

## Estudio preliminar sobre la utilidad del color para clasificar los zumos de naranja según su elaboración

### Preliminary study on the utility of colour to classify orange juices attending to their processing

Rocío Fernández-Vázquez<sup>(S)</sup>, Carla C. Stinco, María L. Escudero-Gilete, Antonio J. Meléndez-Martínez, Francisco J. Heredia<sup>(S)</sup>, Isabel M. Vicario<sup>(\*)</sup>

Laboratorio de Color y Calidad de Alimentos. Departamento de Nutrición y Bromatología, Toxicología y Medicina Legal. Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla, Spain.

(\*)Email: vicario@us.es

S: miembro de SEDOPTICA / SEDOPTICA member

Recibido / Received: 02/09/2010. Versión revisada / revised versión: 08/10/2010. Aceptado / Accepted: 09/10/2010

#### RESUMEN:

En este trabajo se caracteriza el color de los zumos de naranja comerciales y se explora la utilidad de las coordenadas cromáticas CIELAB para clasificarlos según el proceso de elaboración. 41 muestras de zumos comerciales 15 de ellos procedentes de zumo a base de concentrado (ZC) y 26 procedentes de naranjas exprimidas (ZE) fueron analizadas por espectrorradiometría. Se observaron diferencias significativas en todos los parámetros colorimétricos ( $p < 0,05$ ) excepto para la coordenada  $L^*$ . Los zumos procedentes de concentrado (ZC) presentaron un valor medio de croma de  $63,78 \pm 2,36$  y de tono  $83,42 \pm 2,10$ , mientras que los zumos procedentes de naranjas exprimidas (ZE) presentaron mayores valores de croma ( $C_{ab}^* = 73,11 \pm 2,62$ ) y menores de tono ( $h_{ab} = 80,87^\circ \pm 1,68^\circ$ ). Con el objetivo de determinar qué variables permiten clasificar los zumos según su proceso de fabricación, se realizó un análisis discriminante. Las mejores predicciones se obtuvieron para los modelos que incluían las variables  $L^*$  y  $C_{ab}^*$ . La aplicación de las funciones discriminantes obtenidas a un set de 25 muestras de test, produjo un porcentaje de acierto del 100%.

**Palabras clave:** Espectrorradiometría, CIELAB, Croma, Tono, Análisis Discriminante.

#### ABSTRACT:

In this study the colour of commercial orange juices has been characterized and the utility of CIELAB colour coordinates to classify them according to their processing has been investigated. 41 samples of commercial orange juices, 15 from concentrate (ZC) and 26 from squeezed oranges (ZE) were analyzed by spectroradiometry. Significant differences were obtained in all colorimetric parameters ( $p < 0.05$ ) except for the coordinate  $L^*$ . Juices made from concentrate (ZC) showed an average value for chrome of  $63.7 \pm 2.36$  and for hue  $83.42 \pm 2.10$ , while squeezed orange juices (ZE) showed higher chrome values ( $C_{ab}^* = 73.11 \pm 2.62$ ) and lower hue values ( $h_{ab} = 80.87^\circ \pm 1.68^\circ$ ). Discriminant analysis was performed with the aim of selecting the variables which allows the classification of the juices according to their manufacturing process. The best predictions were obtained for the models which included  $L^*$  and  $C_{ab}^*$  variables. The application of the discriminant functions to a set of 25 juices, resulted in a 100% of correct classifications.

**Key words:** Spectroradiometry, CIELAB, Chrome, Hue, Discriminant Analysis.

#### REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] R.L. Rouseff, P. Ruiz Pérez Cacho, F. Jabalpurwala, "Historical review of citrus flavor research during the past 100 years", *J. Agric. Food Chem.* **57**, 8115–8124 (2009).

