

**AZ ÉLELMISZEREK HIDRATÚRÁJÁNAK
NÉHÁNY KÉRDÉSE**

Írta:
Szalai Lajos

Budapest 1964

A HIDRATÚRA ISMERETÉNEK FONTOSSÁGA AZ ÉLELMISZERIPARBAN	2
1. GYORSFAGYASZTOTT ÉLELMISZEREK HIDRATÚRÁJA	5
1.1 A hidratúra szerepe gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolásánál	5
1.2 Új készülék a hidratúra 0 C° alatti méréséhez	6
1.2.1 A hagyományos módszerek és berendezések alkalmatlansága.	6
1.2.2 Az új készülék elvi alapjai.....	7
1.2.3 Az új készülék leírása.....	8
1.2.4 A berendezés kalibrálása	11
1.3 Mérési eredmények.....	17
1.4. Az eredményekből levonható következtetések	20
2. KISÉRLETI BERENDEZÉS KÜLÖNBÖZŐ ANYAGOK DE- ÉS ADSZORBPCIÓS IZOTERMÁINK FOLYTONOS ÉS AUTOMATIKUS REGISZTRÁLÁSÁRA.....	21
2.1 A mérési módszer alapelve és műszaki feltételei.....	21
2.1.1 Mikromérleg.....	22
2.1.2 A berendezés programja.....	29
2.1.3 Adatrögzítés	33
2.1.4 A környezet hőmérsékletét állandósító berendezés	35
2.2 A berendezés összeállítási vázlata	36
2.3 A szorpciós izotermák megszerkesztése a diagramból.....	37
3. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK FELHASZNÁLÁSA A HIDRATÚRA ELEMZÉSÉRE..	40
3.1 A „BET” egyenlet	40
3,2 Az „árnyékolt víz” problémája.....	44
3.3 A vizsgálati módszerrel szemben támasztott lényegesebb követelmények	48
3 4 Különböző model-anyagok vizsgálata.....	48
3.5 A deszorpciós izotermák értékelése.....	69
3.5.1 A deszorpciós izotermák számértékeinek összehasonlítása	71
3.6 A deszorpciós izotermák elemzéséből levonható következtetések	75
4. A MUNKA ÖSSZEFOGLALÁSA	76
5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI.....	78
IRODALOM.....	79

A HIDRATÚRA ISMERETÉNEK FONTOSSÁGA AZ ÉLELMISZERIPARBAN

Az élelmiszerek legnagyobb része higroszkópos tulajdonságú, ami annyit jelent, hogy az anyag víztartalma és a kérdéses tárolótér levegőjének páratartalma hat egymásra, kiegyenlítődés esetén, pedig egyensúlyi állapot következik be. Az egyensúlyi állapot eléréséig tehát a víztartalom valamelyik irányba változik. A higroszkópos anyagok víztartalma akkor marad változatlan, ha azok hidratúrája megegyezik a környező levegő relatív páratartalmával. Ha a hidratúra nagyobb, mint a tárolótér levegőjének relatív páratartalma, az egyensúlyi állapotra való törekvés abban nyilvánul meg, hogy a higroszkópos anyag víztartalma csökken, a tárolótér levegőjének víztartalma, pedig nő. Ellenkező esetben a folyamat fordított.

A víztartalmú anyagok hidratúrája (H), más szóval egyensúlyi relatív páratartalma (ERP) alatt a zárt terek levegőjének relatív páratartalom értékét értjük abban az esetben, ha egyensúlyi állapotban a légtérben levő víz mennyisége elhanyagolhatóan kicsi a zárt térben elhelyezett anyagban levő víz mennyiségéhez képest.

A higroszkópos anyagok víztartalma és hidratúrája közötti összefüggéseket az u.n. szorpciós izotermák írják le.

A szorpciós izotermák ismeretének igen nagy gyakorlati fontossága van. Birtokukban mindig megállapítható, hogy együtt tárolt higroszkópos anyagok víztartalma hogyan alakul a tárolás 'során, milyen irányú és nagyságú lesz az egyes anyagok közötti vízvándorlás (47, 25, 37).

A korszerű tárolás optimális paramétereinek beállításához is feltétlenül szükséges a szorpciós izotermák alapos ismerete, de a higroszkópos anyagok gazdaságos szárítása, kondicionálása és érlelése is ma már gyakran a szorpciós izotermák ismeretén alapszik. Külön meg kell említeni, hogy a mikroorganizmusok fejlődésére nem a táptalaj víztartalma, hanem ERP -a, vagy a jobban értelmezhető differenciális hidratúrája ($DH = 100 - H$) van döntő befolyással (46).

A szorpciós izotermák felvételére számos módszert dolgoztak ki, melyekre általá-

ban a szakaszosság jellemző, tehát az izoterma egyes pontjainak meghatározása után interpolálással, vagy grafikusán állapítják meg a szorpciós izotermákat. Az izoterma egyes pontjait alkotó ERP meghatározására sok módszer alkalmas.

Szobahőmérsékleten jó eredményt adnak a különböző harmatpont-megállapítási módszerek (6, 51). Ezek segítségével többnyire optikai vagy elektromos ill. elektronikus úton érzékelik a harmatpont beálltát. Lényegileg a harmatpont hőmérsékletévei szorosan összefüggő hőmérsékleti értéket állapítanak meg a váltóáramú elektrolízis hatására felmelegedő u.n. fűtöttcellás LiCl harmatpontmérő berendezésekkel is (21, 31, 40, 44). Higroszkópos elektroli-
tok, elsősorban szintén LiCl oldat elektromos vezetőképességének mérése szintén gyakran célra vezet (20, 34, 35, 41), sőt ezzel a módszerrel kis hőmérsékleten is jó eredmények érhetőek el (7).

A szorpciós izotermák állandó hőmérsékletű és állandó relatív páratartalmú áramló levegőbe helyezett minták víztartalmának megállapításával is meghatározhatók (10).

Elterjedten használják az ERP és így a szorpciós izotermák meghatározására a kristályfolyósodás módszerét (49) is. Ennek az az alapja, hogy egyes vegyületek kristályai a vegyület telített vizes oldatának megfelelő relatív páratartalmú térben megnedvesednek, illetve annál nagyobb páratartalom esetén elfolyósodnak. Megfelelő kristály sorozatok alkalmazásával számos célra kielégítő pontosság érhető el.

A szorpciós izotermákra vonatkozóan gyakran találhatók irodalmi adatok. Több éves rendszeres irodalmi figyelés eredményeként számos anyag szorpciós izotermáját, illetve szorpciós izotermákra vonatkozó adatot gyűjtöttünk össze. Ezek az adatok azonban a gyakorlati feladatok megoldásához gyakran nem elég részletesek. Az adatok a legkülönbözőbb módszerek eredményeként adódnak, és sokszor nem derül ki, hogy az alkalmazott módszer mennyire pontos, az egyes mérések eredményei milyen szórással vehetők számításba. A vizsgált anyag eredete is sok esetben ismeretlen. Az ilyen adatok természetesen csak tájékoztató értéknek tekinthetők.

A hűtőkezeléskor, gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolásánál az anyagok hidratúrája is természetesen befolyásolja a súlyvesztésget, de méréseken alapuló adatokkal az irodalomban egyáltalán nem találkozunk.

Ezek a tények vezettek disszertációm témaválasztásánál, melynek főbb célkitűzéseit az alábbiakban lehet összefoglalni:

1. A gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrájának kísérleti meghatározása.

2. Élelmiszerek és élelmi-anyagok szorpciós izotermáinak meghatározása, mely mind a technológiai folyamatok gazdaságossága, mind a tárolás biztonsága és az anyagok minőségének megóvása érdekében elsőrendűen fontos. Erre a célra olyan mérési módszert kell kidolgozni, mely alkalmazhatóságával, érzékenységeivel, és pontosságával egyaránt alkalmas arra, hogy -legalább is viszonylag gyorsan - sok higroszkópos anyag szorpciós izotermáit ismerhessük meg.

3. A lehetőség szerint meg kell kísérlni az élelmiszerek összetétele, valamint szorpciós izotermái közötti összefüggések felderítését, hogy tájékoztató adatokkal bírjunk olyan anyagok szorpciós sajátságainak előzetes becsléséhez, melyek konkrét szorpciós izotermáit még nem ismerjük.

1. GYORSFAGYASZTOTT ÉLELMISZEREK HIDRATÚRÁJA

1.1 A hidratúra szerepe gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolásánál

A fagyasztva tárolás során fellépő súlyveszteségek gyakorlatilag a víztartalom csökkenéséből adódnak. Bár a gyorsfagyasztott élelmiszerek kis tárolási hőmérsékletén a jég gőznyomása kicsiny, a hosszú tárolási idő alatt mégis számottevő súlycsökkenés következik be. Ez látható Rjutov (17) adataiból, melynek alapján szerkesztett táblázatunk a jég szublimációjának sebessége és a levegő relatív páratartalma közötti összefüggést tünteti fel. A táblázat a -15 C°-ú jég szublimációs tényezőit tartalmazza.

I. táblázat

A -15 C°-ú jég szublimációs tényezői

A harmatpontú jég hőmérséklete	Relatív páratartalom	Vízgőznyomás	Szublimációs tényező δ
C°	%	torr	g cm ⁻² nap ⁻¹
-15,0	86,4	1,24	0,00
-15,5	82,6	1,19	6,25.10 ⁻⁴
-16,0	78,8	1,13	1,25.10 ⁻³
-16,5	75,3	1,08	1,88. 10 ⁻³
-17,0	71,8	1,03	2,5. 10 ⁻³
-17,5	68,6	0,98	3,13. 10 ⁻³
-18,0	65,4	0,94	3,75. 10 ⁻³
-18,5	62,4	0,90	4,38. 10 ⁻³
-19,0	59,5	0,85	5,0. 10 ⁻³
-19,5	56,7	0,81	5,63. 10 ⁻³
-20,0	54,0	0,78	6,25. 10 ⁻³

A szublimációs tényező ismeretében a szublimációs veszteséget az alábbi képlet segítségével számíthatjuk ki: $B = f \cdot t \cdot \delta$

ahol:

B = a szublimációs veszteség (g)

f = a tárolt anyag szublimáló felülete (cm^2)

t = a tárolási idő (nap)

δ = a szublimációs tényező ($\text{g cm}^{-2} \text{ nap}^{-1}$)

Ha például egy 10 cm élhosszú jégkockát álló levegőben - 15 C° -on $\Phi = 54 \%$ relatív páratartalom mellett egy hónapig tárolunk, és a kocka öt lapjáról szabadon történik a szublimáció, a szublimációs veszteség közel 10 %. A valóságban az áruk kisebb szabad felületen szublimálnak, hiszen a tárolótérben egymás mellé kerülnek, és a csomagolás is jelentős mértékben csökkenti a szublimációs veszteséget. A gyorsfagyasztott élelmiszerek szublimációs veszteségének illetve szublimációs tényezőjének kiszámításához azok hidratúráját is ismerni kell, és csak ezek ismeretében lehet a gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolótereinek optimális relatív páratartalmára következtetéseket levonni.

1.2 Új készülék a hidratúra 0 C° alatti méréséhez

1.2.1 A hagyományos módszerek és berendezések alkalmatlansága.

Az ERP meghatározása 0 C° alatti hőmérsékleten meglehetősen sok problémát vet fel, ugyanis változtatás nélkül egyik hagyományos módszer sem alkalmas a következő nehézségek miatt:

1.2.1.1 A tiszta jég gőztenziója viszonylag kicsiny. A víztartalmú anyagok feletti légtérben a fagypont alatt szintén kicsiny a vízgőznyomás. A hidratúra csökkenése esetén lehetséges vízgőznyomás differencia azonos hőmérsékleten már eleve kicsiny, mely kis különbség a hőmérséklet csökkenésével egyre kisebbé válik.

1.2.1.2 Ugyanezen ok miatt a harmatpont és a környezeti hőmérséklet közötti különbség egyre kisebb, melynek pontos meghatározása komoly mérés technikai problémákat okoz.

1.2.1.3

0 C° alatti hőmérsékleten való mérésekhez nem áll rendelkezésünkre olyan nagyszámú kristálysorozat, melyek egyes tagjainál kielégítő pontossággal ismernénk a telített oldatok gőznyomását.

1.2.1.4 A fagypon alatti hőmérsékleteken általában olyan módszerekkel mérik a relatív páratartalmat (26), melyek viszonylag kisméretű zárt terek relatív páratartalmának meghatározására nem alkalmasak, mert az érzékelő rendszerről a mérés alatt folytonosan vízgőz jut a vizsgált térbe, így az meghamisítja a mérés eredményét.

A fenti nehézségek ellenére megpróbáltuk az élelmiszerek hidratúrájának meghatározását 0 C° alatti hőmérsékleten. Erre az alapot az adta, hogy az élelmiszerek ERP -ának meghatározására már korábban készített berendezésünk (43) kalibrációjakor kitűnt, hogy annak érzékelője alkalmas lehet a 0 C° alatti mérésekre is.

1.2.2 Az új készülék elvi alapjai

Higroszkópos tulajdonságú anyagok oldatának vízgőznyomása, és a levegőben levő vízgőz parciális nyomása egyensúlyi állapotban azonos. Ha tehát meghatározzuk a higroszkópos anyag, célszerűen elektrolit koncentrációját, valamint ismerjük az anyag koncentráció-gőznyomás függvényét, megállapítható a vízgőz parciális nyomása a higroszkópos anyag oldatával érintkező és vele egyensúlyban levő levegőben.

Ez a mérési módszer első közelítésben igen nehézkesnek tűnik, de néhány mérés technikai egyszerűsítés révén az egyik leggyorsabb módszerré alakítható a következő feltételek árán:

1.2.2.1 Az elektrolit koncentrációja és a levegő vízgőztartalma közötti egyensúlyi állapot gyors elérése céljából a higroszkópos anyag szerepét játszó elektrolit mennyiségét a minimálisra kell csökkenteni.

1.2.2.2 Az elektrolit oldatát nagy felületen kell eloszlatni, hogy gyorsan bekövetkezzék az egyensúlyi állapot.

1.2.2.3, Az elektrolit koncentrációjának meghatározását konduktometriásan kell megoldani, anélkül, hogy a higroszkópos anyag mennyisége a mérések alatt, vagy annak hatására megváltoznék.

Konduktometriás méréseknél a lehetőség szerint váltóáramot kell használni az elektrodokon fellépő polarizációs jelenségek kiküszöbölése céljából. Ezt az elvet készülékünk szerkesztésénél figyelembe vettük, de ezen túlmenően a váltóáram feszültségét is korlátoztuk, hogy az általunk alkalmazott elektrolit, a LiCl bomlásfeszültségét még a mérőfeszültség csú-

csai se érthessék el. A mérőfeszültség értékét $U_{\text{eff}} = 0,500$ Voltban határoztuk meg. A berendezés tömbvázlata az 1. ábrán látható.

A mérőcella ellenállását a következő képlet segítségével kapjuk:

$$R(\varphi) = \frac{U_2}{R_b (U_1 - U_2)}$$

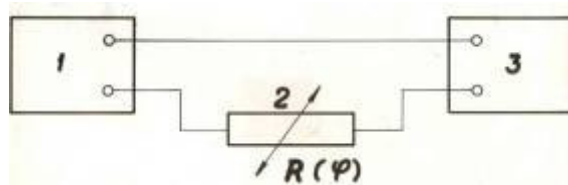
ahol:

$R(\varphi)$ = a mérőcella ellenállása φ relatív páratartalmú térben

U_2 = az 1. ábrán 3-mal jelölt csővoltmérővel mért feszültség

U_1 = az 1. ábrán 1-gyel jelölt váltóáramú áramforrás feszültsége

R_b = : az 1. ábrán 3-mal jelölt csővoltmérő belső ellenállása.



1. ábra

(1) váltóáramú áramforrás, (2) érzékelő elektrolitcella, (3) feszültségmérő

A váltóáramú áramforrás feszültségét az érzékelő elektrolitcella ellenállásán keresztül, nagy belső ellenállású váltóáramú feszültségmérő műszerrel mérjük.

1.2.3 Az új készülék leírása

Kísérleti berendezésünk az 1. ábra szerinti tagolásban három különálló részből áll:

1.2.3.1 A váltóáramú áramforrás feladata a mérőfeszültség előállítása. Ezt hálózati váltóáram transzformálása után bolométeres stabilizátor (27, 43) tartja állandó értéken. A stabilizálás pontossága $\pm 10 \%$ hálózati feszültség-ingadozás esetén $-0,5 \%$, esetünkben tehát: $-2,5 \cdot 10^{-3}$ V.

A feszültségforrást (1. a 2. ábra alsó részén) ellenőrző műszer, feszültségosztó, mérőhely-átkapcsoló egészíti ki teljes egységgé.

1.2.3.2 Az elektrolitcella.

A cellát porózus, 0,2 mm falvastagságú kerámiacsőből készítettük. A csövet két végén fémkivezetésekkel láttuk el, ügyelve arra, hogy a levegő a cső belsejében is áramolhasson. Az elektrolitcella érzékenyítésére 0,3 % illetve 1,6 % töménységű LiCl oldatot alkalmaztunk. Az érzékelők kíméletes szárítása 25 C°-os 75 % relatív páratartalmú térben történt.

A mérések előtt a cellákat kalibráltuk. A kalibrált cellák csavarmenttel hermetikusan zárható fémedény fedelébe kerültek (3. ábra). Az edény fedelébe amphenol csatlakozót szereltünk, melynek szigetelését teflonból készítettük el, a nagy relatív páratartalmú térben várható átvezetési ellenállások csökkentése céljából.

1.2.3.3 A feszültségmérő egység szerepét EMG gyártmányú 1315/D típusú hangfrekvenciás csővoltmérő műszer látta el, melynek belső ellenállása az általunk használt méréshatárokból egységesen $2 \cdot 10^6$ ohm



2. ábra

A feszültségforrás, és a csővoltmérő

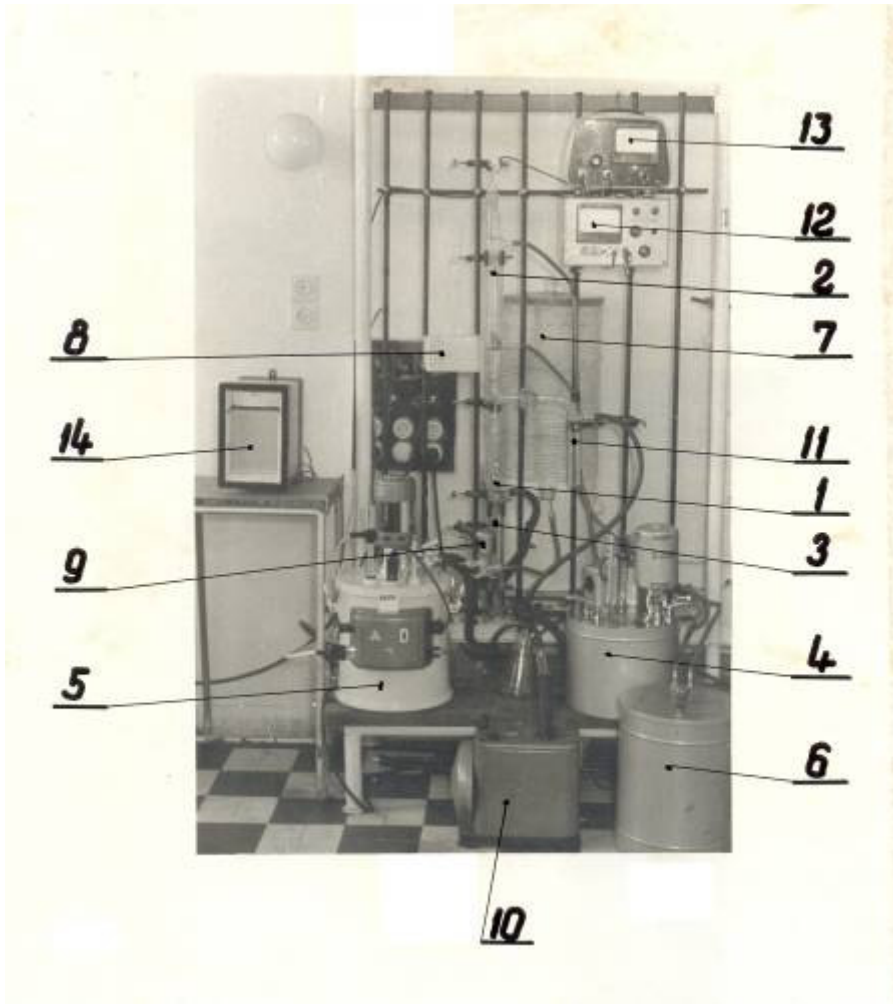


3. ábra

Mérőedények keramikás érzékelő cellákkal

1.2.4 A berendezés kalibrálása

A már vázolt nehézségek miatt nagy problémát jelentett az érzékelők kalibrálása. Erre a célra teljesen új módszert dolgoztunk ki. A kalibrálás céljára készített berendezés (4. ábra) alapelve az, hogy két $\pm 0,02\text{ C}^\circ$ pontossággal beállítható hőmérsékletű temperáló-köpennyel ellátott evakuálható edényt nagy átmérőjű csappal (1) kötöttünk össze. A felső edényt (2) a vizsgálat hőmérsékletére (t C°) a (4) ultratermosztát segítségével temperáltuk, míg az alsó (3) edény hőmérsékletét a kívánt harmatpontra ($\tau\text{ C}^\circ$) állítottuk be. Ezt a hőmérsékletet az (5) ultratermosztát biztosította. Az ultratermosztátokat szárazjég és metanol keverékével töltött (6, 7) hidegelőtétek segítségével hűtöttük. A (8) segédjelfogó és a (9) mágnesszelep a gazdaságos szárazjég-felhasználást biztosította. A rendszert 10^{-3} torr nyomásig a (10) vákuumszivattyú segítségével evakuáltuk. A (11) páracsapdát szárazjég és alkohol segítségével hűtöttük, ezáltal megakadályoztuk azt, hogy gőzök jussanak a szivattyúba.



