

HANNA ŚMIGIELSKA, JACEK LEWANDOWICZ,
JOANNA LE THANH-BLICHAZ

WPLYW SKROBI OPORNEJ TYPU RS4 NA BARWĘ I WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE KECZUPU

Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności technologicznej skrobi opornej typu RS4, różnego pochodzenia botanicznego, jako zagęstnika do sosów typu keczup. Materiał do badań stanowiły naturalne skrobie: ziemniaczana, kukurydziana oraz kukurydziana woskowa, modyfikowane za pomocą czynnika sieciującego, zawierającego bezwodnik adypinowy i octowy. Wykonano badania: reologiczne, tekstury, barwy oraz kwasowości gotowego wyrobu. Stwierdzono, że wszystkie sosy pod względem reologicznym stanowiły płyny pseudoplastyczne z granicą płynięcia. Największą lepkością pozorną cechował się keczup z dodatkiem skrobi kukurydzianej woskowej, następnie: ze skrobią ziemniaczaną oraz kukurydzianą. Parametry profilu tekstury badanych sosów różniły się nieznacznie od parametrów keczupów handlowych, a największe różnice wystąpiły w zakresie twardości i adhezyności. Zastosowanie preparatów skrobi opornej do produkcji sosów wpłynęło pozytywnie na ich barwę. Pochodzenie botaniczne skrobi nie miało wpływu na pH badanych produktów. Stwierdzono przydatność skrobi opornej typu RS4, zwłaszcza ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej, do zagęszczania sosów typu keczup.

Słowa kluczowe: skrobia oporna RS4, keczup, tekstura, reologia

Wprowadzenie

Keczup, warzywny sos produkowany na bazie pomidorów, zaliczany jest do przypraw mokrych lub sosów zimnych. Roczna wielkość jego sprzedaży w Polsce (luty 2009 – styczeń 2010) oscyluje wokół 58 tys. t [17]. Spożycie sosów pomidorowych może wynikać z chęci konsumentów do wzbogacania smaku potraw, jak również z szerokiego asortymentu keczupów (wiele wariantów smakowych) dostępnych w handlu [6]. Ze względu na dużą zawartość przecieru pomidorowego keczup jest źródłem witamin, składników mineralnych i antyoksydantów, w tym cennego likopenu.

Dr inż. H. Śmigielka, inż. J. Lewandowicz, Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości, Wydz. Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań; dr inż. J. Le Thanh-Blicharz, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań

Keczap dodawany jest najczęściej do potraw mięsnych, grilowanych, do produktów typu fast food lub do kanapek [11].

Skrobia RS (resistant starch) oporna na enzymy amylolityczne stanowi szczególny typ błonnika dietetycznego, pod względem fizjologicznym podobny do rozpuszczalnych form włókna pokarmowego [5]. Według Eerlingen i Delcour [2] skrobię oporną mogą tworzyć następujące grupy:

- RS 1 – skrobia fizycznie niedostępna, zamknięta w ścianach komórkowych roślin, występująca głównie w częściowo przemielonych ziarnach zbóż;
- RS 2 – skrobia surowa, obecna np. w surowych ziemniakach, bananach oraz w skrobi wysokoamylozowej);
- RS 3 – skrobia retrogradowana lub krystaliczna niegranularna;
- RS 4 – skrobia chemicznie zmodyfikowana lub repolimeryzowana.

Większość oferowanych w handlu preparatów RS nie odznacza się dobrymi właściwościami teksturotwórczymi, dlatego poszukuje się nowych technologii ich otrzymywania, w tym modyfikacji chemicznej, w wyniku której otrzymuje się skrobie klasyfikowane jako RS 4 [20, 21, 23, 24].

We wcześniejszych badaniach wykazano, że skrobia modyfikowana oporna typu RS4 oznaczona symbolem E/INS 1422, spełniająca wymagania Kodeksu Żywnościowego, charakteryzuje się neutralnym smakiem, wysoką lepkością, dużą stabilnością zarówno w procesach technologicznych, jak i podczas przechowywania, a przede wszystkim zmniejszoną o około 50 % strawnością [10]. Najpopularniejszą skrobią modyfikowaną używaną do zagęszczania keczupów jest acetylowany adypinian diskrobiowy [19]. Zastosowanie do produkcji sosów pomidorowych skrobi RS umożliwiłoby kształtowanie odpowiedniej tekstury tych produktów. Ponadto zamiana klasycznego zagęstnika na skrobię oporną (RS4) spowodowałaby zwiększenie zawartości błonnika w potrawach spożywanych z keczupem, którego jest w nich niewiele.

Celem badań była ocena przydatności technologicznej skrobi odpornej typu RS4, różnego pochodzenia botanicznego, jako zagęstnika sosów typu keczup.

