

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Ocena przydatności systemów pomiaru barwy do badań preparatów białek mleka i serwatki

ANNA DOBRZAŃSKA, DOROTA CAIS-SOKOLIŃSKA

UNIwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu,
Katedra Technologii Mleczarstwa

Słowa kluczowe: barwa, jasność, nasycenie, trójchromatyczność, mleko w proszku

STRESZCZENIE

Celem badań było wykorzystanie pomiarów kolorymetrycznych do analizy barwy w systemie CIE XYZ, układzie $L^*C^*h^\circ$ i systemie CIELAB wybranych preparatów białek mleka i serwatki w proszku, które charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością laktozy od 0,3% do 80,9% i białka w granicach od 10,8% do 90,6%. Największe zróżnicowanie jasności i współrzędnych trójchromatyczności odpowiadające zróżnicowaniu badanych produktów pod względem składu otrzymano w systemie CIELAB. Najbardziej jasnymi próbkami na podstawie indeksu oddalenia od bieli WI były: izolat białek serwatkowych, odtłuszczone i pełne mleko w proszku oraz koncentrat białek serwatkowych o największym udziale białka. Stopień nasycenia barwy serwatki w proszku i serwatki demineralizowanej w proszku był 2,4-krotnie większy od pozostałych próbek i wyniósł $C^*_{sr} = 36,92(-)$. Różnica barwy pomiędzy próbką koncentratu białek serwatkowych WPC 80 i izolatem białek serwatkowych $\Delta E = 5,40$, powinna być zauważalna przez obserwatora, a nie znalazła odzwierciedlenia w wynikach sensorycznej oceny jasności i nasycenia barwy.

Measuring the brightness and coordinate trichromaticity milk protein preparations

Keywords: color, brightness, saturation, trichromaticity, milk powder

ABSTRACT

The aim of the study was the use of colorimetric measurements to analyze the colors in the CIE XYZ system $L^*C^*h^\circ$ and the CIELAB system, certain preparations of milk protein and whey powder, which were characterized by diverse lactose from 0.3% to 80.9% and protein in the range of 10.8% to 90.6%. The largest difference in brightness and trichromaticity coordinates corresponding to the tested product differentiation in terms of composition was prepared in the CIELAB system. The most clear samples on the basis of an index of remoteness from white WI were: whey protein isolate, skimmed and whole milk powder and whey protein concentrate with the highest proportion of protein. The degree of saturation of whey powder and demineralized whey powder was 2.4-fold more of the other samples and was $C^*=36.92(-)$. Color difference between the sample whey protein concentrate WPC 80 and whey protein isolate $\Delta E=5.40$ should be noticeable by the observer and not reflected in the results of sensory evaluation of brightness and saturation.

1. WSTĘP

Barwę produktów spożywczych, podobnie jak każdego innego obiektu, postrzega się jako wrażenie wzrokowe wywołane przez widzialny zakres promieniowania elektromagnetycznego od 380 do 780 nm. Jednak interpretacja barwy przez odbiorcę jest procesem subiektywnym i uzależnionym od wielu czynników. Ma na nią wpływ: oko i jego budowa, stan psychofizyczny odbiorcy, rodzaj oświetlenia i wiele innych. Z tego powodu parametryczna interpretacja barwy nabiera szczególnego znaczenia w ocenie jakości produktów spożywczych, w tym przede wszystkim mlecznych, których barwa jest tak mało zróżnicowana [1-3].

Pomiary kolorymetryczne mleka i jego przetworów stanowią istotne źródło informacji o ich jakości, a także zakresie przemian zachodzących podczas ich dalszego przechowywania. Coraz częściej pomiar barwy wykorzystywany jest na etapie produkcji przetworów mlecznych, w tym szczególnie w proszku, a kolorymetry są montowane na liniach technologicznych do bezpośredniego monitorowania przebiegu cyklu produkcyjnego. Na podstawie pomiaru barwy odbywa się niejednokrotnie proces optymalizacji i doboru warunków procesu technologicznego [4, 5]. Konieczność standaryzacji jakości produktów mleka w proszku na podstawie parametrów pomiaru barwy nabiera obecnie szczególnego znaczenia, z uwagi na coraz częstsze praktyki technologiczne polegają-

ce na wstępnym frakcjonowaniu i wzbogacaniu składników mleka, a w dalszej kolejności poddawaniu ich procesowi suszenia [6, 7].