4. ábra

Berendezés az érzékelők hitelesítésére

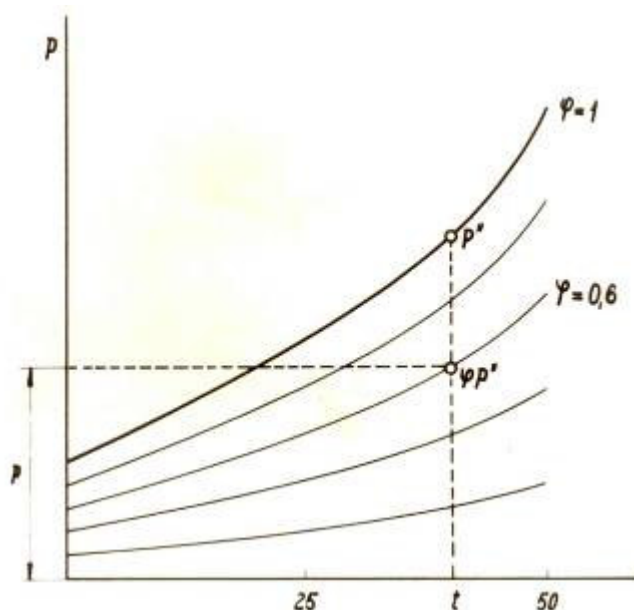
- | | | | |
|-------|-------------------|-----|--------------------|
| 1, | összekötőcsap | 10, | vákuumszivattyú |
| 2, 3, | temperált edények | 11, | páracsapda |
| 4, 5, | ultratermosztátok | 12, | áramforrás |
| 6, 7, | hidegelőtétek | 13, | csővoltmérő |
| 8, | segédjelfogó | 14, | regisztráló műszer |
| 9, | mágnesszelep | | |

A (2) edényben elhelyezett érzékelő elektromos ellenállását az előző fejezetben ismertetett (12) áramforrás és a (13) csővoltmérő segítségével állapítottuk meg. A csővoltmérőre jutó feszültség értékét megfelelő erősítés után a (14) regisztráló műszer jegyezte, így könnyen megállapítható volt az egyensúlyi állapot beállása.

A kalibrálás alapelve az, hogy zárt térben τ C° hőmérsékleten tartott (3) edényben levő víz, vagy jég felett a p vízgőznyomás alakul ki. Ugyanez a nyomás uralkodik a vele összekötött t C°-ú (2) edényben is. Miután a berendezésben tetszőleges t és τ hőmérsékletek állíthatók egyidejűleg elő, módunkban, áll. a gőznyomás értékét tetszőleges hőmérsékleten, és kielégítő pontossággal beállítani. Az egyensúlyi állapot gyorsabb beállása céljából a levegőt eltávolítottuk a rendszerből, így ott csak vízgőz volt jelen.

A molekulák szabad úthossza ezzel csaknem 200-szorosára nőtt. Az egyensúlyi állapotot a paraméterek beállítása után általában két óra alatt gyakorlatilag elértük.

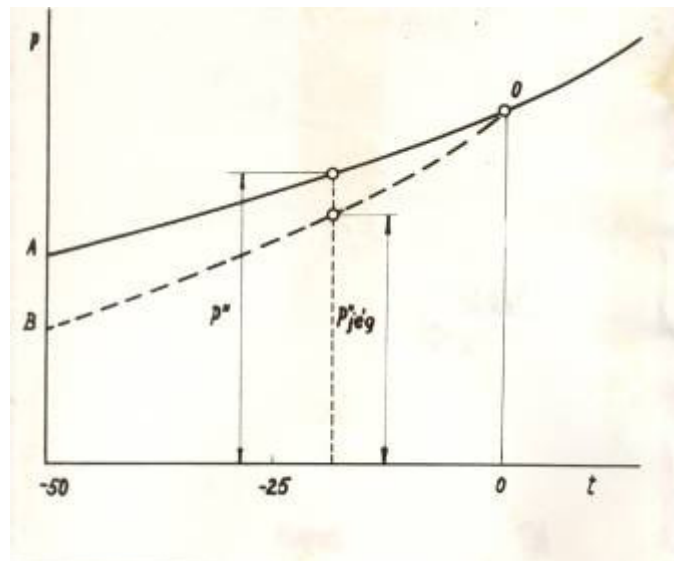
A víz gőznyomásgörbéjének ismeretében (5. ábra) megállapítható a relatív páratartalom. A görbe vastag, $\varphi = 1,000$ vonala választja el a cseppfolyós víz tartományát a gőzalakúétól. Ha a levegő vízgőzzel telített, vagyis relatív páratartalma $\varphi = 1,00$ ill. 100 %, akkor a gőznyomás t C°-on p'' -vel egyenlő. Ha pl. $\varphi = 0,6$ akkor $p = p''\varphi$, tehát állandó φ értékre különböző hőmérsékleteken más-más p . értéket kapunk.



5. ábra

A víz gőznyomásgörbéje 0 C° felett

Más a helyzet a gőznyomásgörbe 0 C° alatti szakaszán (6.ábra). A víz ugyanis 0 C° alatt nem minden esetben fagy meg jéggé.



6. ábra

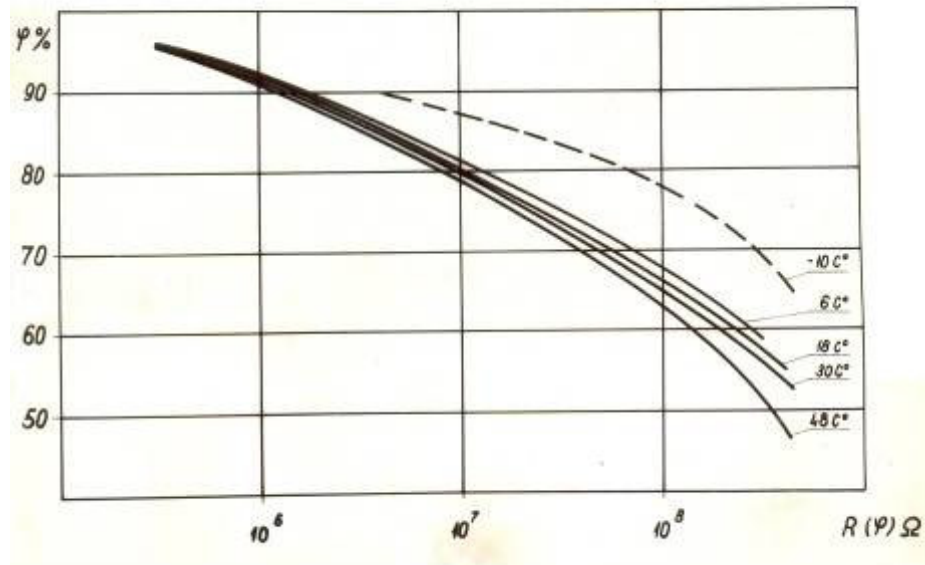
A víz és a jég gőznyomásgörbéje 0 C° alatt

Az a körülmény, hogy a túlhűtött víz, és a vele azonos hőmérsékletű jég gőznyomása nem azonos, indokolja, hogy a relatív páratartalom számításánál függetlenül attól, hogy a rendszerben ténylegesen víz, vagy jég van-e jelen, mindig a túlhűtött víz parciális gőznyomását vegyük vonatkozási alapul. A levegő tehát olyan sok vízgőzt tartalmazhat, melynek parciális nyomása az OA görbe mentén fekszik. 0 C° alatti hőmérsékleten tehát

$$\varphi = \frac{p}{p''} \text{ és nem } \varphi = \frac{p}{p''_{\text{jég}}}$$

mert különben előfordulhatna 100 %-osnál nagyobb relatív páratartalom is.

A kalibrálás során először egy olyan érzékelőt helyeztünk a hitelesítő berendezésbe, melyet telített só oldatokkal beállított gőznyomású higrosztátokban előzőleg már pontosan kalibráltunk. természetesen csak 0 C° felett. Az érzékelő működését a vákuumos hitelesítő berendezésben $+20\text{ C}^\circ$ -on is ellenőriztük, és mint az várható is volt, az atmoszférikus nyomáson nyert eredményekkel - a meghatározás hibáján belül - teljesen azonos eredményeket kaptunk. A kísérletek következő lépéseként ugyanennek az érzékelőnek az ellenállását -10 C° -on is felvettük, különböző gőznyomások mellett. A 7. ábrán. szaggatott vonal jelzi az eredményeket.



7 ábra

Egy elektrolit cella elektromos ellenállása különböző hőmérsékletű és relatív páratartalmú terekben

A -10 C° -nál kisebb hőmérsékleten, - mint arra a 7. ábrából következtetni lehet, a relatív páratartalom és az elektromos ellenállás közötti összefüggés mérés technikai szempontból egyre kedvezőtlenebb. Lényegesen jobb eredményeket értünk el azokkal az érzékelőkkel, melyeken a LiCl mennyiségét megnöveltük.

Célunk a relatív páratartalom 0 és -30 C° közötti meghatározása volt, mert a fagyasztott, és gyorsfagyasztott élelmiszereket általában 0 C° alatti és -30 C° -osnál nem hidegebb térben tárolják. Az érzékelő cellákat $1,6\%$ -os LiCl oldat segítségével készítettük, mert a kalibrálás tapasztalatai alapján ezekkel kis hőmérsékleten is jó eredményeket kaptunk (8. ábra).

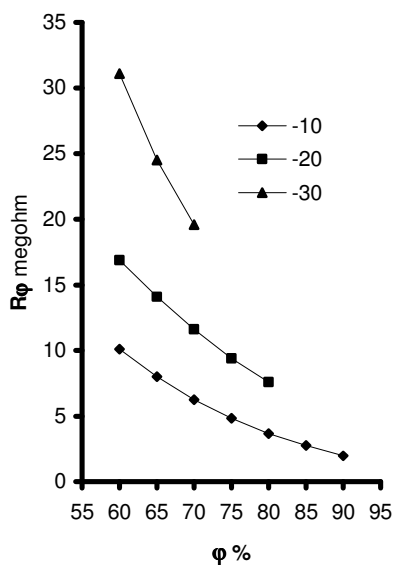
II. táblázat

1,6 %-os LiCl oldattal érzékenyített keramikus érzékelő elektromos ellenállása ⁽⁺⁾ 50 c/s 0,500 V mérőfeszültség alkalmazásával különböző hőmérsékletű és relatív páratartalmú térben

C°	60 %	65%	70%	75%	80%	85%	90%'
-10	10,1	8,00	6,25	4,85	3,68	2,77	1,97
-20	16,9	14,1	11,6	9,40	7,60		
-30	31,1	24,5	19,6				

(+) Az ellenállásértékek megohmban értendők.

A II. táblázatban egyik, fenti eljárásunkkal készített érzékelőcellánk elektromos ellenállását közöljük. A mérések ismételtetősége: $\pm 2\varphi\%$.



8. ábra

1,6 %-os LiCl oldattal érzékenyített keramikus érzékelő elektromos ellenállása 0 C° alatti térben, különböző relatív páratartalom mellett.

1.3 Mérési eredmények

A gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúráját a mérőberendezés érzékenységének jó kihasználása érdekében határoztuk meg -15 C° -on. A méréseket az előző fejezetben ismertetett és hitelesített érzékelő cellák segítségével hajtottuk végre. A gyorsfagyasztott élelmiszerek 100 g-nyi mennyiségét helyeztük el a 3. ábrán látható alumíniumedénybe, melynek fedelére az érzékelő cellát erősítettük. Az alumíniumedényt kb. 2 kg súlyú hengeres alumínium-blokk közepébe helyeztük el, majd az egész mérőegységet az ultratermosztát $-15 \pm 0,1\text{ C}^\circ$ pontosságú temperált belső edényébe helyeztük. A hővezetés javítása céljából 20 ml metilalkoholt alkalmaztunk a mérőedény körüli kontakt-folyadéként. A mérőcella ellenállását 24 órás beállási idő után határoztuk meg. Az ellenállásértékeket kalibrációs görbék segítségével számítottuk át relatív páratartalomra.

A III. táblázatban néhány gyorsfagyasztott élelmiszer hidratúráját [ERP], a felettük uralkodó gőznyomást [torr], valamint az izobár jég hőmérsékletét állítottuk össze -15 C° -on végzett vizsgálataink alapján.

A táblázat adatai alapján a gőznyomások átlagértéke 1,234 torr, a $-15,0\text{ C}^\circ$ -ú jégé 1,241 torr, az eltérés tehát csupán +0,007 torr. A mérések szórásának vizsgálatával $\sigma_p = 0,0091$ torr adódik.

A gőznyomás értékek szórásának megfelelő hőmérséklet $\sigma_t = \pm 0,12\text{ C}^\circ$.

III. táblázat

Gyorsfagyasztott termékek hidratúrája (ERP), a felettük uralkodó vízgőznyomás (p_{torr}), az izobár jég hőmérséklete ($t_{\text{jég}}^{\text{C}^{\circ}}$) - $15 \pm 0,1 \text{ C}^{\circ}$ -on.

	ERP	p_{torr}	$t_{\text{jég}}^{\text{C}^{\circ}}$
zöldborsó	86,5	1,242	-14,99
uborkasaláta	86,3	1,239	-15,01
parajkrém	86,4	1,241	-15,00
vajbab	85,0	1,221	-15,18
kapor	86,2	1,238	-15,03
cukrozott őszibarack (x)	86,5	1,242	-14,99
sárgabarack	86,0	1,235	-15,05
szilva	84,7	1,216	-15,25
málna	86,4	1,241	-15,00
cukrozott sárgadinnye (x)	86,5	1,242,	-14, 99
egres	86,8	1,246	-14,95
sárgabarackkrém	86,5	1,242	-14,99
őszibarackkrém	86,5	1,242	-14,99
sóskakrém	86,6	1,244	-14,97
székelykáposzta	85,0	1,221	-15,18
kolozsvári káposzta	85,0	1,221	-15,18
töltött káposzta	85,8	1,232	-15,08
sertéspörkölt	85,7	1,231	-15,09
marhapörkölt	86,5	1,242	-14,99
töltött paprika	85,8	1,232	-15,08
pacalpörkölt	85,7	1,231	-15,09
vesevelő	85,0	1,221	-15,18
átlag		1,234	

A mérő berendezés hőfokszabályozásának pontossága csupán $\pm 0,1 \text{ C}^\circ$, tekintetbe véve azt, hogy a hidratúra meghatározása meglehetősen sok áttételen keresztül adja az izobár jég hőmérsékletét, melyet az összehasonlítás alapjául választottunk, megállapítható, hogy valamennyi mérési eredmény a meghatározások hibáján belül egyetlen gőznyomás érték, a $-15,0 \text{ C}^\circ$ -os tiszta vízjég gőznyomása (1,241 torr) körül ingadozik.

Ezek alapján megállapítható, hogy a nagy víztartalmú élelmiszerek hidratúrája gyorsfagyasztott állapotban egyenlő a velük azonos hőmérsékletű jég hidratúrájával. Ez tulajdonképpen annyit jelent, hogy a vizsgált gyorsfagyasztott élelmiszerek mindegyike tiszta vízből álló jeget tartalmaz. Ennek a jégnek a gőznyomása a legnagyobb a rendszerben, ezért -miután elegendő fölöslegben van jelen - ez szabja meg a hidratúrát. A hidratúra ilyen anyagoknál - éppen a 0 C° alatti különlegesen számítandó telítési gőznyomás miatt - a hőmérsékletnek is függvénye.

Érdekes megállapítani, hogy ez alól a cukrozott gyümölcsök hidratúrája sem kivétel. (A III. táblázatban a cukor hozzáadásával készített termékeket (x) -el jelöltük.) A fagyasztás során ezeknél a termékeknél is kialakul a nagymennyiségű tiszta vízjég, mely a rendszer hidratúráját gyakorlatilag a hozzáadott, és csak kis mennyiségben a felületen oldódott cukor mennyiségétől függetlenül szabja meg.

A gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrája tehát látszólag igen egyszerű képet ad. A IV. táblázatban található adatok azonban azt mutatják, hogy félig szárított, majd gyorsfagyasztott élelmiszereknél, ahol a szabad víz mennyisége csökkentett, már megváltozik ez az igen egyszerű kép, mert több a kötött víz.

IV. táblázat

Félig szárított és gyorsfagyasztott élelmi-anyagok hidratúrája (ERP), a felettük uralkodó vízgőznyomás (p_{torr}), az izobár jég hőmérséklete ($t_{\text{jég}} \text{C}^\circ$), és az anyagok víztartalma ($\text{H}_2\text{O} \%$) $-15 \pm 0,1 \text{ C}^\circ$ -on.

	ERP	p_{torr}	$t_{\text{jég}} \text{C}^\circ$	$\text{H}_2\text{O} \%$
felezett sárgabarack	55,7	0,800	-19,6	56,4
szárított paraj	69,2	0,994	-17,6	19,3

Az eredményekből az is megállapítható, hogy nagy víztartalmú gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolás-közbeni súlyvesztésének csökkentésére nem alkalmazható a levegő relatív páratartalma szabályozásának módszere. Ez például az alábbi két módon lenne végrehajtható:

- A/ Nagymennyiségű jég elhelyezésével a tárolótér levegőjének relatív páratartalma növelhető. Ez azonban az elpárologtatók gyors leederesedésével is együtt jár.
- B/ Minél kisebb hőmérsékletkülönbséget kell a hűtött tér és a hűtő berendezés hőelvonó felületei között létrehozni, de ez bizonyos határon túl a hőelvonó felületek gazdaságtalan növelésével jár.

A gyorsfagyasztott élelmiszerek súlyvesztésének csökkentésére a tárolótérek kondicionálása helyett gazdaságosabb volna a tárolt anyagok csomagolásának megválasztásával megoldani a feladatot. Olyan csomagolóanyagokat érdemes a gyorsfagyasztott élelmiszerek burkolására alkalmazni, melyek vízgőz-áteresztőképessége kicsiny, de mechanikai tulajdonságaik a tárolás hőmérsékletén is megfelelők.

1.4. Az eredményekből levonható következtetések

1.4.1 A nagy víztartalmú élelmiszerek hidratúrája gyorsfagyasztott állapotban egyenlő a velük azonos hőmérsékletű jég hidratúrájával.

1.4.2 A nagy víztartalmú gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolás-közbeni súlyvesztésének csökkentésére gyakorlatilag nem gazdaságos a tárolótér levegője relatív páratartalma szabályozásának módszere.

2. KISÉRLETI BERENDEZÉS KÜLÖNBÖZŐ ANYAGOK DE- ÉS ADSZORPCIÓS IZOTERMÁINK FOLYTONOS ÉS AU- TOMATIKUS REGISZTRÁLÁSÁRA

2.1 A mérési módszer alapelve és műszaki feltételei

A higroszkópos anyagok víztartalmát a környező levegő relatív páratartalma is befolyásolja. Az anyag víztartalma ad- illetve deszorpció révén változik. Állandó relatív páratartalmú térben az egyensúlyi állapot bekövetkezte után a víztartalom tehát nem változik.

Ha olyan körülményeket biztosítunk, hogy a szorbens az idő függvényében lineárisan változó, - tehát csökkenő, vagy növekvő – relatív páratartalmú tér hatására víztartalmát ennek megfelelően tudja változtatni, a szorbens. súlyváltozásának görbéje lényegileg a szorpciós izotermával azonos.

