



Universidad de Granada

Facultad de Ciencias
Departamento de Óptica

Tesis doctoral:

**APORTACIONES COLORIMÉTRICAS A LA
CARACTERIZACIÓN Y MEJORA DE
ACEITES DE OLIVA VIRGEN**

Luis Gómez Robledo

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Luis Gómez Robledo
ISBN: 978-84-1117-139-7
URI: <http://hdl.handle.net/10481/71711>

AGRADECIMIENTOS.

Siempre me ha parecido curioso que la última página que se escribe de una Tesis sea la primera. Durante estos años de duro trabajo y buenos momentos ha pasado mucha gente que merece ser mencionada, espero no desmerecer lo mucho que debo a los que me he cruzado en el camino.

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores, los profesores: Melgosa Latorre, Huertas Roa y Heredia Mira. Sin ellos este trabajo no se podría haber llevado a cabo, confiaron en mí, han tenido una infinita paciencia y me han apoyado en todo momento. Cada uno me ha dado consejos y puntos de vista que no sólo me han enriquecido como investigador, también como persona.

La mayor parte de la Tesis ha sido hecha en el Departamento de Óptica de la Universidad de Granada, a todo el departamento debo agradecerle el cariño y las sonrisas y los “buenos días” que me han dado cada uno de mis compañeros de trabajo todas las mañanas. Concretamente debo agradecer a todos los miembros del Departamento sus clases en la carrera de Física, pues ellos son responsables de que buscase una beca aquí y, posteriormente, a todos los que me han soportado y formado como optometrista. A todos vosotros, muchas gracias.

Nunca olvidaré al grupo de Color y Calidad de Alimentos de Sevilla y a la gente de la Almazara Experimental del CSIC (María José, Paco “Chico”, Belén, Lourdes, Antonio, Felix, etc.). Me habéis tratado con tanto cariño que junto a vosotros me he sentido como en casa a pesar de ser un físico/óptico entre farmacéuticos y químicos, me habéis enseñado a “mancharme” las manos y la bata, eso es importante, muchas gracias. Belén, muchas gracias a ti también por acordarte de mí en Italia y ayudar con la turbidez junto a Anna Mignani.

I don't know how to say thanks to the people from Leeds: Luo, Ou, Ji and Rhodes. You were my “bosses” in England and I have come back to Spain being a better researcher. Thanks for all the help and interest about my job; I can't find the perfect words to express myself.

Merecen una mención especial Javier, Javi, Juan Luis, Eva, José Antonio y Ana. Los cafés y vuestra compañía han hecho que esos días de trabajo que se hacen difíciles sean llevaderos. Pase lo que pase, en el futuro tenéis un amigo.

A mis compañeros de fatigas, Rafiki, Clara y Miguel Ángel. Aunque ya no os vea por estas tierras sigo acordándome de vosotros, de los buenos ratos que hemos pasado y de los ánimos que nos hemos dado mutuamente, en la distancia seguís siendo un punto de apoyo para mí. Tampoco debo olvidar al resto de doctorandos con los que me he relacionado durante toda la tesis: Manolo, Víctor, Antonio, Sheila, Laura, Razvan, Ana, Juancho, Raúl y Aida, parece que sí, que esto de ser “predoc” tiene un final.

Aunque seguramente ya no se acuerden de mí al verlos por la calle, debo agradecer este trabajo a mis profesores de ciencias del instituto y del colegio: Carlos Sánchez y Andrés Pérez. Junto a mis padres, ellos han sido personas cruciales en mi pasión e ilusión por la ciencia.

Los amigos más cercanos e íntimos siempre ayudan. Muchas gracias a Manolo, Sheila, Olmo, Adri, Alex, Víctor, Curro y Elvira. Habéis confiado en mí, me habéis apoyado incondicionalmente y me habéis ayudado en la medida de lo posible, muchas gracias.

Las líneas más emotivas van para toda mi familia (mis padres, hermanas, tíos, etc.), confiáis más en mí que yo mismo, y eso ayuda a seguir adelante en los momentos más duros. De todo corazón muchas gracias.

Y, sobre todo, a Lydia. Sin ti este largo camino hubiera sido muchísimo más duro, por aguantarme en mis momentos de estrés y cansancio, por darme tu cariño y compartir a tu familia (Loly, Ignacio, Natalia, Joe,...), por ayudarme siempre hasta altas horas de la noche, por tus sugerencias, por tu paciencia, por escucharme... Por todo eso y por más, gracias.