Najpopularniejszym sposobem opisu barwy mleka i jego przetworów jest model CIELAB opracowany przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (CIE – fr. *Commission Internationale de l'Eclairage*) w 1976 r. Prostopadle do płaszczyzny ab w punkcie barw achromatycznych znajduje się oś jasności barwy L o skali od 0 (czerń) do 100% (biel). Dodatkowo wartości współrzędnej a określają udział barwy czerwonej, ujemne – zielonej. Dodatkowo wartości współrzędnej b odnoszą się do udziału barwy żółtej, a ujemne – niebieskiej. CIELAB stanowi matematyczną transformację przestrzeni układu opartego na składowych trójchromatycznych X, Y i Z [8-10]:

$$L = 116 * f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - 16$$
$$a = 500 * \left(f\left(\frac{X}{X_0}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) \right)$$
$$b = 200 * \left(f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_0}\right) \right)$$

gdzie:

X, Y, Z – składowe trójchromatyczne barwy, otrzymane przez przekształcenie składowych R (red), G (green) i B (blue);

X_0, Y_0, Z_0 – składowe światła białego przyjętego za biel odniesienia.

Zależności wiążące wartości L, a, b ze składowymi X, Y, Z są zależnościami nieliniowymi i uwzględniają właściwości światła oświetlającego. Dla małych wartości, zależności przechodzą w liniowe. Funkcja jest określana w następujący sposób:

$$f(t) = t \frac{1}{3} \text{ dla } t > 0,008856$$
$$f(t) = 7,787t + \frac{16}{116} \text{ dla } t \leq 0,008856$$

Systemy barwy są zespołem informacji: źródła, obserwatora i obiektu. Mimo ciągłego rozpowszechniania układu CIELAB do opisu jakościowego produktów mlecznych, można niejednokrotnie spotkać prezentowane wyniki pomiarów, parametrów barwy w układach takich jak Hunter Lab, układ $L^*C^*h^\circ$, CIELUV bądź przy użyciu kolorymetrów substraktywnych np. kolorymetru tróchromatycznego Lovibonda-Schofielda zwanego tintometrem [11, 12]. Stwarza to wówczas wiele trudności z porównywaniem i interpretacją wyników takich pomiarów.

Celem przeprowadzonych badań było wykorzystanie pomiarów kolorymetrycznych do identyfikacji barwy produktów mlecznych w proszku w różnych układach optycznych i wskazanie ich ogólnej przydatności.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły handlowe preparaty białek mleka (Tab. 1), różniące się głównie zawartością białka, laktozy i soli mineralnych, które oznaczono metodami standardowymi [13].

Instrumentalny pomiar barwy przeprowadzono z wykorzystaniem różnych układów. Próbkę umieszczano w kuwecie 2/96G/10 firmy Starna-ScientificLtd (Essex, UK) ze szkła optycznego OG o wymiarach 28 mm x 16 mm, h = 40 mm i objętości $V = 7,2 \text{ cm}^3$. Pomiar był wykonywany przy źródle światła D65 i kącie obserwacji 10° . Wykorzystano aparat X-Rite SP-60 (Grandville, USA) wyposażony w geometrię sferyczną i komorę z wkładką ceramiczną DRS-811.