- [2] A. J. Meléndez-Martínez, I. M. Vicario, F. J. Heredia, “El color del zumo de naranja. II. Aspectos físicos”, *Alim. Eq. y Tecn.* **23** (186), 103-106 (2004).
- [3] H. S. Lee, “Characterization of carotenoids in juice of red navel orange (Cara Cara)”, *J. Agr. Food Chem.* **49**, 2563-2568 (2001).
- [4] I. Stewart, “Provitamin A and carotenoid content of citrus juices”, *J. Agr. Food Chem.* **25**, 1132-1137 (1977).
- [5] S. Nagy, C. S. Chen, P. E. Shaw, *Fruit Juice Processing Technology*, Agscience, Auburndale, FL (1993).
- [6] A. Casas, D. Mallent, “El color de los frutos cítricos. I. Generalidades. II. Factores que influyen en el color. Influencia de la especie, de la variedad y de la temperatura”, *Rev Agroquim Tecnol Aliment* **28**, 184-202 (1988).
- [7] H. S. Lee, G. A. Coates, “Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments”, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **36**, 153-156 (2003).
- [8] I. M. L. B. Ávila, C. L. Siva, “Modeling kinetics of thermal degradation of colour in peach puree”, *J. Food Eng.* **39**, 161-166 (1999).
- [9] E. R. Farnworth, M. Lagace, R. Couture, V. Yaylayan, B. Stewart, “Thermal processing, storage conditions, and the composition and physical properties of orange juice”, *Food Res. Int.* **34**, 25-30 (2001).
- [10] A. J. Meléndez-Martínez, I. M. Vicario, F. J. Heredia, “Correlation between visual and instrumental colour measurements of orange juice dilutions: effect of the background”, *Food Qual. Prefer.* **16**, 471-478 (2005).
- [11] A. J. Meléndez-Martínez, I. M. Vicario, F. J. Heredia, “Rapid assessment of vitamin A activity through objective color measurements for the quality control of orange juices with diverse carotenoid profiles”, *J. Agr. Food Chem.* **55**, 2808-2815 (2007).
- [12] F. J. Heredia, M. J. Diez, A. Terrab. “Caracterización cromática de mieles de Marruecos por reflectancia difusa y colorimetría triestimulo: espacios de color uniforme y no uniforme”, *Food Sci. Technol. Int.* **8**, 189-195 (2002).
- [13] F. J. Heredia, M. L. Escudero-Gilete, D. Hernanz, B. Gordillo, A. J. Meléndez-Martínez, I. M. Vicario, M. L. González-Miret, “Influence of the refrigeration technique on the colour and phenolic composition of syrah red wines obtained by pre-fermentative cold maceration”, *Food Chem.* **118**, 377-383 (2010).
- [14] B. Gordillo, M. I. López-Infante, P. Ramírez-Pérez, M. L. González-Miret, F. J. Heredia, “Influence of prefermentative cold maceration on the color and anthocyanic copigmentation of organic Tempranillo wines elaborated in a warm climate”, *J. Agric. Food Chem.* **58**, 6797-6803 (2010).
- [15] F. J. Heredia, C. Álvarez, M. L. González-Miret, A. Ramírez, *CromaLab, Reg Gral Prop Int SE-1052-04*, Sevilla, Spain (2004).
- [16] Commission Internationale de l’Eclairage (CIE), *Colorimetry*, Publication CIE 15:2004 (CIE: Vienna, 2004)
- [17] StatSoft Inc. *STATISTICA (data analysis software system)*. Version 8. www.statsoft.com (2007).
- [18] J. N. Miller, J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ª Ed., Prentice-Hall, Madrid (2002).

## 1. Introducción

El zumo de naranja se encuentra entre los zumos de frutas más populares y de mayor consumo a nivel mundial [1], debido en gran parte a sus agradables propiedades organolépticas. Entre los atributos de calidad apreciados por el consumidor se encuentra el color, que, según diversos estudios, influye en su aceptación por parte del consumidor, por lo que el interés por la evaluación instrumental y sensorial de este atributo ha crecido considerablemente [2]. Por ejemplo, en los Estados Unidos, el color de los zumos de naranja es uno de los parámetros evaluados para la clasificación comercial del producto en relación a su calidad. El Departamento

de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) asignó 40 puntos a una escala de color, para la clasificación comercial del zumo de naranja. Así, un zumo de nivel A debe tener una puntuación de color entre 36 y 40 puntos, mientras un zumo de nivel B tendrá una puntuación de entre 32 y 35 [3,4].

El color de los zumos de naranja se debe, mayoritariamente a su contenido en pigmentos carotenoides, siendo la  $\beta$ -criptoxantina el carotenoide que aporta el color naranja brillante, muy deseable por el consumidor [5]. Entre los factores que afectan a este atributo se encuentran: el estado de madurez de las naranjas, la especie, la

variedad o el clima [6]. Por otro lado, el tratamiento térmico, al que se someten los zumos en la industria para prolongar su estabilidad, provoca cambios en el color [7] por lo que se ha propuesto su medida como un indicador de la degradación durante el proceso térmico de algunas frutas [8]. Actualmente, existe en el mercado una amplia oferta de zumos de naranja, que en todos los casos han sufrido un tratamiento térmico más o menos severo. Así, según su elaboración se encuentran dos grandes grupos, los zumos procedentes de concentrado (ZC) y los zumos procedentes de naranjas exprimidas (ZE). Dentro de este último grupo podemos distinguir, a su vez, los de conservación a temperatura ambiente (ZEA) o en refrigeración (ZER). En todos los casos, el tratamiento térmico que sufren los zumos para alargar su vida útil, disminuye notablemente la actividad vitamínica y deteriora su flavor, aroma y color [7,9].