Material i metody badań

Material doświadczalny stanowiły skrobie natywne: ziemniaczana (WPPZ Luboń, Polska), kukurydziana zwykła (Hortimex, Konin, Polska) i kukurydziana woskowa (National Starch and Chemicals, USA). Modyfikację chemiczną skrobi prowadzono za pomocą czynnika sieciującego, zawierającego w składzie bezwodnik adypinowy i octowy, zgodnie z metodą odnoszącą się do skrobi o niskim stopniu podstawienia, opisaną w pracy Le Thanh-Blicharz i wsp. [10]. Przygotowane skrobie charakteryzowały się następującą zawartością grup modyfikujących [10]:

- ziemniaczana – $0,06 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,11 \pm 0,01$ % grup acetylowych,

- kukurydziana woskowa – $0,08 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,43 \pm 0,13$ % grup acetylowych,
- kukurydziana zwykła – $0,06 \pm 0,01$ % grup adypinowych i $0,11 \pm 0,01$ % grup acetylowych. Materiałem odniesienia był acetylowany adypinian diskrobiowy E1422 o nazwie „zagęstnik AD” (WPPZ Luboń, Polska). W celach porównawczych analizowano dwa keczupy handlowe zawierające skrobię modyfikowaną jako zagęstnik.

Keczupy przygotowywano w 200-gramowych porcjach, według receptury zgodnej z PN-A-86951:2005 [25], stosując skrobie modyfikowane typu RS4 jako substancje zagęszczające. W tym celu mieszano 60 g 30-procentowego koncentratu pomidorowego marki „Łowicz”, 25 g cukru, 12 g 10-procentowego octu, 3 g soli, 0,2 g pieprzu czarnego, 0,2 g benzoenu sodu, 6,5 g skrobi modyfikowanej typu RS4 oraz 93,1 g wody. Keczupy zawierające modyfikowaną chemicznie skrobię ziemniaczaną lub kukurydzianą woskową pasteryzowano w temp. 75 °C, a zawierające modyfikowaną zwykłą skrobię kukurydzianą - w temp. 95°C. Wykonano 4 warianty modelowych sosów. Próby do badań oznaczono następująco:

- RSZ – keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią ziemniaczaną,
- RSW – keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią kukurydzianą woskową,
- RSK – keczup zagęszczony modyfikowaną zwykłą skrobią kukurydzianą,
- AD – keczup zagęszczony acetylowanym adypinianem diskrobiowym.
- K1 – keczup handlowy nr 1, zagęszczony nieokreśloną skrobią modyfikowaną,
- K2 – keczup handlowy nr 2, zagęszczony acetylowanym adypinianem diskrobiowym (E1422).

Analizę właściwości teksturalnych sosów prowadzono przy użyciu teksturometru TA.XT2i (firmy Stable Micro Systems, Wielka Brytania) sprzężonego z komputerem. Wyniki odczytywano w programie Texture Export Exceed. Próbkę keczupów poddawano dwukrotnej penetracji aluminiową sondą cylindryczną o średnicy 35 mm na głębokość 20 mm z prędkością 0,5 mm/s. Mierzono takie wyróżniki tekstury, jak: twardość (N), adhezyjność (N·s), spójność, sprężystość i gumowatość (N). Pomiar wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną.

Lepkość pozorną mierzono przy użyciu reometru RheoStres1 (firmy HAAKE, Niemcy) w temp. 22°C, po 180 s ścinania. W badaniach zastosowano rotor Z20 DIN Ti. Pomiar prowadzono w trybie CR przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$.

Krzywe płynięcia keczupów (dla wzrastającej oraz malejącej szybkości ścinania) wyznaczano w temp. 22°C przy użyciu reometru RheoStres1 (firmy HAAKE, Niemcy) z zastosowaniem rotora Z20 DIN Ti w ciągu 120 s z kontrolowaną szybkością ścinania w zakresie $5 - 600 \text{ s}^{-1}$. Rejestracji wyników oraz obliczeń dokonywano przy użyciu programu RheoWin 3.40. Otrzymane krzywe opisano modelami matematycznymi:

1) Ostwalda de Waele’a: $\tau = K * \dot{\gamma}^n$,

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

K - współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ],

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹],

n - wskaźnik płynięcia (wielkość wskazująca na zbieżność z przepływem newtonowskim);

2) Herschley-Bulkleya: $\tau = \tau_0 + K * \dot{\gamma}^n$

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

τ_0 - granica płynięcia [Pa],

K - współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ],

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹],

n - wskaźnik płynięcia (wielkość wskazująca na zbieżność z przepływem newtonowskim);

3) Cassona: $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_c} * \sqrt{\dot{\gamma}}$,

gdzie:

τ - naprężenie ścinające [Pa],

τ_0 - granica płynięcia [Pa],

η_c - lepkość plastyczna Cassone,

$\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s⁻¹].

Prezentowane parametry równań reologicznych stanowią średnią arytmetyczną z trzech powtórzeń.

