is elég jól közelíti a valódi görbék lefutását, míg a két viszkózus elemmel rendelkező modell esetében már szoros illeszkedésről beszélhetünk. A kúszásból és a kirugózásból számított értékek között szintén egy nagyságrenden belüli az eltérés, jellemzően 1,5-3-szoros, ami a megváltozó szerkezet következménye. Szinte mindegyik modell esetében (függetlenül attól, hogy melyik szakaszból számítottam ki) negatív tengelymetszetet kaptam, ami azt jelenti, hogy egy adott nyomófeszültségig az anyag egyáltalán nem folyik meg és csak nagyobb terhelésekre mutat lassú folyékonyságot. Ez megfelel az általános gyakorlati tapasztalatnak, miszerint kis terhelések esetén minden anyag rugalmasan reagál és csak

nagyobb terhelések esetén érvényesül a viszkózus jelleg. A meredekség kis értéke arra utal, hogy a szénhidráttartalom a kritikus feszültség felett megfolyik, de nagyon lassan és ez terhelés növeléssel sem gyorsítható.

Az η_v dinamikus viszkozitás csak a négyelemű Burgers-modellben szerepel, a Maxwell-elemben. Ez az η_v elem mutatja azt, hogy az anyag kúszása nem írható le egy telítési görbével (mint a Thomson-modellben), hanem a terhelő erő megszűnéséig, vagy az anyag roncsolódásáig (törés, repedés, szakadás) folyamatos folyást mutat. Az η_v terheléstől való függését az 49. ábra-50. ábra mutatja.



49. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kúzásból számolt η_v dinamikus viszkozitásainak terheléstől való függése



50. ábra: Az alkalmazott reológiai modellek kirugózásból számolt η_v dinamikus viszkozitásainak terheléstől való függése

Az illesztett lineáris modellek együtthatói az alábbiak:

kúszási szakaszból számolva:

- Burgers-modell $y = 3,123 \cdot x + 4,414$ $R^2: 0,9984$
- nyújtott Burgers-modell $y = 5,602 \cdot x + 2,299$ $R^2: 0,9976$

kirugózási szakaszból számolva:

- Burgers-modell $y = 1,910 \cdot x + 14,11$ $R^2: 0,9810$
- nyújtott Burgers-modell $y = 3,020 \cdot x + 31,12$ $R^2: 0,8833$

Az illesztett görbékéből visszszámolt η_v értékek egy nagyságrenddel eltérnek a kúszási és a kirugózási szakasz között, viszont az azonos szakaszból számított értékek számértékileg is közel állnak egymáshoz, alig kétszeres a különbség. Érdekes eredmény, hogy az amúgy legjobb illeszkedést adó nyújtott Burgers-modell esetében a terhelő erőből való függés determinációs együtthatója „kirívóan” gyenge a többi esetben tapasztalt 0,99 feletti értékekhez képest.

Összehasonlítva a kétféle dinamikus viszkozitás értékét, megállapítható, hogy azok között közel tízszeres eltérés tapasztalható mind a konkrét értékek, mind az illesztett lineáris modell együtthatói tekintetében. Ez azt jelenti a gyakorlatban, hogy a háromelemű Thomson-modell az egész anyagra jellemző viszkozitás értékkel bír, míg a négyelemű Burgers-modellnél egy-egy viszkozitás értékkel jellemezhető a zselatin térháló, illetve az azt kitöltő amorf szénhidráttömeg. A szénhidráttömeg viszonylag könnyen folyásra bírható terhelés alatt, ezt az η dinamikai viszkozitás jellemzi, míg a fehérje térháló csak igen nagy erőhatásokra mutat folyási tulajdonságot, erre az η_v dinamikai viszkozitás a jellemző. A két viszkozitás aránya tükrözi a jellemzett komponensek tömegarányát (durván 1:10 a szénhidrátok javára).

A β kitevő értéke teljesen független volt a terhelő erő mértékétől, csak az alkalmazott modelltől függött. A különböző közelítésekből a következő értékek adódtak:

Thomson-modell:

- kúszási szakaszból számolva: $\beta = 0,5192 \pm 0,0078$
- kirugózási szakaszból számolva: $\beta = 0,4879 \pm 0,0207$

Burgers-modell:

- kúszási szakaszból számolva: $\beta = 0,6425 \pm 0,0161$
- kirugózási szakaszból számolva: $\beta = 0,6470 \pm 0,0158$

A kúszási és a kirugózási szakaszokból számítva számértékileg is közel azonos értékeket kaptam. A kétféle szakaszból számolt értékek megegyezése alapján a Burgers-modell alkalmazása

javasolt a gumicukorka reológiai jellemzésére. Egyúttal kijelenthető, hogy a Kohlrausch-féle nyújtott exponenciális kiterjesztés alkalmazható a reológiai modellek esetében is.

Mint korábban már említettem, a 0,5-0,6 körüli β érték azt jelenti, hogy a relaxációs és a retardációs idők spektruma egy viszonylag szűk tartományt takar, amely több elemet is tartalmaz. A rövid idők a zselatin térhálót, míg a hosszabb idők a szénhidrátok viselkedését jellemzik. Hasonló pontosságú leíráshoz legalább 4-5 elemű általánosított Maxwell-modellre ill. általánosított Kelvin-Voigt-modellre volna szükség, azonban azok matematikai kezelése lényegesen bonyolultabb és csak egy-egy szakasz leírására alkalmasak. Ez is alátámasztja nyújtott Burgers-modell alkalmazását.

A karakterisztikus relaxációs és retardációs időkre a β értéke mellett az illesztett görbék ' c ' paramétere is utal (ld. 4.3.4. fejezet): $c = T_r = \eta/E_r$, ahol T_r a relaxációs, vagy retardációs idő másodpercben. Az egyes reológiai modellekre jellemző volt a kapott ' c ' paraméter értéke, amelyeket a 23. táblázat foglal össze. Az összesítésből látható, hogy a nyújtott Thomson-modell esetében volt a legnagyobb (akár két-háromszoros!) a különbség a kétféle szakaszból számolt időértékek között. A Burgers-modell esetében viszont a nyújtott és a „sima” modell időértékei közel azonosak. Ez szintén a Burgers-modell alkalmazását indokolja a gumicukorkák reológiai jellemzése.

23. táblázat: A CRT görbék kúszási és kirugózási szakaszaira illesztett különböző reológiai modellgörbék ' c ' paramétereinek értékei különböző terhelések mellett (20-20 mérés átlaga)

Terhelés (σ), kPa	$T_{\text{retardáció}}$ (kúszásból számítva), s				$T_{\text{relaxáció}}$ (kirugózásból számítva), s			
	Thomson	nyújtott Thomson	Burgers	nyújtott Burgers	Thomson	nyújtott Thomson	Burgers	nyújtott Burgers
11,70	12,8947	11,9464	5,7826	5,9843	33,8656	16,9704	12,8944	12,1468
13,95	14,8498	16,5122	6,3129	7,2577	35,5865	17,4225	12,7731	12,1115
25,00	16,2154	20,7296	6,8060	8,3802	41,6638	24,0850	14,6336	15,5780
29,95	16,7074	22,2029	7,0235	9,0307	41,2167	26,1854	15,9592	17,0538
38,10	16,5586	21,2848	7,0437	8,7080	43,2028	27,5591	15,8798	16,7943

Ha összesítjük a kapott eredményeket, akkor, azt láthatjuk, hogy a reológiai paraméterek alapján a Burgers-modellben lévő Kelvin-Voigt-elem a szénhidrátokat jellemzi, míg a Maxwell-elem a zselatin térhálót. A Maxwell-elem írja le a gyors, rugalmas változásokat, a Kelvin-elem pedig a lassú, viszkózus deformációt. Az illesztések statisztikai mutatói alapján a Burgers-modell jobb közelítést ad, mint a Thomson modell, az exponenciálisan nyújtott modellek pedig mind a Thomson-

mind a Burger-modell esetében jobb közelítést adtak, mint a „sima” modellek. A nyújtott exponenciális β kitevő értéke a Burgers-modell esetében azonos volt mind a kúszási, mind a kirugózási szakaszból számolva. A karakterisztikus relaxációs és retardációs idők elemzése alapján a Burgers-modell esetében a sima és a nyújtott exponenciális forma számértékileg közel azonos időkkal rendelkezett. A fenti megállapítások alapján kijelenthető, hogy a nyújtott exponenciális Burgers-modell minden szempontból alkalmas a gemicukorka komplex reológiai modellezésére.

5.6. Új tudományos eredmények

1. A zselatinnal készült gumicukorkák hosszú idejű tárolása során a Texture Profile Analysis (TPA) paraméterei közül a keménység (F_1 , ill. F_2), az erő-deformáció arány (F_1/D_1 , ill. F_2/D_2), valamint a ragacsosság ($F_1 \cdot (A_2/A_1)$) paraméterek értéke lineárisan növekedett. A kohézió (A_2/A_1) paraméter értéke kismértékben lineárisan csökkent, míg az erőarány (F_2/F_1) értéke független volt a tárolási idő hosszától.
2. A zselatinnal készült gumicukorkák hosszú idejű tárolása során a Texture Profile Analysis (TPA) paraméterei közül a keménység (F_1 , ill. F_2), az erő-deformáció arány (F_1/D_1 , ill. F_2/D_2), valamint a ragacsosság ($F_1 \cdot (A_2/A_1)$) paraméterek értéke a tárolási hőmérséklet növelésével exponenciálisan csökkent Arrhenius-típusú karakterisztika szerint. A kohézió (A_2/A_1) és az erőarány (F_2/F_1) paraméter értéke a tárolási hőmérséklet növelésével exponenciálisan növekedett.
3. A zselatinnal készült gumicukorkák hosszú idejű tárolása során a Creep Recovery Test (CRT) paraméterei közül az erő-deformáció arány (F/D_1 ; ill. F/D_{\max}) paraméterek értéke kismértékben lineárisan növekedett. A deformáció viszonyok (E/D_{\max} , P/D_{\max} , ill. P/E) értéke szigmoid görbével volt leírható.
4. A zselatinnal készült gumicukorkák hosszú idejű tárolása során a Creep Recovery Test (CRT) paraméterei közül az erő-deformáció arány (F/D_1 ; ill. F/D_{\max}) paraméterek értéke a tárolási hőmérséklet növelésével exponenciálisan csökkent Arrhenius-típusú karakterisztika szerint. A deformáció viszonyok (E/D_{\max} , P/D_{\max} , ill. P/E) értéke 26°C alatt állandó volt, 26°C felett exponenciálisan változott Arrhenius-típusú karakterisztika szerint.
5. A zselatinnal készült gumicukorkák esetében a hőmérsékletfüggésben 26°C -on töréspont található, ami a gumicukorka fázisátalakulásával (lágyuláspont) magyarázható. A gumicukorka magas szénhidráttartalma alapján a fázisátalakulás feltételezhetően másodrendű. Mind a TPA, mind a CRT paraméterek változási sebessége 26°C felett 2-3-szorosa a 26°C alatti változási sebességnek.
6. A zselatinnal készült gumicukorkákon Creep-Recovery Test (CRT) módszerrel mért görbék kúszási és kirugózási szakaszaira illesztett különböző reológiai modellgörbék statisztikai mutatói alapján a négyelemű Burgers-modell igazolhatóan sokkal jobb közelítést adott, mint a háromelemű Thomson-modell, illetve a nyújtott exponenciális modell igazolhatóan pontosabb illeszkedést adott, mint az exponenciális modell. A nyújtott exponenciális β kitevő értéke a Thomson-modellre 0,5, a Burgers-modellre 0,64. A CRT görbék kúszási és kirugózási

szakaszaira illesztett reológiai modellgörbék paramétereiből visszszámolt reológiai paraméterek az egyes reológiai modellek esetében kis eltéréssel megegyeznek. Ezen megállapítások alapján a gumicukorkák komplex reológiai jellemzésére a nyújtott exponenciális Burgers-modell bizonyult a legalkalmasabbnak.