Es por ello que, la medida del color dentro de la industria del zumo es de gran utilidad, por ser un método rápido y no destructivo. La Colorimetría Triestímulo es una herramienta habitual en el control de calidad de los alimentos, su utilidad se ha demostrado por ejemplo en la estimación del contenido en provitamina A en zumos de naranja [10,11], en la caracterización de mieles [12] y en la evaluación de la calidad y la estabilidad del color del vino [13,14].

Los objetivos de este trabajo han sido: caracterizar colorimétricamente los zumos comercializados en España y explorar la utilidad del color para diferenciarlos según el tratamiento tecnológico al que han sido sometidos.

## 2. Materiales y métodos

### 2.a. Muestras

Para la realización de este estudio se utilizaron 41 muestras de zumos de naranja comerciales, 15 de ellos procedentes de zumo a base de concentrado (ZC) y 26 procedentes de naranjas exprimidas (ZE). En este último grupo, 11 muestras eran de conservación a temperatura ambiente (ZEA) y 15 muestras de conservación en refrigeración (ZER) (4°C).

Como grupo test se emplearon 25 muestras de distinta procedencia, 15 de ZC y 10 ZE (5 ZEA y 5 ZER), adquiridos en un supermercado y

conservados a temperatura ambiente o en refrigeración, según indicación del envase.

### 2.b. Medida de color

Las medidas de color de las muestras se hicieron por reflexión usando un espectrorradiómetro CAS 140 B (Instrument System, Munich, Alemania) equipado con una sonda Top 100 (Instrument System, Munich, Alemania) y un zoom Tamron mod. SP23 (Commack, Estados Unidos) acoplado a una estación de recogida de datos IS-Specwin (Instrument System, Munich, Alemania). Se utilizó un iluminante D65, y observador 10° como referencia. Los datos se procesaron con el programa informático CromaLab® [15].

Se realizaron tres medidas consecutivas y se calcularon los parámetros CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C_{ab}^*$  y  $h_{ab}^*$ ) y las diferencias de color ( $\Delta E_{ab}^*$ ) entre muestras [16].

### 2.c. Análisis de datos

Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante el análisis de la varianza (ANOVA) y Análisis Lineal Discriminante (SDA) con el programa Statistica 8 [17]. Para el SDA, a partir de los parámetros colorimétricos obtenidos y, con el objetivo de clasificar los zumos según su proceso de fabricación se empleó el método *forward* de inclusión de variables. Las funciones de discriminación obtenidas para grupos previamente establecidos, fueron aplicadas posteriormente a muestras de origen desconocido, asumiendo el error correspondiente, que viene expresado por los propios porcentajes de clasificación correcta de las muestras utilizadas inicialmente en la obtención de las ecuaciones [18].

## 3. Resultados y discusión

En la Fig. 1(a) se muestra la distribución de los zumo en el diagrama de color ( $a^*b^*$ ). Se observa que todos los zumos se localizan en el primer cuadrante, correspondiente a valores positivos de  $a^*$  y  $b^*$ , en la zona de los amarillos anaranjados. Los dos grupos, aparecen bien diferenciados. Tanto los valores de  $a^*$ , como los de  $b^*$  son significativamente más bajos para ZC ( $7,28 \pm 2,21$  y  $63,32 \pm 2,44$ , respectivamente) que para ZE ( $11,61 \pm 2,20$ ,  $72,15 \pm 2,57$ ), lo que indica que los ZC presentan menos colorido que los ZE.