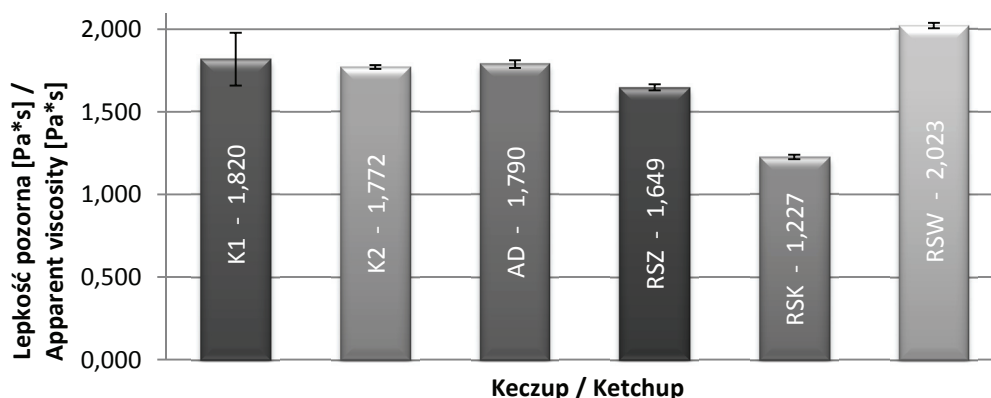
Pomiar barwy wykonywano za pomocą kolorymetru trójchromatycznego Chroma Meter CR-300, firmy Minolta w następujących warunkach pomiarowych: obserwator 2°, iluminat C, przestrzeń barw CIE L*a*b*. Pomiary wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną. Ponadto obliczono ogólną różnicę barwy $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ względem odnośnika – próbki keczupu z dodatkiem zagęstnika AD oraz *Color Score* ($CS = \frac{bL}{a}$), używanego w przemyśle pomidorowym m.in. do opisu barwy soku pomidorowego [5].

Pomiar pH wykonywano za pomocą pH-EC-metru HI 4521 oraz elektrody kombinowanej HI 1131B (firmy Hanna Instruments). Pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach, a wyniki stanowią średnią arytmetyczną.

Wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA). Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem Tukeya na poziomie istotności $p = 0,05$. Obliczenia wykonano w programie GraphPadInStat 3.

Wyniki i dyskusja

Właściwości reologiczne keczupu należą do najważniejszych cech decydujących o jego jakości. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że lepkość pozorna sosów handlowych mieściła się w granicach od 1,772 do 1,820 Pa·s (rys. 1). Keczupy modelowe wykazywały większe zróżnicowanie lepkości pozornej (1,277 - 2,023 Pa·s). Sos przygotowany z dodatkiem zagęstnika AD cechowała lepkość podobna do lepkości produktów handlowych. Spośród sosów zagęszczonych skrobią RS4 największą lepkość oznaczono w keczupie z udziałem modyfikowanej skrobi ziemniaczanej (RSZ) i, kolejno, w modyfikowanej skrobi kukurydzianej (RSK). Większość wartości lepkości pozornej różniła się statystycznie istotnie, wyjątek stanowiły sosy AD i K2. Należy podkreślić, że 5-procentowe kleiki skrobiowe przygotowane na bazie skrobi RS4 w badaniach Le Thanh-Blicharz i wsp. [10] cechowały się odmiennymi właściwościami reologicznymi. Kleik ze skrobi kukurydzianej wykazywał najmniejszą lepkość pozorną (tak, jak keczup z jej udziałem), natomiast kleik skrobi ziemniaczanej charakteryzował się większą lepkością pozorną od kleiku skrobi kukurydzianej woskowej. Powodem odmiennych wyników lepkości pozornej kleików i keczupów mogły być: niejednakowa ich struktura i różny charakter badanego materiału oraz użycie innej aparatury pomiarowej w porównywanych badaniach [9].

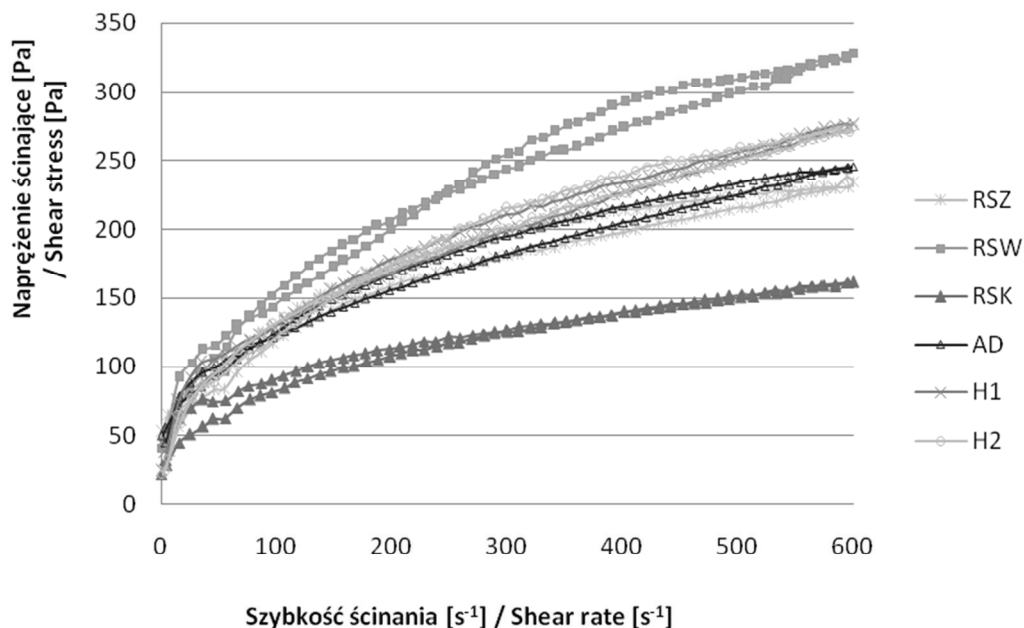


Rys. 1. Lepkość pozorna keczupów badana przy stałej szybkości ścinania wynoszącej 50 s^{-1}

