

# Parámetros instrumentales para la determinación de la calidad de mermeladas de melocotón y albaricoque sometidas a sobrecalentamiento

B. Diezma-Iglesias<sup>1,2)</sup>, E.C. Correa Hernando<sup>1,3)</sup>, D. Recauda-Aimonino<sup>4)</sup>,  
M. Ruiz-Altisent<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> Laboratorio de Propiedades Físicas y Técnicas Avanzadas en Agroalimentación LPF-TAG. <sup>2)</sup> Dpto. Ingeniería Rural. E.T.S.I. Agrónomos. <sup>3)</sup> Departamento de Ciencia y Tecnología Aplicada. E.U.I.T. Agrícolas.

Universidad Politécnica de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España. belen.diezma@upm.es

<sup>2)</sup> Dpto. Economía e Ingeniería Agraria, Forestal y Ambiental. Universidad de Turín. Via Leonardo da Vinci 44, 10095, Grugliasco (TO), Italia.

## **Resumen (Abstract)**

El procesado de la fruta para la obtención de mermeladas puede alterar la calidad del producto final. Durante el proceso productivo las mermeladas son sometidas a sucesivos tratamientos térmicos que modifican sus propiedades físicas y organolépticas. Sobrepasar el tiempo óptimo de tratamiento puede afectar negativamente a la calidad del producto, haciendo que éste no satisfaga las expectativas del consumidor a pesar de que su composición puede no haberse alterado. Las mermeladas de fruta sometidas a altas temperaturas pueden ser afectadas por reacciones de oxidación del ácido ascórbico y por la caramelización de los azúcares. Consecuentemente, el efecto negativo más importante del sobrecalentamiento es el pardeamiento, supervisado en el presente trabajo mediante análisis de imagen, y especialmente con la coordenada de color  $b^*$ . Adicionalmente, se han observado diferencias en la densidad óptica de las imágenes sobrecalentadas en comparación con las muestras control. Las muestras sobrecalentadas presentan menor nivel de intensidad lumínica en el área afectada por la luz roja del correspondiente diodo emisor de luz.

Typical methods for processing fruits for jam can affect their overall quality. During the productive process, jam undergoes several thermal treatments that modify its physical and sensorial properties. Carrying on these treatments beyond the optimal duration often affects the quality of the product, making it unpleasant to the consumers even if the bioactive compounds may not have been affected. Jams fruit products under high temperatures, can be affected by reactions of oxidation of ascorbic acid and caramelization of sugars. The most important and negative effect of overheating is the browning, that has been monitored by image analysis, and especially by the  $b^*$  colour coordinate. Additionally, differences in the optical density of overheated samples in comparison to control samples have been reported. It is possible to detect overheated samples using mean grey level in the area affected by the red LED (Light Emitting Diode) light.

## **Palabras Clave (Keywords)**

Análisis de imagen (image analysis), diodo emisor de luz (light emitting diode, LED), coordenadas de color (colour coordinates), sobrecalentamiento (overheating), pardeamiento (browning).

## **1. Introducción. Objetivos**

La Directiva 2001/113/CE del Consejo Europeo de 20 de diciembre de 2001, relativa a las confituras, jaleas y crema de castañas edulcorada, destinadas a la alimentación humana, define confitura como “la mezcla, con la consistencia gelificada apropiada, de azúcares, de pulpa o de puré de una o varias especies de frutas y de agua”. Cualquiera de los productos regulados por esta Directiva ha de La misma Norma restringe la composición en la categoría de “confitura extra” a azúcares, pulpa no concentrada de una o varias especies de frutas y agua, con no menos de 450 g de pulpa para la elaboración de 1.000 g de producto acabado. Considerando la categoría “extra”, puede añadirse también pectina líquida y zumo de cítricos en los productos obtenidos a partir de otras frutas. Las confituras han de tener un contenido de materia seca soluble, determinada por refractómetro, igual o superior al 60%.