Ezen az elven alapuló berendezés működésének az alábbi feltételei vannak:

A/ Olyan súlymérő berendezést kell alkalmazni, mely a súly változását automatikusan kompenzálja, a súlyváltozással arányos, jól mérhető jelet ad, továbbá nagy érzékenységgű, tehát kis súlyváltozások regisztrálására is alkalmas.

B/ Olyan berendezést kell alkalmazni, mely a mérőtér levegőjének relatív páratartalmát az idő függvényében lineárisan csökkenti, vagy növeli.

C/ Gondoskodni kell a súlymérő egységből kapott jel és a méréskor aktuális relatív páratartalom szinkron regisztrálásáról.

D/ A szorbenst körülvevő levegő hőmérsékletét állandósítani kell.

Ezeket a feltételeket a következőkben részletesen tárgyalandó segédberendezések alkalmazásával oldottuk meg.

2.1.1 Mikromérleg

A berendezés egyik leglényegesebb alkatrésze valamilyen mikromérleg (15).

A mérleg kiválasztásánál a megfelelő méréshatár, terhelhetőség és érzékenység, valamint a távmérés és regisztrálás, tehát az automatizálhatóság a legfőbb szempontok.

A mérleg méréshatárát és terhelhetőségét az átlagminta nagysága szabja meg. Homogén anyagokból 10^{-3} g körüli mennyiségű anyag jó átlagmintát ad, mint az, pl. Mahler (30) automatikus berendezésénél látható.

Hofer (23) élelmiszerek szorpciós kinetikájának tanulmányozásánál kifejti, hogy bár a mérés lényegesen kisebb súly esetén is igen nagy pontossággal hajtható végre, de az anyag inhomogenitása miatt az átlagminta megbízhatósága válik kétségessé.

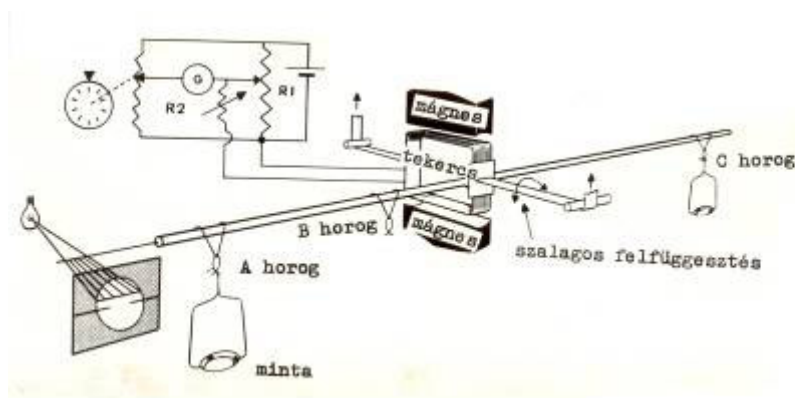
A mérő berendezésbe helyezett anyag súlya tehát célszerűen 10^{-2} és 10^{-1} g közé essen. A szorpciós izotermáknál elegendő 0,3 – 0,6 %-nyi pontosság a bemért anyag súlyára vonatkoztatva. Ennek alapján a mérleg érzékenysége $3 \cdot 10^{-5}$, és $6 \cdot 10^{-4}$ g között legyen, tehát viszonylag nagy terhelhetőségű mikromérleg alkalmazandó. További feltétel, hogy a mérleg regisztráló kivitelű legyen. Wälchli (50) összeállításából megállapítható, hogy az elektronikus mérlegek főleg a rugósmérlegek korszerű továbbfejlesztett változatainak tekinthetők, és jórészt a nyúlásmérőbélyeges méréstechnikát alkalmazzák. A rugósmérlegek alkalmazása az adszorpció kinetikájának vizsgálatára, persze az előbbieknél sokszorosan nagyobb érzékenységgel, már régóta ismeretes. Példaképpen Dubinyin (90) berendezése érdemel említést, mely a rugósmérleg helyzetének megállapítására optikai berendezést alkalmaz. Fujii és munkatársai (12) hasonló rendeltetésű rugósmérleget építettek regisztráló kivitelben. A regisztrálást egy fényelem segítségével oldották meg. Ennek a rugósmérlegnek a terhelhetősége max. 1,5 g, regisztrálási tartománya $2 \cdot 10^{-1}$ g, érzékenysége, pedig $5 \cdot 10^{-4}$ g. Ez a mérleg céljainknak minden további nélkül alkalmas lenne, de miután csak kísérleti példányról számoltak be, mely forgalomba nem került, közvetlenül nem is szerezhető be, ezen felül leglényegesebb alkatrésze a rugó helyzetét kiértékelő berendezés olyan bonyolult, hogy hazai elkészítése nem jöhet számításba. A termomérlegek között szintén találunk olyan regisztráló mérleget, mely vákuumban, illetve zárt légkörben való mérésre is alkalmas (42).

A vákuum mikromérlegek igen érzékeny csoportját alkotják az u.n. kvarc mérlegek (1, 2, 3, 8, 19, 28). Ezek terhelhetősége $1 \cdot 10^{-1}$, és $7 \cdot 10^{-1}$ g, érzékenységük $5 \cdot 10^{-7}$ és $7 \cdot 10^{-7}$ és $2 \cdot 10^{-8}$ között változik. Az ilyen típusú mérlegek terhelhetősége számunkra

kicsiny, érzékenyséjük viszont lényegesen nagyobb, mint ami feladatunk megoldásához szükséges. A kvarc mérlegeket a szorpciós kinetika tanulmányozásán kívül elsősorban a mágneses tulajdonságok vizsgálatánál használják előszeretettel.

A korszerű elektronikus vákuum mikromérlegek egyik igen jól sikerült variációja a nagyfrekvenciás indukálással működő típus. Ezt Gast (13, 14) tulajdonképpen a levegő portartalmának regisztrálására szerkesztette, de módosított változatát az érzékenység további növelése (16) után az egyik leghíresebb mérleggyár vette gyártmányai sorába (39). A kutatásban ezt a mérlegtípust a gázsorpció, a fajlagos felület, a porozitás, valamint a füstgázok szilárdanyag tartalma mértékének megállapításán kívül (4, 38) szorpciós izotermák felvételére is használják (30). Viszonylag nagy terhelhetősége (1 g) mellett $1 \cdot 10^{-6}$ g-nyi érzékenysége teszi alkalmassá a fenti feladatok elvégzésére.

Az elektromos mérlegek között Cahn (4, 5) elektromágneses mérlege rendkívül egyszerű felépítésével tűnik ki. A mérleg elvi felépítése a 9. ábra segítségével könnyen megérthető.



9. ábra

A mérleg karja terheletlen állapotban vízszintes helyzetű. A mérendő anyag az **A**, illetve **B**, jelű horogra akasztott serpenyőre kerül. A teher hatására a mérleg karja lebillen. Az egyensúlyi helyzet visszaállítása céljából az állandó mágnes erőterébe helyezett tekercsbe egyenáramot vezetnek. Ha a mérlegkar az áram hatására ismét elfoglalja eredeti helyzetét, melyet a kar végén elhelyezett tű helyzetének megállapításával ellenőrizhetünk, meg kell határozni a teher által okozott forgatónyomaték kompenzálásához szükséges feszültség nagyságát. Fontos megjegyezni, hogy egyensúlyi helyzetben a mérleg karja, így a vele összeépített forgótekercs is különböző nagyságú terhek kiegyensúlyozásának esetén mértanilag mindig azonos

helyzetet foglal el, ilyen módon a nem teljesen homogén mágneses tér zavaró hatása megszűnik, tehát a mérleg forgótekercsére kapcsolt feszültség, és a teher nagysága közötti összefüggés - a mágneses mező térereje által megszabott határig - szigorúan lineáris. Ennek a mérlegnek a terhelhetősége ca 1 g, és érzékenysége 10^{-6} g.

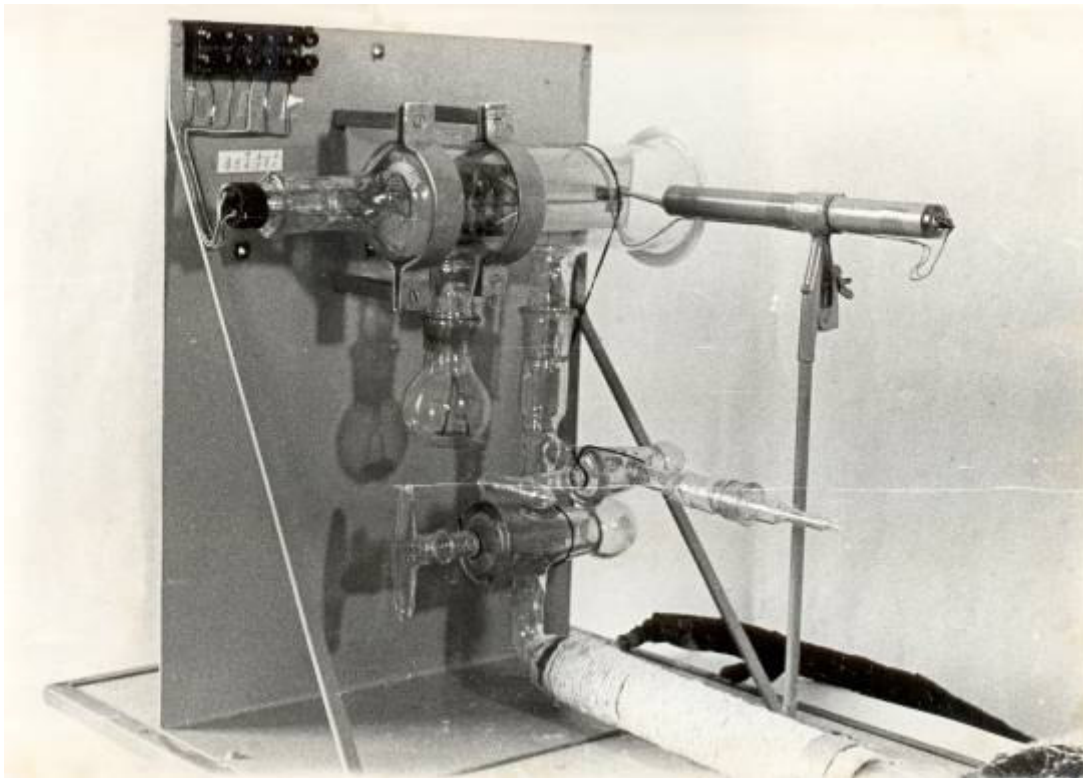
Hofer és Mohler (23) Cahn gyártmányú, de automatikus kompenzáló berendezéssel kiegészített elektromérleget alkalmaztak szorpciós kinetikai vizsgálataikhoz.

Tekintettel arra, hogy az élelmiszerekből jó átlagmintát venni igen nehéz, megfontolandó, hogy a regisztráló mérlegek közül ezek a típusok az élelmiszerek szorpciós izotermáinak felvételére a legalkalmasabbak-e, vagy engedményeket tehetünk a terhelhetőség növelése érdekében az érzékenység rovására.

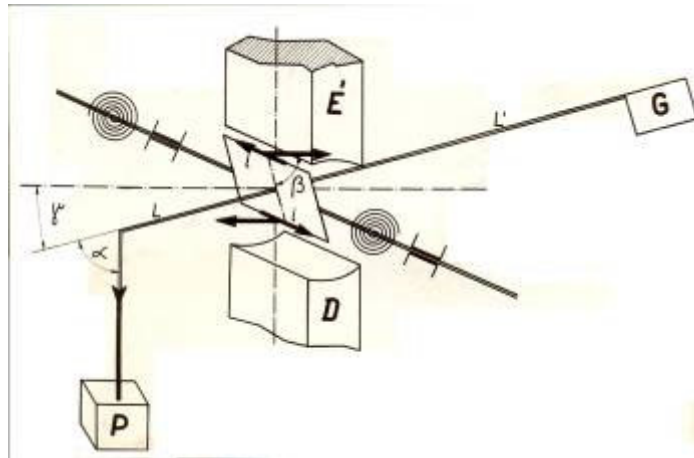
Miután a számításba vehető mérlegek beszerezhetősége erősen korlátozott (USA, Nyugatnémetország), a feladat megoldására magunknak kellett kísérleti mérleget szerkeszteni. Ezt a körülményt arra használtuk fel, hogy a szerkesztendő mérleg speciális feladatainknak jobban megfeleljen.

Regisztráló vákuum mikromérlegünk a mérőrendszer mechanikai felépítését tekintve az elektromágneses mérlegek közé sorolható. A mérleg achát csapágyakon nyugvó kúpos tengelyén van a forgótekercs, melyhez az áramvezetés a feszültségmérő műszereknél használatos módon spirálrugókkal történik.

A mérleg két karja nem egyenlő hosszú. A rövidebb karon foglal helyet a serpenyő felakasztására szolgáló kampó, míg a hosszabbik mérlegkar végén az ellensúly szerepét is betöltő fényrekesz nyert elhelyezést. A kar 0,1 mm vastagságú bronzfóliából készült, merevítéssel. Súlyállandóságának biztosítására 50 mikron vastag elektrolitikus úton felvitt aranyréteg borítja. A mérleg egyensúlyi helyzetének indikálására elektro-optikai rendszer szolgál. A mérleget normálciszolatokkal ellátott üvegedénybe építettük (10.ábra)



10. ábra



11. ábra

Az elektromágneses mérleg működési vázlat

A mérleg forgótekercsének minden helyzetére érvényes a következő egyenlet:

$$B \cdot i \cdot n \cdot S \cdot \sin \beta + 2 K \gamma + L' G \cdot \sin \alpha = L \cdot P \cdot \sin \alpha$$

ahol :

B = indukció a mágnes légrésében [gauss]

i = áramerősség a forgótekercsben [A]

n = a forgótekercs menetszáma

S = a forgótekercs felülete [cm²]

K = a spirálrugók rugóállandója [cm g⁻¹]

L , L' = a mérleg karjainak hossza [cm]

G = ellensúly [g]

P = a mérendő súly [g]

α , β , γ = a 11. ábrán látható szögek

Miután α minden helyzetben egyenlő β -val, az egyenletet a következő módon lehet felírni:

$$B \cdot i \cdot n \cdot S \cdot \sin \beta + 2 K \gamma + L' G \sin \beta = L P \sin \beta$$

Ha a mérleg egyensúlyban van, karja vízszintes, tehát α illetve β 90°-kal egyenlő, γ értéke pedig 0°. Egyensúlyi állapotban tehát:

$$B \cdot i \cdot n \cdot S + L' G = L \cdot P$$

A mérendő súly a

$$P = \frac{B \cdot i \cdot n \cdot S + L' \cdot G}{L}$$

egyenletből adódik.

Miután B, i, n, S, L, L', G állandók, egy közös C állandóvá vonhatók össze, és így a

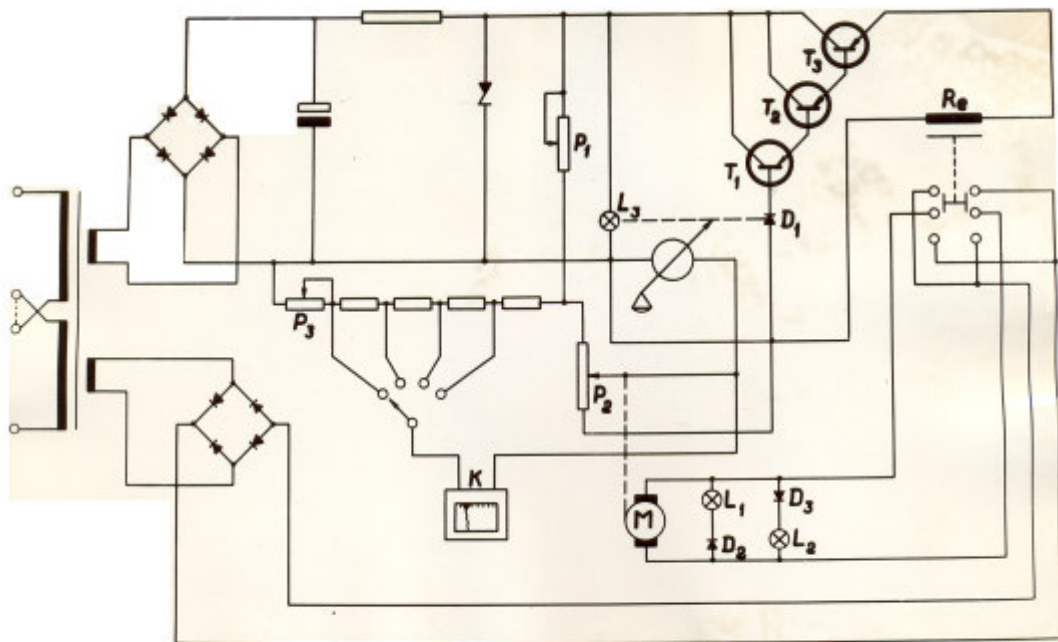
$$P = C \cdot i$$

összefüggést nyerjük.

Az i áramerősség tehát automatikus kompenzáció esetén mindig a P súly függvénye, azzal lineárisan függ össze.

A mérleg elektromos vezetőit a baloldali normálciszolat páron (10 ábra) „dumet” huzal behegesztésével vezettük ki. Az alsó csiszolatok közül a bal oldalin nyúlik ki a serpenyőt tartó, platinahuzalból készült kampó. A serpenyő 0,1 mm vastag bronzlemezről készült, melyet a karral azonos módon aranyozással láttunk el. Az alsó jobb csiszolaton keresztül csatlakoztatható a mérleg légtere a később tárgyalandó szabályozókészülékekhez. A hengeres mérleg-edény jobb oldalán levő szerelőnyílást síkciszzolattá képeztük ki, melyet szintén síkciszzolattal ellátott óraüveg segítségével zártunk le. A csiszolatok tömítéséhez "Apiezon" csapzsírt alkalmaztunk, a szerelőnyílás lezárásához kétkomponensű "Araldit 101" típusú műgyantát használtunk. A mérleg hőmérsékletének állandósítására az egész berendezést vízköpenyes termosztátba helyeztük el. A hermetikusan zárható mérlegedényen kívül helyeztük el a mérleg egyensúlyi helyzetének indikálásához szükséges fényforrást, mely a mérleg karján lévő fényrekeszt 0,1 mm széles fénycsíkkal világítja meg.

A mérleg egyensúlyi helyzetét egy elektronikus berendezés segítségével automatikusan állítja be (12. ábra)



12. ábra

Az L_3 jelű fényforrás fényét az optikai rendszer a mérlegkaron elhelyezett fényrekeszre vetíti. A fényrekesz - tehát tulajdonképpen a mérlegkar - helyzetétől függően a fény vagy megvilágítja a D_1 jelű fotódiódát, vagy nem. A dióda vezérli a T_1 - T_3 emitterkövető kapcsolású erősítő áramát, mely a **Re** mágneses kapcsoló helyzetét határozza meg. A mágneses kapcsoló az **M** motort működtető feszültség polaritását kapcsolás esetén ellentétes értelműre változtatja. Az **M** motor fordulatszámláló hajtóművön keresztül a P_2 feszültségosztó helikális potenciométer tengelyét hajtja meg. Ha a dióda fényt kap, a motora P_2 potenciométer segítségével a mérlegre jutó feszültséget mindaddig növeli, míg, a mérleg, az egyensúlyi helyzetet el nem éri. Ekkor a fényrekesz elzárja a fény útját a dióda felé, a **Re** mágneses kapcsoló az **M** motor feszültségének polaritását megváltoztatja, az ellenkező irányba forog, aminek következtében a mérlegre jutó feszültség csökken. Az elektronikus mérleg ilyen módon mindig az egyensúlyi helyzet körül leng. Miután a mérleg kiegyensúlyozásához szükséges feszültség egyenesen arányos a mérleg serpenyőjébe helyezett anyag súlyával, a **K** regisztráló kompenzográf a kiegyensúlyozott anyag súlyának megfelelő feszültség nagyságát folytonosan regisztrálja.

Az L_1 és L_2 jelzőlámpák, miután a D_2 és D_3 jelű diódák ellentétes polaritással vannak az áramkörökbe iktatva, felváltva gyulladnak ki és jelzik, hogy az adott pillanatban a mérleg az egyensúlyi helyzetet a feszültség növelésével, vagy csökkentésével igyekszik-e elérni. A P_1 és P_3 potenciométerek a mérleg nullpontjának és érzékenységének beállítására szolgálnak.