Fig. 1. Apparent viscosity of ketchups at constant shear rate of 50 s^{-1}

Najprawdopodobniej jednak największy wpływ na obserwowane zjawisko miała większa odporność modyfikowanej skrobi kukurydzianej woskowej od modyfikowanej skrobi ziemniaczanej na kwaśne środowisko keczupu ($\text{pH} < 4$). Porównując zdolności zagęszczające wszystkich badanych skrobi RS4 stwierdzono, że największą zdolność zagęszczającą miały modyfikowane skrobie: kukurydziana woskowa, a następnie modyfikowana ziemniaczana. Natomiast skrobia kukurydziana, oprócz tego że charakteryzuje się znacznie mniejszą lepkością w stosunku do zagęstnika AD, ma znacznie

wyższą temperaturę kleikowania (o ok. 20 °C) w stosunku do pozostałych badanych skrobi [10]. Dlatego zastosowanie skrobi RS4 kukurydzianej zwykłej do zagęszczania keczupu należy uznać za mało zasadne.



Rys. 2. Krzywe płynięcia badanych keczupów.

Fig. 2. Flow curves of analysed ketchups.

Keczupy pod względem reologicznym wykazują właściwości płynów nienewtonowskich, pseudoplastycznych z granicą płynięcia [3, 6, 12, 13]. Żaden z badanych keczupów nie odbiegał pod tym względem od schematu (rys. 2). Obserwowano natomiast w kilku przypadkach przecięcie krzywej zarejestrowanej przy wzrastającej szybkości ścinania z krzywą otrzymaną przy malejącej szybkości ścinania. Zjawiska takie opisywano również w różnych układach mieszanych hydrokoloidów [8, 15, 16]. Zaobserwowano wówczas, że mieszanki dwóch kleików otrzymanych z preparatów skrobi kukurydzy woskowej charakteryzowały się przecinającymi się krzywymi płynięcia [8]. Z kolei Sitkiewicz i Denech [16] wykazali, że kleik ze skrobi kukurydzy woskowej wykazuje właściwości tiksotropowe bądź antytiksotropowe w zależności od czasu przechowywania. Wykazano również, że mieszaniny skrobi kukurydzianej z gumą guar i/lub karagenem wykazują właściwości reopeksyjne [15]. Zatem wydaje się, że zaobserwowany charakter obu krzywych płynięcia w badanych keczupach może być spowodowany interakcjami skrobi z pektynami pochodzącymi z przecieru pomidorowego. Ponadto istotne znaczenie miało także pochodzenie botaniczne skrobi oraz ilość

i wielkość zawieszonych cząstek stałych [7]. Uważa się, że zjawisko tiksotropii jest niekorzystne i świadczy o braku stabilizacji właściwości reologicznych [14] keczupów, stąd też zaobserwowaną charakterystykę krzywych płynięcia można interpretować jako korzystną cechę badanych sosów, pomimo braku stabilności reologicznej.

Największe naprężenie ścinające, przy maksymalnej zadanej prędkości ścinania wynoszącej 600 s^{-1} , osiągnął keczup z dodatkiem skrobi kukurydzianej woskowej ($328,6 \text{ Pa}$). Keczup ten cechował się także największą lepkością. Z kolei najmniejsze naprężenie ścinające, wynoszące $161,7 \text{ Pa}$, przy maksymalnej zadanej prędkości ścinania przejawiał keczup zagęszczony skrobią kukurydzianą (RSK) i charakteryzował się on również najmniejszą lepkością. Keczupy handlowe wykazywały niemal identyczny przepływ i był on zbliżony z charakterystyką przepływu keczupów zagęszczonych skrobią ziemniaczaną (RSZ) oraz zagęstnikiem AD.

Modele równań reologicznych zastosowane do opisanie krzywych płynięcia badanych keczupów wykazywały dobre dopasowanie do uzyskanych wyników eksperymentalnych (tab. 1).