En la industria agroalimentaria en general, y en la de las confituras en particular, se hace patente la necesidad de una supervisión objetiva del alimento a lo largo de los procesos productivos. Los métodos habituales de procesado de fruta para la fabricación de mermeladas, pueden alterar la calidad del producto final (Nindo *et al.* 2007). Así, los tratamientos térmicos, en vacío o a presión atmosférica, a lo largo del proceso productivo de la mermelada persiguen diversos objetivos: evitar el deterioro microbiano del producto, producir la concentración del mismo, inducir la gelificación de la mezcla, asegurar la destrucción de la encimas de la fruta... (García-Martínez *et al.* 2002). Sin embargo, si los tratamientos se prolongan más allá de los tiempos óptimos, pueden ocasionar también indeseables cambios de color, textura, y en casos extremos, de sabor y valor nutritivo. En la actualidad, los sistemas de producción en continuo someten a la mezcla a temperaturas de 90-95°C durante 3-8 minutos.

No es infrecuente, especialmente en los sistemas de producción más tradicionales, que problemas en la maquinaria o anomalías en la organización de la planta, prolonguen el tiempo de calentamiento del producto. Como se ha indicado anteriormente, los cambios de color por las reacciones de oxidación del ácido ascórbico y por la caramelización de los azúcares, así como las variaciones en las propiedades reológicas por un exceso de sacarosa invertida con riesgo de cristalización de la glucosa, son los efectos más evidentes de un sobrecalentamiento.

Numerosos trabajos se han centrado en la determinación del color en mermeladas y purés de frutas como procedimiento de evaluación de su calidad (Garza *et al.* 1999; Soliva *et al.* 2001; Chutintrasri *et al.* 2007). Por otro lado, existen algunos desarrollos que emplean la tecnología de diodos emisores de luz (LED) para la supervisión de procesos de gelificación en el cuajado de la leche (Castillo *et al.* 2000) o en la coagulación de ovoproductos (Correa

*et al.* 2007). En este artículo se presentan los resultados preliminares de la aplicación de diversas técnicas ópticas en mermeladas.

El objetivo planteado en este trabajo fue explorar técnicas e indicadores para la supervisión objetiva de la degradación de la calidad de mermeladas sometidas a sobrecalentamiento, con especial atención a los sistemas susceptibles de ser introducidos en las líneas de producción.

## **2. Materiales y métodos**

En este estudio se analizaron muestras comerciales de mermeladas de categoría “extra” de melocotón y albaricoque, suministradas por una pequeña empresa del Piamonte, región situada al noroeste de Italia. Se trabajó con presentaciones de 350 g (Fig. 1 izqda.), con un contenido en fruta de 70 g por cada 100 g de producto y con un contenido en sólidos solubles totales de 60 °Brix.

Los efectos del tratamiento térmico en la calidad de las mermeladas se evaluaron en laboratorio, reproduciendo las condiciones adversas de sobrecalentamiento. Así, las muestras se mantuvieron en un baño termoestático a 80 °C durante 30 y 60 minutos (Fig. 1 dcha.). Adicionalmente, se midieron muestras control sin el tratamiento térmico adicional descrito y aplicado en laboratorio. Se analizó un total de 81 muestras por cada tipo de mermelada (melocotón y albaricoque): 27 muestras/tratamiento x 3 tratamientos.

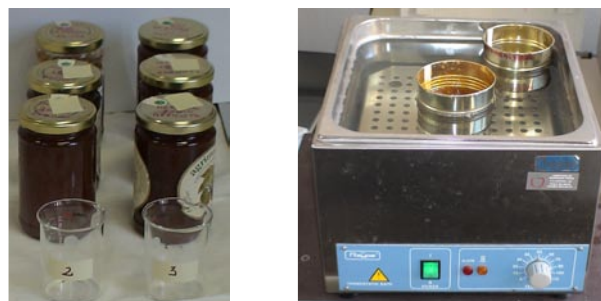


Figura 1. Presentación comercial de las mermeladas categoría “extra” analizadas (izqda.). Tratamiento térmico en baño termoestático (dcha.).

