

Grzegorz Probola, Lidia Zander, Zygmunt Zander, Elżbieta Haponiuk

e-mail: gepe@uwm.edu.pl

Katedra Inżynierii i Aparatury Procesowej, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Ocena konsystencji i właściwości reologicznych wybranych gatunków ketchupu

Wstęp

Ketchup jest popularnym produktem spożywczym, często będącym przedmiotem badań właściwości reologicznych [1]. Podstawową cechą sensoryczną, decydującą o ocenie jego jakości i akceptacji przez konsumentów, jest konsystencja [2, 3]. Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że na właściwości reologiczne ketchupu, odbierane przez człowieka jako konsystencja, wywiera wpływ wiele czynników, takich jak: rozmiary cząstek i ich wzajemne oddziaływania, zawartość suchej substancji, stopień dojrzałości użytych do produkcji pomidorów, temperatura przetwarzania, dodatki substancji zagęszczających [4, 5]. Wprawdzie konsystencja jest cechą sensoryczną, postrzeganą jedynie przez człowieka [6], ale do jej oceny często stosuje się metody instrumentalne. Przy coraz szerszym stosowaniu w laboratoriach badawczych wyrafinowanej aparatury reologicznej, podstawowym przyrządem do oceny konsystencji ketchupu w warunkach przemysłowych pozostaje konsystometr *Bostwicka* [7]. Jest to proste urządzenie realizujące przepływ grawitacyjny w otwartym prostokątnym kanale, a miarą konsystencji jest odległość osiągnięta przez czoło strumienia badanego medium w zadanym czasie [8]. Test *Bostwicka* jest metodą empiryczną – nie opiera się na naukowych zasadach reometrii, a uzyskany wynik nie jest żadnym parametrem fizycznym badanej próbki [9]. Pomiary, tanie i łatwe do przeprowadzenia, są obarczone pewnymi niedogodnościami: wpływ na wynik ma wypoziomowanie instrumentu, gładkość powierzchni kanału, temperatura próbki i wprawa operatora [7]. Wadą jest również mała dokładność urządzenia – dostępne na rynku ketchupy są coraz bardziej lepkie i najczęściej uzyskiwane wartości *Bostwicka* wynoszą od 3 do 5 cm [10], podczas gdy podziałka przyrządu zapewnia odczyt z dokładnością do 0,5 cm. Próba eliminacji tego ograniczenia jest zastosowanie przepływu w kanale pochyłym, jak to zrealizowano w konsystometrze rynnowym – prostym urządzeniu, którego prototyp wykonano w *Katedrze Inżynierii i Aparatury Procesowej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego* w Olsztynie [11]. Konstrukcja przyrządu pozwala na pomiar odległości płynięcia w półokrągłym kanale przy regulowanym pochyleniu rynny. Celem niniejszej pracy była ocena możliwości różnicowania konsystencji dostępnych na rynku ketchupów przy użyciu obu rozwiązań konsystometrów w konfrontacji z wynikami pomiarów krzywych płynięcia, otrzymanych za pomocą reometru rotacyjnego.