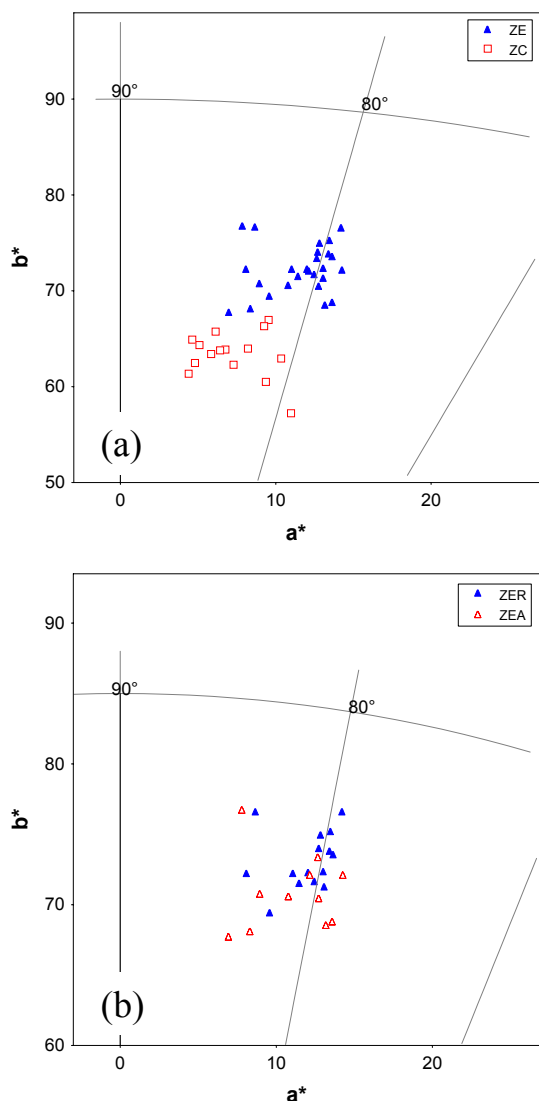


Fig. 1. Diagrama de color ( $a^*, b^*$ ) incluyendo las líneas de tono ( $h_{ab}$ ) para los zumos (a) ZC y ZE y (b) ZEA y ZER.

En la Tabla I se muestra el valor medio de las coordenadas cromáticas de los zumos, y sus desviaciones estándar. Se observan diferencias significativas en todos los parámetros ( $p < 0,05$ ) excepto para la coordenada  $L^*$ . Los ZC presentan valores significativamente ( $p < 0,05$ ) más bajos para el croma ( $C^*_{ab}$ ), es decir, son más pardos que las muestra de ZE.

Se calcularon las diferencias de color  $\Delta E^*_{ab}$  a partir de los valores medios de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para cada tipo de zumo siendo las diferencias de color entre ZC y ZE visualmente apreciables por cualquier consumidor, ya que tienen un valor medio de  $\Delta E^*_{ab} = 9,87$  unidades CIELAB, muy superior a las 5,6 consideradas el límite para una tolerancia normal en este tipo de muestras [10].

TABLA I  
Parámetros cromáticos de los ZE y ZC.  
(Media  $\pm$  Desv. Est).

	ZE	ZC
$L^*$	$79,62 \pm 2,38^a$	$80,54 \pm 2,36^a$
$a^*$	$11,61 \pm 2,20^a$	$7,27 \pm 2,21^b$
$b^*$	$72,15 \pm 2,56^a$	$63,32 \pm 2,44^b$
$C^*_{ab}$	$73,11 \pm 2,62^a$	$63,78 \pm 2,36^b$
$h_{ab}$	$80,87^\circ \pm 1,68^\circ^a$	$83,42^\circ \pm 2,10^\circ^b$

Valores con distinto superíndice en la misma fila difieren significativamente ( $p < 0,05$ ).

TABLA II  
Parámetros cromáticos de los ZER y ZEA.  
(Media  $\pm$  Desv. Est)

	ZE	
	ZER	ZEA
$L^*$	$80,7 \pm 2,12^a$	$77,92 \pm 1,55^b$
$a^*$	$12,00 \pm 1,87^a$	$11,06 \pm 2,59^a$
$b^*$	$73,15 \pm 2,04^a$	$70,80 \pm 2,67^b$
$C^*_{ab}$	$74,15 \pm 2,12^a$	$71,70 \pm 2,67^b$
$h_{ab}$	$80,69^\circ \pm 1,37^\circ^a$	$81,12^\circ \pm 2,07^\circ^a$

Valores con distinto superíndice en la misma fila difieren significativamente ( $p < 0,05$ ).

Al objeto de comprobar si es posible diferenciar los zumos ZE según sus condiciones de conservación, se representan las muestras ZEA y ZER en el diagrama de color ( $a^*, b^*$ ) (Fig. 1(b)). En este caso, las muestras no aparecen tan claramente agrupadas como en el caso anterior. Las muestras de ZEA presentan valores ligeramente más bajos para las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  que las ZER, aunque la diferencia entre valores medios sólo es significativa para la coordenada  $b^*$  ( $11,06 \pm 2,59$  vs  $12,00 \pm 1,87$ ,  $70,80 \pm 2,67$  vs.  $73,15 \pm 2,04$ , respectivamente).