7. A gumicukorkákon mért CRT mérési görbék esetében a vizsgált terhelési feszültség tartományon belül az összes reológiai paraméter (E_0 , E_r , η , η_v) értéke lineárisan függött a terhelő feszültségtől. Ennek eredményeként a háromelemű Thomson-modell 6(+1), a négyelemű Burgers-modell 8(+1) paraméterrel jellemezhető. A nyújtott exponenciális modellek esetében a +1 paraméter a β exponenciális kitevő.

6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

6.1. Következtetések

Az elvégzett kísérletek és mérések alapján a TPA, mint dinamikus állományvizsgálati mérési módszer alkalmas a zselatin alapú gumicukorka rágási tulajdonságainak jellemzésére és ezáltal összehasonlítható a rágás érzékszervi tulajdonságaival és az érzékszervi vizsgálati eredményekkel.

Az elvégzett kísérletek és mérések alapján a CRT, mint statikus állományvizsgálati mérési módszer alkalmas a zselatin alapú gumicukorka reológiai viselkedésének modellezésére. A mérési görbékről leolvasott, illetve számított paraméterek jól jellemzik az állomány változását különböző tárolási körülmények között. A mérési görbékre illesztett reológiai modellek reológiai paraméterei alkalmasak a gumicukorka minőségének jellemzésére és az állomány változásának nyomon követésére.

A TPA paraméterek közül a keménység, az erő-deformáció arány, a ragacsosság csökkent, a kohézió alig növekedett, az erőarány változatlan volt a hőmérséklet növelésével. A CRT paraméterek közül az erő-deformáció arány csökkent a hőmérséklet növekedésével, míg a deformáció viszonyok 26°C alatt állandóak voltak, felett az E/D_{max} arány csökkent, a P/D_{max} és az E/P arány csökkent. A TPA és CRT görbék leolvasott, illetve számított paraméterei azt mutatják, hogy 26°C körül megváltozik a zselatin alapú gumicukorka szerkezete. A paraméterek hőmérsékletfüggése két kivétellel mind 26°C alatt, mind 26°C felett Arrhenius-típusú exponenciális karakterisztikával volt jellemezhető, azonban az Arrhenius-típusú összefüggés paraméterei 26°C alatt és felett jelentősen különböztek, amely szerkezetváltozásra utal (lágyulás/olvadáspont).

A hosszúidejű tárolás eredményei alapján megállapítható, hogy a gumicukorka a tárolás során keményedik, csökken a rugalmas jellege és nő a plaszticitása. Ez a folyamat alacsony tárolási hőmérsékleten lassabban, magasabb hőmérsékleten gyorsabban zajlik. Az eredmények alapján az alacsony hőmérsékleten (15°C) történő tárolásnál romlik legkevésbé a termék minősége.

A reológiai modellek közül a nyújtott exponenciális Burgers-modell bizonyult alkalmasnak a zselatin alapú gumicukorka állományának jellemzésére. A kúszási és kirugózási szakaszokból számított reológiai paraméterek értéke közel azonos volt. A β exponenciális kitevő értéke arra utal, hogy a gumicukorka jellegzetesen viszkoelasztikus állománya nem jellemezhető egyetlen retardációs és relaxációs idővel, hanem csak egy eloszlás spektrummal, amely több, különböző nagyságú retardációs és relaxációs időt is tartalmaz. A reológiai modell paraméterei (E_0 , E_r , η , η_v) a vizsgált feszültségtartományban (10-40 kPa) lineárisan függnek a terhelő feszültségtől.

6.2. Javaslatok

A kapott eredmények alapján a zselatin alapú gumicukorka reológiai tulajdonságainak pontosabb megismeréséhez mindenképpen további kutatás és matematikai modellezés szükséges.

A TPA módszer esetében célszerűnek tűnik új, részletesebb mérések végzése az idő- és hőmérsékletfüggés vizsgálatára. Új mérési sorozat felvétele szükséges különböző nagyságú mérőfejekkel és eltérő mérőfej sebességekkel a környezeti hőmérséklet hatásának vizsgálatára.

A hosszú idejű tárolási kísérlet alatt felvett CRT mérési görbék kúszási és kirugózási szakaszaira a nyújtott exponenciális Burgers-modell illesztése és a modell paraméterek (E_0 , E_r , η , η_v) meghatározása a zselatin alapú gumicukorka reológiai paramétereinek idő- és hőmérsékletfüggésének leírásához.

A reológiai modellezés esetében a frakcionált kalkulus (törtkitevőjű differenciálegyenlet) alkalmazásával vizsgálható a mérési görbékre illeszthető reológiai modell. Mivel itt már nem „tisztá” reológiai alapelemekkel (rugalmas Hooke, viszkózus Newton, ill. plasztikus Saint-Venant), hanem „kevert” tulajdonságú elemekkel (pl. egyszerre rugalmas és viszkózus) dolgozunk, így a gumicukorka viszkoelasztikus jellege jól modellezhető. A megismert többelemű modellek mindegyike helyettesíthető ilyen „kevert” elemekből felépülő modellekkel, amint az a szakirodalomban ma már megtalálható és egyre inkább bevett módszernek számít. Az így nyert modellek egyenleteit illesztve a mért görbékre pontosítható a zselatin alapú gumicukorka reológiai viselkedését leíró modell.

Mindenképpen szükséges a reológiai modellezés és a tárolás alatt megfigyelt folyamatok igazolásához az alaposabb szerkezetvizsgálat. Ehhez egyrészt DSC kalorimetriás mérések szükségesek a 26°C körül talált másodlagos halmazállapot változás (lágyulás/olvadáspont), illetve a gél szerkezet hőmérsékletfüggésének vizsgálatára. Másrészt a zselatin térháló és az azt kitöltő szénhidrátmátrix kapcsolatát, viselkedését képalkotó módszerekkel lehet vizsgálni: röntgen diffrakció, elektronmikroszkópos eljárások. Ezek a kutatás szempontjából legígéretesebb, ugyanakkor a jelen körülmények között a legnehezebben kivitelezhető lépések.

Mindenképpen érdemes a kutatást kiterjeszteni más összetételű gumicukorkákra (pl. a zselatin mellett keményítőt/pektint/egyéb zselésítő anyagot is tartalmazó ún. kombinált gélek). Szóba jöhet bármilyen más félszilárd-félfolyékony (semisolid) élelmiszeripari gél vizsgálata is.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

7.1. Összefoglaló

A gumicukorka igen kedvelt édesipari termék, minőségét elsősorban az állományi tulajdonságok határozzák meg. Ezek nehezen mérhetőek objektív, műszeres módszerekkel, azonban az érzékszervi vizsgálatok nagyon pontosan le tudják írni ezeket. Mivel az érzékszervi vizsgálati módszerek eredményei nehezen ültethetőek át a gyártási gyakorlatba, ezért valós ipari igény mutatkozik az állományi tulajdonságok műszeres mérhetőségére. Munkám célja tehát a zselatin alapú gumicukorka ismert állományi tulajdonságainak objektív, reológiai módszerekkel történő leírása úgy, hogy az alkalmas legyen későbbiekben akár a szubjektív érzékszervi vizsgálatok eredményeivel való összevetésre is.

Kutatásaim során ugyanazon gyártó zselatin alapú gumicukorkáinak reológiai jellemzőit határoztam meg Texture Profile Analysis (TPA) és Creep Recovery Test (CRT) mérési módszerekkel SMS TA.XT-2 állományvizsgáló műszer segítségével. A TPA és a CRT görbék paramétereit egyrészt a 14-32°C hőmérséklet tartományban, másrészt hosszú idejű (12 hónapos) tárolás során 15°C, 20°C, 25°C és 30°C-on határoztam meg. A CRT görbék kúszási és kirugózási szakaszaira különböző reológiai modelleket illesztettem (3 elemű Thomson- és 4 elemű Burgers-modell, valamint ezek nyújtott exponenciális verziói).

A TPA és CRT paraméterek többsége (pl. keménység, erő-deformáció arányok, ragacsosság) a hőmérséklet növekedésével csökkent. Az elvégzett kísérletek alapján megállapítottam, hogy 26°C körül megváltozik a zselatin alapú gumicukorka szerkezete. A paraméterek hőmérsékletfüggése mind 26°C alatt, mind 26°C felett Arrhenius-típusú karakterisztikával volt jellemezhető, azonban az Arrhenius-típusú összefüggés paraméterei 26°C alatt és felett jelentősen különböztek, amely szerkezetváltozásra utal (lágylás/olvasáspont). A hosszúidejű tárolás, során a gumicukorka keményedik (keménység, erő-deformáció arány, ragacsosság növekszik), csökken a rugalmas jellege (E/D_{\max} arány csökken) és nő a plaszticitása (P/D_{\max} és P/E arány nő). A termék a minőségét alacsony (15°C) hőmérsékleten történő tárolás során őrizte meg a legjobban.

Az illesztett reológiai modellek közül a nyújtott exponenciális Burgers-modell adta a legjobb illeszkedést. A kúszási és kirugózási szakaszból számított reológiai paraméterek értéke közel azonos volt. A β exponenciális kitevő értéke ($\approx 0,6$) egy retardációs és relaxációs idő eloszlás spektrumra utal, amely több, különböző nagyságú időt is tartalmaz. A reológiai modell paraméterei (E_0 , E_r , η , η_v) a vizsgált feszültségtartományban (10-40 kPa) lineárisan függtek a terhelő feszültségtől.

7.2. Summary

Gum candy is a very popular confectionery product, its quality is determined primary by the textural properties. Objective measurement of these textural properties are very problematic, but the sensory evaluation methods are appropriate to describe these properties precisely. While the results of sensory evaluation methods are difficult to transform for the product technology, so there is a real demand on objective instrumental measuring methods. The aim of my work was to describe the textural properties of gelatin-based gum candy with objective, rheological methods, which are capable even to compare with subjective sensory results.

In my experiments the rheological properties of the same gelatin-based gum candy of the same manufacturer were determined with Texture Profile Analysis (TPA) and Creep-Recovery Test (CRT) measuring methods using a TA.XT-2 texture analyzer. The parameters of TPA and CRT curves were determined on one hand in the temperature range of 14°C-32°C, on the other hand during a long time (12 months) storage at 15°C, 20°C, 25°C and 30°C. Different rheological models (3 element Thomson- and 4 element Burgers-model and their stretched exponent variant) were fitted on the creeping and recovery period of CRT curves.

By the increasing temperature the majority of TPA and CRT parameters (e.g. hardness, force-deformation ratio, and gumminess) are decreased. Based on the experiments it was stated, that about 26°C there is a structure change in the gelatin-based gum candy. The temperature-dependence of the parameters could be characterized with Arrhenius-type function, but the coefficients of Arrhenius-type function below 26°C were different from coefficients above 26°C. This observation refers to a structure change (softening/melting point). During the long time storage the gum candy became harder (hardness, gumminess and ratio of force to deformation increased), its elastic character decreased (ratio E/D_{\max} ratio decreased) and became more plastic (ratio P/D_{\max} and ratio P/E increased). The quality of the product remained practically unchanged during low temperature (15°C) storage.

The best fitting was resulted by the stretched exponent Burgers-model. The value of the rheological parameters calculated from creeping and recovery period of CRT curve was almost the same. The value ≈ 0.6 of β exponent was referred to a distribution of retardation and relaxation times. In the observed stress range (10-40 kPa) the rheological parameters (E_0 , E_r , η , η_v) depended linearly on the applied loading stress.

