

JANUSZ CZAPSKI, DOROTA LIMANÓWKA-JACYGRAD, ANNA MILLER

PRZEWIDYWANIE BARWY MIESZANIN ROZTWORÓW CZERWONYCH BARWNIKÓW BURAKA ĆWIKŁOWEGO I KARMELU

Streszczenie

W pracy określano możliwość zastosowania metody płaszczyzny odpowiedzi dla określenia jakości barwy mieszanin roztworów barwników z buraka ćwikłowego i karmelu. Stwierdzono, że metoda ta umożliwia przewidywanie dla takich mieszanin parametrów barwy w układzie CIE oraz jej naturalności i pożądalności. W badanym zakresie pH 2,4–4,5 kwasowość środowiska nie miała wpływu na jakość barwy.

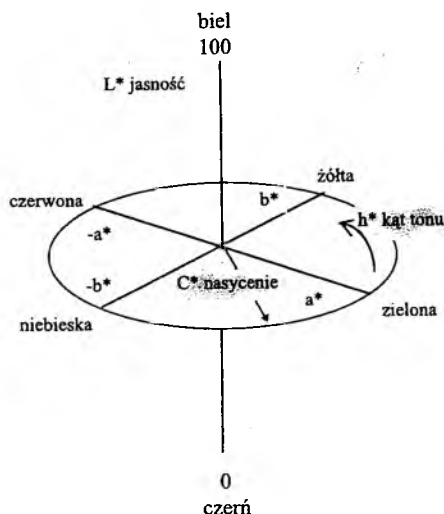
Wprowadzenie

Pod względem psychofizycznym barwa charakteryzuje się: tonem, jasnością i nasyceniem. Wielkości te są niezależne od siebie, aczkolwiek przy ocenie sensorycznej nie można wyeliminować wzajemnego ich wpływu na siebie.

Każdą barwę można otrzymać przez mieszanie 3 barw podstawowych, liniowo od siebie niezależnych. Dla opisu barwy potrzebne są trzy wielkości, a więc do przedstawienia barwy konieczna jest przestrzeń trójwymiarowa. Można do tego celu wykorzystać składowe barwy, które są wielkościami wyrażającymi ilości wystandaryzowanych barw podstawowych: czerwonej, zielonej i niebieskiej. Oznaczane są one literami X, Y i Z, a ich wartości są wykorzystywane do wyliczenia parametrów barwy w innych układach.

Dobrym modelem przestrzeni barw jest układ CIELAB (rys. 1). Na płaszczyźnie umieszczono barwy o różnej chromatyczności i nasyceniu, a ich położenie określają wartości a^* i b^* . Zmiany udziału barw zielonej i czerwonej reprezentuje parametr a^* , natomiast barw niebieskiej i żółtej parametr b^* . Odległość od płaszczyzny określa jasność barwy L^* . Nasycenie barwy jest charakteryzowane przez odległość od środka

układu C^* , a ton przez wartość kąta h^* . Jednoznaczną charakterystykę barwy otrzymuje się albo przez podanie wartości L^* , a^* i b^* lub L^* , C^* i h^* . System ten chętnie jest stosowany w przemyśle ze względu na klarowność układu przestrzeni barw.



Rys. 1. Schemat układu barwy w układzie CIELAB.

Burak ćwikłowy zawiera 2 grupy barwników betalainowych: czerwone, a w zasadzie fioletowe, betacyjany i żółte betaksantyny. Głównym barwnikiem betacyjanowym jest betanina. Stosunek zawartości barwników czerwonych do żółtych zależy m.in. od odmiany buraka oraz technologii otrzymywania soku i waha się zwykle od 1 do 3.

Burak ćwikłowy jest dobrym źródłem fioletowych barwników betacyjanowych, których barwa nie jest typowa dla innych, niż buraki, surowców żywnościowych. Przez zmieszanie barwników fioletowych z żółtymi można otrzymać barwę czerwoną.