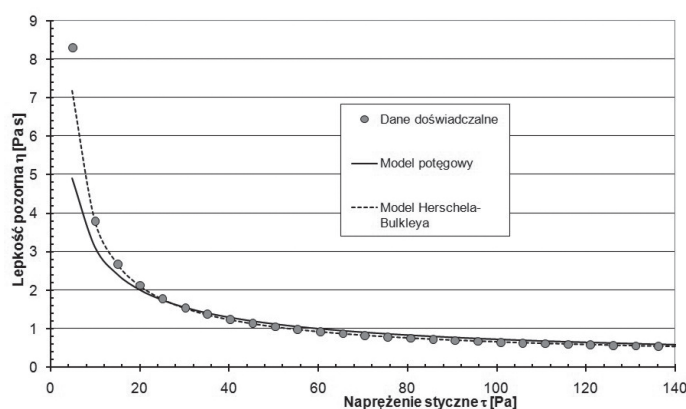
Materiał i metody

Materiał do badań stanowiło 14 próbek ketchupu (oznaczonych kodami literowymi od A do N) zakupionych w supermarkecie i pochodzących od różnych producentów. Oceny konsystencji dokonywano za pomocą dwóch konsystometrów: standardowego urządzenia *Bostwicka* i rynnowego własnej konstrukcji. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej 20–22°C, w sześciu powtórzeniach. Mierzono drogę płynięcia badanego ketchupu w konsystometrze rynnowym w ciągu 20 sekund przy trzech kątach pochylenia rynny: 5, 15 i 25°. Stosując konsystometr *Bostwicka* mierzono dystans pokonywany przez ketchup w standardowym czasie 30 sekund. Pomiary krzywych płynięcia w trybie CR w zakresie szybkości ścinania 0–500 s⁻¹ przeprowadzono za pomocą reometru rotacyjnego *Rheostress RS1* firmy *Haake* z układem cylindrów współosiowych Z34 DIN 53019. Procentową zawartość suchej substancji (x_{ss}) w badanych produktach wyznaczono metodą suszarkową.

Dane liczbowe zamieszczone poddano analizie statystycznej za pomocą programu *STATISTICA StatSoft, Inc. V.8.0*, przy czym hipotezy weryfikowano na poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki

Wszystkie badane próbki ketchupu wykazywały silną tendencję do rozrzedzania ścinaniem. Przykład krzywej lepkości próbki ketchupu przedstawiono na rys. 1



Rys. 1. Krzywa lepkości próbki ketchupu w funkcji naprężeń ścinających

Układ punktów na wykresie (Rys. 1) wskazuje na występowanie wyraźnie zaznaczonej granicy płynięcia i równanie *Herschela-Bulkleya*'a

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie:

- τ – naprężenie styczne [Pa],
- τ_y – granica płynięcia [Pa],
- K – współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ],
- $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s⁻¹]

lepiej oddaje zmiany lepkości pozornej przy niskich szybkościach ścinania niż równanie potęgowe:

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

Pomimo tego uznano, że do celów porównawczych wystarczające będzie przybliżenie danych doświadczalnych równaniem (2), które jest częściej wykorzystywane w praktyce inżynierskiej [12].

Wartości liczbowe parametrów równania (2) wraz z wynikami oznaczeń zawartości suchej substancji (x_{ss}) i pomiarów drogi płynięcia w konsystometrze *Bostwicka* (B) oraz rynnowym (L) zestawiono w tab. 1. Zwraca uwagę stosunkowo mały zakres zmian wartości *Bostwicka* – od 3,0 do 5,3 cm, pomimo dużych zmian zawartości suchej substancji w próbkach – od 16,1 do 31,4%. Jednocześnie wartości parametrów reologicznych dowodzą, że badane próbki ketchupów charakteryzowały się bardziej gęstą konsystencją w porównaniu z danymi opublikowanymi w pracy [1]. Może to mieć związek z deklarowaną przez producentów obecnością substancji zagęszczających.

Zróznicowanie konsystencji badanych próbek ketchupu odzwierciedlają wartości współczynnika zmienności $V(x)$ – tab. 1. Na tej podstawie można sądzić, że wyniki pomiarów otrzymane za pomocą konsystometru *Bostwicka* pozwalają na identyfikację różnic konsystencji słabiej niż pozostałe wielkości zamieszczone w tab. 1.