8. FELHASZNÁLT IRODALOM

1. AISYAH, N.N.M., NURUL, H., AZHAR, M.E. & FAZILAH, A. (2014): Poultry as an alternative source of gelatin. *Health and the Environment Journal*, 5 (1) 37-49. p. DOI: n.a. web: <http://www.hej.kk.usm.my/pdf/HEJVol.5No.1/Article04.pdf>
2. ALTAY, F. & GUNASEKARAN, S. (2013): Gelling properties of gelatin–xanthan gum systems with high levels of co-solutes. *Journal of Food Engineering*, 118 (3) 289-295. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.018>
3. BAEURLE, S.A., HOTTA, A. & GUSEV, A.A. (2003): A new semi-phenomenological approach to predict the stress relaxation behavior of thermoplastic elastomers. *Polymer*, 46 (12) 4344-4354. p., <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.034>
4. BAGLEY, E.B. (1983): Large deformations in testing and processing of food materials. In: PELEG, M. & BAGLEY, E.B. (Eds.): *Physical properties of foods*. Westport, CT, USA: Avi Publishing. 532 p., pp. 325-342. (chap. 11.), DOI: n.a., web: <http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=2012/OV/OV20120111820011182.xml;US19840066134>
5. BHAT, R.R. & KARIM, A.A. (2009): Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin. *Food Chemistry*, 113 (4) 1160-1164 p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.039>
6. BINSI, P.K, SHAMASUNDAR, B.A., DILEEP, A.O., BADII, F. & HOWELL, N.K. (2009): Rheological and functional properties of gelatin from the skin of Bigeye snapper (*Priacanthus hamrur*) fish: Influence of gelatin on the gel-forming ability of fish mince. *Food Hydrocolloids*. 23 (1) 132–145 p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.12.004>
7. BLOOM, O.T. (1925): US Patent 1.540.979, June 9th, DOI: n.a.
8. BOURNE, M.C. (1968): Texture profile of ripening pears. *Journal of Food Science*, 33 (2) 223-226. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1968.tb01354.x>
9. BOURNE, M.C. (1974): Texture changes in ripening peaches. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 7 (1) 11-15. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0315-5463\(74\)73838-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0315-5463(74)73838-X)
10. BOURNE, M.C (1978): Texture Profile Analysis. *Food Technology*, 32 (7), 62-66, 72. p., DOI: n.a.
11. BOURNE M.C., KENNY, J.F. & BARNARD, J. (1978): Computer-assisted readout of data from texture profile analysis curves. *Journal of Texture Studies*, 9 (4) 481-494. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1978.tb01219.x>
12. BOURNE, M.C. (2002): *Food Texture and viscosity, Concept and Measurement* (2nd edition). San Diego, CA: Academic Press 400 p., pp 51., 97-98., 113-114., 178-185., 198., 235-242., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-012119062-0/50004-8>

13. BRODSKY, B., WERKMEISTER, J.A. & RAMSHAW, J.A.S. (2005): Collagens and Gelatins. 124-128. p. In: FACHNESTOCK, S.R. & STEINBÜCHEL, A. (eds): *Biopolymers online* 8. s.l.: Wiley, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/3527600035.bpol8006>
14. BSI (BRITISH STANDARDS INSTITUTION) (1975): BS 757:1975 Methods for sampling and testing gelatin (physical and chemical methods). London: BSI, DOI: <http://dx.doi.org/10.3403/00075846>
15. BUREY, P., BHANDARI, B.R., RATGARI, R.P.G., HALLEY, P.J. & TORLEY, P.J. (2009): Confectionery Gels: A Review on Formulation, Rheological and Structural Aspects. *International Journal of Food Properties*, 12 (1) 176-210. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10942910802223404>
16. ÇAKIR, E., KOÇ, H., VINYARD, C.J., ESSICK, G., DAUBERT, C.R., DRAKE, M. & FOEGEDING, A.E. (2012): Evaluation of Texture Changes Due To Compositional Differences Using Oral Processing. *Journal of Texture Studies*, 43 (4) 257-267. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.2011.00335.x>
17. CSIMA, GY., DÉNES, D.L. & VOZÁRY, E. (2014): A possible rheological method of gum candies. *Acta Alimentaria*, 46 (s1) 36-44., DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.43.2014.suppl.6>
18. DE KRUIF, C.G. & TUINIER, R. (2001): Polysaccharide protein interactions. *Food Hydrocolloids*, 15 (4-6) 555-563. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(01\)00076-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(01)00076-5)
19. DEMARS, L.L. & ZIEGLER, G.R. (2001): Texture and structure of gelatin/pectin-based gummy confections. *Food Hydrocolloids*, 15 (4-6) 643-653. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(01\)00044-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(01)00044-3)
20. DÉNES, L.D., ZSOM-MUHA, V., BARANYAI, L. & FELFÖLDI, J. (2012): Modelling of apple slice moisture content by optical methods. *Acta Alimentaria*, 41 (s1) 39–51. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.41.2012.suppl.4>
21. DJABOUROV, M. (1991): Gelation – A review. *Polymer International*, 25 (3) 135-143. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4990250302>
22. DJABOUROV, M., LEBLOND, J. & PAPON, P. (1988): Gelation of aqueous gelatin solutions II. Rheology of the sol-gel transition. *Journal de Physique*, 49 (2) 333-343. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01988004902033300>
23. DOLZ, M., HERNÁNDEZ, M.J. & DELEGIDO, J. (2008): Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. *Food Hydrocolloids*, 22 (3) 421-427. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.12.011>
24. DOUBLER, J.-L., GARNIER, C., RENARD, D. & SANCHEZ, C. (2000): Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5 (3-4) 202-214. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0294\(00\)00054-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0294(00)00054-6)

25. DU, L., KHIARI, Z., PIETRASIK, Z. & BETTI, M. (2013): Physicochemical and functional properties of gelatins extracted from turkey and chicken heads. *Poultry Science*, 92 (9) 2463-2474. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.3382/ps.2013-03161>
26. EASTOE, J.E. (1955): The amino acid composition of mammalian collagen and gelatin. *Biochemical Journal*, 61 (4) 589-600. p., DOI: n.a., PMCID: PMC1215839, web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1215839/>
27. EASTOE, J.E. (1957): The amino acid composition of fish collagen and gelatin. *Biochemical Journal*, 65 (2) 363-368. p., DOI: n.a., PMCID: PMC1199877, web: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1199877/>
28. FIGURA, L.O. & TEIXEIRA, A.A. (2007): Food Physics. Physical Properties – Measurements and Applications. Berlin - Heidelberg: Springer, 554 p., pp. 129-131., 155-189., DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-34194-9_4
29. FINER, E.G., FRANKS, F., PHILLIPS, M.C. & SUGGET, A. (1975): Gel formation from solutions of single-chain gelatin. *Biopolymers*, 14 (10) 1995-2005. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/bip.1975.360141002>
30. FOEGEDING, E.A. (2007): Rheology and sensory texture of biopolymer gels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12 (4-5) 242-250. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.001>
31. FOEGEDING, E.A., DAUBERT, C.R., DRAKE, M.A., ESSICK, G., TRULLSON, M., VINYARD, C.J. & VAN DE VELDE, F. (2001): A Comprehensive Approach To Understanding Textural Properties of Semi- and Soft-Solid Foods. *Journal of Texture Studies*, 42 (2) 103-129. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.2011.00286.x>
32. FRIEDMAN, H.H., WHITNEY, J.E. & SZCZESNIAK, A.A. (1963): The Texturometer – a new instrument for texture measurement. *Journal of Food Science*, 28 (4) 390-396. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00216.x>
33. GASZTONYI, K. & LÁSZTITY, R. (Szerk.) (1992): Élelmiszerkémia I., Budapest: Mezőgazda Kiadó, 790 p.; pp. 57., 217., 238, 645-646.
34. GÁBOR, M. (szerk.) (1987): Az élelmiszer-előállítás kolloidikai alapjai. Budapest: Mezőgazdasági Kiadó, 283 p. pp. 228-229. ISBN: 963 232 433-1
35. GILSENAN, P.M. & ROSS-MURPHY, S.B. (2000): Rheological characterization of gelatins from mammalian and marine sources. *Food Hydrocolloids*, 14 (3) 191–195. p. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(99\)00050-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(99)00050-8)
36. GME (2004): Gelatine Manufacturers of Europe Monograph 2004. Food Technology Co. Ltd, West Sussex

37. GME website: About gelatin/Manufacturing/Raw materials <http://www.gelatine.org/about-gelatine/manufacturing/raw-materials.html> (2015.01.20.)
38. GMIA (Gelatin Manufacturers Institute of America) (2012): Gelatin Handbook. s.l.:s.n. 26. p.; pp. 1-7. http://www.gelatin-gmia.com/images/GMIA_Gelatin_Manual_2012.pdf
39. GÓMEZ-GUILLÉN, M.C., GIMÉNEZ, B., LÓPEZ-CABALLERO, M.E. & MONTERO, M.P. (2011): Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food Hydrocolloids*, 25 (8) 1813-1827. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.007>
40. GROSS, M.O., RAO, V.N.M. & SMIT, C.J.B. (1980): Rheological characterization of low-methoxyl pectin gel by normal creep and relaxation. *Journal of Texture Studies*, 11 (3) 271-290. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1980.tb00326.x>
41. HAFIDZ, R.M. R. N., ISMAIL, A. & CHE MAN, Y.B. (2012): Analytical Methods for Gelatin Differentiation from Bovine and Porcine Origins and Food Products. *Journal of Food Science*, 77 (1) R42-R46. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02514.x>
42. HAMANN, D.D., ZHANG, J., DAUBERT, C.R., FOEGEDING, E.A. & DIEHL, K.C. Jr. (2006): Analysis of compression, tension and torsion for testing food gel fracture properties. *Journal of Texture Studies*, 37 (6) 620-639. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.2006.00074.x>
43. HAUG, I.J., DRAGET, K.I. & SMIDSROD, O. (2004): Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. *Food Hydrocolloids*, 18 (2) 203–213. p. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(03\)00065-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(03)00065-1)
44. HIGGS, P.G. & ROSS-MURPHY, S.B. (1990): Creep measurements on gelatin gels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 12 (4) 233-240. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130\(90\)90002-R](http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130(90)90002-R)
45. HOLM, K., WENDIN, K. & HERMANSSON, A.-M. (2009): Sweetness and texture perceptions in structured gelatin gels with embedded sugar rich domains. *Food Hydrocolloids*, 23 (8) 2388-2393. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.06.016>
46. HUSAIN, S.A. & ANDERSSSEN, R.S. (2005): Modelling the relaxation modulus of linear viscoelasticity using Kohlrausch functions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 125 (2-3) 159-170. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2004.11.002>
47. ISO 9665:1998. Adhesives. Animal glues. Methods of sampling and testing., DOI: <http://dx.doi.org/10.3403/02127525> (megegyezik a BS EN ISO 9665:2000 szabvánnyal)
48. JOHNSTON-BANKS, F. A. (1990): Gelatin. in: Harris, P. (ed.): *Food gels*. Essex: Elsevier. pp. 233-289., DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_7

49. KARIM, A.A. & BHAT, R. (2009): Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 23 (3) 563-576. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.07.002>
50. KASAPIS, S., AL-MARHOABI, I.M., DESZCZYNSKY, M., MITCHELL, J.R., ABEYSEKERA, R. (2003): Gelatin vs Polysaccharide in Mixture with Sugar. *Biomacromolecules*, 4 (5) 1142-1149. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bm0201237>
51. KEMÉNY, S. & DEÁK, A. (1993): Mérések tervezése és eredményeik értékelése (2. kiadás). Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 365 p., pp. 249-277., DOI: n.a., ISBN: 963-10-9787-0
52. LAMBERT-MERETEI, A., SZENDREI, M., NOGULA_NAGY, M. & FEKETE, A. (2010): Methods to evaluate the effects of bread improver additive on bread crumb texture properties. *Acta Alimentaria*, 39 (2) 180-191 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.39.2010.2.10>
53. LAMBERTNÉ MERETEI, A. (2012): Módszer kenyérbélzet állományjellemzőinek meghatározására. Doktori értekezés. Budapest: BCE ÉTK, 112. p., p. 34., DOI: n.a.
54. LASSOUED, I., JRIDI, M., NASRI, R., DAMMAK, A., HAJJI, M., NASRI, M. & BARKIA, A. (2014): Characteristics and functional properties of gelatin from thornback ray skin obtained by pepsin-aided process in comparison with commercial halal bovine gelatin. *Food Hydrocolloids*, 41 309-318. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.029>
55. LAU, M.H., TANG, J. & PAULSON, A.T. (2000): Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels. *Food Research International*, 33 (8) 665-671. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0963-9969\(00\)00111-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0963-9969(00)00111-3)
56. LÁSZLÓ, P. (2003): Reológia. in: LÁSZLÓ, P. (Szerk.): *Élelmiszerfizika I. (Hidrodinamika, Reológia, Fénytan)*. Budapest: BKÁE Kertészettudományi Kar, jegyzet, 165. p., pp. 40-45., 51-68. pp., DOI: n.a.
57. MACSIHIN, JU.A., MACSIHIN, Sz.A. (1987): Élelmiszeripari termékek reológiája. Budapest: Mezőgazdasági Kiadó, 247 p., pp. 18-28., 43-51., DOI: n.a., ISBN: 963 232 404 8
58. MAGYAR ÉLELMISZERKÖNYV (Codex Alimentarius Hungaricus) 1-3-2001/111 számú előírása (a 152/2009. (XI. 12.) FVM rendelet 20. melléklete) az emberi fogyasztásra szánt cukorkészítményekről B rész (módosított kiadás, hatályos 2010. április 28-ától) <http://www.omgk.hu/Mekv/1/132001111.pdf>
59. MAGYAR ÉLELMISZERKÖNYV (Codex Alimentarius Hungaricus) 2-84 számú irányelve az édesipari termékekről (harmadik, módosított kiadás, hatályos 2004. május 1-től) <http://www.omgk.hu/Mekv/2/284.pdf>
60. MAINARDI, F. (2010): Fractional Calculus and waves in linear viscoelasticity – an introduction to mathematical models. Singapore: Imperial College Press, 347. p., pp. 28-41., DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/p614>, ISBN: 978-1-84816-330-0