A mérleg műszaki adatai:

Terhelhetőség:	1,3 g
Érzékenység	$5 \cdot 10^{-5}$ g
Regisztrálási tartomány	$10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ g

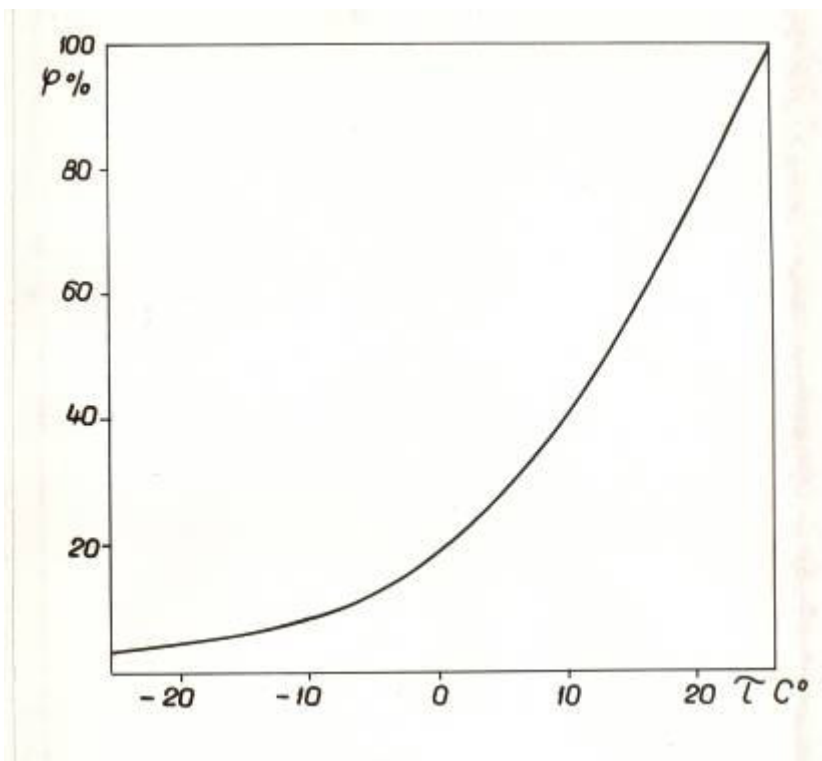
Miután az a célunk, hogy a szorpciós egyensúlyi állapotot vizsgáljuk a mérleg segítségével, a mérendő anyagot nagy felületen kell elhelyezni, ezért a mérleg serpenyőjére 50 mm átmérőjű vékony csillámlemezt helyeztünk. Ezen a serpenyőn 0,1 mm-es szemnagyságúra aprított anyagból 0,1 g-nyi mennyiség helyezhető el úgy, hogy az igen vékony rétegben borítja be a serpenyőt.

2.1.2 A berendezés programja

2.1.2.1 Programszabályzó berendezés

A szorpciós izotermák felvételét a mikromérleg súlyméréssel végzi. A súlyváltozás a vizsgálati anyag pillanatnyi víztartalom változását jelenti, gondoskodni kell tehát arról, hogy a mintát körülvevő levegő relatív páratartalma valamilyen ismert függvény szerint változzék. Műszakilag az lenne a legegyszerűbb megoldás, ha a környezeti levegő harmatpontját az idő függvényében lineárisan változtatnánk. Ismerve azonban adott, pl. 25 C°-os hőmérsékletű levegő harmatpontja és relatív páratartalma közötti összefüggést, (13. ábra) könnyen belátható, hogy az ilyen függvény szerinti program a szorpciós izotermákhoz szükséges lineáris programtól oly nagymértékben eltér, hogy segítségével a szorpciós izoterma legfeljebb csak kis ERP tartományban lenne rögzíthető és jól értékelhető.

Mahler₍₃₀₎ automatikus berendezésében a relatív páratartalmat az idő függvényében lineárisan változtatja- Mi is ezt a megoldást választottuk.



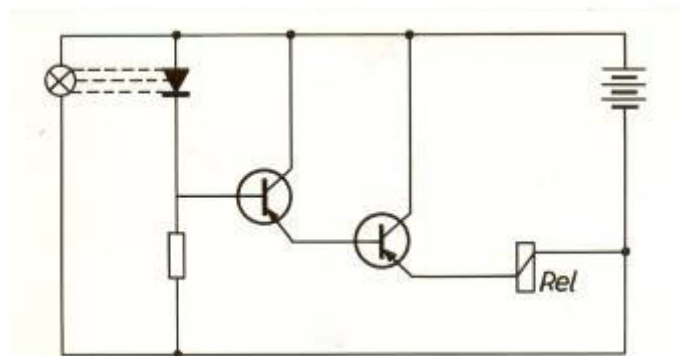
13. ábra

A berendezés az alábbi főbb részekből áll:

- 2.1.2.1.1 programtárcsa
- 2.1.2.1.2 villamos tengely a program szinkron mozgásának biztosítására
- 2.1.2.1.3 fotódiódás érzékelő fej, a programtárcsa helyzetének letapogatására
- 2.1.2.1.4 elektronikus erősítő és szabályozó egység a letapogató-fej mozgási irányának szabályozására
- 2.1.2.1.5 villamos-tengely a letapogató-fej helyzetének átvitelére
- 2.1.2.1.6. villamos-tengely a harmatpont-szabályozó berendezés kontakthőmérőjének beállítására.

A programszabályozó egység a következőképpen működik: A programtárcsa egyenletesen, forog $2/3$ ford/24 óra sebességgel. A programtárcsa sugarát a víz-gőztenzió görbéje alapján (22) szerkesztettük meg. A programtárcsa egy fordulatával 75 % relatív páratartalom tartomány szabályozása lehetséges. Miután kísérleteink során mind az ad-, mind a deszorpciós izotermát fel akarjuk venni, és az ad-, valamint a deszorpciós izoterma felvételére a szorpció sebességének vizsgálata alapján 48 - 48 órát számítottunk, célszerűen négy, egymást részben átfedő programtárcsát készítettünk. A programtárcsák segítségével a relatív páratartalom változás szabályozása 2 és 100% között mindkét irányban megszakítás nélkül lehetséges.

A programtárcsa sugarának letapogatása a következőképpen történik: A letapogató-fej alsó részén egy izzólámpa van, melynek fénye a felsőrészen elhelyezett fotódiódára esik. Ez vezérli a 14- ábra szerinti kapcsolású fotorelét.



14. ábra

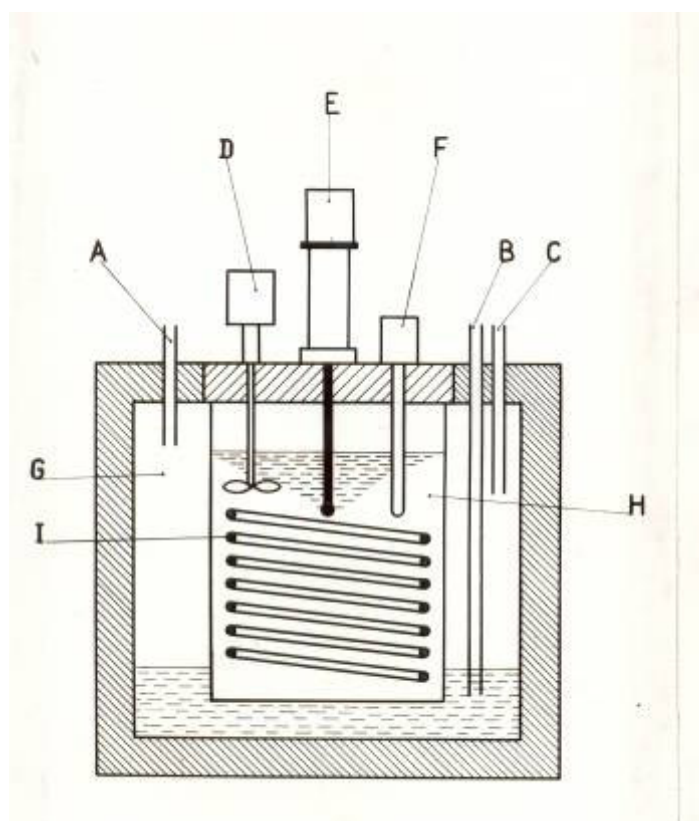
Ha a fotódíóda fényt kap, akkor a letapogató-fejet mozgó motor a fejet a program-tárcsa felé mozgatja mindaddig, míg a tárcsa a fény útját megszakítja, ekkor a **Rel** jelzésű jel-fogó a motort működtető egyenfeszültség polaritását megfordítja, a motor ezután visszafelé forog, mindaddig, míg az előző állapot ismét be nem következik. A letapogató fej a program-tárcsa kerületét ilyen módon állandóan követi. A letapogató pontossága $\pm 0,15$ mm, ami $\pm 0,0125$ C° pontosságnak felel meg. A letapogató fejet finommenetű orsón mozgó futóanyára erősítettük. Az orsó mozgását a második villamos-tengely pár viszi át a harmatpont-szabályozó berendezésben elhelyezett kontakthőmérő mágnesére. Végeredményben a prog-ramszabályozó berendezés teljesen automatikusan úgy állítja be a harmatpontszabályozó berendezés kontakthőmérőjét, hogy az idő függvényében lineárisan változzon a harmatpontszabály-zó berendezéshez kapcsolt tér levegőjének relatív páratartalma.

2.1.2.2 Harmatpont-szabályozó berendezés

A harmatpont-szabályozó berendezés lényegileg jó hőszigeteléssel ellátott kettősfalú vörösréz edény.

A berendezés metszete a 15. ábrán látható.

A „G” zárt térbe a „B” csatlakozó csövön keresztül jut a levegő, mely a tér alján elhelyezett vízrétegen buborékol keresztül. A levegő az „A” jelű csövön jut ki a szabályozó térből. Ha a harmatpont kisebb, mint $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, akkor a levegő nem a „B”, hanem a „C” csövön lép be a szabályozótérbe.



15. ábra

Ezt a váltást egy higanyal részben töltött edény automatikusan végzi el, mihamint a „B” vezetéken a levegő áramlása megszűnik. A „G” edényben elhelyezett víznek, valamint a levegőnek a hőmérsékletét a „H” edény hőmérséklete szabja meg. A „H” tér hőmérsékletét az „E” villamos-tengellyel összeépített kontakthőmérő szabályozza.

A „H” edényben kontaktfolyadékként etilalkoholt alkalmaztunk. A hőmérséklet csökkentését az „I” jelű hűtőkígyó látja el, mely tulajdonképpen egy 1000 Kal/óra hűtőteljesítményű

„WAL I” típusú hűtő-aggregát elpárolgatója. A kis elpárolgatósi hőmérséklet miatt az aggregátot „Freon 12”-vel töltöttük. A hőmérséklet növelésére az „F” jelű 200 Kal/óra teljesítményű villamos fűtőtest szolgál. A „D” jelzésű elektromotor a kontaktfolyadék állandó keverésével biztosítja a hőmérséklet egyenletességét.

Az „I” elpárolgató csőkígyó méretezésével elértük azt, hogy a kontaktfolyadék hőmérséklete a pillanatnyi program által megszabott értéktől $\pm 0,2\text{ C}^\circ$ -nál nagyobb mértékben nem tér el. A harmatponti hőmérséklet beállítása úgy történik, hogy az „F” kontakthőmérő elektroncsöves relé segítségével a hűtő aggregát motorját abban az esetben kapcsolja be, amikor a kontaktfolyadék hőmérséklete meghaladja a harmatponti hőmérsékletet. A meginduló hűtés hatására a folyadék hőmérséklete csökken, és ha a harmatpontot elérte, a hűtő aggregát az előbb vázolt szabályzó berendezés hatására megáll. A túlhűtés elkerülése céljából az elpárolgató nyomását úgy szabályoztuk, hogy a hűtőteliesség csupán 500 Kal/óra legyen.

2.1.3 Adatrögzítés

2.1.3.1 Regisztráló berendezés

A szorpciós izotermák regisztrálására egy EPP-09M1 típusú kompenzográfot alkalmaztunk. Ennél a műszernél a legkisebb szalagsebesség 60 mm/óra. Egy szorpciós izoterma felvételének ideje 48 óra, tehát a diagram hossza 2880 mm lenne. Ilyen abnormálisan elnyújtott diagramot átszerkesztés nélkül nem használhatunk, tehát a papír haladási sebességének további csökkentése vált szükségessé. Ezt a célt úgy értük el, hogy a papi-mozgató motort nem folytonosan, hanem külső elektromos impulzusok segítségével szakaszosan működtettük. Ez az alkalmazott elektromotor számára is kíméletesebb üzemeltetést biztosít. A papír haladási sebességét az egyes elektromos impulzusok hossza szabja meg.

Ahhoz, hogy a diagram időtengelye egyúttal relatív páratartalmat is jelentsen, szinkronba kellett hozni a programtárcsa és a regisztráló papír mozgását. Ezt a feladatot a programszabályzó berendezés tárgyalásánál először említett villamos-tengely pár látja el. A berendezés segítségével biztosítható, hogy a diagramon 10 mm hosszúság 5 % relatív páratartalom változásnak feleljen meg. A programtárcsa ugyanakkor pontosan 24 szögfokkal fordul el.

2.1.3.2 Időkapcsoló berendezés

A de- és adszorpciós izotermák együttes felvétele kísérleteinkben 2 x 48 órán át tart. A regisztráló berendezés ismertetésénél már említett elektromos impulzusok lehetővé teszik, hogy a berendezés egyes elemei, melyek szakaszosan is üzemeltethetők, csupán az elektromos impulzusok ideje alatt működjenek. Ezek a következők:

- a) A mikromérleg elektronikus vezérlő berendezése és meghajtómotorja
- b) a mikromérleg fotórelájének izzólámpája
- c) a regisztráló berendezés diagramszalagjának továbbító motorja
- d) a programtárcsát forgató villamos-tengely
- e) a harmatpontszabályzó berendezés kontakthőmérőjét mozgató villamos-tengely
- f) a programtárca helyzetét letapogató elektronikus berendezés, valamint annak meghajtó motorja.

Az időkapcsoló berendezés lényegileg nagyáttételű szinkron motor. A berendezés legkisebb fordulató tengelyén helyeztük el a kapcsoló szegmenseket. Ez a tengely 5 percenként fordul egyet. A mérő berendezést bekapcsoló szegmens kapcsolási ideje 5 percenként 0,347 perc. A berendezés jelentős része így csupán igen rövid üzemidőkkel működik, ami az igénybevétel és élettartam szempontjából nem közömbös.

Az időkapcsoló berendezés másik, nem kevésbé fontos feladata a mérőtér és a harmatpontszabályzó berendezés közötti légcserét biztosító szinkron membránszivattyú ki- és bekapcsolása. A szinkron membránszivattyú működésével a mikromérleg egyensúlyi helyzetét a mérőtérben keltett kb. 1 cm/sec sebességű légáramlás természetesen befolyásolja. Az időkapcsoló berendezés 5 perces kapcsolási periódusait az V. táblázatban közölt módon végzi.

v. táblázat

Az időkapcsoló berendezés programja

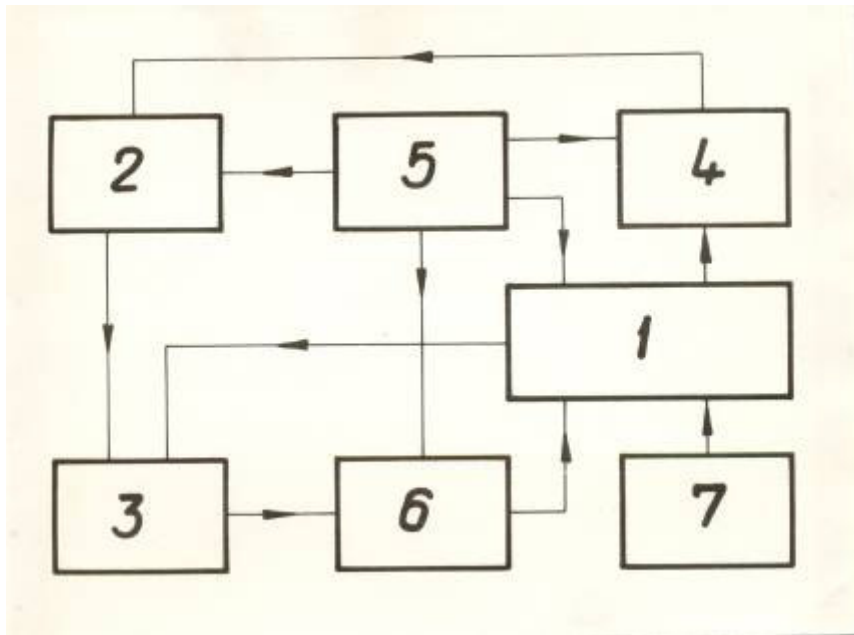
szakasz	idő (perc)	művelet
1	0 – 0,347	A mérleg és a programszabályzó berendezés működtetése
2	0,347 – 0,4	Üzemszünet
3	0,4 – 3,4	A levegő cirkuláltatása a mintát környező levegő páratartalmának beállítására
4	3,4-5,0	Üzemszünet a mérleg egyensúlyi helyzetének beállítására

2.1.4 A környezet hőmérsékletét állandósító berendezés

A mintát környező levegő hőmérsékletének állandósítására kínálkozó legegyszerűbb mód a mérleg termosztátba helyezése lett volna. Ez a megoldás a gyakorlatban nem vált be, mert a termosztát villamos fűtőtestének mágneses tere hat a mérlegre, így a súlymérést zavarja. Miután a harmatpontszabályzó berendezést a mérleggel és a membránszivattyúval összekötő csővezetéknek a harmatpontnál nagyobb, vagy legfeljebb vele azonos lehet a hőmérséklete, a teljes berendezést állandó hőmérsékleten tartott térben helyeztük el. Erre a célra alkalmas a berendezést befogadó 16 m^3 légterű helyiség. A hőmérséklet szabályozását kontakthőmérő segítségével oldottuk meg; A kontakthőmérő 900 Kal/óra teljesítményű elektromos fűtőtest ki- ill. bekapcsolásával biztosítja a kívánt hőmérsékletet. Ezen kívül a helyiségben elhelyeztünk egy $1,000 \text{ m}^3/\text{óra}$ teljesítményű ventilátort is, mely a kis hőkapacitású fűtőtest mellett a levegő cirkuláltatásával biztosítja a megkívánt $\pm 0,2 \text{ C}^\circ$ pontosságot.

2.2 A berendezés összeállítási vázlata

A berendezés egyes elemeinek egymásra hatását szemléltető tömbvázlat a 16. ábrán látható.



16. ábra

A berendezés tömbvázlata

1. Mikromérleg (v.ö. 2.1.1)
2. Programszabályzó berendezés (v.ö.2.1.2.1)
3. Harmatpont-szabályzó berendezés (v.ö.2.1.2.2)
4. Regisztráló berendezés (v.ö. 2.1.3.1)
5. Időkapcsoló berendezés(v.ö.2.1.3.2)
6. Szinkron membránzivattyú (v.ö.2.1.3.2)
7. Hőfokszabályozó egység (v.ö.2.1.4)

2.3 A szorpciós izotermák megszerkesztése a diagramból

Az automatikus berendezés programja az alábbi szakaszokra bontható:

1. A mérlegen elhelyezett minta körüli légtér relatív páratartalmának lineáris csökkentése

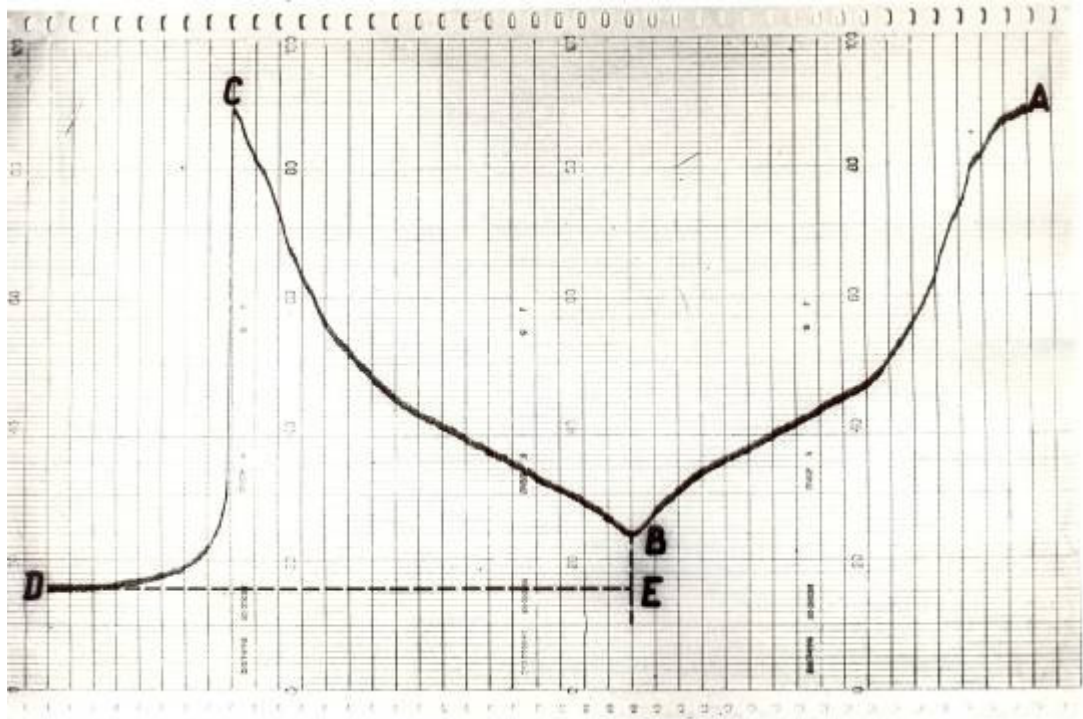
$$\varphi = 1,00 - \varphi = 0,02\text{-ig.}$$

2. Ugyanilyen módon a relatív páratartalom növelése

$$\varphi = 0,02 - \varphi = 1,00\text{-ig}$$

3. A levegő vízgőztartalmának teljes megkötése ($\varphi = 0,00$) a minta szárazanyag tartalmának megállapítása céljából.