En la Tabla II se muestran las coordenadas de color para estos dos grupos. Los zumos presentan diferencias significativas para las coordenadas  $L^*$  y  $C^*_{ab}$ . Las muestras de ZEA son más oscuras y más apagadas que las muestras ZER, lo que puede relacionarse con un tratamiento térmico más intenso en las primeras [5]. En este caso la diferencia de color entre valores medios estaría dentro del rango establecido para un observador con una tolerancia normal (2.8-5.6), ya que presenta un  $\Delta E^*_{ab} = 3,88$  unidades CIELAB [10].

Mediante SDA, se realizó una primera clasificación entre todos los zumos (ZC, ZEA y ZER) considerando “a priori” igual probabilidad de que una muestra pueda pertenecer a un grupo u

otro. Se estableció una tolerancia de 0,001 para eliminar variables que proporcionan información redundante. Las variables seleccionadas e incluidas en el modelo fueron  $L^*$  ( $F=17,92$ ;  $\lambda$  de Wilks =  $4 \times 10^{-6}$ ) y  $C^*_{ab}$  ( $F=115,45$ ,  $\lambda$  de Wilks = 0,00). Las ecuaciones de clasificación obtenidas fueron las siguientes:

$$z_{(ZC)} = -770,054 + 16,450L^* + 3,342C^*_{ab}, \quad (1a)$$

$$z_{(ZER)} = -823,584 + 14,855L^* + 5,984C^*_{ab}, \quad (1b)$$

$$z_{(ZEA)} = -766,216 + 14,271L^* + 5,833C^*_{ab}. \quad (1c)$$

Como se observa en la Tabla III, los porcentajes de clasificación correcta en el caso de ZC y ZEA son del 100%, pero para las muestras de zumos exprimidos ZE, el porcentaje de clasificación disminuye al 73,33%. Finalmente, el porcentaje de clasificación correcta global es del 90,24%. La peor clasificación obtenida para los zumos ZER era previsible, ya que este grupo tiene un proceso de fabricación similar al ZEA, que hace que sean cromáticamente muy parecidos entre sí, de esta forma el 17% de los zumos ZER son clasificados como ZEA.

Al objeto de comprobar si es posible una mejor discriminación, realizamos un nuevo análisis, considerando sólo dos grupos ZC y ZE. En este caso las variables incluidas en el modelo fueron las mismas que en el caso anterior  $L^*$  ( $F=27,36$ ,  $\lambda$  de Wilks =  $1 \times 10^{-6}$ ) y  $C^*_{ab}$  ( $F=234,17$ ,  $\lambda$  de Wilks = 0,00). Las ecuaciones de clasificación obtenidas fueron las siguientes:

$$z_{(ZC)} = -770,054 + 16,450L^* + 3,342C^*_{ab}, \quad (2a)$$

$$z_{(ZE)} = -823,584 + 14,855L^* + 5,984C^*_{ab}. \quad (2b)$$

En este supuesto, la totalidad de las muestras se clasificó correctamente (100% de aciertos para ambos grupos).

Para comprobar la validez de los dos modelos, se ensayaron 25 muestras de zumos comerciales, distintos de los usados para la obtención de los modelos, a los que se les midió el color con el espectrorradiómetro mencionado anteriormente. En el caso de ZC se obtuvo una clasificación correcta en el 100% de los casos aplicando ambos modelos. Para los zumos exprimidos, se comprobó que la clasificación es total (100%) cuando no se pretende diferenciar entre ZEA y ZER. Cuando se intenta diferenciar entre estos dos tipos de zumos los porcentajes de acierto descienden a un 50%.

TABLA III.

Matriz de clasificación de los casos. En las filas las clasificaciones observadas y en las columnas las predichas.

	ZEA	ZER	ZC	Porcentaje de acierto
ZER	4,00	11,00	0,00	73
ZEA	11,00	0,00	0,00	100
ZC	0,00	0,00	15,00	100
Total	15,00	11,00	15,00	90

#### 4. Conclusión

Existen diferencias significativas y visualmente apreciables en el color de los zumos comerciales según sean exprimidos (ZE) o elaborados a partir de concentrado (ZC). Es posible la discriminación entre ambos grupos considerando las variables colorimétricas  $L^*$  y  $C^*_{ab}$ .

#### Agradecimientos

A la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía por la concesión del proyecto P08-AGR-03784.