61. MAINARDI, F. & SPADA, G. (2011): Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. *The European Physical Journal Special Topics*, 193 (1) 133-160. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2011-01387-1>
62. MARFIL, P.H.M., ANHÊ, A.C.B.M. & TELIS, V.R.N. (2012): Texture and microstructure of gelatin/corn starch-based gummy confections. *Food Biophysics*, 7 (3) 236-243. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11483-012-9262-3>
63. MIOCHE, L. & PEYRON, M.A. (1995): Bite Force Displayed During Assessment of Hardness in Various Texture Contexts. *Archives of Oral Biology*, 40 (5) 415-423. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0003-9969\(94\)00190-m](http://dx.doi.org/10.1016/0003-9969(94)00190-m)
64. MITCHELL, J.R. & BLANSHARD, J.M.V. (1976): Rheological properties of alginate gels. *Journal of Texture Studies*, 7 (2) 219-234. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1976.tb01263.x>
65. MITCHELL, J.R. (1980): The rheology of gels – review paper. *Journal of Texture Studies*, 11 (4) 315-337. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1980.tb01312.x>
66. MOHOS, F.Á. (1993): Szakágazati édesipar II. Budapest: Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, 247 p., pp. 127–135., DOI: n.a.
67. MOHOS, F.Á. (2010): Confectionery and Chocolate Engineering (1st edition). s.l., Wiley & Blackwell, 688 p., pp. 133-141., 416-422. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9781444320527>
68. MOHOS, F.Á. (2013): Édesipari technológia és műveletek. Budapest: Pytheas Kiadó és Nyomda, 624 p., pp. 118-120., DOI: n.a.
69. MONTERO, P., FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.D. & GÓMEZ-GUILLÉN, M.C. (2001): Characterization of gelatin gels induced by high pressure. *Food Hydrocolloids*, 16 (3) 197-205. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(01\)00083-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(01)00083-2)
70. MORITAKA, H., NISHINARI, K., HORIUCHI, H. & WATASE, M. (1980): Rheological properties of aqueous agarose-gelatin gels. *Journal of Texture Studies*, 11 (3) 257-270. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.1980.tb00325.x>
71. MYHAN, R., BIAŁOBRZEWSKI, I. & MARKOWSKI, M (2012): An approach to modeling the rheological properties of food materials. *Journal of Food Engineering*, 111 (2) 351-359. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.011>
72. NIKOLOV, S. & DOGHRI, I. (2000): A micro/macro constitutive model for the small-deformation behavior of polyethylene. *Polymer*, 41 (5) 1883-1891. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(99\)00330-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(99)00330-4)
73. NORDMARK, T.S. & ZIEGLER, G.R. (2000): Quantitative assessment of phase composition and morphology of two-phase gelatin–pectin gels using fluorescence microscopy. *Food Hydrocolloids*, 14 (6) 579-590. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(00\)00037-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(00)00037-0)

74. NORIZAH, S.M., BADII, F. & HOWELL, N.K. (2013): Preparation and characterization of chicken skin gelatin as an alternative to mammalian gelatin. *Food Hydrocolloids*, 30 143-151. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.009>
75. NORMAND, V., MULLER, S., RAVEY, J.C. & PARKER, A. (2000): Gelation Kinetics of Gelatin: A Master Curve and Network Modeling. *Macromolecules*, 33 (3) 1063-1071. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma9909455>
76. OLLKU, J. & RHA, C.K. (1975): Textural parameters of candy licorice. *Journal of Food Science*, 40 (5) 1050-1054. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1975.tb02265.x>
77. ONG, M.H., WHITEHOUSE, A.S., ABEYSEKERA, R., AL-RUQAIE, I.M., KASAPIS, S. (1998): Glass transition-related or crystalline forms in the structural properties of gelatin/oxidised starch/glucose syrup mixtures. *Food Hydrocolloids*, 12 (3) 273-281. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(98\)00015-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(98)00015-0)
78. ÖRSI, F., DOBSZAI, Á. & KOVÁCSNÉ SZABÓ, I. (2000): Gumicukorka érzékszervi tulajdonságainak vizsgálata a tárolási körülmények függvényében. *Élelmiszervizsgálati Közlemények*, 56 (3) 155-165. p., DOI: n.a.
79. PAPAGEORGIOU, M., KASAPIS, S. & RICHARDSON, R.K. (1994): Steric exclusion phenomena in gellan/gelatin systems I. Physical properties of single and binary gels. *Food Hydrocolloids*, 8 (2) 97-112. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(94\)80036-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(94)80036-2)
80. PÁDRAIGIN, A.H. & FITZGERALD, R.J. (2012): Bioactive peptides from marine processing waste and shellfish: A review. *Journal of Functional Foods*, 4 (1) 6-24. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2011.09.001>
81. PLEZ, K.A. & GROSS, J. (1959): The amino acid composition and morphology of some invertebrate and vertebrate collagens. *Biochimica et Biophysica Acta*, 34 24-39. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0006-3002\(59\)90229-x](http://dx.doi.org/10.1016/0006-3002(59)90229-x)
82. RAO, M.A., RIZVI, S.S.H. & DATTA, A.K. (2005): Engineering Properties of Foods (3rd edition). Boca Raton, London, New York, Singapore: CRC Press, Taylor & Francis Group. 738 p., pp. 104., 133-135. DOI: <http://dx.doi.org/10.1201/9781420028805>
83. ROSS-MURPHY, S.B. (1992): Structure and rheology of gelatin gels: recent progress. *Polymer*, 33 (12) 2622-2627. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91146-s](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(92)91146-s)
84. SAVITZKY, A. & GOLAY, M.J.E. (1964): Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures. *Analytical Chemistry*, 36 () 1627-1638. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac60214a047>
85. SÁRAY, T., FELFÖLDI, J., KONCZ, A., HORTI, K., ZSOM-MUHA, V. & EMEKANDOKO, A. (2009): Product and quality characteristics for predictive purposes: A case for cold storage of

- potato (*Solanum tuberosum* L.). *Acta Alimentaria*, 38 (3) 369-380. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/aalim.38.2009.3.11>
86. SCHIESSEL, H., METZLER, R., BLUMEN, A., NONNENMACHER, T.F. (1995): Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 28 (23) 6567-6584. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/28/23/012>
 87. SEGTMAN, V. H. & ISAKSSON, T. (2004): Temperature, sample and time-dependent structural characteristics of gelatin gels studied by near infrared spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, 18 (1) 1-11. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(02\)00096-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(02)00096-6)
 88. SITKEI, GY. (1981): A mezőgazdasági anyagok mechanikája. Budapest: Akadémiai Kiadó, 461 p., pp 108-132., 207-210., 219-231. DOI: n.a., ISBN 963 05 2673 5
 89. STEFFE, J.F. (1996): Rheological Methods in Food Engineering (2nd edition). East Lansing, MI, USA: Freeman Press. 418 p., pp 69-75., 304-310. DOI: n.a, ISBN: 0-9632036-1-4
 90. STOKES, J.R., BOEHM, M.W. & BAIER, S.K. (2013): Oral processing, texture and mouthfeel: From rheology to tribology and beyond. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18 (4) 349-359. p., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2013.04.010>
 91. SZCZESNIAK, A.S. et al (1963): Development of standard rating scales for mechanical parameters of texture and correlation between the objective and sensory methods of texture evaluation. *Journal of Food Science*, 28 (4) 397-403. p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00217.x>
 92. SZCZESNIAK, A.S. (1995): Texture Profile Analysis – methodology interpretation clarified. *Journal of Food Science*, 60 (6) R7 p. DOI: n.a.
 93. SZCZESNIAK, A.S. (2002): Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13 (4) 215-225. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0950-3293\(01\)00039-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0950-3293(01)00039-8)
 94. TÓTH, SÁNDOR (2000): Reológia, reometria. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó, 232 p., pp. 91-119.; DOI: n.a.
 95. TROMP, R.H., VAN DE VELDE, F., VAN RIEL, J. & PAQUES, M. (2001): Confocal scanning light microscopy (CSLM) on mixtures of gelatine and polysaccharides. *Food Research International*, 34 (10) 931—938. p., DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0963-9969\(01\)00117-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0963-9969(01)00117-x)
 96. VAN DER BILT, A. (2002): Human oral function: a review. *Brazilian Journal of Oral Sciences*, 1 (1) 7-18. p., DOI: n.a.
 97. VEIS, A. (1964): The Macromolecular Chemistry of Gelatin. New York: Academic Press Ltd., 433 p.; DOI: n.a.
 98. VENIEN, A. & LEVIEUX, D. (2005): Differentiation of bovine from porcine gelatins using polyclonal anti-peptide antibodies in indirect and competitive indirect ELISA. *Journal of*

Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 39 (3-4) 418-424. p. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2005.04.013>

99. VERHÁS, J. (1985): Termodinamika és reológia. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 300. p. pp. 55-65., DOI: n.a., ISBN: 963 10 5690 2, ETO: 532.135, 536.7
100. VOZÁRY, E., KRISÁN, Á.O. & CSIMA, GY. (2011): Rheological Properties of Gummy Confections. In: BOŽIKOVÁ, M., HLAVÁČOVÁ, Z. HLAVÁČ, P. & ADAMOVSKÝ, F. (Eds.): *PRAE 2011 Physics - Research - Applications - Education: Proceedings of Scientific Works*. 150-154. p., DOI: n.a.
101. WILKINSON, C., DIJKSTERHUIS, G.B. & MINEKUS, M. (2000): From food structure to texture. *Trends in Food Science and Technologies*, 11 (12) 442-450. p., DOI:
[http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244\(01\)00033-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-2244(01)00033-4)
102. YILMAZ, M.T., KARAMAN, S., DOGAN, M., YETIM, H. & KAYACIER, A. (2012): Characterization of O/W model system meat emulsions using shear creep and creep recovery tests based on mechanical simulation models and their correlation with texture profile analysis (TPA) parameters. *Journal of Food Engineering*, 108 (2) 327-336., p. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.005>
103. ZSIVÁNOVITS, G. MACDOUGALL, A.J., SMITH, A.C., RING, S.G. (2004): Material properties of concentrated pectin networks. *Carbohydrate Research*, 3339 (7) 1317-1322. p., DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2004.02.027>
104. ZSIVÁNOVITS, G. (2007): Pektinfilm reológiai tulajdonságai. PhD-disszertáció. Budapest: BCE ÉTK, 115 p., pp. 15., 55., DOI: n.a.
105. ZSOM, T., ZSOM-MUHA, V., DÉNES, L.D., HITKA, G., NGUYEN, L.P.L. & FELFÖLDI, J. (2014): Non-destructive postharvest quality monitoring of different pear and sweet pepper cultivars. *Acta Alimentaria*, 43 (S1) 206-214. p., DOI:
<http://dx.doi.org/10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.28>
106. ZSOMNÉ MUHA, V. (2008): Dinamikus módszerek kertészeti termények jellemzésére. Doktori értekezés. Budapest: BCE-ÉTK. 142. p., pp. 44-47., DOI: n.a.