Finalmente agradecer a todo el mundo que alguna vez me ha preguntado algo así como “*¿Color de aceite de oliva? ¿Cómo? ¿De eso se puede hacer una Tesis? Explícamelo*”, o habéis sufrido como observadores o me habéis ayudado. Sois muchos los que habéis puesto interés que alguien ponga interés ayuda mucho, muchísimo. Muchas gracias.

Este trabajo ha podido ser llevado a buen término gracias a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía a través de una beca predoctoral asociada al proyecto P06-AGR-01744.

A mis padres

A Lydia

“Cuando un grupo particular de monos con evolución social apareció en escena se comenzaron a hacer esas preguntas. Cuanto mejor comenzaron los monos a responder las preguntas, tanto más sorprendentemente grande se volvió el universo; el conocimiento incrementa la ignorancia.”

Terry Pratchett

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1- Introducción y objetivos | 15 |
| Elaboración del aceite de oliva virgen | 18 |
| Molienda..... | 19 |
| Batido..... | 19 |
| Extracción..... | 19 |
| Refinado..... | 21 |
| Composición del aceite de oliva | 22 |
| Color del aceite de oliva..... | 23 |
| Objetivos de la Tesis | 24 |
| <i>English versión of this chapter</i> | 29 |
| Referencias..... | 39 |
| | |
| 2-. Condiciones experimentales para la medida del color del aceite de oliva | 41 |
| Instrumentación y material..... | 44 |
| Modelos de Lambert-Beer y Kubelka-Munk aplicados a aceites | 49 |
| Resultados | 52 |
| Dependencia del color con el fondo y el espesor | 52 |
| Aplicación de la ley de Lambert-Beer | 54 |
| Aplicación de la teoría de Kubelka-Munk..... | 58 |
| Referencias..... | 61 |
| | |
| 3-. Medida instrumental de la turbidez de aceites de oliva..... | 63 |
| Métodos de medida de turbidez en líquidos..... | 65 |
| Medida de turbidez en aceites de oliva | 69 |
| Medida de turbidez de aceites por nefelometría espectral..... | 70 |
| Material y método | 70 |
| Muestras..... | 70 |
| Instrumentación | 71 |
| Resultados | 72 |
| Referencias..... | 79 |

| | |
|--|------------|
| 4-. Hacia una escala de color uniforme para aceites de oliva vírgenes..... | 81 |
| Necesidad de una nueva escala de color de aceites..... | 85 |
| Una primera escala de color uniforme para aceites de oliva vírgenes. La escala MUOCS | 86 |
| Material y método | 88 |
| Muestras..... | 88 |
| Elaboración de los patrones | 89 |
| Resultados | 92 |
| Geometría de las tres escalas | 92 |
| Capacidad de clasificación de las escalas para aceites de laboratorio y comerciales | 95 |
| Referencias..... | 101 |
| | |
| 5-. Desarrollo y caracterización de un dispositivo para la determinación del patrón de color del aceite de oliva..... | 103 |
| Material y método | 107 |
| Diseño y funcionamiento del dispositivo | 107 |
| Caracterización del dispositivo..... | 113 |
| Resultados | 115 |
| Referencias..... | 119 |
| | |
| 6-. Medidas de color en copas tintadas para la cata de aceite de oliva..... | 121 |
| Material y método | 126 |
| Resultados | 129 |
| Características individuales de las copas de cata..... | 129 |
| Un aceite de oliva en diferentes copas..... | 132 |
| Una copa con diferentes aceites de oliva..... | 134 |
| Diferentes aceites en diferentes copas | 136 |
| Referencias..... | 139 |
| | |
| 7-. Emociones y preferencias de color en aceites de oliva | 141 |
| Cuantificando las emociones de color | 145 |
| Preferencias de color..... | 146 |
| Escalamiento en emociones y preferencias de color..... | 148 |
| Material y método | 150 |

| | |
|--|------------|
| Resultados | 155 |
| Variabilidad interobservador e intraobservador | 155 |
| Escala emocional | 157 |
| Valor z para sujetos con tradición en el uso de aceite de oliva y sin ella. Correlación entre emociones | 159 |
| Espacios de emociones de color. Análisis de componentes principales | 161 |
| Relaciones entre emociones de color y coordenadas CIELAB | 167 |
| Modelos predictivos | 174 |
| Referencias..... | 183 |
| | |
| 8-. Determinación del índice de madurez de la aceituna mediante análisis de imagen..... | 187 |
| Segmentación de imágenes | 191 |
| Técnicas de umbrales y K-means | 191 |
| Material y método | 194 |
| Material..... | 194 |
| Método de identificación | 196 |
| Tratamiento de la imagen y segmentación..... | 196 |
| Estimación del índice de madurez..... | 197 |
| Resultados | 199 |
| Referencias..... | 207 |
| | |
| 9-. Conclusiones (Conclusions) | 209 |
| 10-. Apéndices | 219 |
| A. Coordenadas de color y nomenclatura de cada uno de los patrones | 221 |
| B. Método de la pseudoinversa | 225 |
| C. Coste de los elementos que componen el dispositivo para determinar el color de aceites de oliva..... | 227 |
| D. Ejemplo de aplicación de la ley de Torgerson | 229 |
| E. Instrucciones mostradas a los sujetos del experimento de emociones de color en aceites de oliva | 233 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