Teoretycznie barwę mieszanin można określić wykonując działania arytmetyczne, korzystając z praw addytywności barw. W praktyce nie zawsze jest to możliwe. Między innymi stwierdzono, że barwy mieszanin win nie można wyznaczyć przez działania arytmetyczne na parametrach barwy składników wyjściowych [3]. W przypadku win różowych podjęto próby przewidywania barwy z zastosowaniem analizy składowych głównych [2], a w przypadku win czerwonych zastosowano metodę wielomianów Scheffé' a [4].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości przewidywania barwy mieszanin barwników buraka ćwikłowego o wysokim stosunku zawartości barwników czerwonych do żółtych i karmelu z wykorzystaniem metody płaszczyzn odpowiedzi.

Materiały i metody badań

W doświadczeniach stosowano dwa rodzaje barwników:

- a) koncentrat soku buraka ćwikłowego firmy PPH AGRO-MAT z Grodziska Wlkp. o wysokim stosunku zawartości barwników czerwonych do żółtych:
 - zawartość barwników czerwonych 1,34%,
 - zawartość barwników żółtych 0,39%,
- b) karmel słodowy (ang.: malt brown) 50S-WS-P firmy Christian Hansen. Jest to karmel otrzymany na drodze karmelizacji wyciągu ze słodu.

Planowanie eksperymentu metodą płaszczyzn odpowiedzi

Metoda płaszczyzn odpowiedzi zakłada przeprowadzenie określonej liczby doświadczeń przy kilku poziomach badanych czynników dla jednoczesnego badania kilku współdziałających czynników doświadczalnych na określone cechy jednostki doświadczalnej [1]. Otrzymany materiał może być wykorzystany m.in. do:

- oceny istotności wpływu różnych czynników na badaną cechę;
- oceny istotności interakcji zachodzących między kilkoma różnymi czynnikami;
- opisanie za pomocą równań matematycznych oddziaływania kilku czynników na badaną cechę;
- optymalizacji wartości czynników dla uzyskania określonej wartości cechy.

Postępowanie przy optymalizacji planu doświadczenia składa się z następujących etapów:

1. Dokładne zdefiniowanie obiektu i celu badań oraz identyfikacja czynników oraz odpowiedzi (badanych parametrów). Czynniki mogą obejmować stężenia składników albo parametry procesu.
2. Sformułowanie poprawnego planu doświadczenia. Plan przedstawia kombinacje poziomów czynników, przy czym liczba punktów pomiarowych i ich rozmieszczenie w przestrzeni musi zapewnić dopasowanie modelu opisanego przez wielomian o odpowiednim rzędzie.
3. Dopasowanie modelu do danych. Miarami dopasowania są: test braku dopasowania (lack-of-fit test) oraz kwadrat współczynnika korelacji wyznaczony w analizie wariancji. Dopasowany model jest równaniem płaszczyzny o odpowiednim stopniu wielomianu.
4. Testowanie danych na podstawie równań płaszczyzn odpowiedzi.

Obliczone równanie płaszczyzny pozwala na graficzne wykreślenie zależności pomiędzy czynnikami a wartościami odpowiedzi w przestrzeni trójwymiarowej. Powierzchnię każdej odpowiedzi reprezentuje wykres, którego osie poziome to zakresy dwóch czynników, a oś pionową stanowi badana odpowiedź. W przypadku badania

więcej niż dwóch czynników, pozostałe czynniki są pozostawione na stałym poziomie. Krojąc płaszczyznę wzdłuż różnych poziomów odpowiedzi można uzyskać wykres dwuwymiarowy na płaszczyźnie, analogiczny do mapy topograficznej. Z wykresu konturowego możliwy jest również wybór poziomów czynników dla uzyskania optymalnych wartości odpowiedzi.

Przy zakładaniu doświadczeń oraz ich analizie posługiwano się programem Design-Expert ver. 4.1 firmy Stat-Ease (USA).