9. MELLÉKLETEK

9.1. Hosszú idejű tárolási kísérlet TPA eredményei (5.3.1. fejezet)

24. táblázat: A 15°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek átlagértékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	8,040	7,512	1,608	1,502	0,935	0,852	6,847
1	8,410	7,734	1,682	1,547	0,920	0,835	7,014
2	12,10	11,38	2,421	2,277	0,940	0,856	10,36
3	10,95	9,791	2,191	1,958	0,895	0,812	8,873
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	12,29	11,33	2,458	2,267	0,924	0,840	10,29
6	12,29	11,05	2,459	2,211	0,902	0,826	10,11
7	9,874	9,422	1,975	1,885	0,955	0,885	8,725
8	11,39	10,65	2,278	2,132	0,937	0,855	9,724
9	13,08	11,95	2,616	2,390	0,916	0,834	10,88
10	10,66	10,07	2,133	2,014	0,945	0,867	9,221
11	14,27	12,70	2,854	2,542	0,891	0,806	11,47
12	14,41	12,89	2,883	2,578	0,898	0,817	11,68

25. táblázat: A 15°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	0,7085	0,6448	0,1418	0,1293	0,0115	0,0142	0,5872
1	0,8509	0,7481	0,1702	0,1494	0,0185	0,0258	0,6218
2	1,853	1,757	0,3705	0,3516	0,0094	0,0130	1,624
3	1,368	1,143	0,2732	0,2289	0,0235	0,0292	1,008
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	2,156	1,903	0,4309	0,3807	0,0184	0,0249	1,662
6	2,211	1,849	0,4421	0,3700	0,0272	0,0360	1,632
7	1,898	1,784	0,3800	0,3572	0,0105	0,0213	1,606
8	1,737	1,507	0,3476	0,3021	0,0181	0,0255	1,365
9	2,553	2,207	0,5115	0,4418	0,0225	0,0220	2,007
10	1,610	1,471	0,3219	0,2943	0,0189	0,0227	1,280
11	2,442	2,122	0,4886	0,4241	0,0313	0,0377	1,848
12	3,229	2,729	0,6455	0,5462	0,0386	0,0499	2,337

26. táblázat: A 20°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek átlagértékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	6,911	6,489	1,382	1,298	0,939	0,862	5,960
1	7,684	7,267	1,537	1,453	0,946	0,873	6,703
2	9,164	8,643	1,833	1,729	0,944	0,868	7,946
3	9,936	9,317	1,988	1,864	0,938	0,854	8,482
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	9,962	9,288	1,993	1,858	0,933	0,855	8,510
6	9,712	9,078	1,943	1,816	0,935	0,863	8,380
7	10,96	10,46	2,192	2,092	0,955	0,877	9,607
8	10,80	10,07	2,162	2,014	0,932	0,851	9,672
9	11,00	10,27	2,201	2,054	0,933	0,853	9,387
10	13,04	12,12	2,609	2,427	0,931	0,843	10,983
11	13,76	12,76	2,754	2,554	0,928	0,839	11,539
12	12,81	11,99	2,564	2,399	0,936	0,852	10,903

27. táblázat: A 20°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	1,122	1,060	0,2246	0,2121	0,01127	0,01291	0,9658
1	0,6254	0,5863	0,1251	0,1172	0,00900	0,01281	0,5326
2	1,145	1,039	0,2292	0,2077	0,01078	0,01322	0,9343
3	0,8100	0,7661	0,1622	0,1532	0,00997	0,01207	0,6784
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	1,370	1,215	0,2738	0,2432	0,01391	0,01355	1,0841
6	1,028	0,952	0,2062	0,1903	0,01970	0,01981	0,8697
7	1,802	1,700	0,3609	0,3403	0,00811	0,00876	1,5619
8	1,517	1,374	0,3035	0,2746	0,01282	0,01336	2,6862
9	1,512	1,411	0,3027	0,2821	0,01254	0,01561	1,2797
10	1,841	1,636	0,3680	0,3275	0,01464	0,01821	1,5165
11	2,253	2,119	0,4507	0,4235	0,01991	0,02323	1,8875
12	1,971	1,865	0,3943	0,3734	0,01626	0,02055	1,6263

28. táblázat: A 25°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek átlagértékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	6,454	6,192	1,291	1,239	0,960	0,882	5,692
1	6,952	6,635	1,390	1,327	0,955	0,884	6,140
2	8,378	8,161	1,677	1,633	0,974	0,898	7,518
3	8,160	7,800	1,633	1,560	0,956	0,885	7,219
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	9,451	8,946	1,890	1,790	0,947	0,865	8,171
6	10,444	9,960	2,089	1,993	0,954	0,869	9,075
7	9,522	9,091	1,905	1,818	0,955	0,875	8,325
8	11,308	10,693	2,263	2,139	0,946	0,861	9,708
9	11,546	10,998	2,311	2,200	0,953	0,866	9,998
10	12,686	12,132	2,539	2,428	0,957	0,865	11,114
11	13,206	12,277	2,643	2,457	0,930	0,837	11,468
12	13,802	13,392	2,763	2,680	0,971	0,879	12,114

29. táblázat: A 25°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	0,7836	0,7413	0,1564	0,1481	0,00550	0,01125	0,6830
1	1,275	1,202	0,2549	0,2404	0,00678	0,00727	1,1100
2	0,8116	0,7963	0,1621	0,1591	0,01017	0,00844	0,7094
3	0,0726	0,0747	0,0728	0,0745	0,00604	0,01246	0,0744
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	1,130	1,061	0,2259	0,2122	0,00608	0,00985	0,9222
6	2,035	1,931	0,4066	0,3861	0,00802	0,00675	1,7459
7	1,665	1,560	0,3330	0,3120	0,00787	0,01172	1,3886
8	1,697	1,566	0,3394	0,3126	0,00831	0,01146	1,5112
9	1,569	1,471	0,3139	0,2942	0,00615	0,00901	1,3289
10	1,854	1,754	0,3708	0,3508	0,00520	0,01024	1,4696
11	2,077	1,903	0,4157	0,3806	0,02097	0,02093	1,4105
12	3,027	2,887	0,6062	0,5774	0,00935	0,01247	2,5998

30. táblázat: A 30°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek átlagértékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	6,265	6,087	1,253	1,218	0,972	0,896	5,567
1	7,056	6,848	1,411	1,370	0,971	0,893	6,297
2	8,943	8,617	1,790	1,724	0,964	0,887	7,956
3	7,547	7,207	1,510	1,442	0,955	0,880	6,697
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	8,571	8,289	1,715	1,658	0,967	0,884	7,483
6	9,014	8,714	1,803	1,734	0,967	0,872	7,852
7	9,567	9,181	1,914	1,837	0,961	0,869	8,181
8	12,355	11,943	2,472	2,390	0,969	0,865	10,616
9	10,776	10,403	2,156	2,081	0,967	0,871	9,359
10	14,975	14,556	2,996	2,912	0,972	0,857	12,826
11	15,867	15,587	3,174	3,120	0,982	0,849	13,438
12	19,064	20,555	3,815	4,114	1,080	0,918	17,414

31. táblázat: A 30°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák TPA paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő tárolás hónap	keménység		erő-deformáció arány		erő arány	kohézió	ragacsosság
	F ₁ N	F ₂ N	F ₁ /D ₁ N/mm	F ₂ /D ₂ N/mm	F ₂ /F ₁ 1	A ₂ /A ₁ 1	F ₁ *A ₂ /A ₁ N
0	0,6045	0,5840	0,1207	0,1166	0,00936	0,00881	0,5536
1	1,011	0,966	0,2022	0,1933	0,00824	0,00790	0,8843
2	1,654	1,567	0,3310	0,3139	0,00627	0,00967	1,438
3	0,6286	0,5845	0,1258	0,1170	0,00787	0,00934	0,6443
4	a mérési görbék elvesztek, nincs értékelhető adat						
5	1,569	1,512	0,3135	0,3027	0,01191	0,01548	1,343
6	1,319	1,259	0,2637	0,2547	0,00762	0,01738	1,115
7	1,679	1,543	0,3356	0,3090	0,01114	0,01763	1,233
8	2,569	2,385	0,5143	0,4772	0,01151	0,01947	2,048
9	3,115	2,958	0,6231	0,5914	0,00869	0,01574	2,620
10	1,240	1,183	0,2485	0,2372	0,00648	0,01438	1,005
11	3,731	3,617	0,7463	0,7239	0,00777	0,01439	3,044
12	3,814	4,027	0,7638	0,8060	0,03605	0,03925	3,083

9.2. Hosszú idejű tárolási kísérlet CRT eredményei (5.3.2. fejezet)

32. táblázat: A 15°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek átlagértékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	1,169	1,062	4,292	0,4559	0,9039	0,0961	0,1067
1	1,162	1,066	4,320	0,4039	0,9144	0,0856	0,0944
2	1,229	1,123	4,121	0,3678	0,9179	0,0821	0,0897
3	1,265	1,128	4,145	0,3193	0,9286	0,0714	0,0773
4	1,278	1,163	4,168	0,1674	0,9618	0,0382	0,0402
5	1,262	1,127	4,231	0,2293	0,9485	0,0515	0,0546
6	1,242	1,123	4,137	0,3414	0,9237	0,0763	0,0843
7	1,263	1,143	4,077	0,3444	0,9219	0,0781	0,0853
8	1,346	1,164	3,908	0,4371	0,8996	0,1004	0,1166
9	1,279	1,128	4,205	0,2884	0,9356	0,0644	0,0682
10	1,337	1,182	3,953	0,3406	0,9206	0,0794	0,0855
11	1,388	1,177	3,950	0,3351	0,9215	0,0785	0,0866
12	1,393	1,197	3,863	0,3506	0,9166	0,0834	0,0934

33. táblázat: A 15°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	0,03997	0,03779	0,16921	0,07074	0,01471	0,01471	0,01856
1	0,03566	0,02674	0,16722	0,12396	0,02619	0,02619	0,03131
2	0,05785	0,05385	0,22228	0,07141	0,01638	0,01638	0,01942
3	0,06429	0,04777	0,17623	0,08824	0,01928	0,01928	0,02257
4	0,09382	0,06984	0,24631	0,09633	0,02089	0,02089	0,02283
5	0,03546	0,02689	0,13083	0,07283	0,01643	0,01643	0,01844
6	0,05408	0,03697	0,17596	0,09699	0,02166	0,02166	0,02513
7	0,07371	0,05346	0,22633	0,09018	0,02097	0,02097	0,02473
8	0,10503	0,06078	0,27442	0,21564	0,04946	0,04946	0,06124
9	0,10162	0,05049	0,26358	0,06718	0,01582	0,01582	0,01496
10	0,09336	0,07631	0,33315	0,07444	0,01646	0,01646	0,01543
11	0,13880	0,04923	0,23254	0,14472	0,03421	0,03421	0,04045
12	0,09554	0,05379	0,21151	0,09586	0,02349	0,02349	0,02815

34. táblázat: A 20°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek átlagértékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	1,131	1,040	4,455	0,3948	0,9187	0,0813	0,0887
1	1,174	1,079	4,268	0,4242	0,9096	0,0904	0,0996
2	1,169	1,071	4,284	0,4242	0,9100	0,0900	0,0969
3	1,177	1,074	4,357	0,3282	0,9301	0,0699	0,0754
4	1,218	1,096	4,273	0,3172	0,9310	0,0690	0,0746
5	1,220	1,089	4,262	0,3685	0,9206	0,0794	0,0866
6	1,209	1,095	4,191	0,4133	0,9103	0,0897	0,0973
7	1,192	1,076	4,260	0,4246	0,9094	0,0906	0,1000
8	1,246	1,106	4,110	0,4645	0,8985	0,1015	0,1146
9	1,278	1,113	4,116	0,4082	0,9097	0,0903	0,0983
10	1,318	1,121	4,025	0,5248	0,8845	0,1155	0,1310
11	1,312	1,134	3,979	0,4457	0,8998	0,1002	0,1115
12	1,318	1,129	3,988	0,4801	0,8926	0,1074	0,1220