Las medidas se realizaron en laboratorio a 23 °C dejando transcurrir 24 h desde la finalización de los tratamientos de sobrecalentamiento. Las propiedades reológicas de las mermeladas se evaluaron mediante un viscosímetro de rotación de cilindro concéntrico (Mettler RM180 Reomat) determinando la viscosidad aparente para un rango de velocidades de corte de 10 a 150 s<sup>-1</sup> siguiendo el rango empleado en investigaciones previas (Maceiras *et al.* 2007). Complementariamente se realizaron ensayos texturales con una máquina universal de ensayos (Texture Analyzer XT2), con el objetivo de determinar la resistencia del

gel, adaptando para ello el test de extrusión definido por la norma internacional ISO 9665 (2000).

El núcleo central de este trabajo lo constituyen las medidas basadas en las propiedades ópticas del producto, que son las que más fácilmente podrían ser adaptadas a la supervisión de los procesos en la industria. A continuación se describen dichos procedimientos.

El espectro de reflectancia relativa en el rango visible (360-740 nm a intervalos de 10 nm) se adquirió utilizando un espectrofotómetro Minolta CM-50I; a partir de la información espectral se calcularon las coordenadas de color CIEL\*a\*b\* y XYZ.

Debido a la heterogeneidad estructural del producto en lo que a tamaño, forma y color de partículas se refiere, se diseñó una determinación del color considerando mayor superficie de evaluación, esto es, se adquirió la imagen de la superficie de la mermelada contenida en una placa Petri. Las imágenes se tomaron con una cámara RGB-3 CCD (Nikon D70) bajo iluminación difusa con fluorescentes. Se han desarrollado varias rutinas en Matlab para el tratamiento de las imágenes y la extracción de los parámetros de interés. La segmentación de las imágenes originales se realizó aplicando el algoritmo de Otsu (1979) sobre la capa B de un conjunto de imágenes; este algoritmo, basándose en la información del histograma genera automáticamente un umbral de segmentación tal que minimiza la varianza dentro de las clases formadas por los píxeles clasificados como blancos y como negros respectivamente, y maximiza la diferencia entre ambas clases. Posteriormente se realizaron diversas operaciones morfológicas y de filtrado con el objetivo de eliminar sombras y huecos en la imagen binaria segmentada. Se trabajó sobre las imágenes RGB resultantes de la composición de las imágenes RGB originales y las segmentadas (imagen binaria x imagen original), para determinar las coordenadas HSV y L\*a\*b\* (ambos espacios frecuentemente utilizados en entornos de control de calidad de productos agroalimentarios) en cada uno de los píxeles. De los histogramas de nivel de intensidad de gris (entre 0 y 255) de cada una de las coordenadas de color se extrajo media, moda y desviación típica.

Con el objetivo de evaluar posibles diferencias en la densidad óptica de las muestras, se diseñó un ensayo en el que se evaluó la dispersión de la luz de LED rojos (R, 650 nm) e infrarrojos (IR, 880 nm) al pasar a través de las muestras dispuestas en recipientes de 1 cm de espesor. Las imágenes de la luz transmitida a través de las muestras se tomaron con una cámara multispectral con 3 CCD; cada canal centrado a 800, 675 y 450 nm respectivamente con una ventana de sensibilidad de  $\pm 20$  nm (Redlake/Duncantech MS-3100, 1392-1040 píxeles). Todo el dispositivo de medida se alojó en una cámara oscura; el recipiente transparente conteniendo la mermelada se dispuso directamente sobre la matriz de LED's. El tratamiento de las imágenes consistió en la segmentación de las mismas

(separación de área iluminada y área no iluminada) mediante dos procedimientos: aplicación del algoritmo de Otsu (Umbral de segmentación 1); análisis de la moda del histograma del canal rojo (Umbral de segmentación 2). Tras aplicar los diferentes umbrales, se obtuvieron los siguientes parámetros: área iluminada (número de píxeles con intensidad superior a la intensidad umbral) y nivel de intensidad de gris medio en el área iluminada de cada LED.