W doświadczeniach jako czynniki doświadczalne niezależne przyjęto (tab. 1):

- stężenia barwników czerwonych buraka - betaniny,
- stężenie karmelu,
- pH.

Jako odpowiedzi (zmiennie zależne) określano:

- składowe barwy X, Y, Z;
- parametry barwy L^* , a^* , b^* , C^* , h^* w systemie 1976 CIELAB;
- natężenie, naturalność i typowość barwy ocenianą sensorycznie.

Po wybraniu zakresu czynników i wprowadzeniu ich do programu komputerowego wybierano model planu i jego rząd. Wyboru modelu dokonywano na podstawie kryteriów podanych w opisie programu Design-Expert [6]. W doświadczeniach I, II i III przyjęto sześcienny model optymalny typu D-optimal. W takim przypadku każdy czynnik przyjmuje pięć poziomów: -1, -0,33, 0, 0,33, 1. Wartość -1 i +1 odpowiada najniższemu i najwyższemu poziomowi czynnika. Liczba punktów pomiarowych wynosiła 23, a w 5 punktach próby były powtórzone dla obliczenia błędu. Doświadczenie IV założono dla modelu z 3 poziomami czynników; liczba punktów pomiarowych wynosiła 30, a powtórzeń 5.

Tabela 1

Zestawienie zakresów poziomów czynników doświadczalnych

| Numer doświadczenia | Czynnik A: pH | Czynnik B: stężenie betaniny g/l | Czynnik C: stężenie karmelu g/l |
|---------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| I | 2,4–4,5 | 0,004–0,040 | 0,15–0,9 |
| II | 2,4–4,5 | 0,004–0,054 | 0,07–1,2 |
| III | 2,4–4,5 | 0,021–0,214 | 0,6–3,6 |
| IV | 2,4–4,5 | 0,004–0,214 | 0,06–3,6 |

Po przeprowadzeniu doświadczenia dokonano analizy danych. Na podstawie analizy wariancji dokonywano najpierw wyboru modelu, a następnie jego oceny. Model wybierano sprawdzając: istotność modelu, stopień dopasowania, pierwiastek śred-

niego błędu standardowego RMSE (ang.: root mean square error). Następnym etapem było utworzenie wykresów płaszczyzn odpowiedzi na podstawie obliczonych równań. Zależności przedstawiano w przestrzeni trójwymiarowej.

Pomiar barwy i stężenia barwników

Pomiary barwy przeprowadzono na spektrofotometrze HITACHI U3000, wyposażonym w program komputerowy do obliczania parametrów barwy na podstawie widma absorpcji światła. Pomiar odbywał się w świetle przepuszczonym, przy prędkości skanowania 600 nm/min i szczeliny 1,0 nm, źródle światła C. Oznaczenia przeprowadzono w kuwetach o grubości warstwy 1 cm, próbą odniesienia była woda destylowana.

Próby przed pomiarem wirowano przez 10 min. przy 15 tys.obr./min na wirówce MPW-210.

Oznaczenie zawartości barwników betalainowych przeprowadzono spektrofotometryczną metodą różnicową wg Nilssona [5].

Ocena sensoryczna

Ocenę sensoryczną przeprowadzono w specjalnie do tego celu wyposażonym pomieszczeniu, wyposażonym w standardowe źródło światła białego, przy wyeliminowaniu światła dziennego. Próby były oceniane w prostopadłościennych naczynkach o grubości warstwy 2 cm. Ocenę przeprowadzała komisja złożona z 8–10 osób.