A programnak megfelelően a berendezés az alábbi diagramot rajzolja (17. ábra):



17. ábra

Az automatikus berendezés regisztrált diagramja

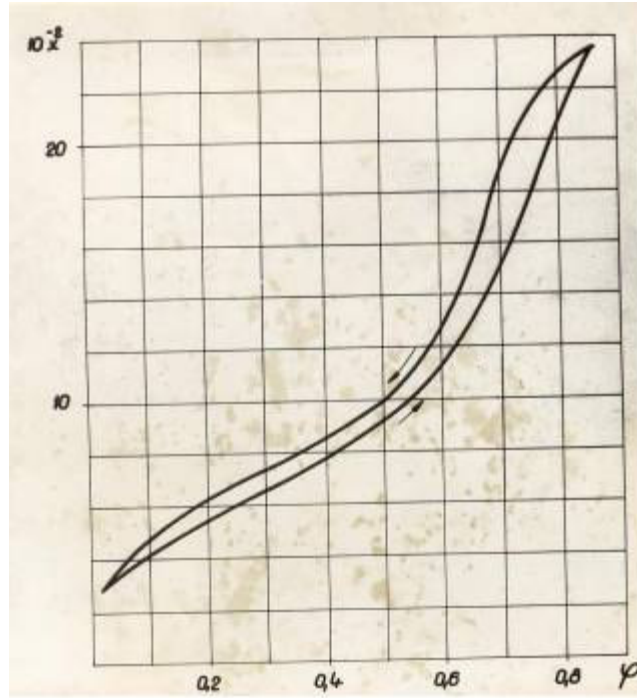
A diagramon jól megkülönböztethető a program három szakasza, a deszorpció (A B), az adszorpció (B C), és a szárítás (C D) Miután a relatív páratartalmat az idő függvényében lineárisan változtatta az automatika, a vízszintes tengelyre a B pontból húzott függőlegesnek a vízszintes tengellyel alkotott 0 metszéspontjából bal és jobb irányba egyaránt felírhatjuk φ értékét 0,00 - 1,00 -ig. A szárítás folyamatát regisztráló (C D) szakasz aszimptotikusan válik párhuzamossá a vízszintes tengellyel. Ennek az egyenesnek a meghosszabbításával metszünk a \overline{BO} függőlegest, így nyerjük az E pontot, mely tulajdonképpen a felrajzolt AEC szorpciós izotermák alappontja.

Ha kísérleti berendezésünkben a relatív páratartalmat $\varphi = 0,02$ értéknél kisebbre, pl. ennek negyedére $\varphi = 0,005$ -re kívántuk volna szabályozni, a harmatpont minimális értékét a jelenlegi -25 C° helyett -40 C° -ig kellene csökkenteni. Ennek szabályozása és előállítás a szabályozó berendezésbe épített elpárologtató rendszer hőkapacitásának további növelése nélkül nem oldható meg. Ez főleg azért okoz nehézségeket, mert minél nagyobb a hűtő berendezés elpárologtatójának hőkapacitása, annál nagyobb a harmatpont ingadozása a beállított érték körül.

Ennek a problémának a megkerülését célozza az adszorpciós izoterma felvétele után beiktatott szárítási szakasz. A szárítást a szabályozott páratartalmú cirkuláltatott levegő útjába helyezett P_2O_5 -ot tartalmazó szárítópátron beiktatásával hajtjuk végre.

Eljárásunk helyességét indokolja az a körülmény, hogy a diagramban a B és E pontok nem esnek egybe. A \overline{BE} távolsággal jellemzett víztartalom értékének más jelentősége is van, melyre a szorpciós izotermák értékelésénél még visszatérünk.

Az E pontnak megfelelő súlyérték a minta szárazanyag tartalmának felel meg. Ennek ismeretében a függőleges tengelyre ,a szárazanyag tartalomra vonatkozó víztartalom értékei is felírhatók. Ha ezután az ABE deszorpciós izoterma mellé az \overline{OA} egyenes mentén elforgatva megszerkesztjük az EBC adszorpciós izoterma tükörképét, és a görbék mellé helyezett, jobbról balra, illetve balról jobbra mutató nyíllal a szorpció irányát is jelöljük, valamint a koordinátarendszer függőleges tengelyének alappontjául az E pontot választjuk (0% H_2O) , kapjuk a 18. ábrán bemutatott izotermákat.



18. ábra

Az automatikus berendezés diagramszalagja (lásd 17. ábra)
alapján szerkesztett szorpciós izotermák

3. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK FELHASZNÁLÁSA A HIDRATÚRA ELEMZÉSÉRE

3.1 A „BET” egyenlet

A fizikai adszorpciós folyamatok egyensúlyi állapotát megközelítően a szorpciós izotermák írják le. Többen megkísérelték a szorpciós izotermákat fizikai, fizikokémiai megfontolások alapján olyan matematikai formulával, vagy modellel leírni, melyek állandói, illetve tagjai meghatározott fizikai illetve fizikokémiai értelemmel bírnak.

A szorpciós folyamatok még a kémiailag jól definiált adszorbensek esetében is, de különösen a heterogén összetételű élelmiszerekénél kivétel nélkül mindig inhomogén aktivitású felületeken játszódnak le.

Bár az ismeretes adszorpciós elméletek az adszorbensek felületének inhomogenitását - többnyire statisztikai megfontolások alapján – figyelmen kívül hagyják, és ezt igen sok esetben meg is tehetik, de - mint arra Tóth (45) is rámutatott, kis relatív nyomásoknál az eddig ismert izoterma egyenletek nem fejezik ki hűen az adszorpció lefolyását. Ez érthető, hiszen a kis egyensúlyi nyomások mellett a legaktívabb helyeken történik az adszorpció, s így a nyomásközben jut leginkább érvényre az inhomogén aktivitású felületnek az izoterma lefutására gyakorolt hatása. Mindezek előrebocsátásával megkíséreltünk néhány kémiailag többé-kevésbé definiált élelmialapanyagánál mennyiségi összefüggést találni. A tanulmányozás alapjául legjobb Brunauer-Emmett és Teller többretegű adszorpciós elméletét választanunk. Az u.n. „BET” elmélet szerint, ha az anyag teljes belső felületét pontosan egy monomolekulás réteg fedi, a vizsgált anyagok nagy soránál ennek az egyensúlyi állapotnak 20-30 %-os relatív gőznyomás felel meg. Ez nagyjából megegyezik a szorpciós izotermák felülről konkáv szakaszával. Az u. n. „BET” egyenlet érvényességi tartományában a szorpciós izoterma kezdeti emelkedése adott hőmérsékleten elsősorban az anyag belső felületétől, illetve a felületegységre vonatkoztatott aktív centrumok számától, és a szorpciós hőtől függ.

A „BET” egyenlet a következő alakban írható fel:

$$x = \frac{x_m C p}{(p_0 - p) \left(1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right)}$$

ahol:

x = az adszorbeált anyag mennyisége (g)/g szorbens

x_m = a szorbens felületének monomolekulás borításához szükséges anyag mennyisége (g)/g

p = a szorptívum gőznyomása (torr)

p_0 = a szorptívum telítési gőznyomása a vizsgálati hőmérsékleten (torr)

C = állandó

A hidratúra értékét a $\varphi = \frac{p}{p_0}$ kifejezés segítségével bevezetve az egyenlet a következő formára

hozható:

$$x = \frac{x_m C \varphi}{(1 - \varphi) (1 + (C-1) \varphi)}$$

átalakítva:

$$\frac{\varphi}{x(1 - \varphi)} = \frac{1}{x_m C} + \left(\frac{C-1}{x_m C} \right) \varphi$$

Ha az $x = f(\varphi)$ szorpciós izoterma alapján

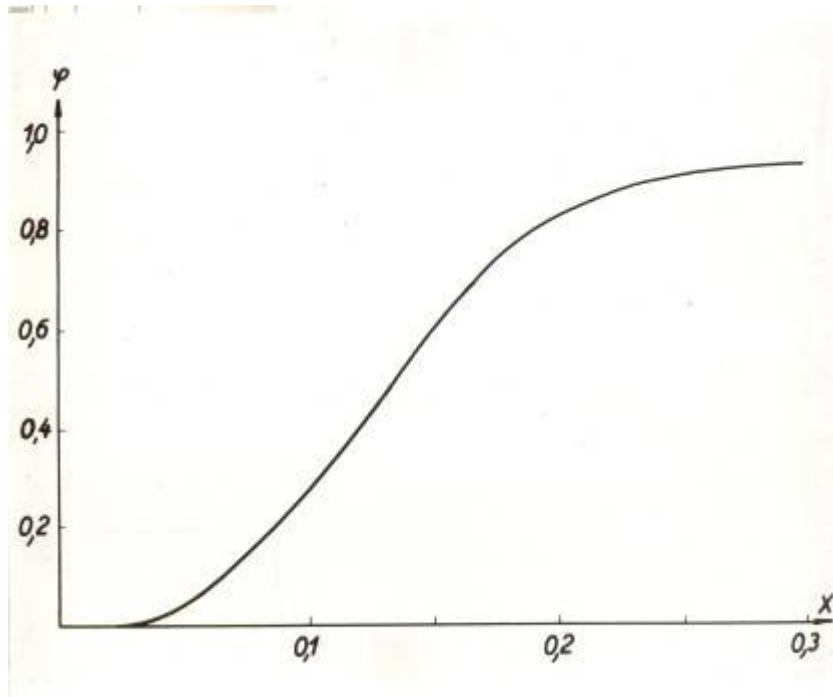
$$\frac{\varphi}{x(1 - \varphi)}$$

számértékét koordináta rendszerben ábrázoljuk φ függvényében, úgy olyan egyenest

kapunk, mely a $\varphi = 0$ helyen az ordinátát az $\frac{1}{x_m C}$ értéknél metszi.

Az egyenes meredekségét a $\frac{C-1}{x_m C}$ tag határozza meg.

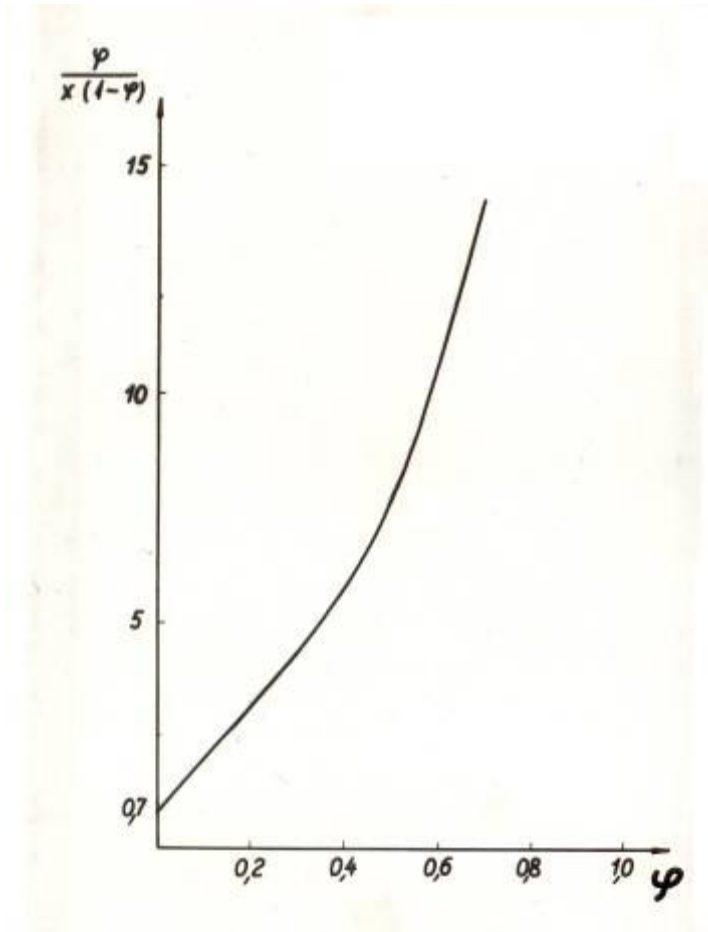
Tegyük vizsgálat tárgyává például a keményítő Guilbot (18) által közölt szorpciós izotermáját.



19. ábra

A keményítő szorpciós izotermája Guilbot szerint

Az adatokból $\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$ értékét meghatározva a 20. ábrán látható u.n. „BET” egyeneshez jutunk.



20. ábra

Ebből megállapítható, hogy $\varphi = 0$ és $0,35$ között az összefüggést egyenes vonal írja le. Ez az egyenes az ordinátát $\frac{1}{x_m C} = 0,7$ értéknél metszi.

Az eredeti „BET” egyenlet alapján C értékére vonatkozóan felírhatjuk, hogy

$$C = \frac{\frac{\varphi}{x(1-\varphi)} - \frac{1}{x_m C}}{\varphi \frac{1}{x_m C}} + 1$$

Miután $\frac{1}{x_m C} = 0,7$ értékkel már ismert; a szorpciós izoterma tetszőlegesen választott, de

a $\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$ függvény egyenes szakaszáról származó értékpárral a hiányzó tagok behelyettesít-

hetők. Jelen esetben C értékéül 18-at kapunk.

A bennünket legjobban érdeklő adathoz, a monomolekulás borítottságot jelentő x_m számérté-

kéhez ismét az $\frac{1}{x_m C} = 0,7$ összefüggést használjuk fel, melyből C számértékének ismere-

tében az

$$x_m = 0,079 \text{ g/g értéket kapjuk.}$$

3,2 Az „árnyékolt víz” problémája

Ha az előző pontban számított, monomoláris borítottságot biztosító víz mennyiségét összevetjük a keményítő feltételezett hidrátvízével, aminek mennyiségéhez úgy jutunk, hogy glükóz egységenként egy mólnyi vizet számítunk, akkor a következő képet kapjuk:

$$x_0 = \frac{M_1}{M_2} = \frac{18}{162} = 0,111 \text{ g/g}$$

ahol:

x_0 = a hidrátvíz

M_1 = a víz molekulásúlya

M_2 = az ismétlődő tag molekulásúlya

Az előzőekben megállapítottuk a monomolekulás borítottságot jelentő x_m értékét. Ezt a most nyert hidrátvíz értékével összevetve megállapítható, hogy a monomolekulás borítottsághoz szükséges víz mennyisége ennél lényegesen kisebb. Ebből feltételezhető, hogy a víz egy része további vízhéjazatok települése szempontjából „árnyékolt helyen” fordul elő.

Az árnyékolt víz mennyisége eszerint a szorbens kémiai összetétele alapján feltételezhető hidrátvíz mennyiségének, és a szorbens felületének monomolekulás borításához szükséges víz mennyiségének különbsége, tehát ebben az esetben:

$$x_a = x_0 - x_m = 0,111 - 0,079 = 0,032 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz fogalmát egyelőre annak pontosabb ismérvei nélkül feltételeesen bevezetve, és feltételezve azt, hogy az egyes vízhéjazatokban szereplő víz mennyisége a héjazatok telített állapotában egymással azonos, a VI. táblázat állítható össze.

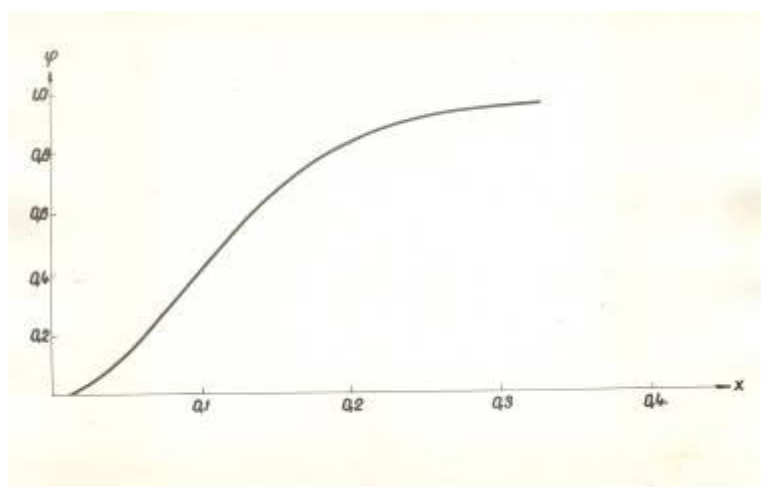
VI. táblázat

Az egyes héjazatokban szereplő víz mennyisége

a víz típusa	mennyisége g/g
árnyékolt víz	$0,032 - 0,000 = 0,032$
monomolekulás réteg	$0,111 - 0,032 = 0,079$
első hidrátburok	$0,190 - 0,111 = 0,079$
második hidrátburok	$0,269 - 0,190 = 0,079$
harmadik hidrátburok	$0,348 - 0,269 = 0,079$
negyedik hidrátburok	$0,427 - 0,348 = 0,079$
stb.	

A vízhéjazatok határát jelző hidratúra értékek a szorpciós izotermából most már tisztázhatók.

Másik modelként a sómentesített tojásfehérje Nemitz (33) által felvett szorpciós izotermáját vizsgáltuk meg.



21. ábra A sómentesített tojásfehérje szorpciós izotermája

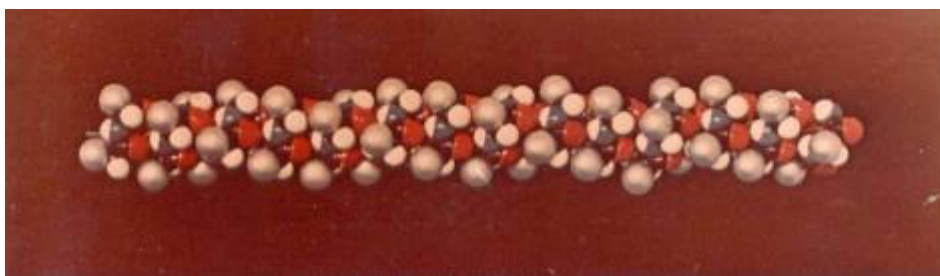
Az előbbi vizsgálattal teljesen azonos módon itt is megállapítható a monomolekulásan kötött víz mennyisége.

$$x_m = 0,063 \text{ g/g}$$

Fehérjék esetében jóval bonyolultabb és bizonytalanabb a monomolekulás víz mennyisége és az ion-dipól kötésű monohidrát között (x_0) összefüggést találni, hiszen a monohidrát mennyisége csak közvetett módon az aminosav összetétel ismeretében számítható ki.

Figyelembe kell vennünk azt is, hogy a keményítónél még többé-kevésbé homogén aktivitású felületről beszélhetünk, ha erős fenntartásokkal is, de a fehérjék esetében erről eleve nem is lehet szó.

Hogy mégis megkísérelhetjük legalábbis durva közelítésben az adszorbens felületét homogénnek feltételezni, arra a 22. ábrán látható egyszerűsített peptidlánc részlet jogosít fel.



22. ábra

Egyszerűsített peptidlánc

*(az egyes aminosavak a valóságban egymástól lényegesen eltérő R csoportjait ezüst színű egy-
séges nagy gömbök képviselik.)*

A számításhoz szükség van a tojásalbumint alkotó aminosavak súlyozott átlag molekulasúlyára. Ennek értéke az aminosav összetétel alapján (29, 48) durván 144-nek adódik.

A monohidrátához peptidkötésenként $n = \frac{1}{2}; 1; 2$, molekula víz tételezhető fel. Az ennek megfelelő víztartalom a tojásfehérjénél az

$$x_0 = \frac{n \cdot M_1}{M_2} = \frac{n \cdot 18}{144 - 18}$$

formula alapján számítható ki,

ahol:

M_1 = a víz molekulasúlya

M_2 = az ismétlődő tag molekulasúlya

A VII. táblázatban a monohidrát víz mennyiségét tüntettük fel n különböző értékeinél.