35. táblázat: A 20°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	0,04682	0,03825	0,15623	0,05751	0,01083	0,01083	0,01282
1	0,06613	0,05883	0,24838	0,04953	0,00978	0,00978	0,01179
2	0,05372	0,04381	0,17182	0,08175	0,01643	0,01643	0,01888
3	0,05809	0,05039	0,18569	0,06974	0,01411	0,01411	0,01633
4	0,03527	0,03119	0,17458	0,08393	0,01808	0,01808	0,02095
5	0,04959	0,03978	0,18384	0,07355	0,01480	0,01480	0,01744
6	0,03456	0,03193	0,17696	0,05324	0,01078	0,01078	0,01173
7	0,05585	0,04610	0,19899	0,07655	0,01589	0,01589	0,01921
8	0,04600	0,03420	0,14284	0,05289	0,01075	0,01075	0,01752
9	0,05830	0,04257	0,13857	0,04704	0,01009	0,01009	0,01119
10	0,09013	0,05639	0,16924	0,07284	0,01681	0,01681	0,02179
11	0,07738	0,05267	0,13955	0,05102	0,01025	0,01025	0,01264
12	0,03507	0,02523	0,11566	0,04931	0,01011	0,01011	0,01041

36. táblázat: A 25°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek átlagértékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	1,069	0,995	4,556	0,5267	0,8966	0,1034	0,1159
1	1,141	1,058	4,330	0,4222	0,9111	0,0889	0,0976
2	1,130	1,036	4,374	0,5025	0,8971	0,1029	0,1149
3	1,143	1,039	4,410	0,4402	0,9093	0,0907	0,0995
4	1,175	1,065	4,276	0,4504	0,9052	0,0948	0,1009
5	1,173	1,044	4,294	0,5471	0,8870	0,1130	0,1254
6	1,190	1,065	4,196	0,5430	0,8856	0,1144	0,1295
7	1,239	1,101	3,945	0,6153	0,8650	0,1350	0,1565
8	1,237	1,083	3,908	0,7740	0,8347	0,1653	0,1989
9	1,228	1,076	4,105	0,5931	0,8740	0,1260	0,1458
10	1,320	1,123	3,769	0,7737	0,8299	0,1701	0,2016
11	1,300	1,130	3,869	0,6271	0,8607	0,1393	0,1642
12	1,321	1,128	3,800	0,7091	0,8428	0,1572	0,1871

37. táblázat: A 25°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	0,03084	0,02538	0,11794	0,11429	0,02117	0,02117	0,02580
1	0,02618	0,02390	0,14084	0,04437	0,00916	0,00916	0,02160
2	0,04427	0,03692	0,14341	0,06430	0,01146	0,01146	0,01975
3	0,03367	0,02613	0,12335	0,06253	0,01243	0,01243	0,02165
4	0,05079	0,04297	0,14968	0,11610	0,02258	0,02258	0,02037
5	0,03609	0,02668	0,12143	0,06545	0,01312	0,01312	0,01433
6	0,04595	0,03405	0,13504	0,07340	0,01385	0,01385	0,01722
7	0,05782	0,04501	0,20568	0,05876	0,01196	0,01196	0,01452
8	0,06330	0,03764	0,17696	0,06085	0,01061	0,01061	0,02589
9	0,07568	0,05177	0,17878	0,08074	0,01352	0,01352	0,02294
10	0,08550	0,05039	0,15772	0,08084	0,01324	0,01324	0,02123
11	0,07077	0,04868	0,15628	0,06833	0,01165	0,01165	0,01437
12	0,08000	0,04674	0,17047	0,09571	0,01936	0,01936	0,02422

38. táblázat: A 30°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek átlagértékei

idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	1,048	0,979	4,645	0,5133	0,9007	0,0993	0,1105
1	1,082	1,000	4,499	0,5691	0,8880	0,1120	0,1268
2	1,136	1,041	4,255	0,5839	0,8793	0,1207	0,1377
3	1,123	1,024	4,385	0,5745	0,8845	0,1155	0,1308
4	1,156	1,045	4,219	0,6401	0,8688	0,1312	0,1500
5	1,071	0,961	4,353	1,0115	0,8112	0,1888	0,2325
6	1,218	1,076	3,979	0,7486	0,8427	0,1573	0,1884
7	1,167	1,028	4,006	0,9244	0,8127	0,1873	0,2303
8	1,233	1,065	3,791	0,9891	0,7935	0,2065	0,2615
9	1,369	1,140	3,263	1,2654	0,7195	0,2805	0,3931
10	1,344	1,127	3,247	1,3565	0,7048	0,2952	0,4197
11	1,465	1,173	3,023	1,3988	0,6833	0,3167	0,4590
12	1,427	1,168	3,065	1,3823	0,6891	0,3109	0,4539

39. táblázat: A 25°C-on hosszú ideig tárolt gumicukorkák CRT paramétereinek korrigált tapasztalati szórás értékei

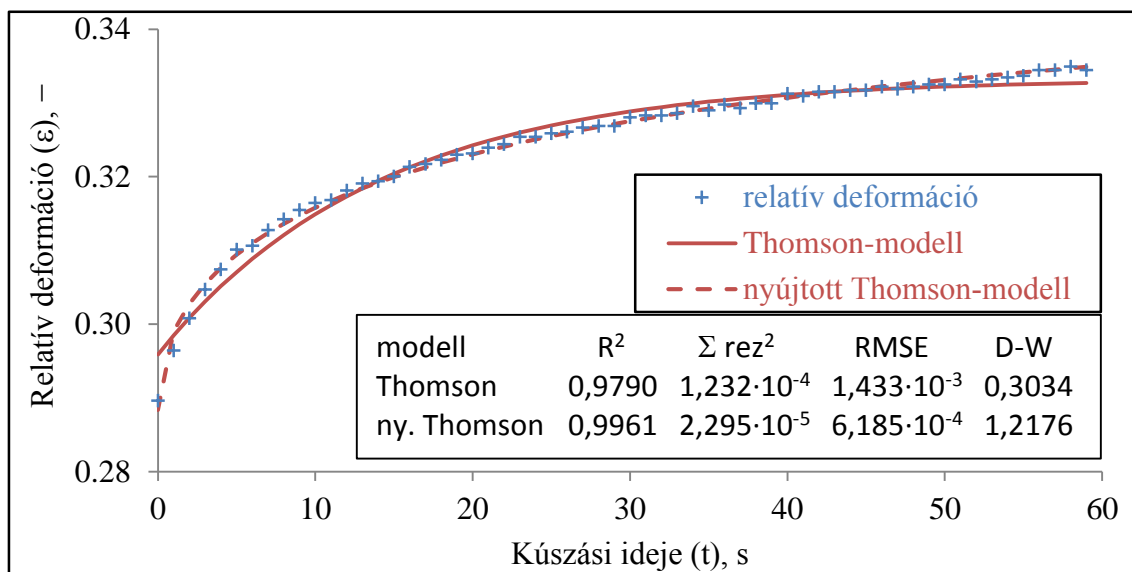
idő $t_{\text{tárolás}}$ hónap	erő-deformáció arány		kúszás E mm	plaszt. def. P mm	deformáció viszonyok		
	F/D ₁ N/mm	F/D _{max} N/mm			E/D _{max} 1	P/D _{max} 1	P/E 1
0	0,05219	0,04493	0,19540	0,08171	0,01393	0,01393	0,01718
1	0,05137	0,04700	0,19400	0,12441	0,02269	0,02269	0,02856
2	0,04394	0,03749	0,19579	0,10636	0,02185	0,02185	0,03095
3	0,06768	0,05673	0,21016	0,08595	0,01317	0,01317	0,01685
4	0,06936	0,05514	0,24142	0,13040	0,02264	0,02264	0,02978
5	0,14205	0,11318	0,37315	0,10664	0,01706	0,01706	0,02708
6	0,08876	0,05887	0,17670	0,18162	0,03284	0,03284	0,04616
7	0,05992	0,03700	0,14952	0,10617	0,01916	0,01916	0,02815
8	0,07226	0,05144	0,19906	0,14473	0,02537	0,02537	0,04079
9	0,13950	0,07875	0,32481	0,13822	0,03515	0,03515	0,06820
10	0,14557	0,08728	0,28768	0,10276	0,01793	0,01793	0,03595
11	0,13281	0,06275	0,22094	0,10807	0,02403	0,02403	0,04531
12	0,09549	0,05328	0,19859	0,14031	0,02989	0,02989	0,06230

9.3. A Creep Recovery Test (CRT) beállításainak kísérleti eredményei (5.4. fejezet)

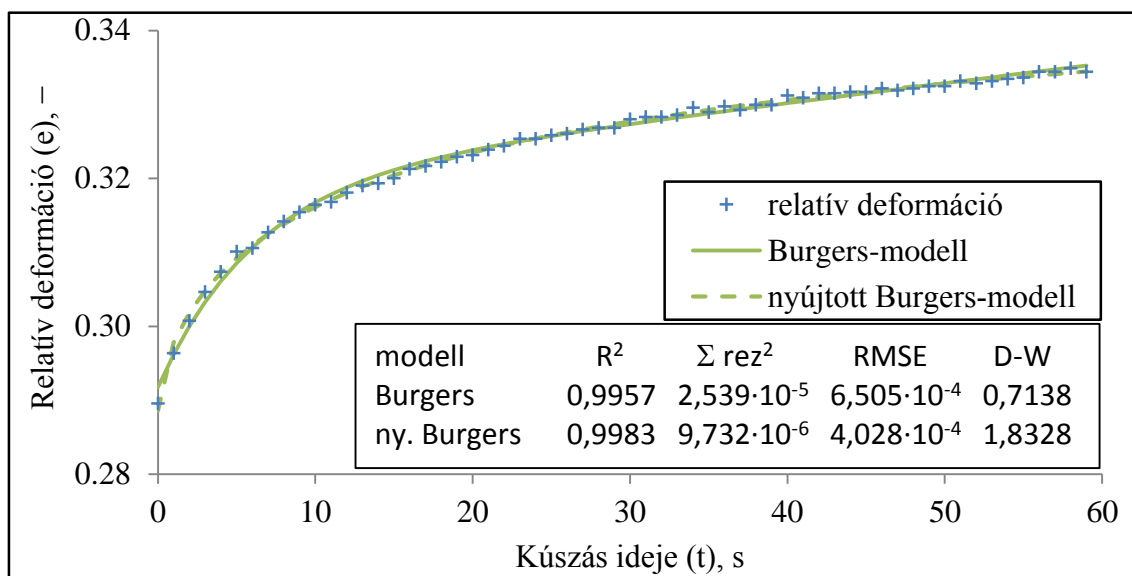
40. táblázat: A CRT beállítások 2^3 típusú teljes faktoros kísérlettervének mérési eredményei a sarokpontokban és a centrumban

pont	erő-def. arány	kúszás	rugalmas def.	deformáció arányok	
i	F/D_{\max}	$D_{\max}-D_1$	E	E/D_{\max}	P/D_{\max}
	N/mm	mm	mm	1	1
1	0,4009	0,3327	2,2060	0,8699	0,1301
2	1,7165	0,3327	5,4770	0,9341	0,0659
3	0,3835	0,6393	2,3287	0,8814	0,1186
4	1,7600	0,6450	5,2950	0,9243	0,0757
5	0,3684	0,4193	2,4377	0,8905	0,1095
6	1,7011	0,4683	5,6033	0,9459	0,0541
7	0,3646	0,7267	2,5900	0,9271	0,0729
8	1,6911	0,8050	5,5473	0,9321	0,0679
centrum ₁	1,0479	0,6113	4,3906	0,9217	0,0783
centrum ₂	1,0456	0,6143	4,4707	0,9296	0,0704
centrum ₃	1,0480	0,5960	4,3878	0,9260	0,0740
átlag	1,0472	0,6072	4,4164	0,9258	0,0742
s^2	1,826E-06	9,639E-05	2,217E-03	1,551E-05	1,551E-05
$S_{b,j}$	4,778E-04	3,471E-03	1,665E-02	1,393E-03	1,393E-03
$S_{b,j} \cdot t_{\alpha/2}$	0,002056	0,014936	0,071626	0,005992	0,005992