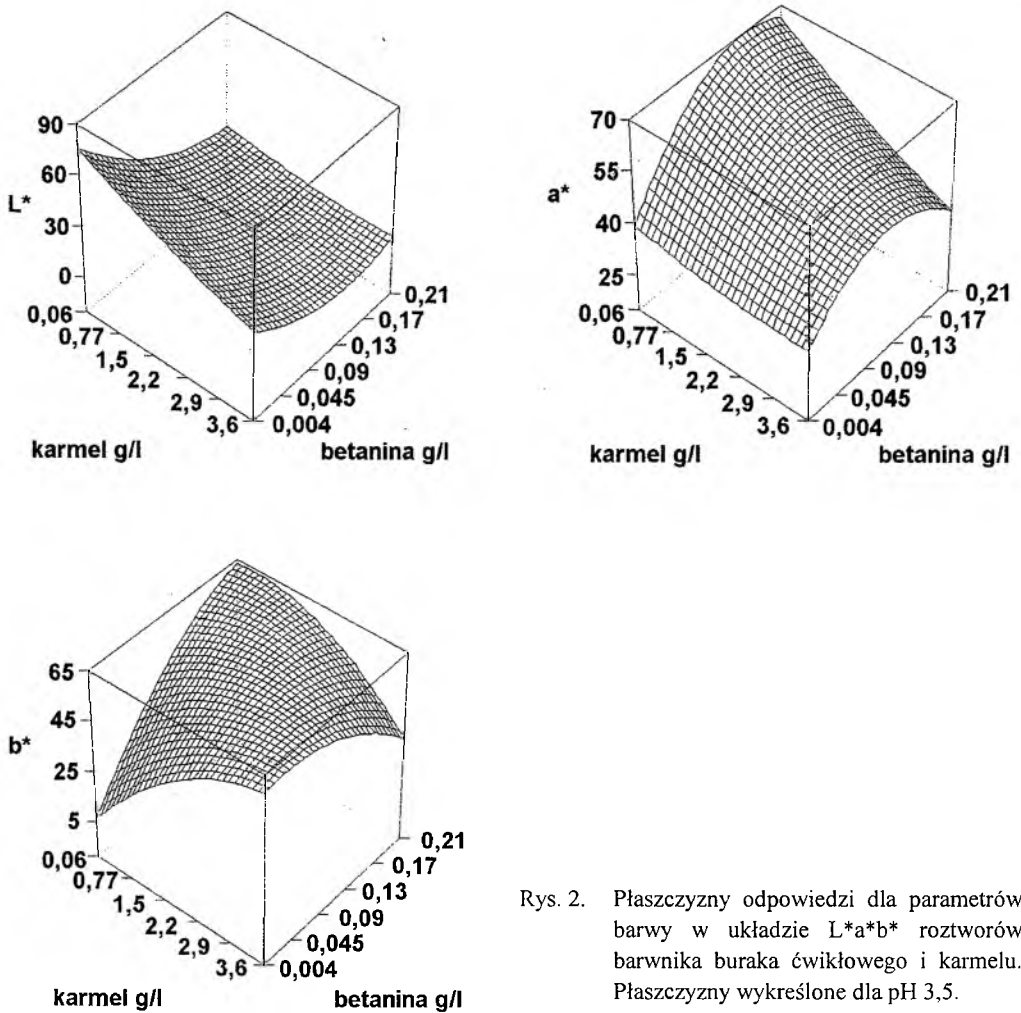
Oceniano:

- natężenie barwy w skali od 1 (bardzo jasna) do 10 (bardzo ciemna) punktów;
- naturalność barwy od 1 (bardzo sztuczna) do 10 (bardzo naturalna) punktów;
- pożądalność do barwienia napojów i soków owocowych od 1 (bardzo niepożądana) do 10 (bardzo pożądana) punktów;
- ton barwy – słownie.

Omówienie wyników

Najlepsze dopasowanie dla większości odpowiedzi uzyskano dla modelu sześciennego. Wartości współczynnika korelacji były wysokie, a RMSE istotnie niskie. Wartości RMSE w poszczególnych doświadczeniach różniły się i były najwyższe dla doświadczenia IV, gdzie różnica składowych barwy roztworów była największa ze względu na duży zakres stężeń barwników.