VII. táblázat

Egy-egy peptidkötésre jutó vízmolekulák száma n	A monohidrát víz mennyisége X_o g/g
1/2	0,0715
1	0,143
2	0,286

A VII. táblázatból megállapítható, hogy a monomolekulás borításhoz elegendő minden második peptidkötésre egy vízmolekulát számítanunk, hiszen $n = 1/2$ esetén is

$$X_o > X_m$$

A kettő különbségeként jelen esetben is árnyékolt vizet tételezünk fel, melynek mennyisége:

$$x_a = x_o - x_m = 0,072 - 0,063 = 0,009$$

Ha megvizsgáljuk az ovalbumin differenciális hidratúráját az $x = 0.009$ helyen, úgy azt találjuk, hogy annak értéke 100. Ez a vízmennyiség joggal tételezhető fel tehát árnyékolt víznek.

Az eddigi két példából is megállapítható, hogy a ma már leginkább elfogadhatónak minősített „BET” elmélet alapján számított és a multimolekulás adszorpció első u.n. monomolekulás borítottságát biztosító rétegében szereplő víz mennyisége, és a fentiekben szereplő monoton polimerekként felfogható anyagok felületaktív csoportjainak száma között jó mennyiségi összefüggés állapítható meg abban az esetben, ha a kettő különbségét kitevő víz helyzetét árnyékolt helyen tételezzük fel. Az „*árnyékolt víz*” főbb jellemzői a következők:

3.2.1 Térbeli elhelyezkedését tekintve valószínűen az adszorbens belsejében, kívülről árnyékolt helyen fordul elő.

3.2.2 Az árnyékolt víz viszonylag nehezen távolítható el, mert kötési energiája viszonylag nagy, hidratúrája közel 0. differenciális hidratúrája közel 100.

3.2.3 Nem képezi alappontját további vízhéjazatoknak.

Fentiek bizonyítására először is olyan módszerrel kell vizsgálatainkat végeznünk, mely a „BET” elmélet adta lehetőségek alapján nagy biztonsággal teszi lehetővé a monomoláris borítottság számértékének megállapítását.

3.3 A vizsgálati módszerrel szemben támasztott lényegesebb követelmények

3.3.1 A monomolekulás borítottság mértékének megállapításánál döntő szerepe van a $\varphi = 0,30 - 0,35$ értéknél kisebb relatív páratartalmú térrel egyensúlyt tartó anyag vízmentes súlya pontos ismeretén kívül a víztartalom pontos ismeretének is, a „BET” egyenes ugyanis ezekből az adatokból tevődik össze.

3.3.2 Mind a víztartalom, mind a vízmentes anyag mennyiségének megállapítása kéméletes módon történjen, az adszorbens belső szerkezetének lehető legkisebb mértékű megváltoztatásával.

Ezeknek a feltételeknek jól megfelel a 2. fejezetben ismertetett dinamikus automatikus módszer.

3 4 Különböző model-anyagok vizsgálata

Ha az elméleti megfontolások alapján feltételezzük, a szakirodalomban található szorpciós izotermák adatain túlmenően az árnyékolt víz funkcióját, tulajdonságait pontosabban meg akarjuk ismerni, akkor különböző model-anyagok deszorpciós izotermáinak analízisét kell elvégeznünk. Model-anyagként célszerűen higroszkópos tulajdonságú, pontosan ismert kémiai összetételű polimereket választottunk. Ilyenek a poliszaharidok, ismert kémiai szerkezetű és aminosav-összetételű fehérjék, higroszkópos tulajdonságú polialkoholok (24), stb.

A továbbiakban egyes, az élelmiszereket alkotó anyagok szorpciós izotermájának analízisével foglalkozunk az előző fejezetben meghatározott szempontok alapján. A deszorpciós izotermákat folytonos dinamikus regisztráló automata berendezésünkkel vettük fel.

A jelölések a továbbiakban is azonosak az eddigiekkel és újabbakat is bevezetve az alábbiak szerint értelmezendők:

x_a = árnyékolt víz g/g

x_i = az i héjazatban szereplő víz mennyisége telített vízhéjazat esetén g/g

x_m = a szorbens felületének monomolekulás borításához szükséges adszorptívum mennyisége g/g

x_o = a szorbens kémiai összetétele alapján feltételezhető hidrátvíz mennyisége.

$$\text{Képletben kifejezve: } x_o = \frac{n \cdot 18}{M}$$

ahol:

M = az ismétlődő tag mólsúlya

n = egyszerű egész szám, vagy annak reciproka

φ = a hidratúra

C = a „BET” egyenlet szorpciós izotermánként változó állandója.

A deszorpciós izotermák számunkra jelentős adatainak értékelését a XVII. és azt követő táblázatoknál adjuk.

A következőkben ismertetendő deszorpciós izotermákat jórészt párosával közöljük. Az összetartozó vizsgálat-párok vizsgálati ideje között általában 1,5-2 hónap telt el. Ez alatt az idő alatt a hőmérséklet és a relatív páratartalom ingadozásának hatására a vizsgálati anyagok szorpciós viszonyai változtak. A cellulóz összetartozó deszorpciós izotermái között mind az árnyékolt víz mennyiségében, mind az izotermák egyes pontjainak számértékében csak minimális különbség állapítható meg, teljes összhangban azzal, hogy ebben az esetben a két vizsgálat között csupán 1 hét telt el.

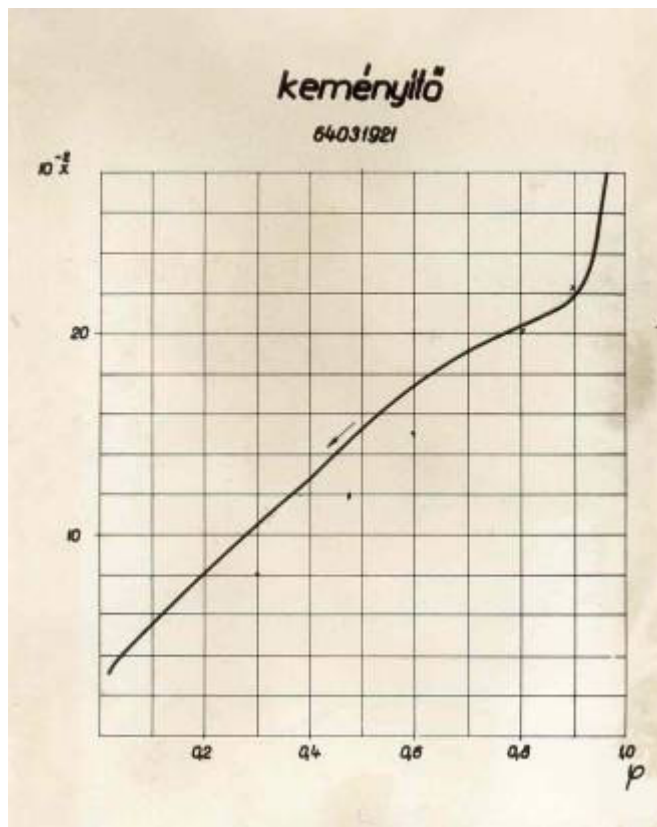
A kísérletek során a mintákat vagy tisztán, vagy egymással 50-50 %-ban keverve vizsgáltuk. A kevert minták úgy készültek, hogy a megfelelő mennyiségű albumint vízben feloldottuk, majd a megfelelő mennyiségű keményítő, illetve cellulózport belekevertük. A pasztaszerű anyagot szobahőmérsékleten, $4 \cdot 10^{-4}$ torr nyomáson -78 C° kondenzátorhőmérséklettel bíró laboratóriumi szárítópisztolyban víztelenítettük. A deszorpciós izotermákat 25 C° -on vettük fel.

Modelként a következő anyagokat alkalmaztuk:

Albumin: Bovine Plasma Albumin Fraction V.
362-4582 Browning Chem. Corp. N.Y.

Keményítő: I. o. búzakeményítő

Cellulóz : Analitikai szűrőpapír. Macherey-Nagel Nr *640 D* ,
a keverékkísérletben, „Cellulosepulver 300” Macherey-Nagel



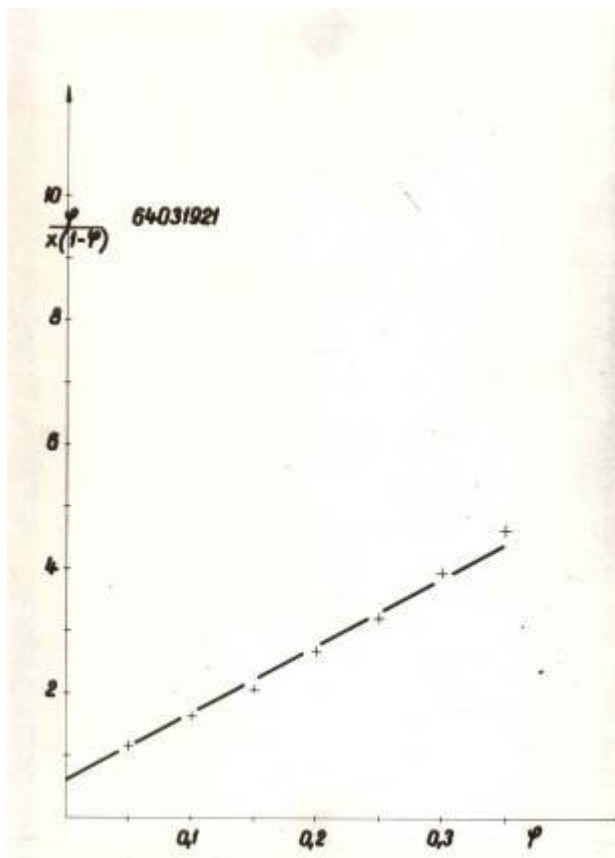
23. ábra

A búzakeményítő deszorpciós izotermája

VIII. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	4,61	1,14
0,10	6,85	1,62
0,15	8,65	2,04
0,20	9,30	2,69
0,25	10,40	3,21
0,30	10,90	3,93
0,35	11,60	4,64



24. ábra

A „BET” egyenes a 23. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

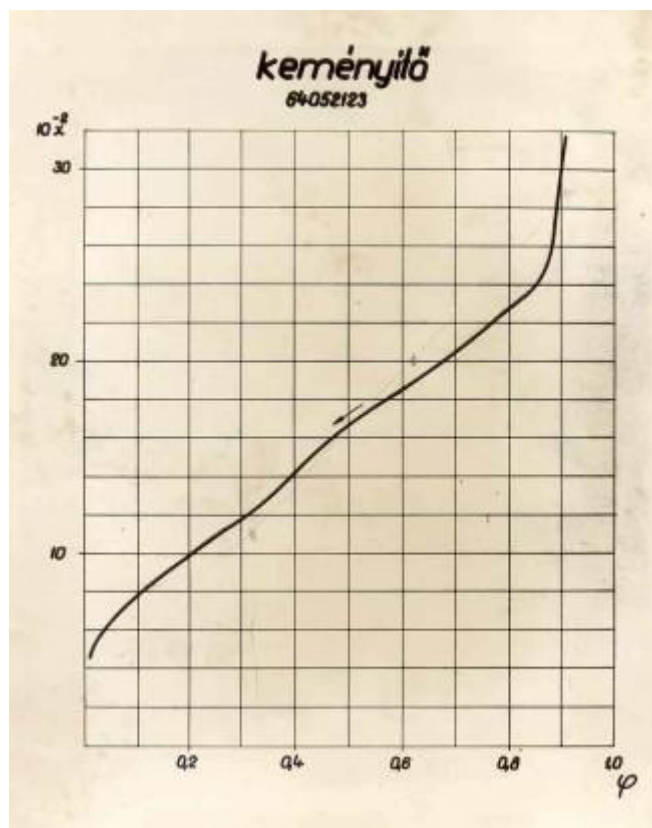
$$\varphi = 0,25 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 3,21 \quad \frac{1}{x_m C} = 0,6$$

A számítás eredményeként: $x_m = 0,099$ g/g

$$C = 18,4$$

A keményítő kémiai összetétele alapján: $x_0 = \frac{18}{162} = 0,111$ g/g

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,111 - 0,099 = 0,012$ g/g



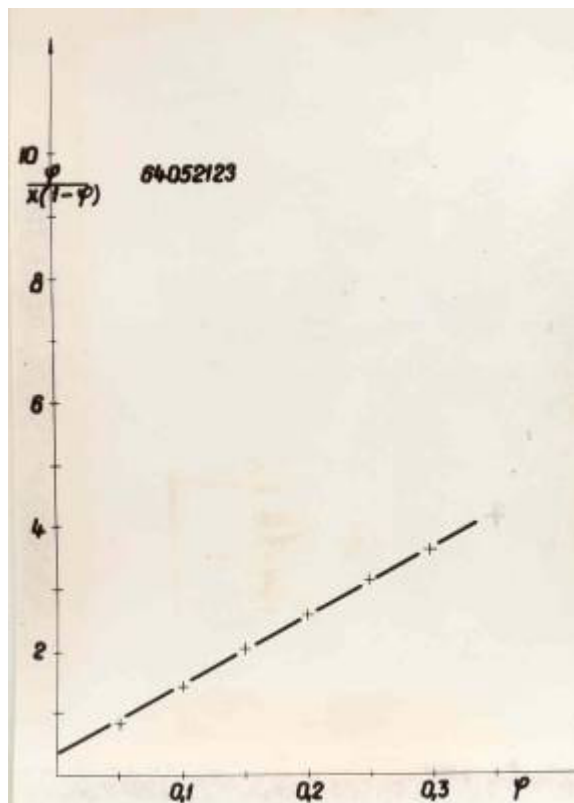
25. ábra

A búzakeményítő deszorpciós izotermája

IX. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	6,5	0,81
0,10	7,8	1,42
0,15	8,8	2,01
0,20	9,8	2,55
0,25	10,8	3,09
0,30	12,0	3,57
0,35	14,0	3,85



26. ábra

„BET” egyenes a 25. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

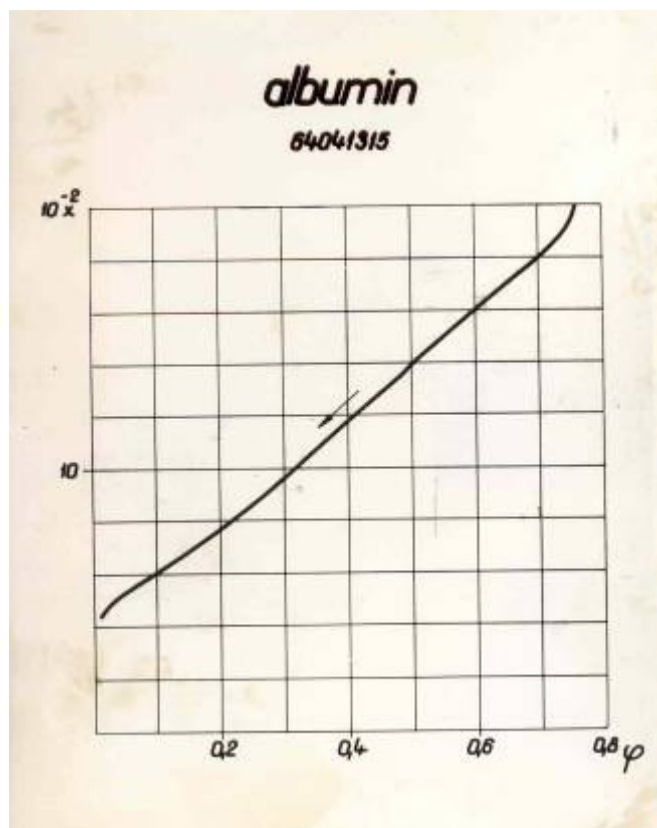
$$\varphi = 0,15 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 2,01 \quad \frac{1}{x_m C} = 0,4$$

A számítás eredményeként: $x_m = 0,09 \text{ g/g}$

$$C = 27,8$$

A keményítő kémiai összetétele alapján: $x_0 = \frac{18}{162} = 0,111 \text{ g/g}$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,111 - 0,090 = 0,021 \text{ g/g}$



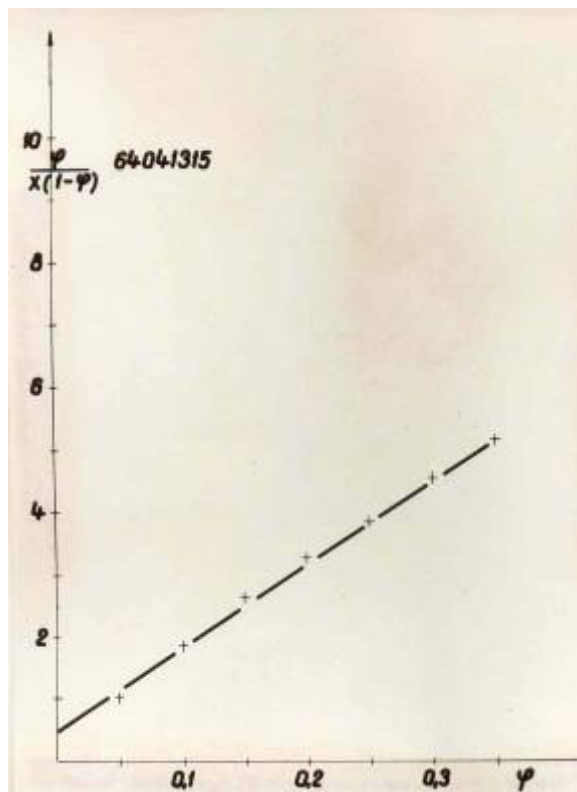
27. ábra

Az albumin deszorpciós izotermája

X. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	5,2	1,01
0,10	6,0	1,85
0,15	6,8	2,60
0,20	7,8	3,21
0,25	8,8	3,79
0,30	9,5	4,51
0,35	10,5	5,13



28. ábra

„BET” egyenes a 27. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

$$\varphi = 0,30 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 4,51 \quad \frac{1}{x_m C} = 0,5$$

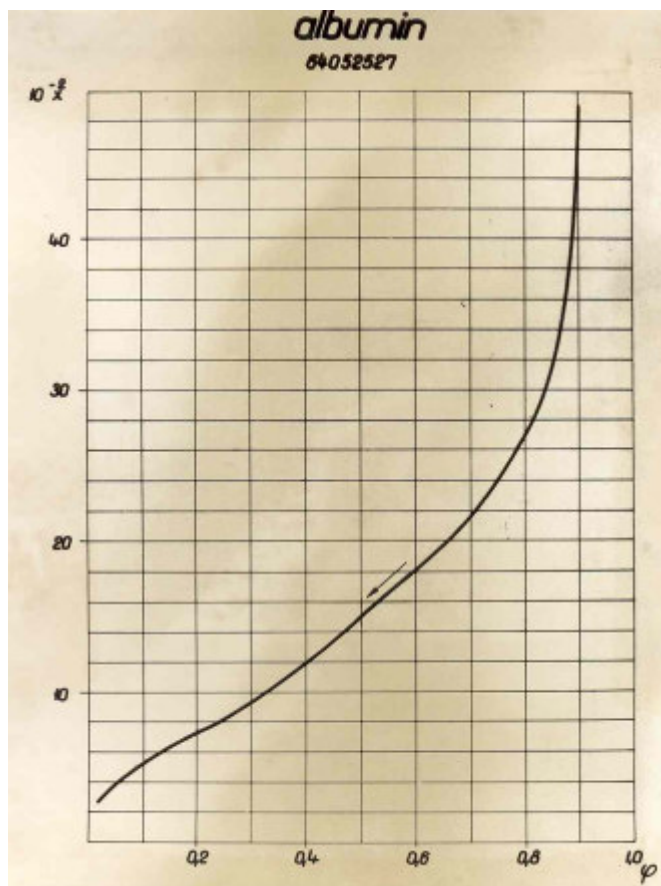
A számítás eredményeként: $x_m = 0,072 \text{ g/g}$

$$C = 27,7$$

Az albumin kémiai összetétele (44) alapján, ha minden aktív csoportra 1/2 mól vizet számítunk

$$x_0 = 0,0931 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,0931 - 0,072 = 0,021 \text{ g/g}$