A lo que en aceite de oliva echo, saco provecho.

Refrán popular

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El olivo es un árbol que, como símbolo, ha trascendido en la historia de la humanidad. Por ejemplo, la Paloma de la Paz porta en su pico una rama de olivo, incluso uno de los tratados de la Guerra de la Independencia estadounidense tiene por nombre la “Petición de la rama de olivo” [1], y en Jordania el 15 de enero se celebra el día del árbol, que se aprovecha para plantar olivos, símbolo de la paz [2].

Los habitantes de países mediterráneos estamos acostumbrados a vivir en un paisaje rodeado de olivos y, la mayoría de nosotros somos conscientes *“del trabajo que hay detrás, los días de frío y los sudores de todo un año; en la riqueza aromática que puede aportar a nuestros platos su zumo natural; en la tradición y el legado de un árbol que se lleva cultivando desde hace milenios y que forma parte de nuestra historia”* [3].

Pero el olivo no sólo es un símbolo social, también es una de los motores económicos que mueven nuestro país. España es el principal productor de aceite de oliva, con una producción media anual de 1.2 millones de toneladas (el 34% de la producción mundial). Los cultivos de olivo cubren más de 2 millones de hectáreas de superficie, lo cual representa más del 25% de la superficie olivarera mundial. También es el principal exportador: el aceite español viaja a más de 100 países en los 5 continentes. El principal comprador de aceite a granel es Italia, seguido de Francia, Portugal y Reino Unido [4, 5].

Entre los aceites de oliva, la estrella es el Aceite de Oliva Virgen Extra, que es obtenido únicamente por procedimientos mecánicos o físicos, en condiciones térmicas

especiales que no producen alteración del aceite (categoría Virgen), con una acidez libre que no supera el 0.8%, cuyo sabor y olor son intachables, de modo que la puntuación organoléptica dada por un panel de cata cualificado la mediana de los defectos es igual a 0 y la del atributo frutado superior a 0 puntos (categoría Extra) [6]

Todavía hay mucha gente que no sabe que la cata de aceite sigue protocolos rigurosos, siendo en muchos casos comparable a la cata de vinos. Puede haber aceites que huelan a manzana, que sepan a plátano o almendra, incluso a tomate verde. Ser catador de aceite requiere formación y aptitud para ello [7].

I.- ELABORACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA VIRGEN.

El aceite de oliva es un aceite vegetal que se extrae del fruto recién recolectado del olivo, y desde muy antiguo se ha obtenido con una simple presión ejercida por un molino [8, 9]. Aunque su uso es fundamentalmente culinario, también se ha utilizado con propósitos cosméticos, u otros usos cotidianos como, por ejemplo, en lámparas de aceite [3].

La recolección de la aceituna se hace cuando su nivel de aceite es óptimo (un índice de madurez entre 2 y 3). Esto ocurre en el intervalo de tiempo comprendido entre finales de otoño y comienzos del invierno dependiendo de la región geográfica [10]. Esta recolección va desde el vareado a mano hasta la recolección con máquinas vibratorias ancladas al tronco del olivo, siempre teniendo como objetivo que la aceituna quede lo más intacta posible, pues así se retrasa la alteración del aceite que tienen en su interior [11].

Una vez recolectada la aceituna, ésta es cribada y limpiada de todos los residuos que tenga, que pueden ser: hojas, tallos, tierra o pequeñas piedras. Posteriormente es lavada con agua fría para eliminar aún más las impurezas (polvo, barro y posibles restos de herbicidas).

Los lugares en los que es procesada la aceituna son molinos que reciben el nombre específico de “Almazaras”, término que proviene del árabe «al-mas'sara» y que significa 'extraer' o 'exprimir' [1]. La aceituna debe procesarse entre las 24h y 48h siguientes a su recogida.