El análisis de datos se llevó a cabo con el paquete informático "Statistica 6.1 StatSoft", comprobando la existencia de diferencias significativas entre tratamientos mediante los correspondientes análisis de varianza. Tratando de comprobar si en los histogramas de las imágenes estudiadas subyacía información que permitiera agrupar las muestras según el nivel de tratamiento térmico, se planteó un análisis de conglomerados con el objetivo de proponer sistemas no supervisados de clasificación en categorías.

### **3. Resultados y discusión**

Se presentan a continuación los resultados más destacables obtenidos en la investigación.

#### **3.1. Análisis de color mediante espectrofotómetro VIS**

En el espacio de color CIEL\*a\*b\* las variaciones de la luminosidad se muestran en el eje de la coordenada L\* y las variaciones en el tono se hacen patente en el plano determinado por las coordenadas a\* y b\*. Trabajos previos (Ibarz *et al.* 2000) han documentado una disminución en la luminosidad de las muestras, una disminución del valor de la coordenada b\* y un aumento del valor de la coordenada a\*. Sin embargo, en el presente estudio a pesar de que se observaron estas tendencias en los valores medios, no se obtuvieron diferencias significativas en los valores de las coordenadas L\*, a\* y b\* entre las muestras control y las sobrecalentadas (test de Fisher,  $p < 0,05$ ).

#### **3.2. Análisis de las imágenes RGB**

Sobre los histogramas de las imágenes L\*, a\* y b\* se pudo observar el comportamiento esperado en un pardeamiento no encimático. La Fig. 2 muestra la moda de los histogramas obtenidos para todos los niveles de intensidad de gris (256) en cada capa de color (L\*, a\* y b\*). A pesar de la gran variabilidad que existe en el conjunto de píxeles que conforma una imagen, se encontraron diferencias significativas entre las muestras control y las sometidas a sobrecalentamiento. El histograma de la capa L\* se desplazó hacia menores niveles de gris en las muestras con tratamiento térmico, indicando un oscurecimiento de la mermelada; análogamente el aumento del nivel de gris en el histograma a\* y el descenso del nivel de gris en el histograma b\*, indicaron una evolución desde los tonos amarillos hacia los rojos.