Na podstawie danych pomiarowych układu CIELAB wyliczono indeks oddalenia od bieli WI, czyli odległość euklidesową pomiędzy dwoma punktami w przestrzeni trójwymiarowej, korzystając z założeń: $L^* = 100\%$, $a^* = 0$ i $b^* = 0$. Jednocześnie wzór ten posłużył do oceny różnicy barwy dwóch

próbek jako odległości między odpowiadającymi ich barwie punktami w przestrzeni:

$$WI = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0,5}$$

Wyliczono także stopień nasycenia barwy C^* na podstawie wartości a^* pozycjonowanych jako -zielony/ +czerwony i wartości dla b^* pozycjonowanych jako -niebieski/ +żółty.*

$$C^* = [a^2 + b^2]^{0,5}$$

Jasność i barwę próbek oceniono także sensorycznie. Użyto skali intensywności od 1 do 10 punktów, gdzie 1 oznacza próbkę bardzo jasną, 10 najbardziej ciemną; w przypadku oceny barwy 1 oznacza barwę białą, a 10 – żółto-brunatną. Panel stanowił 10-osobowy zespół odpowiednio przeszkolony i przygotowany do oceny.

Doświadczenie oparto na pięciu cyklach powtórzeń (n=5). Każdy pomiar i oznaczenie wykonano trzykrotnie.

3. OMÓWIENIE I Dyskusja Wyników

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w zawartości białka pomiędzy serwatką i serwatką demineralizowaną w proszku, a także pomiędzy koncentratem białek serwatkowych WPC 35 i odtłuszczonym mlekiem w proszku (Tab. 1). Jednak produkty te różniły się istotnie zawartością laktozy i soli mineralnych, co mogło rzutować na zmierzone instrumentalnie parametry ich barwy. Spośród analizowanych wartości uzyskanych w trzech różnych systemach barwy największe zróżnicowanie odpowiadające zróżnicowaniu badanych produktów pod względem składu otrzymano w systemie CIELAB (Tab. 2). Jedynym parametrem różniącym barwę serwatki i serwatki demineralizowanej w proszku była jasność L^* . Zmierzona pomiędzy serwatkami w proszku ΔL^* wyniosła 5,26% i mogła wynikać jedynie z 10,6% różnicy zawartości laktozy i 4,2% zawartości soli mineralnych. Z kolei brak statystycznie istotnych różnic w zawartości laktozy pomiędzy koncentratem białek serwatkowych WPC 35 i pełnym mlekiem w proszku, a jednocześnie jednakowa zawartość soli mineralnych wskazuje, że największy wpływ na parametry barwy może mieć różnica w zawartości białka wynosząca 9,9%. Wykazano istotną różnicę pomiędzy tymi dwoma produktami mierząc wartość C^* , L^* i a^* . Jednocześnie

dalsza analiza parametrów barwy układu CIELAB wskazała, że najbardziej znacząca różnica zaistniała dla parametru b^* i wyniosła $\Delta b^* = 9,05$. Należy zaznaczyć, że powyższe rozważania dotyczą jedynie wpływu wybranych podstawowych składników koncentratów, a nie uwzględniają warunków ich wytwarzania. Jednak istniejące różnice składu badanych proszków znajdują najlepsze odzwierciedlenie w różnicach jasności L^* i parametrach a^* i b^* mierzonych w układzie CIELAB. Stąd, można wnioskować o jego przydatności do identyfikacji barwy różnych produktów mlecznych w proszku.

Na podstawie parametrów układu CIELAB wyliczono indeks oddalenia od bieli i stopień nasycenia badanych produktów mlecznych w proszku (Tab. 3). Najbardziej jasnymi próbkami były: izolat białek serwatkowych, odtłuszczone i pełne mleko w proszku oraz koncentrat białek serwatkowych

o największym udziale białka. Spośród wszystkich analizowanych próbek statystycznie istotnie wyróżniały się stopniem nasycenia barwy suszone serwatki. Średni stopień nasycenia barwy serwatki w proszku i serwatki demineralizowanej w proszku był 2,4-krotnie większy od pozostałych próbek i wyniósł $C^*_{sr} = 36,92(-)$. Taką tendencję zauważyli także oceniający barwę wizualnie. Współczynnik korelacji pomiędzy wynikami oceny sensorycznej a stopniem nasycenia barwy na podstawie instrumentalnie zmierzonych parametrów a^* i b^* wyniósł $r = 0,95$.