Na podstawie uzyskanych równań stwierdzono, że czynnik pH w zakresie 2,4–4,5 miał niewielki wpływ na wartości badanych parametrów barwy mieszanin.



Rys. 2. Płaszczyzny odpowiedzi dla parametrów barwy w układzie $L^*a^*b^*$ roztworów barwnika buraka ćwikłowego i karmelu. Płaszczyzny wykreślone dla pH 3,5.

Na rys. 2 przedstawiono płaszczyzny odpowiedzi dla parametrów barwy L^* , a^* i b^* w zależności od stężenia betaniny i karmelu dla doświadczenia IV. Dla pozostałych doświadczeń obserwowano podobny charakter zależności.

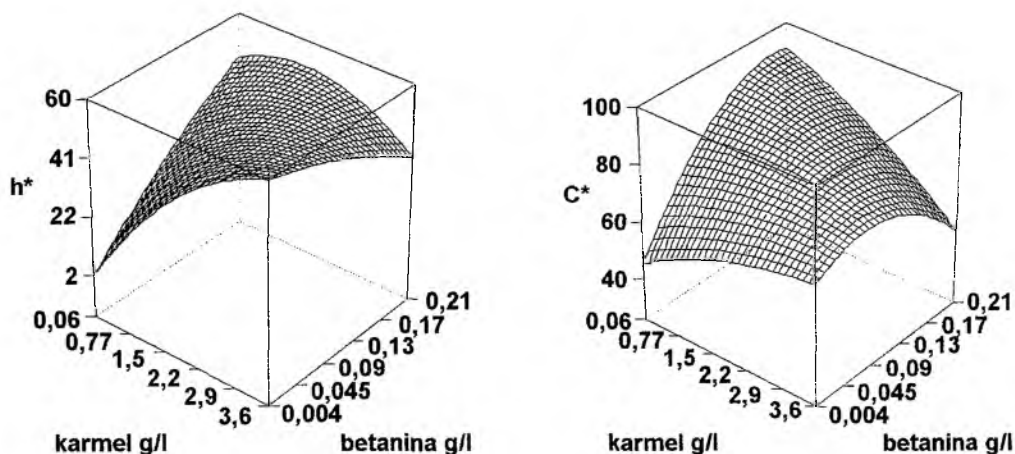
Na podstawie analizy wykresów płaszczyzn odpowiedzi można sformułować następujące zależności odnośnie zmian parametrów barwy:

- wartości składowych barwy X, Y i Z – zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia barwników buraka i karmelu. Jest to zgodne z oczekiwaniami – wartości te są proporcjonalne do przepuszczalności światła przez próbę,

- jasność L^* – zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia barwników buraka i karmelu. W układzie CIELAB jasność L^* jest proporcjonalna do pierwiastka 3 stopnia wartości składowej Y ,
- a^* – wzrasta wraz ze zwiększaniem się stężenia barwników buraka, przy czym wzrost ten jest szczególnie duży przy niskich stężeniach karmelu, a mniejszy przy wysokich. Wzrost parametru a^* wskazuje na zwiększenie się udziału barwy czerwonej,
- b^* – zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia barwników buraka i karmelu. Wzrost wartości parametru b^* wskazuje na zwiększenie się udziału barwy żółtej.

Analiza równań płaszczyzn odpowiedzi wskazuje na interakcję parametrów barwy barwników buraka i karmelu. Szczególnie wyraźne jest to w przypadku wartości parametru b^* , co widoczne jest również na rys. 2.