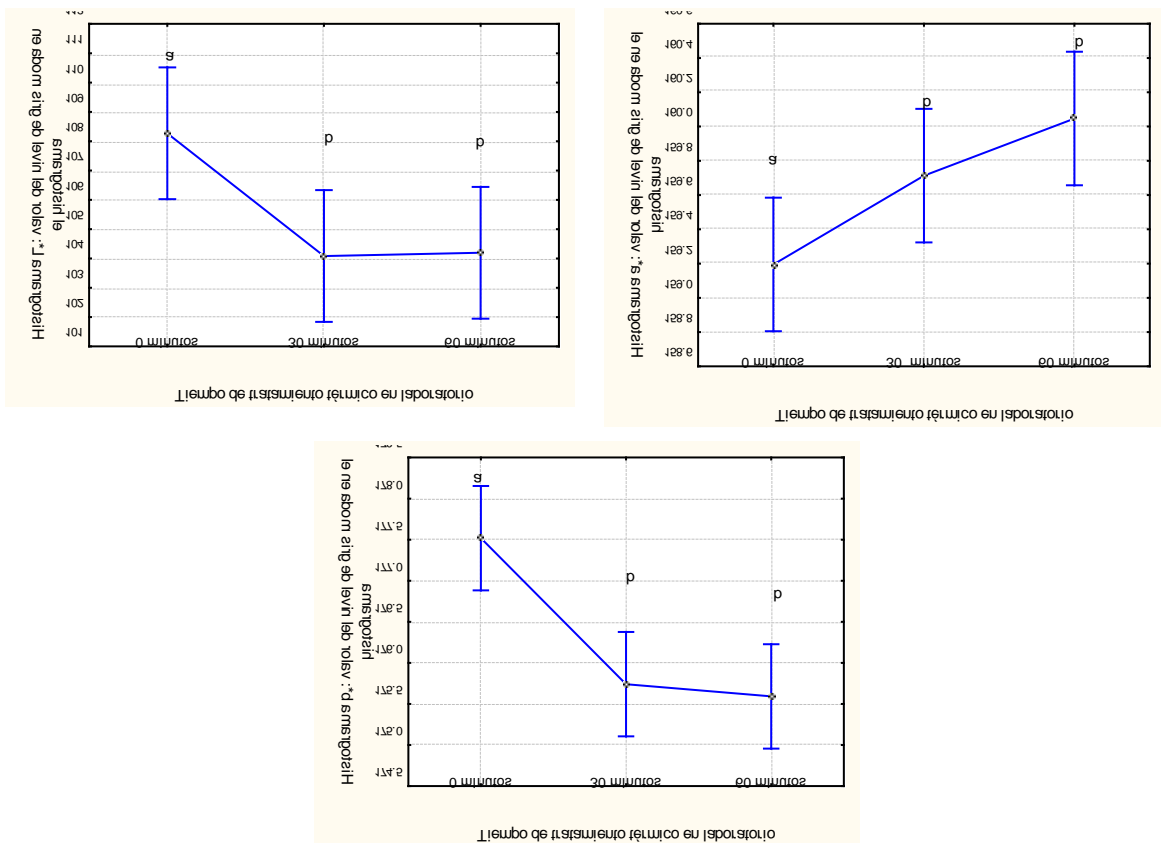


Figura 2. Valores medios de las modas de los histogramas L\* (arriba, izquierda), a\* (arriba, derecha) y b\* (abajo) obtenidos con 256 niveles de gris. Mermeladas de melocotón. Las líneas verticales indican intervalos de confianza de 0,95.

El análisis de conglomerados basado en la distancia euclídea como medida de disimilitud, se aplicó considerando que cada individuo incluido en el análisis está definido por el histograma de su imagen L\*, a\*, b\*, H, S, V ó R. Los mejores resultados se obtuvieron con el histograma de la capa b\*. En la Fig. 3 se muestran los histogramas medios de los dos conglomerados generados en el análisis. Se observa una deriva del Conglomerado 2 hacia niveles de gris menos elevados, lo que hace pensar que este conglomerado incluye las muestras sobrecalentadas. Al analizar los individuos agrupados en cada conglomerado, se comprobó que el Conglomerado 2 contiene principalmente las muestras sometidas a sobrecalentamiento (menores niveles de gris); se obtuvo así un 71% de las muestras correctamente clasificadas (Tabla 1).

Tabla 1. Distribución de individuos en cada uno de los conglomerados generados según análisis sobre histogramas b\*.

	Muestras Control	Muestras sobrecalentadas
Conglomerado 1	18	14
Conglomerado 2	9	39
% total de individuos bien clasificados		71 %

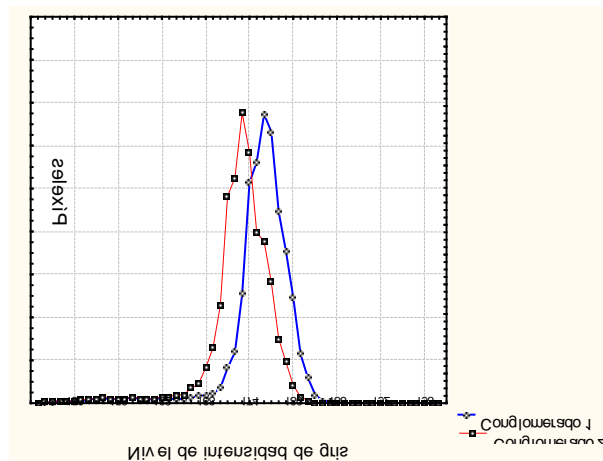


Figura 3. Histogramas  $b^*$  medios de cada conglomerado.  $n = 81$  muestras de mermelada de melocotón.