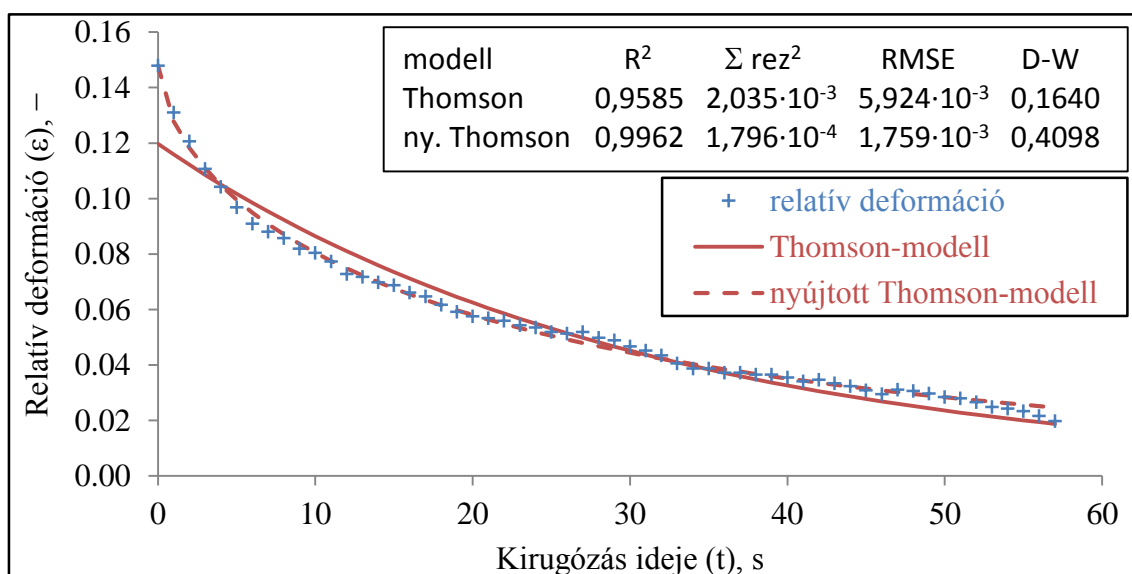
9.4. Reológiai modell meghatározásának részletes eredményei (5.5. fejezet)



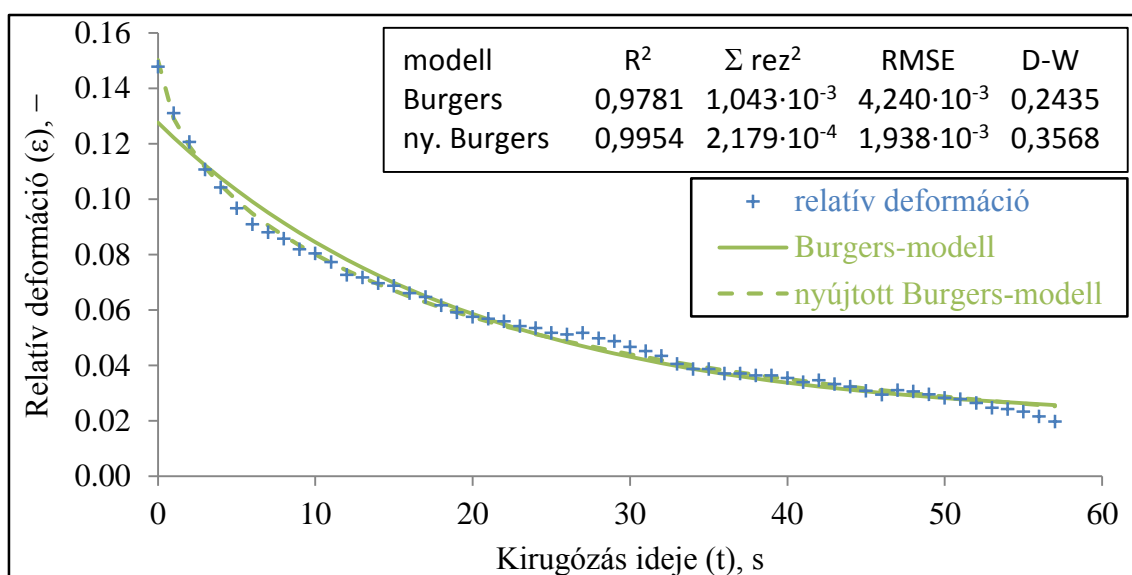
51. ábra: A sima és a nyújtott exponenciális Thomson-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára



52. ábra: A sima és a nyújtott exponenciális Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára



53. ábra: A sima és a nyújtott exponenciális Thomson-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára



54. ábra: A sima és a nyújtott exponenciális Burgers-modell illeszkedése egy minta mérési görbe kúszási szakaszára

41. táblázat: CRT görbék kúszási szakaszaira illesztett reológiai modellgörbék paramétereinek átlagértékei (20-20 minta átlaga)

F, N	σ , Pa	a ($=\sigma/E_0$)	b ($=\sigma/E_r$)	c ($=T_r$, s)	d ($=\sigma/\eta_v$)	β (exp.kit.)
Thomson-modell						
1	11 700	0,2009	4,414E-02	12,895		
2	13 950	0,2855	4,021E-02	14,850		
5	25 000	0,3971	4,203E-02	16,215		
7	29 950	0,4422	4,049E-02	16,707		
10	38 100	0,4617	4,232E-02	16,559		
nyújtott exponenciális Thomson-modell						
1	11 700	0,1853	6,774E-02	11,946		0,5175
2	13 950	0,2727	6,389E-02	16,512		0,5093
5	25 000	0,3849	6,707E-02	20,730		0,5171
7	29 950	0,4305	6,461E-02	22,203		0,5215
10	38 100	0,4497	6,634E-02	21,285		0,5307
Burgers-modell						
1	11 700	0,1948	3,561E-02	5,783	2,904E-04	
2	13 950	0,2804	3,017E-02	6,313	2,870E-04	
5	25 000	0,3922	2,995E-02	6,806	3,100E-04	
7	29 950	0,4377	2,835E-02	7,023	3,004E-04	
10	38 100	0,4570	2,980E-02	7,044	3,110E-04	
nyújtott exponenciális Burgers-modell						
1	11 700	0,1883	4,789E-02	5,984	1,912E-04	0,6680
2	13 950	0,2747	4,396E-02	7,258	1,697E-04	0,6317
5	25 000	0,3868	4,434E-02	8,380	1,807E-04	0,6351
7	29 950	0,4321	4,297E-02	9,031	1,669E-04	0,6293
10	38 100	0,4515	4,363E-02	8,708	1,830E-04	0,6483

42. táblázat: CRT görbék kúszási szakaszaira illesztett reológiai modellgörbék statisztikai mutatóinak átlagértékei (20-20 minta átlaga)

F, N	Σ reziduum ²	RMSEP	R ²	D-W	Σ reziduum ²	RMSEP	R ²	D-W
Thomson-modell					Burgers-modell			
1	1,730E-03	1,691E-03	0,9769	0,0197	3,462E-04	7,572E-04	0,9953	0,0843
2	1,255E-03	1,443E-03	0,9805	0,0241	2,844E-04	6,871E-04	0,9956	0,0951
5	1,146E-03	1,379E-03	0,9839	0,0226	2,336E-04	6,226E-04	0,9967	0,0990
7	9,930E-04	1,284E-03	0,9850	0,0248	2,065E-04	5,851E-04	0,9969	0,1081
10	1,052E-03	1,321E-03	0,9855	0,0230	1,953E-04	5,692E-04	0,9973	0,1117
nyújtott Thomson-modell					nyújtott Burgers-modell			
1	2,048E-04	5,787E-04	0,9972	0,2251	1,220E-04	4,489E-04	0,9983	0,2457
2	1,232E-04	4,516E-04	0,9981	0,3024	8,761E-05	3,815E-04	0,9986	0,3179
5	8,041E-05	3,646E-04	0,9989	0,4010	5,199E-05	2,935E-04	0,9993	0,4736
7	6,411E-05	3,260E-04	0,9990	0,4400	4,336E-05	2,681E-04	0,9993	0,5236
10	6,199E-05	3,204E-04	0,9991	0,4609	3,536E-05	2,419E-04	0,9995	0,6361

43. táblázat: CRT görbék kirugózási szakaszaira illesztett reológiai modellgörbék paramétereinek átlagértékei (20-20 minta átlaga)

F, N	σ , Pa	a ($=\sigma/E_0$)	b ($=\sigma/E_r$)	c ($=T_r$, s)	d ($=\sigma/\eta_v$)	β (exp.kit.)
Thomson-modell						
1	11 700		1,055E-01	33,8656		
2	13 950		1,114E-01	35,5865		
5	25 000		1,357E-01	41,6638		
7	29 950		1,440E-01	41,2167		
10	38 100		1,555E-01	43,2028		
nyújtott exponenciális Thomson-modell						
1	11 700		1,615E-01	16,9704		0,4785
2	13 950		1,740E-01	17,4225		0,4648
5	25 000		2,033E-01	24,0850		0,4774
7	29 950		2,072E-01	26,1854		0,5151
10	38 100		2,255E-01	27,5591		0,5035
Burgers-modell						
1	11 700		8,587E-02	12,8944	3,462E-04	
2	13 950		9,073E-02	12,7731	3,562E-04	
5	25 000		1,014E-01	14,6336	4,260E-04	
7	29 950		1,093E-01	15,9592	4,068E-04	
10	38 100		1,153E-01	15,8798	4,580E-04	
nyújtott exponenciális Burgers-modell						
1	11 700		1,158E-01	12,1468	2,381E-04	0,6519
2	13 950		1,238E-01	12,1115	2,429E-04	0,6400
5	25 000		1,444E-01	15,5780	2,672E-04	0,6294
7	29 950		1,531E-01	17,0538	2,488E-04	0,6422
10	38 100		1,552E-01	16,7943	3,088E-04	0,6713

44. táblázat: CRT görbék kirugózási szakaszaira illesztett reológiai modellgörbék statisztikai mutatóinak átlagértékei (20-20 minta átlaga)

F, N	$\Sigma \text{reziduum}^2$	RMSEP	R ²	D-W	$\Sigma \text{reziduum}^2$	RMSEP	R ²	D-W
Thomson-modell					Burgers-modell			
1	2,442E-02	6,406E-03	0,9128	0,0026	3,686E-03	2,478E-03	0,9862	0,0129
2	2,876E-02	7,002E-03	0,9076	0,0023	4,385E-03	2,691E-03	0,9859	0,0119
5	3,166E-02	7,361E-03	0,9208	0,0020	4,722E-03	2,804E-03	0,9880	0,0106
7	2,987E-02	7,107E-03	0,9355	0,0022	4,603E-03	2,781E-03	0,9897	0,0114
10	3,567E-02	7,782E-03	0,9316	0,0019	4,489E-03	2,748E-03	0,9912	0,0110
nyújtott Thomson-modell					nyújtott Burgers-modell			
1	2,172E-03	1,871E-03	0,9921	0,0936	1,015E-03	1,283E-03	0,9963	0,0697
2	2,319E-03	1,976E-03	0,9923	0,1068	9,313E-04	1,300E-03	0,9967	0,0806
5	1,998E-03	1,831E-03	0,9949	0,1034	1,009E-03	1,278E-03	0,9975	0,0800
7	1,794E-03	1,719E-03	0,9961	0,0902	1,013E-03	1,301E-03	0,9978	0,0734
10	2,211E-03	1,907E-03	0,9957	0,0874	8,437E-04	1,187E-03	0,9984	0,0803