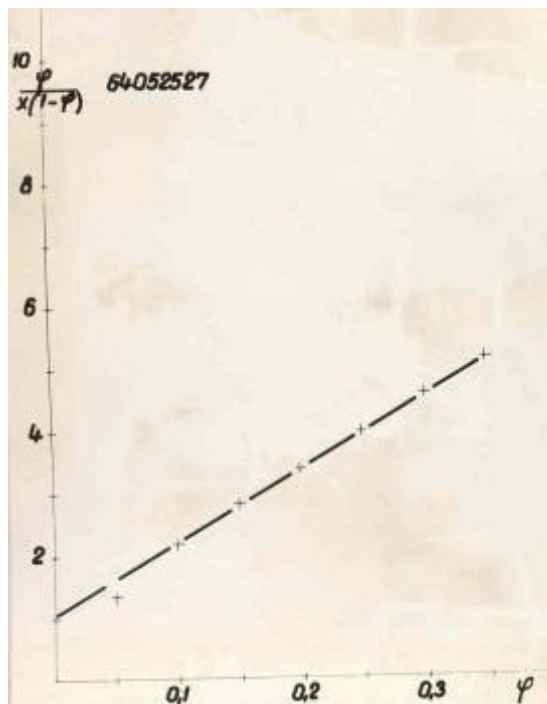
29. ábra

Az albumin deszorpciós izotermája

XI. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	4,0	1,32
0,10	5,2	2,14
0,15	6,3	2,8
0,20	7,5	3,33
0,25	8,5	3,92
0,30	9,5	4,51
0,35	10,6	5,08



30. ábra

„BET” egyenes a 29. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

$$\varphi = 0,20 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 3,33 \quad \frac{1}{x_m C} = 1,05$$

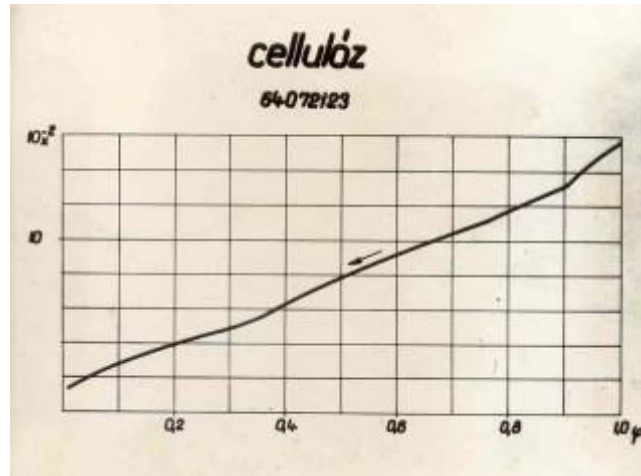
A számítás eredményeként: $x_m = 0,080$ g/g

$$C = 11,86$$

Az albumin kémiai összetétele (44) alapján, ha minden aktív csoportra 1/2 mól vizet számítunk

$$x_0 = 0,093 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,093 - 0,080 = 0,013$ g/g



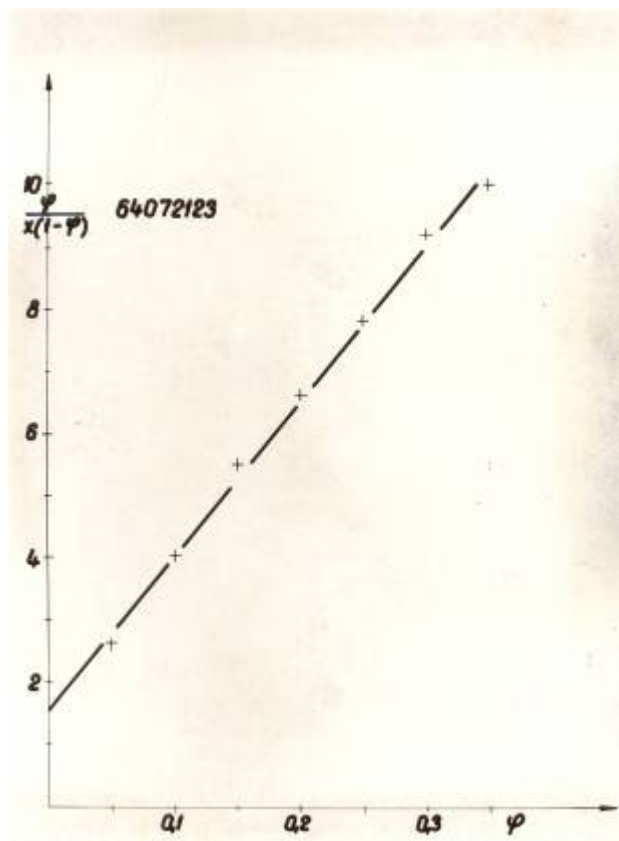
31. ábra

A cellulóz deszorpciós izotermája

XII. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	2,00	2,63
0,10	2,75	4,04
0,15	3,20	5,51
0,20	3,80	6,58
0,25	4,25	7,84
0,30	4,75	9,04
0,35	5,40	9,97



32. ábra

„BET” egyenes a 31. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

$$\varphi = 0,20 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 6,58 \quad \frac{1}{x_m C} = 1,6$$

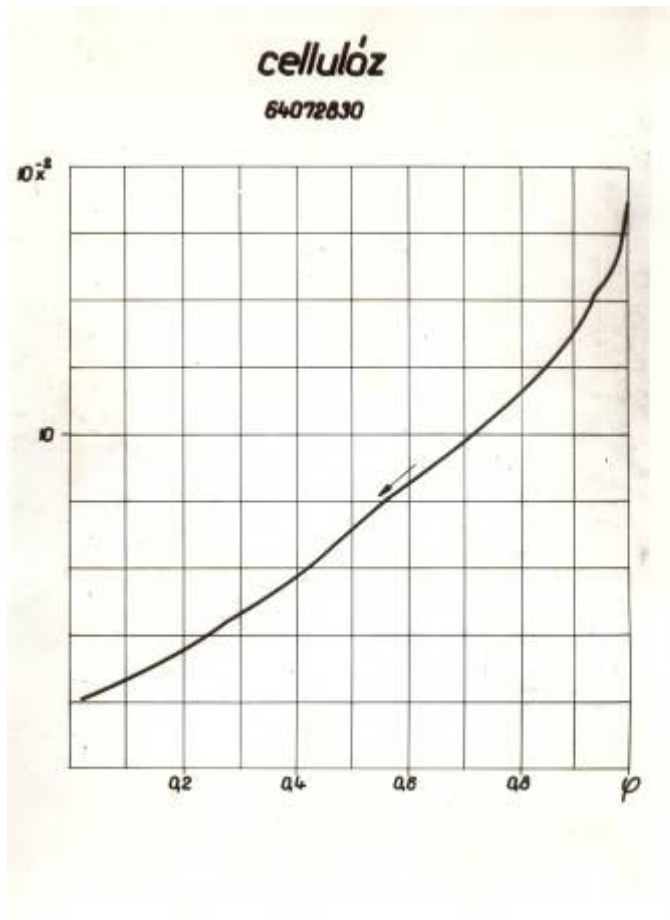
A számítás eredményeként: $x_m = 0,038 \text{ g/g}$

$$C = 16,6$$

A cellulóz kémiai összetétele alapján, ha cellobióz egységként 1 mól vizet számítunk

$$x_0 = 0,056 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,056 - 0,038 = 0,018 \text{ g/g}$



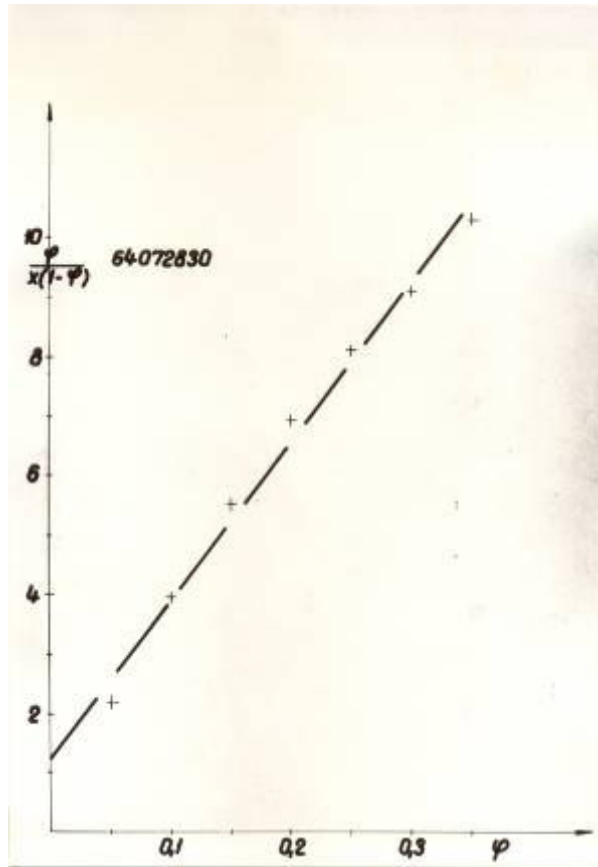
33. ábra

A cellulóz deszorpciós izotermája

XIII. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	2,4	2,19
0,10	2,8	3,97
0,15	3,2	5,51
0,20	3,6	6,94
0,25	4,1	8,13
0,30	4,7	9,12
0,35	5,2	10,35



34. ábra

„BET” egyenes a 33. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

$$\varphi = 0,30 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 9,12 \quad \frac{1}{x_m C} = 1,25$$

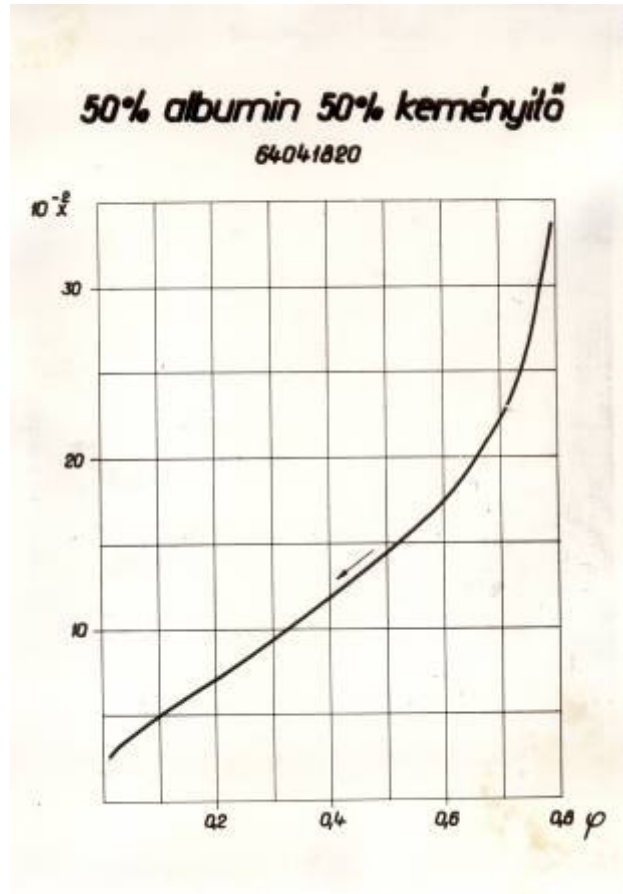
A számítás eredményeként: $x_m = 0,036 \text{ g/g}$

$$C = 21,98$$

A cellulóz kémiai összetétele alapján, ha cellobióz egységként 1 mól vizet számítunk

$$x_0 = 0,056 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,056 - 0,036 = 0,020 \text{ g/g}$



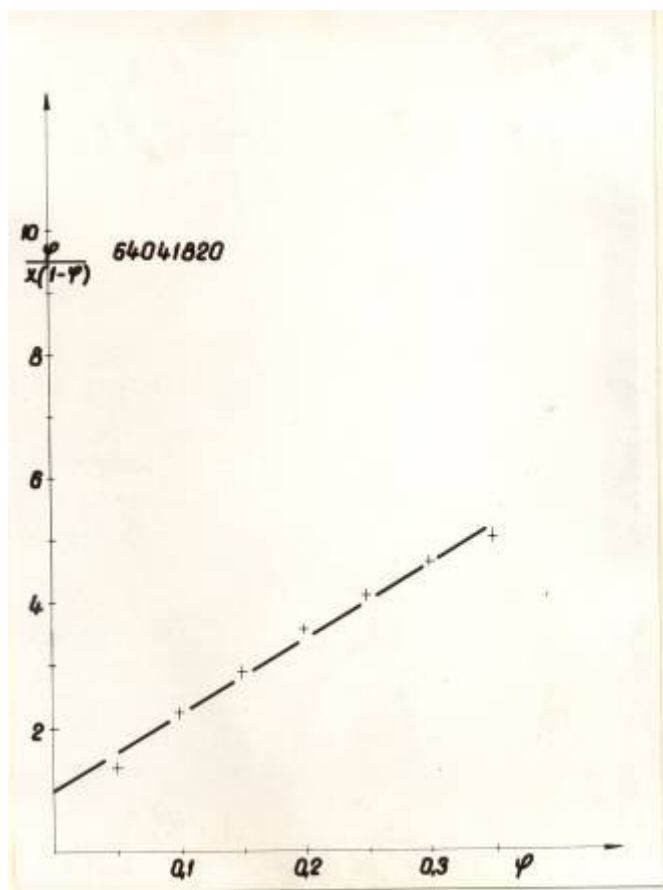
35. ábra

50 % albuminból és 50 % keményítőből készített model deszorpciós izotermája

XIV. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	3,9	1,35
0,10	5,0	2,22
0,15	6,2	2,85
0,20	7,1	3,52
0,25	8,2	4,07
0,30	9,3	4,61
0,35	10,8	4,99



36. ábra

„BET” egyenes a 35. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

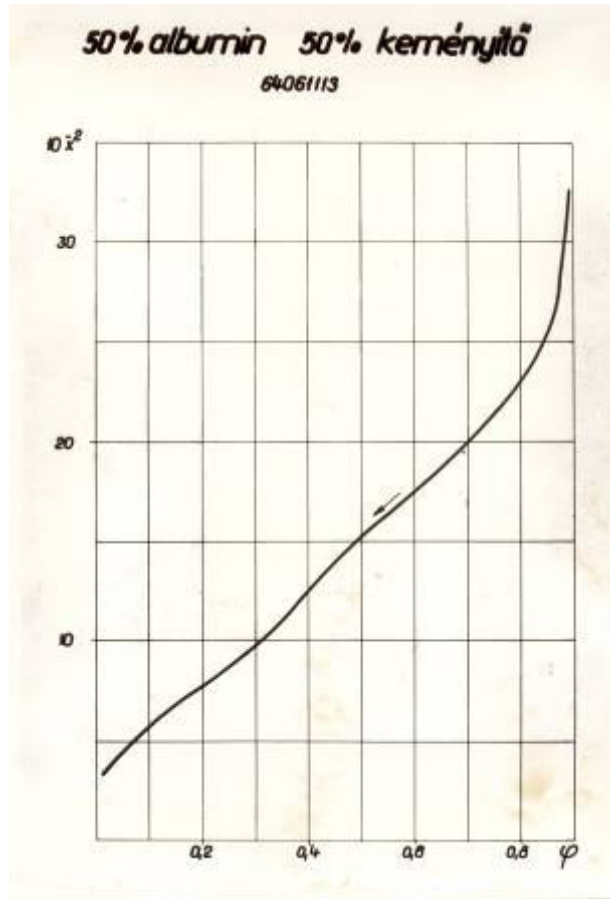
$$\varphi = 0,15 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 2,85 \quad \frac{1}{x_m C} = 1,0$$

A számítás eredményeként: $x_m = 0,075 \text{ g/g}$

$$C = 13,32$$

$$x_0 = \frac{x_{0(alb)} + x_{0(kem)}}{2} = \frac{0,093 + 0,111}{2} = 0,102 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,102 - 0,075 = 0,027 \text{ g/g}$



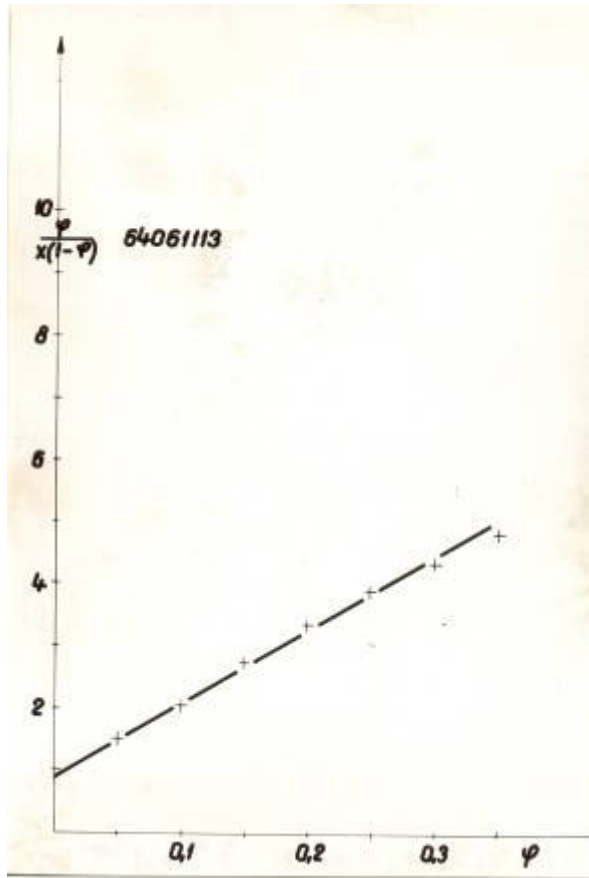
37. ábra

50 % albuminból és 50 % keményítőből készített model deszorpciós izotermája

XV. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	3,5	1,50
0,10	5,5	2,02
0,15	6,5	2,71
0,20	7,5	3,33
0,25	8,7	3,83
0,30	10,0	4,29
0,35	11,2	4,81



38. ábra

„BET” egyenes a 37. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

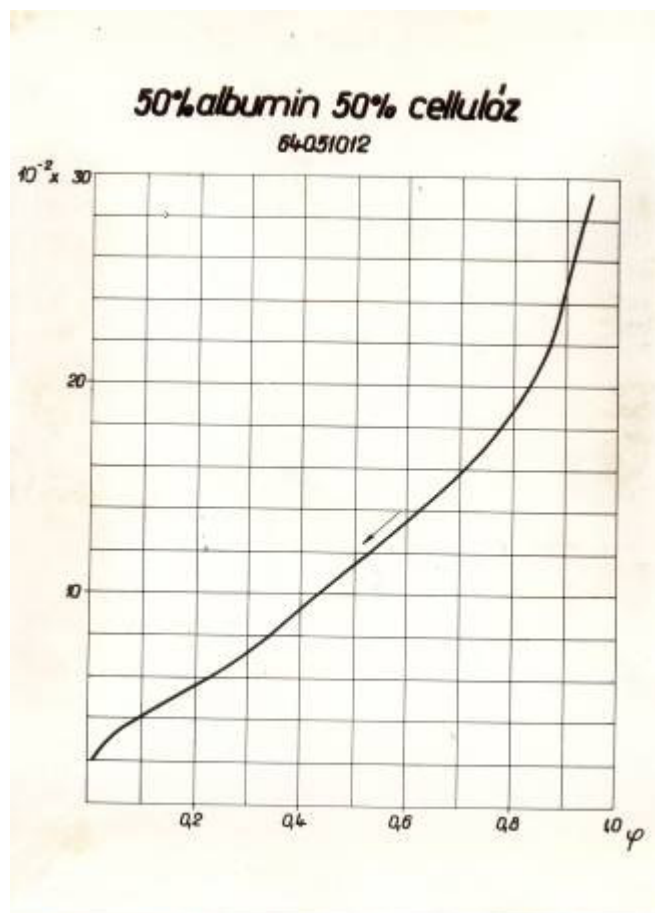
$$\varphi = 0,25 \quad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 3,83 \quad \frac{1}{x_m C} = 0,9$$

A számítás eredményeként: $x_m = 0,080 \text{ g/g}$

$$C = 14,0$$

$$x_0 = \frac{x_{0(alb)} + x_{0(kem)}}{2} = \frac{0,093 + 0,111}{2} = 0,102 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,102 - 0,080 = 0,022 \text{ g/g}$



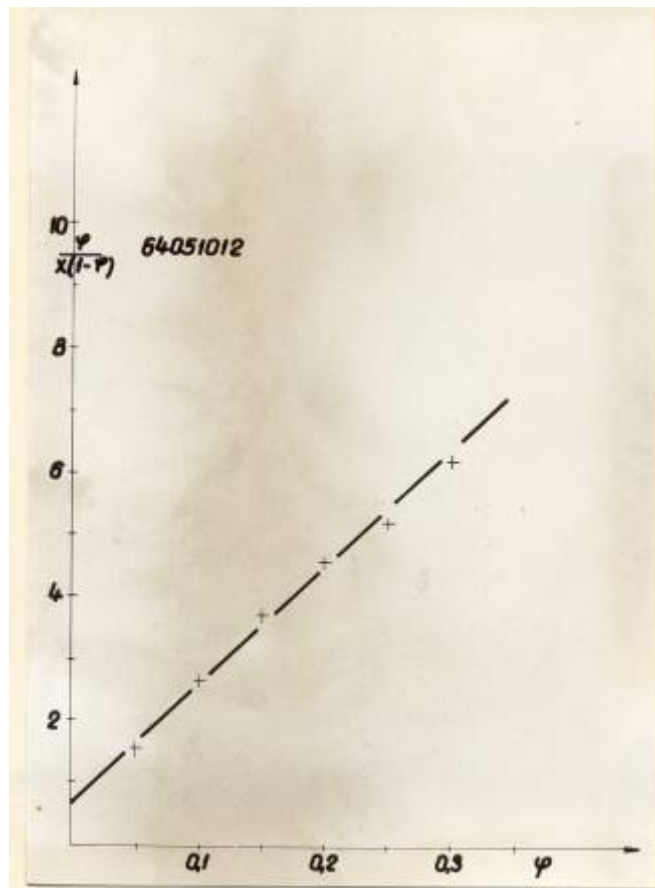
39. ábra

50 % albuminból és 50 % cellulózból készített model deszorpciós izotermája

XVI. táblázat

A deszorpciós izoterma analízisének alapadatai

φ	$x \cdot 10^{-2}$	$\frac{\varphi}{x(1-\varphi)}$
0,05	3,4	1,55
0,10	4,2	2,65
0,15	4,8	3,68
0,20	5,5	4,55
0,25	6,4	5,21
0,30	6,9	6,21
0,35	8,4	6,41



40. ábra

„BET” egyenes a 39. ábrán látható deszorpciós izotermához

Az állandók megállapításához alkalmazott adatok:

$$\varphi = 0,20 \qquad \frac{\varphi}{x(1-\varphi)} = 4,55 \qquad \frac{1}{x_m C} = 0,68$$

A számítás eredményeként: $x_m = 0,050 \text{ g/g}$

$$C = 29,4$$

$$x_0 = \frac{x_{0(alb)} + x_{0(cell)}}{2} = \frac{0,093 + 0,056}{2} = 0,075 \text{ g/g}$$

Az árnyékolt víz mennyisége: $x_a = x_0 - x_m = 0,075 - 0,050 = 0,025 \text{ g/g}$

3.5 A deszorpciós izotermák értékelése

A deszorpciós izotermák értékelését a következő két szempont feltételezésével kísérelhetjük meg:

1. Azonos telítettségű vízhéjazatok esetén a hidratúra számértéke azonos, vagy közel azonos.
2. Az egyes héjazat határokhoz tartozó víz mennyisége az egyelőre feltételezett mennyiségi összefüggések alapján x_0 ; x_m ; x_a ismeretében meghatározható.