Analizując wyliczone różnice barwy pomiędzy badanymi próbkami należy stwierdzić, że mieściły się one w granicach ΔE od 1,49 do 33,69. Największe różnice (średnio powyżej $\Delta E = 20$) dotyczyły próbek, w których stwierdzono istotne różnice jasności i współrzędnych trójchromatyczności. Natomiast próbki, pomiędzy którymi nie stwierdzo-

Tabela 1 Podstawowy skład chemiczny wykorzystanych preparatów białek mleka w proszku, n=5

Table 1 The basic composition of formulations used in the powdered milk protein, n=5

Materiał badawczy	Zawartość (%)		
	białka	laktozy	soli mineralnych
Koncentrat białek serwatkowych WPC 35	35,8 ^c	40,5 ^c	6,9 ^b
Koncentrat białek serwatkowych WPC 65	64,7 ^d	17,2 ^b	5,4 ^b
Koncentrat białek serwatkowych WPC 80	79,4 ^e	1,4 ^a	1,1 ^a
Serwatka w proszku	11,7 ^a	70,3 ^e	8,4 ^c
Serwatka zdemineralizowana w proszku	10,8 ^a	80,9 ^f	4,2 ^b
Izolat białek serwatkowych	90,6 ^f	0,3 ^a	3,7 ^b
Odtłuszczone mleko w proszku	35,1 ^c	51,7 ^d	6,8 ^b
Pełne mleko w proszku	25,9 ^b	37,4 ^c	6,1 ^b

Tabela 2 Parametry barwy preparatów białek mleka w proszku, n=5

Table 2 Colour parameters protein preparations powdered milk, n=5

Materiał badawczy	System CIE XYZ			Układ $L^*C^*h^\circ$			System CIELAB		
	X	Y	Z	L^*	C^*	h°	L^* (%)	a^* (-)	b^* (-)
Koncentrat białek serwatkowych WPC 35	66,94 ^b	70,07 ^b	63,65 ^b	87,11 ^b	19,03 ^b	86,66 ^b	84,73 ^c	+1,08 ^a	+19,05 ^c
Koncentrat białek serwatkowych WPC 65	68,91 ^b	70,26 ^b	69,40 ^b	89,36 ^b	15,26 ^b	90,64 ^b	91,51 ^d	-0,12 ^a	+17,65 ^c
Koncentrat białek serwatkowych WPC 80	79,34 ^c	83,93 ^b	70,14 ^b	90,14 ^b	11,96 ^a	94,53 ^b	97,89 ^e	-0,56 ^a	+16,98 ^c
Serwatka w proszku	49,94 ^a	48,88 ^a	23,74 ^a	75,48 ^a	38,26 ^c	74,88 ^a	75,56 ^b	+9,95 ^b	+39,91 ^d
Serwatka zdemineralizowana w proszku	51,02 ^a	50,89 ^a	24,15 ^a	70,15 ^a	40,85 ^c	72,22 ^a	70,30 ^a	+12,41 ^b	+30,26 ^d
Izolat białek serwatkowych	89,85 ^d	89,91 ^c	76,40 ^b	93,40 ^b	9,14 ^a	96,31 ^b	93,12 ^d	+0,73 ^a	+14,80 ^b
Odtłuszczone mleko w proszku	80,89 ^c	84,73 ^b	72,91 ^b	93,77 ^b	13,56 ^a	85,55 ^b	92,33 ^d	+1,00 ^a	+13,56 ^b
Pełne mleko w proszku	72,97 ^b	77,25 ^b	70,14 ^b	90,58 ^b	10,01 ^a	93,44 ^b	90,60 ^d	-0,61 ^a	+10,00 ^a