Como primera aproximación, el análisis realizado sobre las imágenes de las mermeladas sometidas a una primera segmentación para eliminar el fondo, es suficiente para indicar que se pueden detectar cambios de color debidas a los tratamientos de sobrecalentamiento. Sin embargo, el conjunto de los histogramas presenta gran variabilidad debido a la heterogeneidad en la estructura de la mermelada. En un intento de mejorar la segregación de muestras con alteración de color se llevó a cabo una segunda segmentación sobre las imágenes  $L^*a^*b^*$ . El objetivo de esta segunda segmentación fue eliminar los grandes fragmentos de fruta de la imagen que alteran la homogeneidad del color del gel. Con este objetivo y utilizando rutinas de Matlab a tal efecto, se identificaron y definieron sobre las imágenes RGB los perímetros de dos áreas claramente diferentes: una representativa del gel (Área 1) y la otra representativa de los fragmentos de fruta (Área 2). Se calcularon los valores medios de las coordenadas de color  $a^*$  y  $b^*$  para cada área. Posteriormente, cada píxel en las imágenes  $L^*a^*b^*$  se clasificaron como pertenecientes al Área 1 o al Área 2 según la distancia euclídea entre los valores de cada píxel y los valores medios de las áreas definidas manualmente. La Fig. 4 muestra los resultados de este segundo proceso de segmentación aplicado a una muestra control; se señalan las áreas 1 y 2 en la imagen completa.

En la Fig. 5 se muestra la representación en el plano  $a^*b^*$  de todos los píxeles de una muestra control (puntos amarillos) y de una muestra sobrecalentada durante 60 minutos (puntos rojos). El gráfico izquierdo incluye todos los píxeles de ambas imágenes; el gráfico de la izquierda incluye sólo los píxeles correspondientes al gel tras haber eliminado los fragmentos de fruta. Se observa mayor posibilidad de segregación entre ambas imágenes en este segundo caso.

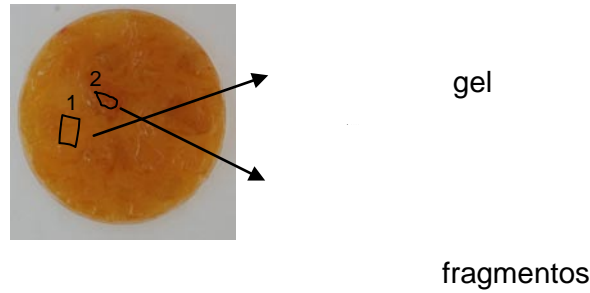


Figura 4. Proceso de separación de los fragmentos de fruta de la imagen a partir de la definición manual de dos áreas representativas de gel (1) y de fragmento de fruta (2). Mermelada de melocotón.

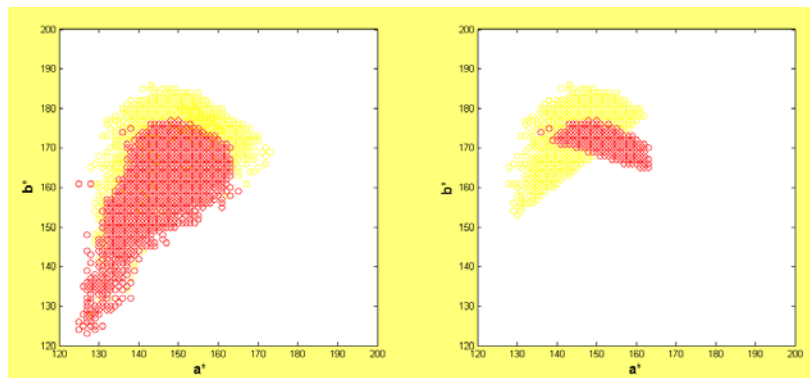


Figura 5. Representación del nivel de gris para los canales  $a^*$  y  $b^*$  en cada píxel. Se incluyen dos muestras: muestra control (puntos amarillos) y muestras sobrecalentada 60 minutos (puntos rojos). A la izquierda antes del proceso de eliminación de fragmentos de fruta de la muestra, a la derecha tras ser éstos eliminados.

