

Elżbieta Biller, Adam Ekielski*, Robert Zaremba
*Katedra Organizacji i Inżynierii Produkcji,
Katedra Techniki i Technologii Gastronomicznej,
SGGW Warszawa.

PRÓBA OSZACOWANIA NIEZBĘDNEJ LICZBY POMIARÓW PRZY OZNACZANIU BARWY WYBRANYCH PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH

Streszczenie

Celem pracy była analiza parametrów barwy ($L^*a^*b^*$) wybranych surowców i produktów obrabianych termicznie, co miało dać odpowiedź na pytanie jak liczebna powinna być próba, by można było powiedzieć o jednoznacznym określeniu badanych parametrów z dokładnością równą 98%. Materiałem do badań była marchew surowa rozdrobniona w kostkę i poddana obróbce termicznej. Kolejnym surowcem były 3 rodzaje mąk typ 450 i wyprodukowane z nich ciasto drożdżowe. Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia stwierdzono, że do pomiaru barwy poszczególnych środków spożywczych należy opracowywać oddzielną metodykę. Publikując wyniki badań z pomiaru barwy żywności należy podawać dokładnie technikę postępowania (wielkość próby, sposób jej przygotowania i liczbę przeprowadzonych pomiarów).

Słowa kluczowe: pomiar barwy, system $L^*a^*b^*$, metodyka pomiarowa

Wprowadzenie

Znaczna część procesów technologicznych stosowanych w przemyśle spożywczym związana jest z intensywnym ogrzewaniem surowca i zachodzącymi w związku z tym zmianami, także dotyczącymi barwy. Zmiany zawartości naturalnych barwników są odzwierciedleniem stopnia zaawansowania zmian jakie nastąpiły w procesie technologicznym. Przykładowo Shin i Bhowmik [1995] wykorzystując instrumentalny pomiar barwy badali zmiany zawartości chlorofilu w groszku zielonym podczas procesu sterylizacji. Zmiana barwy była funkcją zastosowanej temperatury. Dlatego zmiany barwy produktu zachodzące na skutek przeprowadzonego procesu technologicznego (gotowania, pieczenia, smażenia, ekstrudowania) mogą stanowić wskaźnik pozwalający ocenić jego poprawność i pośrednio wpływ na zmiany chemiczne oraz straty składników odżywczych w otrzymanym na drodze obróbki termicznej wyrobie [Yam i Papadakis, 2004, Berry, 1998]. Zmiana barwy jest następstwem procesów karmelizacji i Maillarda, co sprawia, że może być ona miernikiem przeprowadzenia także takich operacji technologicznych jak sterylizacja, suszenie [Ahmed i inn., 2002], czy opiekanie [Özdemir i Devres, 2000]. Barwa może więc stanowić szybki i prosty miernik oceny jakości surowców [Denoyelle i Berny, 1999; Chen i Ramasawamy, 2002] oraz gotowych produktów. Jednak w większości badań opisywanych przez autorów nie podaje się dokładnego i precyzyjnego opisu metodyki, zgodnie z którą dokonywano pomiarów. Jest to o tyle istotne, że jeżeli pomiar taki ma być pośrednią metodą oceny wartości innych parametrów, to uzyskane wyniki powinny być powtarzalne oraz nie obciążone istotnym błędem przypadkowym.

Cel pracy

Celem pracy była próba oszacowania w przykładowych produktach spożywczych minimalnej niezbędnej liczby pomiarów jaką należy wykonać, aby uzyskać pomiar z określoną dokładnością.

Materiał i metody

Do pomiarów barwy wykorzystano chromametr firmy *Minolta* model *CR-310* stosując system pomiarowy $L^*a^*b^*$. Analizy przeprowadzono w warunkach światła odbitego D_{65} . Urządzenie przed badaniem kalibrowano na wzorcu bieli, temperatura próby była równa temperaturze otoczenia i wynosiła ok. 20 °C.

Do badań wybrano dwa zupełnie różne rodzaje materiałów (marchew surowa oraz obrobiona termicznie i mąka oraz sporządzone z niej ciasto drożdżowe) charakteryzujące się różnym stopniem rozdrobnienia a także inną specyfiką przemian zachodzących w trakcie obróbki. Pozwoliło to na obserwację zmian barwy i rozrzutu otrzymanych wyników w środkach o odmiennych właściwościach fizycznych. Marchew jest przykładem surowca niejednorodnego (wielobarwnego) i wyjątkowo trudnego do analizy barwy. Mąka jest jednolita w swojej strukturze, jednak produkty z niej wytwarzane stanowią również materiał trudny w ocenie. Analiza tak skrajnie różnych surowców umożliwiłaby zbadanie kierunku zmian barwy różnorodnych produktów spożywczych co jest niezbędne przy opracowywaniu metodyki pomiarowej.