Wartości współczynników determinacji (R^2) malały od największego w kolejności modeli: Herschley-Bulkleya > Ostwalda de Waele'a > Cassona. Pomimo najslabszego dopasowania modelem najlepiej opisującym przepływ keczupów jest jednak równanie Cassona. Wynika to z faktu, że w modelu Herschley-Bulkleya niektóre z keczupów przyjmowały ujemną wartość granicy płynięcia, co nie ma sensu fizycznego. Natomiast model Ostwalda de Waele'a nie uwzględnia granicy płynięcia, która nie była wysoka, lecz charakteryzowała właściwości reologiczne każdego z badanych keczupów. Wartość współczynnika konsystencji K w modelu Ostwalda de Waele'a wykazywała nieznacznie większe zróżnicowanie wśród keczupów handlowych ($5,09 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$), a w przypadku produktów modelowych różnica między skrajnymi wartościami wyniosła $3,06 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Z kolei wartość współczynnika n wykazywała odwrotną zależność. Należy zaznaczyć, że największymi różnicami wartości obu współczynników K i n wśród sosów modelowych charakteryzował się keczup zagęszczony skrobią oporną kukurydzianą RS4. W przypadku modelu Herschley-Bulkleya, który jest modyfikacją modelu Ostwalda de Waele'a [1], uwzględniającym dodatkowo granice płynięcia, wartości współczynników K i n były jednak odmienne niż w modelu Ostwalda de Waele'a. Podobne tendencje wykazali Juszczak i wsp. [6], którzy badali keczupy handlowe zagęszczone skrobiami modyfikowanymi E1422 i E1442. Trudno natomiast odnieść się do wartości granicy płynięcia, ponieważ, jak już wcześniej wspomniano, niektóre z otrzymanych wyników przyjęły wartości ujemne. W przypadku modelu Cassona wartości granic płynięcia różniły się nieznacznie, natomiast wartości lepkości plastycznej Cassona η_c różnicowały charakterystykę płynięcia badanych keczupów. Najbardziej różniące się współczynniki η_c wyznaczono w keczupach zagęszczonych obiema skrobiami kukurydzianymi, które cechowały się odmiennym przebiegiem na

wykresie krzywych płynięcia (rys. 2). Analiza wykresów oraz modeli reologicznych wskazuje na konieczność zastosowania modelu Cassona do opisu parametrów przepływu badanych keczupów.

Tabela 1

Wartości parametrów modeli reologicznych, którymi opisano krzywe płynięcia badanych keczupów.
Values of rheological model parameters used to describe flow curves of analyzed ketchups.

Keczup Ketchup	Model Herschley-Bulkleya Herschley-Bulkley Model				Model Ostwalda de Waele'a Ostwald de Waele Model			Model Cassona Casson Model		
	τ_0 [Pa]	K [Pa*s ⁿ]	n	R ²	K[Pa*s ⁿ]	n	R ²	τ_0 [Pa]	η_c [Pa*s]	R ²
RSZ	-0,58 ± 7,85	22,07 ± 0,40	0,3683 ± 0,0148	0,9974	21,81 ^B ± 0,83	0,3698 ^{A, B} ± 0,0071	0,9974	58,13 ± 3,46	0,1039 ^{A, B} ± 0,0044	0,9854
RSW	29,73 ± 13,19	12,02 ^B ± 2,75	0,5078 ± 0,0396	0,9450	21,12 ^B ± 0,95	0,4326 ^A ± 0,0004	0,9937	65,49 ^B ± 5,58	0,1855 ^{A, B} ± 0,0099	0,9900
RSK	18,52 ^B ± 19,27	14,37 ± 1,16	0,3562 ^A ± 0,0052	0,9970	24,18 ^B ± 0,98	0,2931 ^{A, B} ± 0,0028	0,9963	53,19 ^A ± 4,13	0,0505 ^{A, B} ± 0,0005	0,9884
AD	43,74 ^B ± 16,78	7,35 ^B ± 5,47	0,5161 ± 0,0456	0,9987	23,27 ^B ± 0,40	0,3641 ^{A, B} ± 0,0077	0,9955	61,12 ± 2,02	0,1049 ^{A, B} ± 0,0021	0,9968
H1	20,97 ± 8,52	14,67 ± 2,52	0,4468 ± 0,0194	0,9988	22,55 ^B ± 0,63	0,3909 ^{A, B} ± 0,0045	0,9983	63,01 ^B ± 2,67	0,1334 ^B ± 0,0059	0,9929
H2	-8,64 ± 0,71	20,58 ± 1,56	0,4132 ± 0,0203	0,9975	17,46 ^A ± 1,03	0,4346 ^{A, B} ± 0,0045	0,9975	53,43 ^A ± 0,30	0,1588 ^A ± 0,0098	0,9871

Objaśnienia: / Explanatory notes:

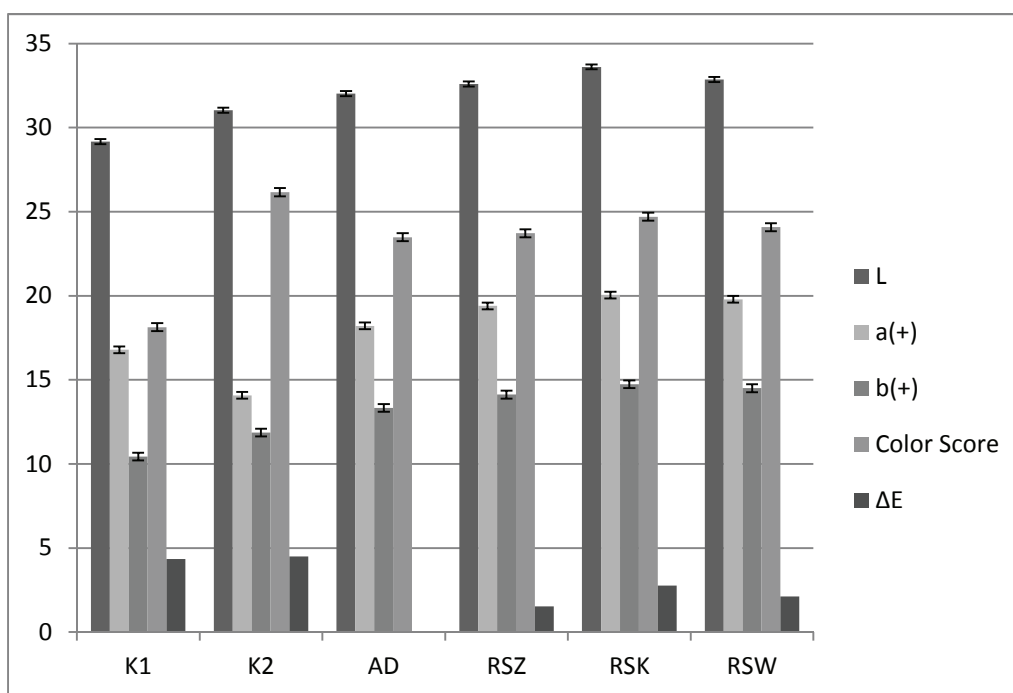
Wartość średnia ± odchylenie standardowe / Mean value ± standard deviation;