Fentiek alapján az izotermákból a héjazat határokhoz tartozó hidratúra értékek is meghatározhatók. Az értékelés alapjául az előző fejezetben bemutatott albumin, cellulóz, keményítő valamint ezek 50 - 50 %-os keverékéből készített modellek deszorpciós izotermái szolgálnak.

Az aktív csoportok számának megállapításánál (x_0 -hoz) a következőket vettük figyelembe.

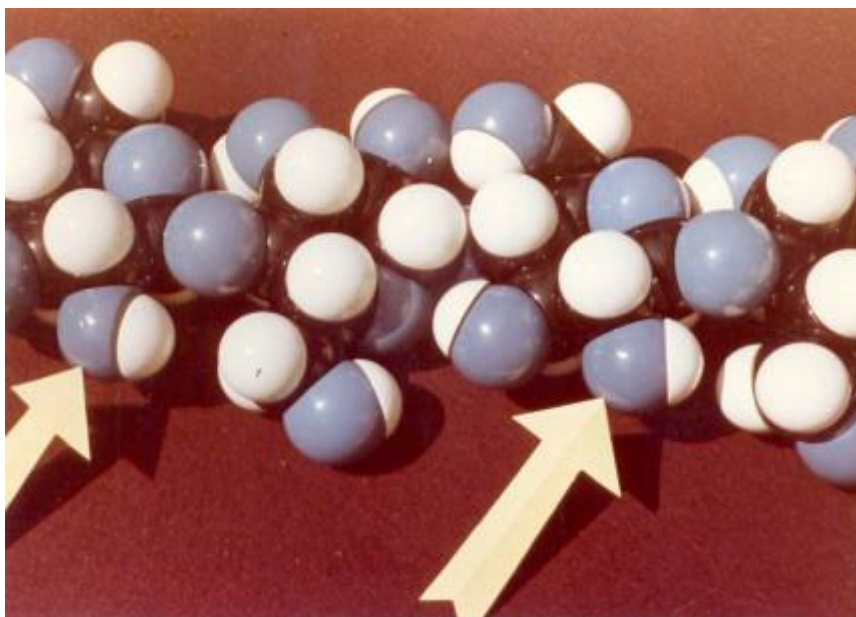
Az albumin esetében aktív csoportként a peptidkötéseket vettük számításba. A keményítőnél minden glükózegységre számítottunk egy-egy vízmolekulát. A 41. ábrán egy keményítőlánc 4 db glükózmolekulából álló részlete látszik. A vízkötés szempontjából számításba vett -OH csoportokat nyíllal jelöltük.



41. ábra

A keményítőmolekula részlete (4 db glükózegység)

Hasonló módon nyíl mutatja a 42. ábrán a cellulózlánc kalottamodeljén a szorpció szempontjából jelentős -OH csoportokat. Cellobióz egységenként egy-egy olyan -OH csoportot találunk, mely a Hermans által feltételezett és Russel és Moore által be is bizonyított hidrogénkötésekben nem szerepel (36).



42. ábra

A cellulózmolekula kalottamodelje

3.5.1 A deszorpciós izotermák számértékeinek összehasonlítása

A deszorpciós izotermákból összeállított XVII. táblázatban a vizsgált anyagot az első, második és harmadik hézazathoz tartozó hidratúra értékeket (H_n)találjuk. A héjazat határokhoz tartozó víztartalom értékeket a következő képlettel számítottuk ki:

$$X_n = X_a + n \cdot X_m$$

ahol n a héjazat sorszámát jelenti.

XVII. táblázat

A héjazat határokhoz tartozó hidratúra értékek (H)
az árnyékolt víz számításbavételével.

	H ₁	H ₂	H ₃
Keményítő	32	82	96
Keményítő	27	69	89
Albumin	28	61	78
Albumin	30	57	78
Cellulóz	35	57	86
Cellulóz	38	63	85
.Alb. + Kem.	34	61	79
Alb. + Xem.	33	63	86
Alb. + Cell.	31	55	75
Átlag:	32	63'	84
Relatív hiba;	3,65%	4,35%	2,65%

Hasonló módon összeállítható a kísérletek eredménye akkor is, ha az árnyékolt víz mennyiségét számításon kívül hagyjuk és csak a monomoláris borítottsághoz szükséges víz mennyiségének többszörösével számolunk.

Tehát:

$$X_n = n \cdot X_m$$

XVIII. táblázat

A héjazat határokhoz tartozó hidratúra értékek az árnyékolt víz számításba vétele nélkül

	H1	H2	H3
Keményítő	27	74	96
Keményítő	15	58	88
Albumin	17	52	77
Albumin	23	53	76
Cellulóz	19	46	75
Cellulóz	19	49	76
.Alb. + Kem.	22	42	71
Alb. + Xem.	22	52	82
Alb. + Cell.	16	42	66
Átlag:	20	59	79
Relatív hiba:	6,40%	6,26%	3,80%

A XVII. és a XVIII táblázatokból kiszámított relatív hiba értékek összehasonlítása szemléletesen bizonyítja, hogy abban az esetben, ha az árnyékolt víz mennyiségével nem számolunk, az egyes héjazat határok relatív hibái kb. 50 %-kal nagyobbak. A táblázatok összevetéséből az is megállapítható, hogy az egyes héjazatokat jól definiált hidratúraérték jellemzi. Ezek a hidratúra értékek deszorpciós izotermák esetén 25 C^o-on a héjazatok telített állapotában a következők:

Első héjazat	$32 \pm 1,2$
Második héjazat	$63 \pm 2,7$
Harmadik héjazat	$84 \pm 2,2$

Az árnyékolt víz feltételezésének helyességét bizonyítja az a tény is, hogy az automatikus berendezéssel rendkívül kis relatív páratartalom értéknél ($\varphi = 0,02$) mért víz mennyisége még számottevő. A XII. táblázatban az árnyékolt víz számított mennyiségét, valamint a $\varphi = 0,02$ értéknél a műszer által deszorpció esetén feljegyzett víztartalmakat hasonlítottuk össze.

XIX. táblázat

Az árnyékolt víz és a $\varphi = 0,02$ értéknél található víz mennyisége

	x_a	$x_{(\varphi=0,02)}$
Keményítő	0,012	0,035
Keményítő	0,021	0,044
Albumin	0,021	0,041
Albumin	0,013	0,032
Cellulóz	0,018	0,012
Cellulóz	0,020	0,021
Alb. + Kem.	0,027	0,028
Alb. + Kem.	0,022	0,030
Alb. + Cell.	0,025	0,020

Az árnyékolt víz mennyiségét összehasonlítva a $\varphi = 0,02$ relatív páratartalom értéknél talált víz mennyiségével, megállapíthatjuk, hogy az árnyékolt víz mennyisége az esetek legnagyobb részében valamivel kisebb, vagy gyakorlatilag azonos a $\varphi = 0,02$ értéknél mért víztartalommal.

3.6 A deszorpciós izotermák elemzéséből levonható következtetések

- 1 A monoton polimerekként felfogható anyagok monomolekulás borítottságát biztosító rétegében a „BET” egyenlet szerint számított víz mennyisége és a polimer aktív csoportjainak száma között jobb mennyiségi összefüggés állapítható meg abban az esetben, ha számításba vesszük az árnyékolt víz mennyiségét.
- .2 Az árnyékolt víz kötési energiája viszonylag nagy, hidratúrája közel 0, differenciális hidratúrája közel 100.
- .3 Az árnyékolt víz nem képezi alappontját további vízhéjazatoknak.
- 4 A szorbens aktív csoportjainak száma és az adszorbeált vízmolekulák száma telített héjazatok esetén úgy aránylanak egymáshoz, mint az egyszerű egész számok, vagy azok reciprokai.
- 5 Telített vízhéjazatok esetén az egyes héjazatokban szereplő vízmennyiségek egymással egyenlők.
- 6 Az első, második és harmadik héjazat határokát telített héjazatok esetén 25 C°-on a deszorpciós izotermákon a

32 ± 1,2

63 ± 2,7

84 ± 2,2

hidratúra értékek jellemzik.

4. A MUNKA ÖSSZEFOGLALÁSA

A disszertáció céljával

1. a gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrájának kísérleti meghatározását, majd
2. az élelmiszerek tárolása és bizonyos esetekben azok gyártástechnológiája szempontjából fontos adatokat szolgáltató szorpciós termák részletes felvételére szolgáló korszerű módszer kidolgozását, végül
3. a szorptív tulajdonságú anyagok mennyiségi, és minőségi összetétele, és azok szorpciós izotermái között feltételezhető összefüggések közelebbi megismerését tűztük ki.

A szétágazó célkitűzés alapján nyilvánvaló, hogy azok megoldását, de különösen a gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrájának meghatározását, egységes módszerekkel elérni nem lehet.

A gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrájának meghatározása a szakirodalomban teljesen hiányzik, pedig jelentősége igen nagy. A technológiai előírások tulajdonképpen nem konkrét méréseken alapszanak. A feladat megoldására új kísérleti mérő berendezést dolgoztunk ki, mely alkalmas az élelmiszerek hidratúrájának meghatározására 0 °C alatti hőmérsékleten. A berendezés jó működésének előfeltétele és a mérések megbízhatóságának ismérve a kalibráció pontossága. A kalibrációt szintén teljesen újszerű módszerünkkel hajtottuk végre. A mérések pontossága $\pm 2 \varphi$ %-os, ami viszonylag igen jónak mondható. Berendezésünkkel számos gyorsfagyasztott élelmiszer hidratúráját határoztuk meg, és a mérési eredmények alapján általános érvényű megállapításokat tettünk. Megállapítottuk, hogy a nagy víztartalmú gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrája a mérések hibáján belül azonos a velük azonos hőmérsékletű tiszta vízjég hidratúrájával. Ez alól még a cukrozott és gyorsfagyasztott élelmiszerek hidratúrája sem kivétel, de a félig szárított, majd gyorsfagyasztott élelmiszereknél, melyeknél a szabad víz mennyisége csökkentett, ez az egyszerű szabály nem érvényes, és azok hidratúrája gyorsfagyasztott állapotban is a kötött vizet tartalmazó anyagok hidratúrájának szabályszerűségei szerint változik.

Megállapításainkból következik, hogy a nagy víztartalmú gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolása közben fellépő súlyvesztések csökkentésére gazdasági és műszaki okokból nem alkalmazható a tárolótér levegője relatív páratartalma szabályozásának módszere.

A dolgozat második részében ismertetjük a de- és adszorpciós izotermák folytonos és

automatikus regisztrálására szerkesztett berendezésünket, melynek működése azon alapszik, hogy a szorbensek az idő függvényében lineárisan változó relatív páratartalmú térben víztartalmukat ennek megfelelően változtatják. Ha minden időpontban biztosítjuk az egyensúly beállításának feltételeit, a szorbens súlyváltozását regisztráló diagram a szorpciós izotermával azonos. Berendezésünket programvezérléssel kiegészített, regisztráló kivitelű, általunk szerkesztett és kivitelezett regisztráló elektronikus mikromérlegünkkel készítettük el. A dolgozatban a teljes berendezés működési elvét és rövid leírását is közöltük.

Berendezésünk gyakorlati jelentőségét elegendő a vizsgálatok gyorsaságával és pontosságával jellemezni. Gyakorlatilag állandóan folyik az élelmiszeripar szempontjából elméleti vagy gyakorlati jelentőséggel bíró anyagok szorpciós izotermáinak felvétele.

A modelként választott anyagok deszorpciós izotermáinak elemzése módot adott a szorbensek kémiai összetétele és hidratúrája közötti összefüggések közelebbi megismerésére.

Ma már általánosan elfogadott a „BET” egyenlettel számított monomoláris borítást biztosító víz mennyiségének fontossága az élelmiszerek minőségének megóvása, szárítmányok tárolása stb. területén.

Az összefüggések finomítására valószínűsítettük, és bevezettük az „árnyékolt víz” fogalmát. Az árnyékolt víz számításba vételével megállapíthatók voltak az egyes héjazat határokra jellemző hidratúra értékek is, így egy anyag hidratúrájának számértéke egyúttal a víz kötöttsége mértékének az eddigieknél pontosabb, és világosabb képét adja.

5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

1. Nagy víztartalmú élelmiszerek hidratúrája gyorsfagyasztott állapotban egyenlő a velük azonos hőmérsékletű jég hidratúrájával.
2. A nagy víztartalmú gyorsfagyasztott élelmiszerek tárolás-közbeni súlyvesztésének csökkentésére gyakorlatilag nem gazdaságos a tárolótér levegője relatív páratartalma szabályozásának módszere.
3. A monoton polimerekként felfogható anyagok monomolekulás borítottságát biztosító rétegében a „BET” egyenlet szerint számított víz mennyisége és a polimer aktív csoportjainak száma között jobb mennyiségi összefüggés állapítható meg abban az esetben, ha számításba vesszük az árnyékolt víz mennyiségét.
4. Az árnyékolt víz kötési energiája viszonylag nagy, hidratúrája közel 0, differenciális hidratúrája közel 100.
5. Az árnyékolt víz nem képezi alappontját további vízhéjazatoknak.
6. A szorbens aktív csoportjainak száma és az adszorbeált vízmolekulák száma telített héjazatok esetén úgy aránylanak egymáshoz, mint az egyszerű egész számok, vagy azok reciprokai.
7. Telített vízhéjazatok esetén az egyes héjazatokban szereplő vízmennyiségek egymással egyenlők.
8. Az első, a második és harmadik héjazat határokat telített héjazatok esetén 25 C° -on a deszorpciós izotermákon a

$$32 \pm 1,2$$

$$63 \pm 2,7$$

$$84 \pm 2,2$$

hidratúra értékek jellemzik.

IRODALOM

1. Barrett, H.M. - et al.; J. Am. Chem. Soc. 62 2839 /1940/
2. Bowera, R. - et al.: Rev. Sci. Instr. 26 337 /1955/
3. Bradley, R.S.: J. Sci. Instr. 30 84 /1953/
4. Cahn, L.:Dechema-Monographien N° 709-733 45/58
5. Cahn Instrument Co.: Gram - Electrobalance (gyártmányismertető)
6. Czepek, H.: ATM. V. 1283-6 85 /1940/
- 7 DANFOSS-A.G.:C-84-BZ-3 (gyártmányismertető)
8. Day, A.G.: J. Sci. Instr.30 260 /1953/
9. Dubinyin, M. - Zavjerina, E.: Acta Physicochimica URSS Vol. IV. 647 /1936/
10. Fodor L.: BME Mezőgazd. Kém. Techn. Tansz. Közl. Budapest 6. /1959/
- 11 Fox, S.V. - Foster, J.F.: Protein Chemistry John Wiley et Sons, Inc. New York /1957/
12. Fujii, C. T. et al.: Rev. Sci. Instr. 33 362 /1962/
13. Gast, Th.: Chem. Ing. Techn. 24 505 /1952/
14. Gast, Th.:Dechema-Monographien Bd. 38 /1960/
15. Gast, Th.:Int. Elektronische Rdsch. 18 317 /1964/
16. Gast, Th.:Ztschr. ang. Phys. VIII. 164 /1956/
17. Golovkin, N.A.; - Csizsov, G.B.: Holodilnaja tehnologija piscsevüh produktov.
Piscsepromizdat, Moszkva. /1951/
18. Guilbot, A. et al.: Die Stärke 12 :327 /1960/
19. Guldbransen, E.A.: Rev. Sci. Instr. 15 201 /1944/
20. Hanousek, I.:r.: Průmysl Potravin 7 61. /1956/
21. Hengstenberg, I.: Messen und regeln in der chemischen Technik. Springer Berlin /1957/
22. Hodgman , C.D.: Handbook of Chemistry and Physics 39. ed. /1957-58/ Chemical Rubber
Publishing Co. Cleveland, Ohio
23. Hofer, A.A. - Mohler, H.: Helv. Chim. Acta Vol. XLV 1415 /1962/
24. Houvnik, R. - Staverman, A.J.: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Akad.
Verlagsges. Geest und Portig K.-G. Leipzig, /1962/
25. Imre L.:Élelmezési Ipar 17 205 /1963/
26. Jasper, W.: Technik 16 841 /1961/
27. Kemény T.: Mérés és Automatika .8. 186 /1960/

28. Landsberg, A.: J. Sci. Instr. 41 337 /1964/
29. Lewis, J.C. - et al.: J. Biol. Ch. 23 186 /1950/
30. Mahler, K.: Chem. Ing. Techn. 33 627 /1961/
31. Mossel, D.A.A.-van Kuijk, H.I.L.: Food Res. 20 415 /1955/
32. Nemeshegyi B.: Légnedvességmérő műszerek. Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1959
33. Nemitz, G.: Über die Wasserbindung durch Eiweissstoffe und deren Verhalten während der Trocknung. Diss. Techn. Hochsch. Karlsruhe/1961/
34. PARAOON Estbt. 95 - 5843 és 90-1012 (gyártmányismertető)
35. Phys.- Chemical Res. Corp.: PCRC11 és PCRC13 (gyártmányismertető)
36. Rånby, B.G.: Preprint of Symp.: Fundamental aspects of fibres. Cambridge, 1957.
The fine structure of cellulose fibrils.
37. Salwin, H. - Slawson, V.: Food Techn. 13 715 /1959/
38. Sanstede, G. - et al.: Chem. Ing. Techn. 34 708 /1962/
39. SARTORIUS A.G.: 4100 (gyártmányismertető)
40. SHAW Ltd.: Dewpoint Recorder (gyártmányismertető)
41. SINA A.G.; Equi - HYGRO-SCOPE (gyártmányismertető)
42. STANTON Ltd.: MF - H5 (gyártmányismertető)
43. Szalai L.: KÉKI Közl. Budapest I, 16 /1961/
44. Szalai L.: KÉKI Közl. Budapest I – II 27 /1960/
45. Tóth J.: Magy. Kém. F.: 66. 213 /1960/
46. Török G.: A víz szerepe élelmiszereinkben. Doktori disszertáció. Budapest 1955
47. Török G. - Szalai L.: Élelmezési Ipar 15 97 /1961/
48. Tristram, G.R.: Adv. Protein Chem. 5 83 /1949/
49. Vas K. - Csontos É.: Agrokémia és Talajtan 5 411 /1956/
50. Wälchli, R.: Bull. ASE 54 397 /1963/
51. Wexler, A.-Hasegawa, S.: J.: Nat. Bur. of Standards Vol 53 - No 1 /1954/