### 3.3. Análisis de luz transmitida: LED

La Fig. 6 presenta la imagen adquirida por la cámara multispectral con la iluminación de los LEDs rojos. A la izquierda la imagen correspondiente a una muestra control, a la derecha la correspondiente a una muestra sobrecalentada (60 minutos).

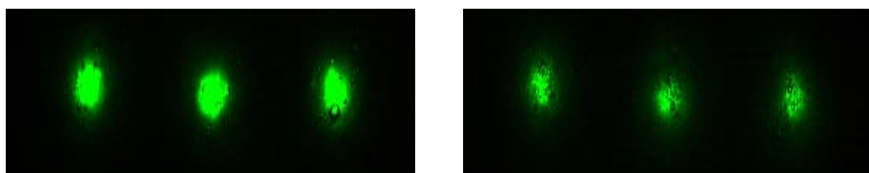
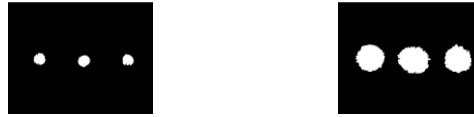


Figura 6. Imágenes multiespectrales crudas. Iluminación con LEDs rojos. A la izquierda muestra control de mermelada de melocotón, a la izquierda muestra sometida a sobrecalentamiento durante 60 minutos.



Al aplicar sobre las imágenes los diferentes procedimientos de segmentación se observó que el Umbral de segmentación 1 dio lugar a mayores distancias entre LEDs, mientras que el Umbral de segmentación 2 incluyó mayor radio de dispersión de la luz (Fig. 7).



Umbral de segmentación 1      Umbral de segmentación 2

Figura 7. Imágenes binarias tras haber aplicado diferentes umbrales de segmentación: Umbral de segmentación 1 (Otsu), Umbral de segmentación 2 (moda de los histogramas del canal rojo).

La Fig. 8 muestra la variación del área iluminada de cada LED y del nivel de intensidad de gris medio para cada tratamiento, aplicando los dos umbrales de segmentación obtenidos. Con el Umbral de segmentación 1, ambos parámetros disminuyen en las muestras sobrecalentadas, indicando un aumento de la densidad óptica para los dos tipos de mermeladas (Fig. 8 arriba).