A - wartość różniącą się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od wartości parametru keczupu K1 / value statistically significantly different ($p < 0,05$) from the value of the specific parameters of ketchup K1;

B - wartość różniącą się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od wartości parametru keczupu K2 / value statistically significantly different ($p < 0,05$) from the value of the specific parameters of ketchup K2.

Oprócz właściwości reologicznych na akceptację konsumencką w istotny sposób wpływa barwa produktu [4], dlatego jej pomiar jest jednym z podstawowych parametrów w ocenie jakości produktów spożywczych [22]. Znaczenie barwy może być na tyle istotne, że zdyskwalifikuje dany produkt w ocenie konsumenta [4]. Na rys. 3. przedstawiono składowe barwy keczupów, *Color Score* (modyfikacja *tomatocolorimeter*) [4], a także ogólną różnicę barwy badanych sosów względem wzorca, jakim był keczup ze skrobią AD. Sosy modelowe cechowała nieznacznie większa, lecz statystycznie nieistotna, jasność niż produkty dostępne na rynku. Najprawdopodobniej powodem były: odmienna receptura oraz różny czas obróbki termicznej. Różnice poszczególnych składowych barwy (L^* , a^* , b^*) były większe w przypadku produktów handlowych niż sosów modelowych. Barwa wszystkich sosów zagęszczonych skro-

biami RS4 względem wzorca była, statystycznie istotnie, bardziej czerwona i żółta, a badane sosy były jaśniejsze. Jednocześnie parametry barwy sosów RSW oraz RSZ nie różniły się istotnie. Największymi różnicami wszystkich parametrów barwy wśród keczupów modelowych (w stosunku do odnośnika) charakteryzował się keczup zagęszczony modyfikowaną skrobią kukurydzianą. Znalazło to odzwierciedlenie w ogólnej różnicy barwy, która wyniosła 2,77. Najmniejszą różnicą barwy (1,52) w stosunku do keczupu z zagęstnikiem AD cechował się sos pomidorowy zagęszczony modyfikowaną skrobią ziemniaczaną (RSZ). Różnica barwy na takim poziomie jest dopuszczalna podczas standardowej kontroli różnych partii tego samego produktu. Wszystkie keczupy zagęszczone skrobią RS4 miały wyższy (zatem: bardziej pożądaný) wynik *Color Score* (23,72 - 24,70) w stosunku do wzorca (23,48). Różnice były jednak małe (poniżej 5 %) oraz statystycznie nieistotne w odniesieniu do keczupów RSZ i RSK. Skrajne wartości *Color Score* dotyczyły obu keczupów handlowych i były to odpowiednio: 18,13 i 26,16. Znacznie niższą ocenę *Color Score* uzyskał keczup, w którym deklarowana zawartość pomidorów była o ponad 40 % wyższa od pozostałych keczupów.



Rys. 3. Składowe barwy, ogólna różnica barwy oraz *Color Score* badanych keczupów.

Fig. 3. Components of colour, total difference in colour and *Color Score* of analysed ketchups.

Parametry wchodzące w skład uniwersalnego profilu tekstury (TPA) to: twardość, adhezyjność, spójność, sprężystość i gumowatość. Największe zróżnicowanie zaobserwowano w wynikach twardości i adhezyjności keczupów (tab. 2). Wartości spójności oraz sprężystości badanych sosów nie wykazywały większych zmian. Natomiast gumowatość sosów, która jest iloczynem twardości oraz spójności, zmieniała się głównie ze względu na zmiany ich twardości. W badanych produktach handlowych parametry tekstury były podobne. Natomiast sosy wyprodukowane laboratoryjnie cechowała większa adhezyjność w stosunku do produktów handlowych. Sos wyprodukowany z dodatkiem acetylowanego adypininu diskrobiowego (AD) był najtwardszy, co przejawiało się także w gumowatości. Podobną charakterystykę profilu tekstury keczupu uzyskali Śmigielska i wsp. [18], podczas badania keczupów handlowych oraz fortyfikowanych jonami żelaza(III), których nośnikiem były skrobie modyfikowane E1420 i E1422. Pomimo odmiennego składu oraz rodzaju zagęstnika, wartości spójności (kohezji) oraz sprężystości były podobne w obu omawianych badaniach. Z kolei twardość, jak i adhezyjność w badaniach produktów handlowych i laboratoryjnych przyjmowały niższe wartości [18].