Marchew pochodziła z jednej partii surowca. Obierano ją mechanicznie i rozdrabniano na kostkę o boku 8 mm przy użyciu rozdrabniarki gastronomicznej. Surowiec gotowano w piecu konwekcyjno-parowym i w steamerze (urządzeniu, w którym obróbka termiczna zachodzi w parze pod nadciśnieniem 50 kPa). W piecu konwekcyjno-parowym obrabiano marchew w ciągu 5, 10, 15 i 20 minut, natomiast w steamerze w ciągu 4, 6, 8 i 10 minut. Czas ogrzewania w obydwu urządzeniach został wyznaczony doświadczalnie we wcześniej prowadzonych badaniach.

W doświadczeniu wykorzystano trzy rodzaje mąki tortowej typ 450 o nazwie handlowej „SZYMANOWSKA”, „PYSZNA” oraz „LUBELLA”. Wszystkie mąki charakteryzowały się jednakową granulacją. Ciasto drożdżowe wykonano według receptury: 35 *dkg mąki*, ½ *szklanki mleka UHT 2 % tłuszczu*, 2 *jaja*, 3 *łyżki masła roślinnego*, 3 *łyżki cukru*, 2 *dkg drożdży*, *sól*, ½ *torebki cukru wanilinowego*. Ciasto było pieczone w piecu konwekcyjno-parowym w temperaturze 150 °C w czasie 30 min.

Barwę marchwi oznaczano wykorzystując naczynie o pojemności 2 l. Naczynie było wypełnione materiałem po brzegi. Głowicą pomiarową aparatu dokonywano pomiaru w kilku różnych miejscach na powierzchni, po czym mieszano surowiec (produkt) w całej objętości czynność powtarzając kilkakrotnie. Łączna liczba pomiarów wynosiła $n=20$. Taki sposób postępowania zastosowano do pomiaru barwy marchwi surowej oraz po różnych wariantach obróbki termicznej. Analogiczną technikę pomiaru zastosowano do oceny barwy mąki.

Powierzchnię ciasta po upieczeniu analizowano przykładając głowicę do powierzchni produktu w 20 – 24 różnych miejscach, wybierając jednolite (nie popękane) pola. Temperatura pomiaru wynosiła około 20 °C. Barwę pola przekroju ciasta po upieczeniu

mierzone po odkrojeniu porcji ciasta i ustawieniu próby w pozycji pionowej. Ciasto drożdżowe jest porowate stąd istotna jest duża wysokość próby, co może zminimalizować błąd pomiaru. Temperatura pomiaru wynosiła jak poprzednio – 20 °C.

Do oceny metodyki pomiarów wykorzystano analizę statystyczną.

W celu sprawdzenia zgodności uzyskanych wartości mierzonych parametrów z rozkładem normalnym zastosowano test Shapiro-Wilka. W przypadku potwierdzenia rozkładu normalnego, można bowiem przystąpić do określenia liczby niezbędnych do wykonania pomiarów (umożliwiających charakterystykę badanej populacji) przy założeniu dopuszczalnego błędu uzyskanego wyniku. Dlatego przeprowadzono próbną serię pomiarów. Obliczono wariancję S_n^2 otrzymanych wartości. Dla określonego przedziału ufności $p=0,99$ i założonego błędu względnego $\Delta_w= 2\%$ obliczono liczbę pomiarów niezbędnych do wykonania, przy której błąd estymacji wartości średniej x nie przekracza założonego. Przedział ufności dla parametru x przy znanym σ wyznaczany jest z zależności (1):

$$P\left(-\frac{t_\alpha \sqrt{S_n^2}}{\sqrt{n-1}} + X_n < x < \frac{t_\alpha \sqrt{S_n^2}}{\sqrt{n-1}} + X_n\right) = 1 - \alpha \quad (1)$$

długość przedziału ufności jest równa (2)

$$2 \frac{t_\alpha \sqrt{S_n^2}}{\sqrt{n-1}} \quad (2)$$

nakładając warunek

$\Delta_w = 2\%$

$$\Delta = \frac{\Delta_w}{100} x = \frac{t_\alpha \sqrt{S_n^2}}{\sqrt{n-1}} \quad (3)$$

$$n_1 = \frac{t_\alpha^2 S_n^2}{\Delta^2}, \quad n_1 - \text{liczba wymaganych pomiarów.} \quad (4)$$

Wyniki badań i ich analiza

W tabeli 1 zamieszczono wartości parametru L^* (jasności) uzyskane w wyniku przeprowadzonego doświadczenia.