Tab. 1. Wyniki pomiarów konsystencji próbek ketchupu i krzywych płynięcia

Kod	x_{ss} % mas.	Droga wypływu w konsystometrze				Krzywa płynięcia	
		B cm	L 05° cm	L 15° cm	L 25° cm	K Pa·s ⁿ	n
A	27,6	3,0	4,0	5,5	11,0	34,4	0,32
B	25,4	3,0	4,0	6,5	12,7	37,9	0,33
C	31,4	3,2	4,5	7,0	14,0	24,9	0,36
D	27,6	3,5	4,9	8,8	14,8	30,3	0,29
E	25,3	3,5	5,2	8,8	14,3	26,4	0,34
F	29,3	3,5	5,0	9,0	15,8	22,9	0,34
G	25,8	3,7	5,2	9,2	15,5	28,0	0,30
H	26,7	4,0	5,2	11,5	19,3	16,3	0,40
I	19,1	4,3	6,5	12,5	22,2	18,4	0,39
J	28,1	4,0	6,7	13,5	23,2	21,3	0,29
K	21,7	4,2	6,8	13,2	21,6	22,7	0,36
L	23,9	4,3	7,3	14,5	27,4	18,5	0,41
M	25,1	4,5	7,8	14,8	26,5	16,0	0,32
N	16,1	5,3	10,8	22,5	38,3	12,8	0,43
min(x)	16,1	3,0	4,0	5,5	11,0	12,8	0,29
max(x)	31,4	5,3	10,8	22,5	38,3	37,9	0,43
\bar{x}	25,2	3,9	6,0	11,2	19,8	23,6	0,35
$s(x)$	4,0	0,6	1,8	4,4	7,4	7,2	0,05
$V(x)$ %	16,0	16,6	30,6	39,4	37,6	30,6	13,1

Niemal wszystkie zmienne charakteryzujące konsystencję badanych próbek ketchupu (tab. 1) były wzajemnie skorelowane. Wartości współczynników korelacji liniowej wraz z oceną ich istotności zamieszczono w tab. 2.

Tab. 2. Macierz korelacji zmiennych charakteryzujących konsystencję ketchupu

	B	L05	L15	L25	K	n	x_{ss}	$\eta_{(10)}$
B	1,00							
L05	0,96*	1,00						
L15	0,98*	0,98*	1,00					
L25	0,96*	0,98*	0,99*	1,00				
K	-0,87*	-0,79*	-0,83*	-0,83*	1,00			
n	0,56*	0,51	0,55	0,58*	-0,63*	1,00		
x_{ss}	-0,77*	-0,75*	-0,74*	-0,72*	0,46	-0,58*	1,00	
$\eta_{(10)}$	-0,86*	-0,77*	-0,82*	-0,79*	0,96*	-0,40	0,38	1,00
$\eta_{(100)}$	-0,72*	-0,65*	-0,68*	-0,64*	0,79*	-0,03	0,20	0,93*

*Korelacja istotna na poziomie $p \leq 0,05$

Ze wzrostem wartości współczynnika konsystencji K droga wypływu próbki w kanale konsystometru ulegała skróceniu. Związek zarówno wartości *Bostwicka* (B), jak i drogi wypływu w konsystometrze rynnowym z wartościami wskaźnika płynięcia n nie w każdym przypadku był istotny statystycznie, ale na ogół wzrost wartości wskaźnika n oznaczał łatwiejsze płynięcie próbki i dłuższą drogę strugi.

Na podkreślenie zasługują wysokie wartości współczynników korelacji występujące między długościami odcinków pokonywanych przez badane próbki materiału w kanałach konsystometrów. Znamienny jest przy tym fakt, że różnice w zawartości suchej substancji (x_{ss}) w analizowanym materiale wykazują powiązanie z zachowaniem się próbek w konsystometrach, ale ich wpływ na parametry reologiczne jest słaby. Prawdopodobnie jest to skutek obecności zagęstników w ketchupach rynkowych.