no statystycznie istotnych różnic na podstawie zmierzonych parametrów, wykazywały różnicę w barwie dochodzącą nawet do $\Delta E=13,42$. Dotychczasowe, często cytowane w literaturze naukowej wartości ΔE nie znalazły więc odzwierciedlenia w wartościach wyliczonych na podstawie pomiarów barwy preparatów białek mleka. Próbkę te nie różniły się barwą i jasnością ocenioną sensorycznie, natomiast na podstawie wyliczonego ΔE wartości te mieściły się w granicach od 1,49 do 13,42. Według danych literaturowych [14] różnica ΔE poniżej 1 w barwie nie jest postrzegana. Dopiero przy $2 < \Delta E < 3,5$ różnicę w barwie zauważa niedoświadczony obserwator. Przy $\Delta E > 5$ postrzega się odrębne barwy. W omawianym doświad-

czeniu pomiędzy próbką koncentratu białek serwatkowych WPC 80 i izolatem białek serwatkowych wyznaczono $\Delta E=5,40$ (Tab. 4), która powinna być zauważalna przez obserwatora, a nie potwierdzają tego wyniki sensorycznej oceny jasności i nasycenia barwy (Tab. 3). Biała barwa mleka wywołana jest głównie rozproszeniem światła przez cząstki koloidalne kompleksu kazeinowo-wapniowego, obecnością nierozpuszczalnego ortofosforanu(V) triwapnia oraz słabo rozpuszczalnego wodorootofosforanu(V) wapnia. Zmiany barwy mleka wynikają głównie ze sposobu żywienia dotyczącego podaży pasz zielonych, co można wyrazić ilością β -karotenu w kilogramie tłuszczu mlecznego. Zależą także od warunków proce-

Tabela 3 Indeks oddalenia od bieli (WI) oraz stopień nasycenia (C*) barwy ocenionej instrumentalnie i sensorycznie preparatów białek mleka w proszku, n=5

Table 3 Index remoteness from white (WI) and the degree of saturation (C*) color evaluated instrumentally and sensory protein preparations powdered milk, n=5

Materiał badawczy	Ocena instrumentalna		Ocena sensoryczna (pkt, skala 1-10)	
	WI (-)	C* (-)	jasności	nasycenia barwy
Koncentrat białek serwatkowych WPC 35	24,44b	19,08a	1,1a	1,7a
Koncentrat białek serwatkowych WPC 65	19,59b	17,65a	1,2a	1,2a
Koncentrat białek serwatkowych WPC 80	17,12a	16,99a	1,1a	1,1a
Serwatka w proszku	47,84c	41,13b	8,4b	7,5b
Serwatka zdemineralizowana w proszku	44,18c	32,71b	7,9b	7,4b
Izolat białek serwatkowych	16,34a	14,82a	1,1a	1,2a
Odtłuszczone mleko w proszku	15,61a	13,60a	1,1a	1,3a
Pełne mleko w proszku	13,74a	10,02a	1,1a	1,1a

Tabela 4 Różnice barwy preparatów białek mleka w proszku wyliczone na podstawie instrumentalnego pomiaru jasności i współrzędnych trójchromatyczności, n=5

Table 4 Color difference protein preparations milk powder calculated on the basis of the instrumental measurement brightness and coordinate trichromaticity, n=5

ΔE	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-	7,03	13,42	24,45	21,50	9,41	9,38	10,92
2	7,03	-	6,43	29,18	27,67	3,38	4,32	7,72
3	13,42	6,43	-	33,69	33,25	5,40	6,71	10,09
4	24,45	29,18	33,69	-	11,26	32,00	32,49	35,10
5	21,50	27,67	33,25	11,26	-	29,94	29,91	31,50
6	9,41	3,38	5,40	32,00	29,94	-	1,49	5,58
7	9,38	4,32	6,71	32,49	29,91	1,49	-	4,27
8	10,92	7,72	10,09	35,10	31,50	5,58	4,27	-

Oznakowania próbek przyjęte w pierwszej kolumnie i w pierwszym rzędzie tabeli:

1 – Koncentrat białek serwatkowych WPC 35; 2 – Koncentrat białek serwatkowych WPC 65; 3 – Koncentrat białek serwatkowych WPC 80; 4 – Serwatka w proszku; 5 – Serwatka zdemineralizowana w proszku; 6 – Izolat białek serwatkowych; 7 – Odtłuszczone mleko w proszku; 8 – Pełne mleko w proszku.

su przetwórczego decydujących z kolei o nasileniu reakcji Maillarda [15, 16].

4. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepszym systemem do identyfikacji barwy preparatów białek w proszku jest układ CIE-LAB. System ten pozwala na wykazanie jak największego zróżnicowania pomiędzy badanymi próbkami z uwagi na różnice w ich podstawowym składzie chemicznym. Dzięki uzyskanym parametrom,

można szacować zawartość podstawowych składników w próbkach przy założeniu o jednakowych warunkach realizowanego procesu technologicznego. Wyniki przeprowadzonej oceny sensorycznej jasności i barwy produktów mlecznych w proszku nie odzwierciedlają różnic wykazanych podczas analizy instrumentalnej. Nie wykazano różnic barwy ocenionej sensorycznie nawet wtedy, gdy wyliczone na podstawie instrumentalnego pomiaru jasności i współrzędnych trójchromatyczności wartości ΔE były większe niż 5.

LITERATURA

- [1] Celestino E. L., Iyer M., Roginski H., Reconstituted UHT-treated milk: effects of raw milk, powder quality and storage conditions of UHT milk on its physico-chemical attributes and flavour. *International Dairy Journal*, 7, (2), 1997, 129-140.
- [2] Enright E., Bland P., Needs E. C., Kelly A. L., Proteolysis and physicochemical changes in milk on storage as affected by UHT treatment, plasmin activity and KIO_3 addition. *International Dairy Journal*, 9, 1991, 581-591.
- [3] Hurt E., Zulewska J., Newbold M., Barbano D. M., Micellar casein concentrate production with a 3X, 3-stage, uniform transmembrane pressure ceramic membrane process at 50°. *Journal of Dairy Science*, 93, (12), 2010, 5588-5600.
- [4] McCaig T. N., Extending the use of visible/near-infrared reflectance spectrophotometers to measure colour of food and agricultural products. *Food Research International*, 35, 2002, 731-736.
- [5] Zheng C. X., Sun D.-W., Zheng L. Y., Recent developments and applications of image features for food quality evaluation and inspection – a review. *Trends in Food Science and Technology*, 17(12), 2006, 642-655.
- [6] Caron A., Saint-Gelais D., Pouliot Y., Coagulation of milk enriched with ultrafiltered or diafiltered-microfiltered milk retentate powders. *International Dairy Journal*, 7, (6-7), 1997, 445-451.
- [7] Faka M., Lewis M. J., Grandison A. S., Deeth H., The effect of free Ca^{2+} on the heat stability and other characteristics of low-heat skim milk powder. *International Dairy Journal*, 19, 2009, 386-392.
- [8] Wu D., Sun D. W., Colour measurements by computer vision for food quality control. *Trends in Food Science and Technology*, 29, 2013, 5-20.
- [9] Stockman H. M. G., Gevers T., Color measurement by imaging spectrometry. *Computer Vision and Image Understanding*, 79, 2000, 236-249.
- [10] Leon K., Mery D., Pedreschi F., Leon J., Color measurement in $L^*a^*b^*$ units from RGB digital images. *Food Research International*, 39, 2006, 1084-1091.
- [11] Balaban M. O., Odabasi A. Z., Measuring color with machine vision. *Food Technology*, 60, 2006, 32-36.
- [12] Du C. J., Sun D.-W., Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 2004, 230-249.
- [13] AOAC, Official methods of analysis, 2, (16th ed.), USA, Association of Official Analytical Chemists, Food Composition, Additive, Natural Contaminants, 1995.
- [14] Obiedziński M., Wybrane zagadnienia z analizy żywności. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2009, 224.
- [15] Dooley A. E., Parker W. J., Blair H. T., Lopez-Villalobos N., Selection and segregation of herds for a valuable milk trait. *Livestock Science*, 102, 2006, 60-71.
- [16] Rufián-Henares J. N., Guerra-Hernandez E., García-Villanova B., Colour measurement as indicator for controlling the manufacture and storage of enteral formulas. *Food Control*, 17, 2006, 489-493.