Tabela 1. Pomiary parametru L^*

Table 1. Measurements of L^* parameter

Materiał	n	L_{sr}	Δ [2%]	n_1
marchew surowa	20	52.46	1.05	125
piec k-p, 5 min	20	50.49	1.01	8
piec k-p, 10 min	20	48.66	0.97	10
piec k-p, 15 min	20	50.64	1.01	8
piec k-p, 20 min	20	30.39	0.61	31
steamer, 4 min	20	51.04	1.02	5
steamer, 6 min	20	49.32	0.99	24
steamer, 8 min	20	50.78	1.02	19
steamer, 10 min	20	30.03	0.60	13
mąka SZYMANOWSKA	20	88.25	1.765	2
mąka LUBELLA	20	88.42	1.768	2
mąka PYSZNA	20	89.43	1.788	2
powierzchnia SZYMAN	24	50.70	1.0139	32
powierzchnia LUBELLA	24	48.92	0.978	6
powierzchnia PYSZNA	24	58.83	1.1766	9
przekrój SZYMAN	24	74.36	1.4872	7
przekrój LUBELLA	24	74.13	1.48	7
przekrój PYSZNA	24	71.56	1.4312	11

Powtarzalne wyniki pomiarów parametru L^* uzyskano analizując barwę mąki (we wszystkich trzech przypadkach). Obliczona liczba niezbędnych pomiarów wynosiła 2. Ma to zapewne związek z granulacją surowca – ze znacznym stopniem jego rozdrobnienia, co powoduje ujednoczenie jego cech i wyeliminowanie wpływu kształtu na ostateczny wynik pomiaru. Dla pozostałych przypadków ilość pomiarów jaką należałoby wykonać w celu scharakteryzowania populacji była różna w zależności od rodzaju produktu. Najwyższą zmienność parametru L^* stwierdzono w przypadku marchwi surowej.

Wartości parametru a^* zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Pomiary parametru a*
 Table 2. Measurements of a* parameter

Materiał	n	a_{sr}	Δ [2%]	n₁
marchew surowa	20	34.08	0.68	681
piec k-p, 5 min	20	28.91	0.58	19
piec k-p, 10 min	20	27.30	0.55	31
piec k-p, 15 min	20	26.57	0.53	41
piec k-p, 20 min	20	18.19	0.36	56
steamer, 4 min	20	27.18	0.54	39
steamer, 6 min	20	27.12	0.54	60
steamer, 8 min	20	26.25	0.53	1255
steamer, 10 min	20	18.89	0.38	42
mąka SZYMANOWSKA	20	-0.13	-0.00265	6061
mąka LUBELLA	20	-0.14	-0.0028	1188
mąka PYSZNA	20	-0.32	-0.0064	86
Materiał	n	a_{sr}	Δ [2%]	n₁
powierzchnia SZYMAN	24	17.14	0.34285	14
powierzchnia LUBELLA	24	17.25	0.345133	6
powierzchnia PYSZNA	24	13.93	0.2786	32
przekrój SZYMAN	24	-2.46	-0.04928	69
przekrój LUBELLA	24	-2.54	-0.05095	121
przekrój PYSZNA	24	-2.77	-0.05551	34

Analizując otrzymane wyniki pojawia się pytanie, czy ogromna wyliczona liczba pomiarów dla mąk wynika z rzeczywistych zmian parametru a*. Wskazania zapisywane są z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Dla wartości średnich poniżej jedności zaokrąglenie do drugiej cyfry po przecinku jest przyczyną wprowadzenia dużego błędu związanego właśnie z zaokrągleniem. Można tego uniknąć tylko poprzez wprowadzenie trzeciej cyfry znaczącej. A jeżeli jest to niemożliwe zmianę skali przyrządu (wprowadzenie wzmocnienia proporcjonalnego lub logarytmicznego w samym przyrządzie). Wartości parametru b* zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Pomiary parametru b^*
 Table 3. Measurements of b^* parameter