9.5. Publikációs lista

Impakt faktoros folyóiratcikkek:

- Csima, Gy. & Vozáry, E. (2015): New results in rheological modeling of gum candy. **publikálásra elfogadva:** 2015.05.07., várható megjelenés: *Acta Alimentaria* 45 (3), DOI: 10.1556/AAlim.2015.5555. (IF_{2013/2014}: 0,427)
- Csima, Gy., Dénes, L.D. & Vozáry, E. (2014): A possible rheological model of gum candies. *Acta Alimentaria* 43:(Suppl. 1), pp. 36-44., DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/AAlim.43.2014.Suppl.6> (IF_{2013/2014}: 0,427)

Teljes konferenciaanyagok idegen nyelven:

- Csima, Gy., Várvölgyi, E. & Eszter Vozáry (2014): Effect of non-ideal storage conditions on candy gum quality. *International Conference of Agricultural Engineering - AgEng 2014 Zürich*. Konferencia helye, ideje: Zürich, Svájc, 2014.07.06-2014.07.10. [s. 1.]: European Society of Agricultural Engineers, 2014. Paper C0482. (ISBN:978-0-9930236-0-6); <http://www.geyseco.es/geystiona/adjs/comunicaciones/304/C04820001.pdf>, <http://www.geyseco.es/geystiona/adjs/comunicaciones/304/P04820002.pdf>
- Csima, Gy., Vozáry, E., Yorov, T.I. & Marudova, M. (2014): Rheological model of gum candy. *International Scientific-Practical Conference "Food, Technologies & Health"*. Konferencia helye, ideje: Plovdiv, Bulgária, 2014.11.13. UFT Academic Publishing House (2014): Proceedings Book, pp. 150-155.
- Csima, Gy. & Vozáry, E. (2014): Effect of Measure Settings on Creep-Recovery Test Results of Candy Gums. *3rd International Conference of CIGR Hungarian National Committee and Szent István University, Faculty of Mechanical Engineering & 36th R&D Conference of Hungarian Academy of Sciences, Committee of Agricultural and Biosystem Engineering, "Engineering, Agriculture, Waste Management and Green Industry Innovation"*. Konferencia helye, ideje: Gödöllő: SZIE Gépészmérnöki Kar, Gödöllő, Magyarország, 2013.10.13-2013.10.19. In: Magó László, Kurják Zoltán, Szabó István (szerk.): Synergy 2013 - CD of Full Papers: Paper N06-4-180. (ISBN:978-963-269 359-0)
- Zsivanovits, G., Kaszab, T., Csima, Gy., Angacheva, E. & Marudova, M. (2013): Physical Properties of Melon During Refrigerated Storage. Food Science Conference 2013 - With research for the success of Darányi Program. Konferencia helye, ideje: Budapesti Corvinus Egyetem,

Élelmiszertudományi Kar, Budapest, Magyarország, 2013.11.07-2013.11.08. In: Dalmadi I, Engelhardt T, Bogó-Tóth Zs, Baranyai L, Bús-Pap J, Mohácsi-Farkas Cs (szerk.): Food Science Conference 2013 - With research for the success of Darányi Program: Book of proceedings. pp. 153-156. (ISBN:978-963-503-550-2)

- Csima, Gy. & Vozáry, E. (2013): Modelling the Rheological Behavior of Candy Gums. *Food Science Conference 2013 - With research for the success of Darányi Program*. Konferencia helye, ideje: Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar, Budapest, Magyarország, 2013.11.07-2013.11.08. In: Dalmadi I, Engelhardt T, Bogó-Tóth Zs, Baranyai L, Bús-Pap J, Mohácsi-Farkas Cs (szerk.): Food Science Conference 2013 - With research for the success of Darányi Program: Book of proceedings. pp. 64-67. (ISBN:978-963-503-550-2)
- Kaszab, T., Csima, Gy., Lambert-Meretei, A. & Fekete, A. (2012): Mechanical and Rheological Properties of Carrots. *International Conference of Agricultural Engineering, CIGR-AGENG 2012*. Konferencia helye, ideje: Valencia, Spanyolország, 2012.07.08-2012.07.12. In: International Conference of Agricultural Engineering, CIGR-AGENG 2012., Paper poster No: P1239.; http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla_137_C1239.pdf
- Várvölgyi, E., Szöllősi, D., Kovács, Z., Csima, Gy., Vozáry, E. & Fekete, A (2012): Application of the electronic tongue to evaluate capsulated coffees. *50 years FoodRDI: International Scientific-Practical Conference*. Konferencia helye, ideje: Plovdiv, Bulgária, 2012.11.08. In: 50 years FoodRDI: International Scientific-Practical Conference, pp. 113-118.; <http://50years.canri.org/docs/zdrave/Vozari2.pdf>
- Csima, Gy., Kaszab, T. & Fekete, A. (2011): Relationship between Mechanical-Rheological and Sensory Attributes of Foods. *Synergy 2011 – II. International Conference in Agricultural Engineering of the CIGR Hungarian National Committee, the Faculty of Mechanical Engineering of the Szent István University, and the Agricultural Engineering Board of the Hungarian Academy of Sciences, "Synergy in the Technical Development of Agriculture and Food Industry"*. Konferencia helye, ideje: SZIE Gépészmérnöki Kar, Gödöllő, Magyarország, 2011.10.09-2011.10.15. In: Magó László, Kurják Zoltán, Szabó István (szerk.): CD of Full Papers, Paper Working Session I. Food Engineering (S2) (ISBN:978-963-269-250-0)
- Kaszab, T., Csima, Gy., Lambert-Meretei, A. & Fekete, A. (2011): Food Texture Profile Analysis by Compression Test. *CNEUCOOP International Conference 2011*. Konferencia helye, ideje: BCE (Budapesti Corvinus Egyetem), Budapest, Magyarország, 2011.11.10-2011.11.11. In:

CNEUCOOP International Conference 2011. Paper session 3 gyorgygsima.pdf.; http://korny.uni-corvinus.hu/cneucoop_fullpapers/s3/gyorgygsima.pdf

- Vozáry, E., Krisán. Á.O. & Csima, Gy. (2011): Rheological Properties of Gummy Confections. *PRAE 2011 Physics - Research - Applications - Education: Proceedings of Scientific Works*. Konferencia helye, ideje: Slovak University of Agriculture, Nyitra, Szlovákia, 2011.10.13-2011.10.14. In: Dr Monika Božiková, Dr Zuzana Hlaváčová, Peter Hlaváč, František Adamovský (szerk.): 2011 Physics - Research - Applications - Education: Proceedings of Scientific Works 2011. pp. 150-154.
- Csima, Gy., Biczó, V., Kaszab, T. & Fekete, A. (2010): Methods for the assessment of candy gum elasticity. *XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering (CIGR)*. Konferencia helye, ideje: Quebec, Kanada, 2010.06.13-2010.06.17. In: Paper p. 101167.
- Csima, Gy., Kaszab, T. & Fekete, A. (2010): Influence of storage condition on candy gum quality. *International Conference on Agricultural Engineering*. Konferencia helye, ideje: Clermont-Ferrand, Franciaország, 2010.09.06-2010.09.08. In: Roger Genet (szerk.): International Conference on Agricultural Engineering. Paper REF478.
- Csima, Gy., Lambert-Meretei, A., Nogula-Nagy, M. & Fekete, A. (2009): Optical methods for determination of bread porosity. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2009*. Konferencia helye, ideje: Reno, Amerikai Egyesült Államok, 2009.06.21-2009.06.24. In: American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2009. Vol. 4. pp. 2662-2671. (ISBN:9781615673629) <http://www.scopus.com/record/display.url?origin=inward&eid=2-s2.0-76449105456>
- Csima, Gy., Lambert-Meretei, A., Nagy, M. & Fekete, A. (2008): Image processing to distinguish the texture of bread crumb. *Annual International Meeting of ASABE*. Konferencia helye, ideje: Providence, Amerikai Egyesült Államok, 2008.06.29-2008.07.02. In: McNight S. (szerk.): Annual International Meeting of ASABE. Providence:Paper 096111.

Magyar nyelvű konferencia összefoglaló:

- Csima, Gy., Lambert-Meretei, A. & Fekete, A. (2010): Képfeldolgozási módszerek kenyérbélzet porozításának meghatározására. *VIII. Alkalmazott Informatika Konferencia*. Konferencia helye, ideje: Kaposvár, Magyarország, 2010. Paper: VIII. Alkalmazott Informatika Konferencia, Agrárinformatikai szekció I.

- Lambert-Meretei, A., Csima, Gy. & Fekete, A. (2009): Módszer Kenyérbélzet Reológiai Jellemzésére. Lippay János – Ormos Imre – Vas Károly Tudományos Ülésszak. Konferencia helye, ideje: Budapesti Corvinus Egyetem, Budapest, Magyarország, 2009.10.28-2009.10.30. In: Sallay Ágnes (szerk.): Lippay János – Ormos Imre – Vas károly Tudományos Ülésszak: Összefoglalók, 356 p.: pp. 206-207. (ISBN:978–963–87922–1–1) http://lov.uni-corvinus.hu/fileadmin/user_upload/hu/kerteszettudomanyi_kar/lov/files/Lippay_of_2009.pdf

10. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

A PhD-képzésem és a doktori kutatásaim során tanúsított bátorításért, ösztönzésért, támogatásért, a rengeteg értékes tanácsért, gyakorlati segítségért, valamint a doktori értekezésem elkészülésében az elmúlt hat évben tanúsított elévülhetetlen érdemeikért külön köszönettel tartozom:

témavezetőimnek: † Dr. Fekete Andrásnak (Nyugodjék békében!) és

Dr. habil. Vozáry Eszternek, aki nélkül biztosan nem készülök el a dolgozattal

kollégáimnak: Dr. Felföldi József volt tanszékvezetőnek a végtelen türelméért és jóindulatáért
Dr. Láng Zoltán jelenlegi tanszékvezetőmnek, hogy biztosította a disszertációm nyugodt megírásának lehetőségét

Dr. Lambert-Meretei Anikónak, hogy elindított a PhD-cím felé vezető úton
a 8-as szoba összes egykori és mostani „lakójának”: Dénes Lajos Dénesnek, Dr. Kovács Zoltánnak, Parrag Viktóriának, Soós Jánosnak, Szöllősi Dánielnek, Várvölgyi Evelinnek és Dr. Zsomné dr. Muha Viktóriának a folyamatos bátorításért és a mindig jó hangulat biztosításáért

a BCE-ÉTK Fizika-Automatika Tanszék összes többi dolgozójának: külön is Dr. Baranyai Lászlónak, Dr. Firtha Ferencnek, Dr. Kaszab Tímeának, Józsa Évának és Dr. Zana Jánosnak

a BCE-KTK Műszaki Tanszék és az egyetem többi dolgozójának, akik bármikor, bármilyen módon segítették a munkámat

családomnak: Édesanyámnak, Édesapámnak, Testvéreimnek, Nagynénémnek, valamint Apósomnak, Anyósomnak és (pót)Nagymamámnak, hogy mindig mellettem álltak és sosem engedték, hogy elveszítsem a kedvemet

barátaimnak: Besztercei Csabának és Besztercei Szilviának; Dinnyés Józsefnek, Farkas Gábornak, Gödöny Péternek és Gödöny Zitának, Tari Baláznak azért a sok-sok mindenért, amit tőlük kaptam az évek alatt.

Nem tudom szavakkal eléggé kifejezni, hogy mekkora hálával tartozom feleségemnek, Csima-Tóth Tímeának. Nélküle biztosan nem lennék az, aki most vagyok és nem jutottam volna el idáig.

Végül, de nem utolsó sorban hálát adok Istennek minden áldásáért, kegyelméért, jóságáért és irgalmáért, hogy megengedte, hogy eljussak idáig. Legyen érte áldott a neve! Omnia ad Maiorem Dei Gloriam!