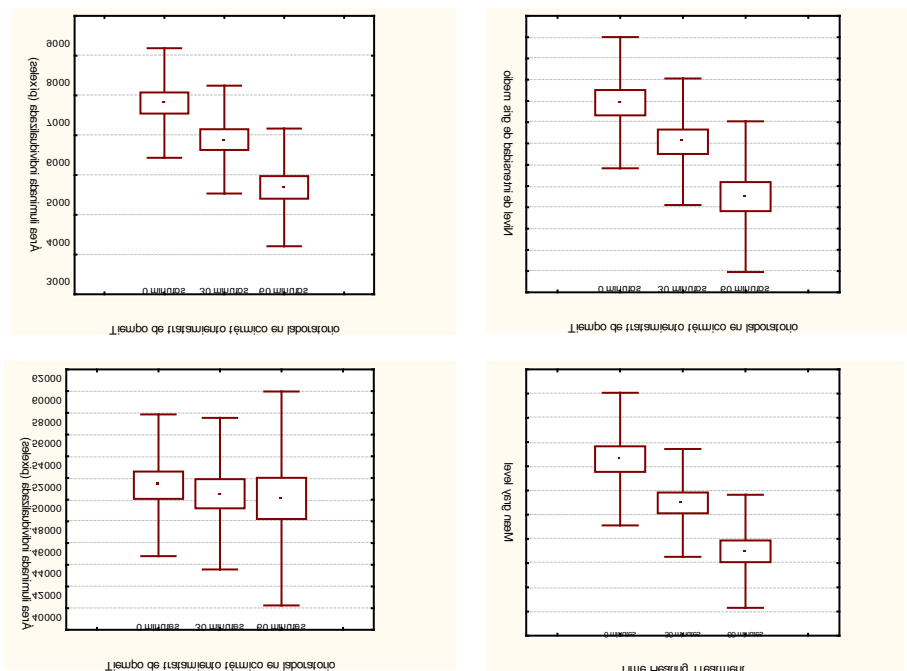


Figura 8. Variación con el tiempo de sobrecalentamiento de los parámetros área iluminada individualizada (para cada LED) y nivel de intensidad de gris medio, obtenidos con Umbral de segmentación 1 (arriba) y Umbral de segmentación 2 (abajo).

### 3.4. Comportamiento reológico

## 4. Conclusiones

El pardeamiento, el efecto más importante del sobrecalentamiento en mermeladas, puede supervisarse mediante técnicas ópticas, especialmente a través de la coordenada de color

b\*. Sin embargo, el análisis del color a partir de los datos del espectro visible, no muestra diferencias significativas, a pesar de presentar las tendencias esperables en las muestras alteradas: disminución del valor b\* y aumento del valor a\*. El aumento de la superficie evaluada para la determinación de las variables de color (de 1 cm<sup>2</sup> con el espectro, a 63,6 cm<sup>2</sup> en el análisis de imagen) ha permitido mejorar la capacidad segregadora de los sistemas propuestos. La eliminación de las imágenes de los fragmentos de fruta, disminuyendo así la heterogeneidad de las muestras, incrementa también la discriminación entre tratamientos.

Por otro lado, se han observado diferencias en la densidad óptica de las muestras que permiten detectar muestras sobrecalentadas a través considerando el nivel de intensidad de gris medio en el área iluminada por LED rojos.

Es necesaria la validación de los resultados y modelos obtenidos en el presente trabajo, así como su traslación y adaptación al ámbito de la industria.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid la financiación del presente trabajo a través del Programa TAGRALIA.

### **Referencias**

- M. Castillo, F.A. Payne, C.L. Hicks, M.B. López. 2000. Predicting cutting and clotting time of coagulating goat's milk using diffuse reflectance: effect of pH, temperatura and enzyme concentratioin. *Internationa Dairy Journal*, 10 (8), 551-562.
- B. Chutintrasri, A. Noomhorm. 2007. Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *LWT*, 40, 300-306.
- E. García-Martínez, Ruiz-Díaz G., Martínez-Monzó J., Camacho M.M., N. Martínez-Navarrete, A. Chiralt. 2002. Jam manufacture with osmodehydrated fruit. *Food Research International*, 35, 301-306.
- S. Garza, A. Ibarz, J. Pagán, J. Giner. 1999. Non-enzymatic browning in peach puree during heating. *Food Research International*, 32, 335-343.
- ISO 9665:2000. Adhesives. Animal glues. Methods of sampling and testing.
- R. Maceiras, E. Álvarez, M.A. Cancela. 2007. Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 80, 763-769.
- C.I. Nindo, J. Tang, J.R. Powers, P.S. Takhar. 2007. Rheological properties of blueberry purée for processing applications. *LWT*, 40, 292-299.
- applications. *LWT*. 2007, 40, 2.
- N. Otsu. 1979. A threshold selection method from grey-level histograms. *IEEE Transactions Systems, Man and Cybernectics*, 9(1), 62-66.
- R.C. Soliva, P. Elez, M. Sebastián, O. Martín. 2001. Evaluation of browning effect of avocado puree preserved by combined methods. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 1, 261-268.