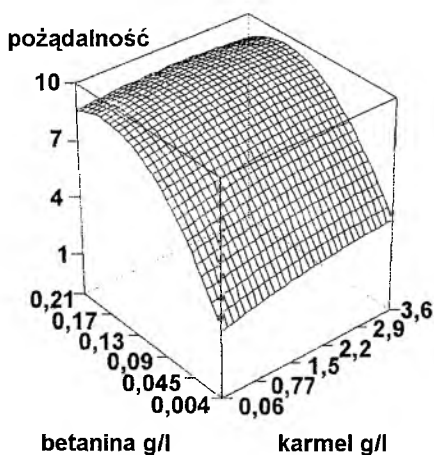
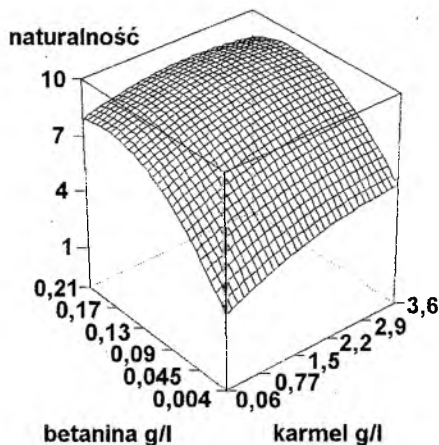
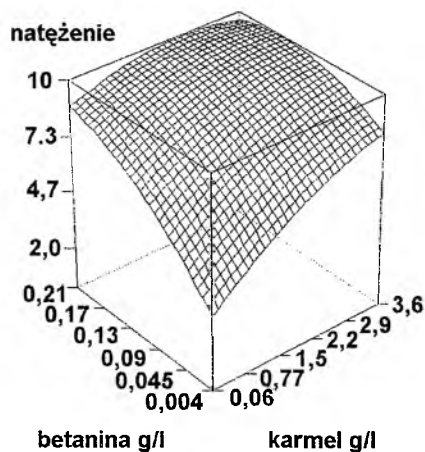
Wzrost stężenia betacyjanów lub karmelu powoduje wyraźne przesunięcie tonu (h^*) w kierunku czerwieni i zmniejszenie nasycenia (C^*) tylko przy niskich stężeniach drugiego barwnika (rys. 3).



Rys. 3. Płaszczyzny odpowiedzi dla wartości tonu h^* i nasycenia C^* barwy roztworów barwnika buraka i karmelu. Płaszczyzny wykreślone dla pH 3,5.

Dla natężenia i naturalności barwy wyraźnie widoczne jest, że oceny zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia barwników buraka i karmelu (rys. 4). Wzrost pożądaności barwy związany jest głównie ze wzrostem stężenia betaniny. W przypadku natężenia barwy taki kierunek zmian wartości ocen jest związany ze wzrostem intensywności barwy wraz ze zwiększaniem stężenia barwników. Barwniki buraka i karmelu

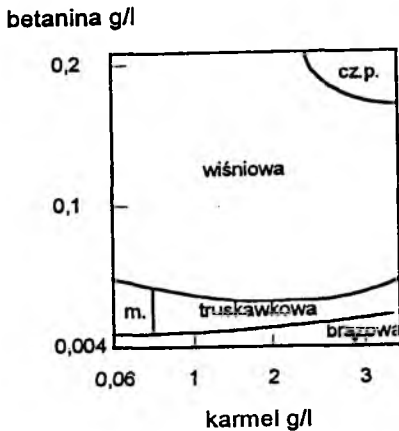
mają odcień fioletowy, dodatek karmelu powoduje zmianę tonu w kierunku tonu czerwonego.



Rys. 4. Płaszczyzny odpowiedzi dla oceny sensorycznej barwy roztworów barwnika buraka ćwikłowego i karmelu. Płaszczyzny wykreślone dla pH 3,5.

Realizacja doświadczeń I-IV przy użyciu tej samej partii barwników umożliwiła porównanie dokładności przewidywania parametrów barwy przy zmiennej różnicy stężenia barwników. W tym celu wybrano 9 punktów ze wspólnego zakresu zmiennych dla tych doświadczeń i wyliczono dla nich z równań płaszczyzn wartości składowych barwy oraz oceny natężenia, naturalności i pożądalności. Obliczone wartości dla poszczególnych punktów są bardzo zbliżone, co świadczy o dużej dokładności

przewidywania parametrów barwy i wyników oceny sensorycznej. Wskazuje to na przydatność metody płaszczyzn odpowiedzi dla przewidywania jakości mieszanin barwników.