Podobnie do badań reologicznych, wyniki analiz TPA kleików przygotowanych ze skrobi zastosowanej do zagęszczenia badanych keczupów, prowadzone przez Le Thanh-Blicharz i wsp. [10], nie przełożyły się na profil tekstury keczupów handlowych. Największą twardość (0,50 N) wykazywał kleik sporządzony ze skrobi ziemniaczanej, a w przypadku keczupu – sos RSW. Natomiast najmniejszą adhezyjnością (-1,05 N·s) charakteryzował się kleik ze skrobi kukurydzianej, a w przypadku keczupu – sos RSZ. Wskazuje to na bezwzględną konieczność prowadzenia badań na gotowym produkcie, ponieważ takie czynniki, jak np. zawarte w warzywach pektyny czy pH produktu mają znaczący wpływ na ostateczny profil tekstury wyrobu.

Tabela 2

Parametry profilu tekstury badanych keczupów.
Parameters of texture profile of analysed ketchups.

Keczup Ketchup	Twardość [N] Hardness [N]	Adhezyjność [N·s] Adhesiveness [N·s]	Spójność Cohesiveness	Sprężystość Springiness	Gumowatość [N] Guminess [N]
K1	0,90 ± 0,03	-6,19 ± 0,10	0,79 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,71 ± 0,03
K2	0,84 ± 0,02	-6,44 ± 0,13	0,84 ± 0,01	1,02 ± 0,00	0,71 ± 0,02
AD	1,19 ± 0,03 ^{A, B}	-11,52 ± 0,96 ^{A, B}	0,79 ± 0,01	1,01 ± 0,00	0,93 ± 0,01 ^{A, B}
RSZ	0,87 ± 0,03	-7,20 ± 0,90	0,84 ± 0,02	0,99 ± 0,01 ^{A, B}	0,73 ± 0,04
RSK	0,83 ± 0,01	-8,11 ± 0,25 ^A	0,84 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,70 ± 0,00
RSW	1,01 ± 0,04 ^{A, B}	-11,59 ± 0,64 ^{A, B}	0,85 ± 0,05	1,03 ± 0,00 ^A	0,86 ± 0,06 ^{A, B}

Objaśnienia jak pod tab. 1 / Explanatory notes as in Tab. 1.

Istotny wpływ na jakość produktu, jakim jest keczup, ma jego kwasowość. Odpowiednia kwasowość jest istotna zarówno ze względów technologicznych, jak i akceptacji konsumenckiej. Na kwasowość keczupu wpływ wywiera głównie zawartość pomidorów (przecieru pomidorowego) oraz dodatek spożywczych kwasów organicznych. Zapewniają one bezpieczeństwo mikrobiologiczne keczupu po utrwaleniu w procesie pasteryzacji oraz kształtują smakowitość sosu. Badane sosy z dodatkiem skrobi opornych (RS4) oraz wzorca (AD) wykazywały identyczne pH (3,9). Keczupy handlowe miały niższe pH niż produkty modelowe. W keczupie K1 wartość pH wyniosła 3,5 a w keczupie K2 – 3,8. Nie były to różnice znaczące dla procesu utrwalania, gdyż wszystkie sosy cechowały się pH poniżej 4,1 co świadczy o możliwości utrwalania ich metodą pasteryzacji.

Wnioski

1. Skrobia oporna RS4 okazała się przydatna jako zagęstnik do produkcji keczupów.
2. Największą zdolnością zagęszczania sosów typu keczup charakteryzowały się kolejno preparaty na bazie skrobi: kukurydzianej woskowej, ziemniaczanej i kukurydzianej zwykłej.
3. Zastosowanie skrobi typu RS4 zamiast zagęstnika AD (E1422) miało pozytywny wpływ na barwę sosu.
4. Spośród skrobi RS4 do zagęszczania keczupów zaleca się preparaty wykonane na bazie skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej.

Praca była finansowana z grantu badawczego MNiSW nr N N312 093739.

Literatura

- [1] Bourne M.C.: Food Texture and Viscosity. Concept and Measurement. Academic Press, London 2002.
- [2] Eerlingen R.C., Delcour J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. J. Cereal Sci., 1995, **2** (22), 129-138.
- [3] Fortuna T., Juszczak L., Stachura M.: Influence of acetylated distarch adipate on some rheological properties of ketchup. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2002, **3** (11/52), 39-43.
- [4] Francis F.J.: Quality as influenced by color. Food Qual. Pref., 1995, **3** (6), 149-155.
- [5] Fuentes-Zaragoza E., Riquelme-Navarrete M.J., Sánchez-Zapata E., Pérez-Álvarez J.A.: Resistant starch as functional ingredient: A review. Food Res. Int., 2010, **4** (43), 931-942.
- [6] Juszczak L., Fortuna T., Maziarz M.: Wybrane właściwości reologiczne ketchupów handlowych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2002, **1** (30), 88-98.
- [7] Juszczak L., Oczadły Z., Gałkowska D.: Effect of modified starches on rheological properties of ketchup. Food Bioprocess Technol., 2012, **3**, 1-10; doi: 10.1007/s11947-012-0813-x.
- [8] Krysińska P., Gałkowska D., Fortuna T.: Charakterystyka układów skrobi modyfikowanych uzyskanych z kukurydzy woskowej. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, **5** (60), 9-23.
- [9] Le Thanh-Blicharz J., Lubiewski Z., Voelkel E., Lewandowicz G.: Ocena właściwości reologicznych handlowych skrobi naturalnych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **3** (76), 53-65.