Material	n	b_{sr}	Δ [2%]	n_1
marchew surowa	20	54.16	1.08	492
piec k-p, 5 min	20	25.37	0.51	54
piec k-p, 10 min	20	25.74	0.52	406
piec k-p, 15 min	20	20.97	0.42	271
piec k-p, 20 min	20	13.92	0.29	864
steamer, 4 min	20	24.37	0.49	226
steamer, 6 min	20	27.64	0.56	153
steamer, 8 min	20	22.08	0.44	551
steamer, 10 min	20	18.40	0.37	116
mąka SZYMAN	20	9.70	0.19401	18
mąka LUBELLA	20	9.86	0.19713	10
mąka PYSZNA	20	9.16	0.18321	3
powierzchnia SZYMAN	24	32.40	0.647967	45
powierzchnia LUBELLA	24	30.67	0.6133	16
powierzchnia PYSZNA	24	37.32	0.746458	9
przekrój SZYMAN	24	22.04	0.440808	111
przekrój LUBELLA	24	23.31	0.46625	121
przekrój PYSZNA	24	21.30	0.42595	36

Rozrzut wartości parametru b^* był zbliżony do wyników rozrzutu parametru a^* . Sugeruje to konieczność wykonywania znacznej liczby pomiarów w celu uzyskania poprawnej wartości wskaźnika b^* .

Wnioski

Procesy przeprowadzane z udziałem surowców spożywczych w różnym stopniu wpływają na przedziały zmienności poszczególnych parametrów barwy. Dlatego wykorzystując analizę barwy jako wskaźnik jakościowy należy dla każdego surowca, półproduktu czy produktu opracować oddzielną, przydatną dla przeprowadzanego doświadczenia, metodykę pomiarową.

Dokonywanie pojedynczych, czy zaledwie kilkakrotnych pomiarów w większości przypadków nie odzwierciedla cech materiału i nie może być uznawane jako właściwy miernik.

W przeprowadzanych badaniach jakościowych powinno podawać się szczegółowo technikę pomiarów oraz liczbę wykonywanych prób odnosząc je do prawdopodobieństwa z jakim odzwierciedlają cechy badanego materiału.

Może właściwym rozwiązaniem byłoby przyjęcie, że naturą materiału badanego jest jego znaczna zmienność w obrębie parametrów $L^*a^*b^*$ i zastosowanie filozofii: nie ma wartości rzeczywistej, istnieje tylko prawdopodobieństwo jej uzyskania.

Bibliografia

Ahmed J., Shivhare U. S., Ramasawamy H. S., 2002; A Fraction Conversion Kinetic Model for Thermal Degradation of Color in Red Chilli Pure and Paste; *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 497

Berry B., W., 1998; Color of cooked beef patties as influenced by formulation and final internal temperature; *Food Research International*; 7, 473

Chen C. R., Ramasawamy H. S., 2002; Color and Texture Change Kinetics in Ripening Bananas; *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 415

Denoyelle C., Berny F., 1999; Objective measurement of veal color for classification purposes; *Meat Science*, 53, 203.

Özdemir M., Devres O., 2000; Analysis of color development during roasting of hazelnuts using response surface methodology; *Journal of Food Engineering*, 45, 17

Shin S., Bhowmik S. R., 1995; Thermal Kinetics of Color Changes in Pea Puree; *Journal of Food Engineering*, 24, 77

Yam K. L., Papadakis S. E., 2004; A sample digital imaging method for measuring and analysing color of food surface; *Journal of Food Engineering*, 61, 137.

AN ATTEMPT TO DEVELOPING METHODOLOGY OF COLOUR DETERMINATION FOR SELECTED PRODUCTS

Summary

The studies were carried out to analyze the colour parameters ($L^*a^*b^*$) of selected heated raw materials and products. The aim to answer the question how large (numerous) should be the sample, to get an univocal determination of tested parameters at the accuracy of 98%. The materials for experiments were: raw carrot roots cut into cubes and subjected to thermal treatment, as well as three kinds of meal and raised dough produced of them. The experiments showed that in order to measure the colour of particular products, separate methods ought to be developed in accordance to the kind, form and fineness degree of material tested. At publishing the results of measuring food colour, the technical procedure should be given in details (size of the sample, way of treatment and the number of measurement taken).

Key words: colour measurement, $L^*a^*b^*$ system, measurement ring method.

Recenzent – Stanisław Matyka