Rys. 5. Ton barwy roztworów barwnika buraka ćwikłowego i karmelu. Barwa: m. – malinowa, cz.p. – czarna porzeczka.

fioletowo-czerwony ze słownym opisem: „wiśniowy”. Możliwe jest uzyskanie typowej dla napojów z owoców kolorowych czerwieni na drodze zmieszania w odpowiednich stosunkach ilościowych czerwono-fioletowych barwników betacyjanowych z brązowym karmelem.

Wnioski

1. Metoda płaszczyzn odpowiedzi może być stosowana do przewidywania jakości barwy mieszaniny roztworu barwników buraka ćwikłowego i karmelu. Możliwe jest określenie parametrów barwy w układzie CIE oraz wartości oceny sensorycznej.
2. Barwa mieszanin barwników buraka ćwikłowego i karmelu w małym stopniu zależy od kwasowości środowiska w zakresie pH 2,4–4,5.
3. Dodanie karmelu do fioletowych betacyjanów powoduje zmianę tonu w kierunku czerwieni. Umożliwia to uzyskanie barw typowych dla napojów i soków z owoców kolorowych.

Praca wykonana w ramach grantu KBN 5 S 307 019 07.

Na rys. 5 przedstawiono wpływ stężenia betaniny i karmelu na rodzaj barwy mieszaniny w przeprowadzonych doświadczeniach.

Przy najniższych stężeniach betaniny i wysokich stężeniach karmelu mieszaniny mają ton brązowy i oceniane są jako: „herbata”, „napój” lub „sok truskawkowy po intensywnym ogrzewaniu”. Barwy te charakteryzują się wysokimi wartościami parametru b^* przy niskich wartościach parametru a^* . Dla niskich stężeń obu barwników w badanym zakresie można przyporządkować określenia: „napój” lub „sok malinowy” oraz ton różowy lub fioletowy. Barwy te mają niskie nasycenie. Przy wzroście stężenia barwników betacyjanowych i karmelu tonem charakteryzującym mieszaniny jest czerwono-fioletowy i

LITERATURA

- [1] Gacula M.C.: Design and analysis of sensory optimization. Food and Nutrition Press. Trumbull, Connecticut 1993.
- [2] Garcia-Jares C., Médina B.: Research on white and red wine blending in the production of rosé wines by means of the partial least squares method. *J. Sci. Food Agric.*, **63**, 1993, 349.
- [3] Neguerela A.I., Echavarri J.F., Los Arcos M.L., Lopez de Castro M.P.: Contribution to the study of wine's color: Application of Scheffé's design to calculus of color of three red wine mixtures. *Opt. Pur. Apl.*, **21**, 1988, 45.
- [4] Negueruela A.I., Echavarri J.F., Los Arcos M.L., Lopez de Castro M.P.: Study of colour of quaternary mixtures of wines by means of the Scheffé design. *Am. J. Enol. Vitic.*, **41**, 1990, 232.
- [5] Nilsson T.: Studies into the pigments in beetroot. *Lantbrukshögskolans Annaler*, **36**, 1970, 179.
- [6] Stat-Ease, Inc. Minneapolis, USA. Design-Expert. Software for response surface methodology and mixture experiments. Ver. 4.0. User's Guide. 1993.

PREDICTION OF THE COLOUR OF RED BEET PIGMENTS AND CARAMEL SOLUTIONS MIXTURES

S u m m a r y

The aim of this study was to determine whether the response surface method can be used to estimate the colour quality of betalains and caramel mixtures.

It was found that this method provides possibilities for the predict in such mixtures colour parameters in the CIE system and their naturalness and desirability.

Acidity within the examined range of (pH 2.4–4.5) had no influence on the colour quality. ☒