- [10] Le Thanh–Blicharz J., Małysek Z., Walkowski A., Drożdżyńska A., Lewandowicz G.: Właściwości reologiczne i tekstura kleików nowego typu RS4. *Post. Nauki i Techno. Przem. Rol.-Spoż.*, 2011, **4 (66)**, 53-65.
- [11] Ochmańska E.: Mokre przyprawy. *Trendy Food*, 2006, **2 (15)**, 30-40.
- [12] Sahin H., Ozdemir F.: Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. *Food Hydrocoll.*, 2004, **6 (18)**, 1015-1022.
- [13] Sharoba A.M., Senge B., El-Mansy A., Bahlo H.E., Blochwitz R.: Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. *Eur. Food Res. Technol.*, 2005, **220**, 142-151.
- [14] Sikora M., Adamczyk G., Krystyan M.: Tiksotropia miarą niestabilności ciekłych produktów żywnościowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1 (74)**, 5-14.
- [15] Sikora M., Krystyan M.: Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z nieskrobiowymi hydrokoloidami polisacharydowymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **1 (56)**, 23-40.
- [16] Sitkiewicz I., Denoch S.: Właściwości reologiczne oraz retrogradacja wybranych skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1, (46) Supl.**, 143-151.
- [17] Szmidt M.: Sezon na grilla. *Poradnik Hurtownika*, 2010, **4 (4)**, 12-13
- [18] Śmigielska H., Białas W., Lewandowicz G.: Wpływ fortyfikacji skrobi jonami żelaza na właściwości sosów pomidorowych. *Towarozn. Problemy Jakości*, 2008, **4 (17)**, 54-61.
- [19] Walkowski A., Mączyński M., Lewandowicz G.: Tendencies in a Development of Food Starch Products Market in Poland. In: Yuryev V.P., Tomasik P., Ruck H. (eds.): *Starch: From Starch Containing Sources to Isolation of Starches and Their Applications*, Nova Science Publishers, Inc., 2004, pp. 29-38.
- [20] Wronkowska M., Juśkiewicz J., Zduńczyk Z., Soral-Śmietana M., Krupa-Kozak U.: Influence of chemically-modified potato starch (RS type 4) on the nutritional and physiological indices of rats. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2011, **2 (61)**, 143-151.
- [21] Wronkowska M., Soral-Śmietana M.: Fermentation of native wheat, potato and pea starches, and their preparations by bifidobacterium. Changes in resistant starch content. *Czech J. Food Sci.*, 2012, **1 (30)**, 9-14.
- [22] Zapotoczny P., Zielińska M.: Rozważania nad metodyką instrumentalnego pomiaru barwy marchwi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **1 (42)**, 121-132.
- [23] Zięba T., Kapelko M., Gryszkin A., Brzozowska M.: Physical and chemical modification of potato starch to obtain resistant starch preparations. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2010, **2 (60)**, 153-157.
- [24] Zięba T., Szumny A., Kapelko M.: Properties of retrograded and acetylated starch preparations: Part 1. Structure, susceptibility to amylase, and pasting characteristics. *LWT - Food Sci. Technol.*, 2011, **5 (44)**, 1314-1320.
- [25] PN-A-86951:2006. Produkty warzywne, owocowe, warzywno-owocowe i warzywno-grzybowe. Sosy.

EFFECT OF TYPE 4 RESISTANT STARCH ON COLOUR AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF TOMATO KETCHUP

S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the usefulness of a technological RS4 type resistant starch of different botanical origin used as a thickener in ketchup sauces. The research material consisted of natural starches: potato starch, maize starch, and waxy maize starch, which were modified by the use of a cross-linking agent containing an adipic and acetic anhydride. The following research was performed:

rheological analysis, texture analysis, colour and acidity analysis of the end product. It was found that, from the rheological point of view, all the sauces were pseudo-plastic fluids with a yield point. The highest apparent viscosity was recorded for the ketchup with the addition of the waxy maize, then, for the ketchup with the potato starch added, and with the maize starch added. The parameters of the texture profile of the ketchups analyzed slightly differed from the parameters of commercial ketchups, and the largest differences appeared in the range of hardness and adhesiveness. The application of the resistant starch preparations as a thickening agent to the production of the ketchup sauces has a positive effect on their colour. The botanical origin did not have any effect on the pH level of the analyzed products. The usefulness was confirmed of the RS34 type resistant starch, in particular of the potato and waxy maize starch, when applied as a thickener in ketchup type sauces.

Key words: resistant RS4 type starch,, ketchup, texture, rheology 