Jednoczesny związek obu parametrów równania (2) z płynięciem badanego materiału w kanale konsystometru najlepiej wyraża korelacja między drogą wypływu próbki a lepkością pozorną ketchupu $\eta_{(1)}$, $\eta_{(10)}$ i $\eta_{(100)}$ przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ odpowiednio 1, 10 i 100 s⁻¹, przy czym $\eta_{(1)} = K$. W tab. 3 podano współczynniki liniowych równań regresji typu

$$y = b_0 + b_1 x \quad (3)$$

stanowiących przybliżenie omawianej zależności. Przytoczone dane dowodzą jednoznacznie, że standardowa konstrukcja *Bostwicka* charakteryzuje się najmniejszą czułością, gdyż współczynniki kierunkowe prostych $B = f(\eta_{(i)})$ są bardzo niskie, podczas gdy czułość konsystometru rynnowego może być regulowana poprzez dobór kąta pochylecia rynny w zależności od rodzaju materiału i jego właściwości reologicznych.

Tab. 3. Współczynniki zależności liniowej reprezentującej zależność drogi wypływu próbki w konsystometrze od lepkości pozornej badanego materiału

Zmienna		b_0	b_1
niezależna	zależna		
$\eta_{(1)}$	B	5,69	-0,08
	L 05°	10,67	-0,20
	L 15°	23,24	-0,51
	L 25°	39,74	-0,85
$\eta_{(10)}$	B	5,69	-0,08
	L 05°	11,57	-1,07
	L 15°	25,42	-2,73
	L 25°	42,93	-4,46
$\eta_{(100)}$	B	5,91	-1,78
	L 05°	11,31	-4,61
	L 15°	24,67	-11,64
	L 25°	40,97	-18,38

Podobne tendencje stwierdzono też podczas badania za pomocą konsystometru rynnowego różnych półpłynnych produktów spożywczych [11]. Otrzymane wyniki doświadczeń dowodzą, że konsystometr rynnowy może z powodzeniem zastępować konsystometr *Bostwicka* w rutynowej ocenie ketchupów w warunkach produkcyjnych. Czas pomiaru wykonywanego za pomocą konsystometru rynnowego jest zdecydowanie krótszy, a samo urządzenie jest łatwiejsze w użytkowaniu, szczególnie przy użyciu wymiennych rynien. Na podkreślenie zasługuje też duża czułość przyrządu na zmiany lepkości pozornej próbek.

Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia i analiza otrzymanych wyników prowadzą do następujących konkluzji:

- wyniki pomiarów konsystometrycznych są istotnie skorelowane z reologicznymi parametrami badanych materiałów;
- opracowane rozwiązanie pozwala na szybkie różnicowanie konsystencji produktów półpłynnych i może znaleźć zastosowanie w laboratoriach przemysłowych.

LITERATURA

- [1] A. M. Sharoba, B. Senge, H. A. El-Mansy, H. E. M. Bahloll, R. Blochwitz: Eur. Food Res. Technol. **20**, 142 (2005).
- [2] E. Bayod, E. P. Willers, E. Tornberg: Food. Sc. Technol., **41**, nr 7, 1289 (2008).
- [3] K. T. Claybon, S.A. Barringer: J. Food. Sc. **67**, nr 6, 2380 (2002).
- [4] P. Varela, A. Gámbaro, A. M. Giménez, I. Durán, P. Lema: J. Tex. Stud. **34**, 317 (2003).
- [5] N. Beresovsky, I. J. Kopelman, S. Mizrahi: J. Food Proc. Preserv. **19**, 133 (1995).
- [6] A. S. Szczesniak: Food Qual. Pref. **13**, 215 (2002).
- [7] K. L. McCarthy, M. J. McCarthy: J. Food Sc. **74**, nr 6, 291 (2009).
- [8] M. C. Bourne: Food texture and viscosity: concept and measurement. Academic Press, Londyn 2002.
- [9] A. J. Rosenthal: Food Texture (1999). Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland 1999.
- [10] S. A. Barringer, A. T. M. Safiul Azam, B. Heskitt, S. Sastry: J. Food Proc. Preserv. **22**, 211 (1998).
- [11] G. Probola, Z. Zander, E. Haponiuk: Inż. Ap. Chem. **46**, nr 1, 69 (2009).
- [12] J. F. Steffe: Rheological Methods in Food Process Engineering. Freeman Press, East Lansing 1996.