I.1.- Molienda

Es el primer proceso mecánico al que se somete la aceituna para la obtención de su aceite. Consiste en romper los frutos para posteriormente extraer el aceite contenido en las células del mesocarpo de la aceituna.

Actualmente la mayoría de las almazaras cuentan con molinos de martillos, normalmente de eje horizontal. En ellos, se va introduciendo la aceituna de forma automatizada y recibe el impacto de los martillos metálicos que giran a gran velocidad. El molino cuenta con una criba de un diámetro determinado de modo que las partículas pasan por la criba o vuelven a ser golpeadas hasta que lo hagan [12]. El resultado de la molienda es la pasta.

I.2.- Batido

Una vez obtenida la pasta por molturación, se somete al batido. El objetivo de esta etapa es sacar el aceite de las células y que este aceite vaya formando gotas cada vez de mayor tamaño por agregación. Las batidoras tienen unas palas o cualquier sistema que mueva de manera lenta pero continua la pasta [12].

Usualmente este batido es hecho a una temperatura ligeramente superior a la ambiente, de esta forma se calienta ligeramente la masa batida y se facilita la extracción del aceite. El control de la temperatura se realiza con agua caliente que circula alrededor de la batidora sin superar los 30° para evitar así la pérdida de los compuestos aromáticos y no acelerar demasiado el proceso de oxidación.

I.3.- Extracción

En esta fase se separa el aceite contenido en la masa batida del resto de componentes. Es decir, se separan las tres fases que se forman en el batido: sólida (orujo), líquida acuosa (alpechín) y líquida oleosa (aceite) [8].

Principalmente hay dos tipos de métodos de extracción:

Extracción por presión: La pasta que resulta del batido se prensa, envolviéndola en capazos o capachos redondos de esparto entretejido, que actúan como desagües, filtrando los líquidos y reteniendo los sólidos. El líquido, es

decantado posteriormente pues debido a la diferencia de densidad entre el aceite y el alpechín se logra separar a ambos. Este sistema está casi en total extinción, debido a que es más eficiente y económica la extracción continua [12].

Extracción continua por centrifugación horizontal: En ésta etapa la pasta batida es centrifugada, pero siempre sin añadir productos químicos ni calor. Gracias a la diferencia de densidad y debido a las fuerzas puestas en juego se separan las fases en niveles, quedando en la parte más exterior los más densos (agua y orujo) y en el interior los menos densos (aceite). Se denominan sistemas continuos porque en el sistema de extracción por presión tradicional se utiliza una prensa que tiene que parar para descargarse y cargarse de nuevo, mientras que por centrifugación la obtención puede ser continua, de modo que la centrífuga no para de ser alimentada por un extremo y por el extremo contrario salen el aceite (Figura 1.1) y los subproductos.



Figura 1.1: Aceite de oliva tras la centrifugación, sin filtrar.

En la centrifugación por sistema de dos fases el orujo y el alpechín salen juntos, formando una pasta que se denomina alperujo. En este sistema de dos fases, el residuo es mucho más difícil de gestionar, porque tiene un 75% de agua y para deshidratarlo hay que aplicarle temperaturas muy altas, del orden de los 1.200 ° C. Por el contrario, es un proceso de obtención de aceite que utiliza mucha menos agua que el de tres fases [13] por lo que se puede considerar más respetuoso con el medio ambiente.

El aceite que se ha obtenido después de esta extracción es denominado “Aceite de Oliva Virgen” (en función de la calidad del mismo puede llegar a ser del tipo “Extra”), y tiene como distintivo que se obtiene por métodos exclusivamente físicos, sin haber sufrido ningún procesado químico [14], como se ha indicado anteriormente.

I.4.- Refinado.

La obtención del aceite que aún permanece en el producto secundario sólido (orujo) se realiza al igual que en todos los aceites de semillas, con el uso de disolventes, normalmente hexano. Este aceite refinado es de una calidad muy inferior y, por tanto, pierde la categoría de ser virgen. Este proceso no se realiza en las almazaras sino en las llamadas “extractoras de orujo” en donde se lleva a cabo el procesado de este producto.

Es el proceso químico y físico al que se someten los aceites de oliva vírgenes que por sus características organolépticas y de acidez no son aptos para el consumo, o bien los aceites de orujo de aceituna. Durante el refinado se realizan las siguientes operaciones [15]:

- Separación de mucílagos, que elimina las lecitinas y las gomas.
- Eliminación del color mediante carbón activo o bien por tierras absorbentes como la bentonita.
- Eliminación de la acidez por tratamientos con hidróxidos alcalinos, operación denominada de saponificación. Los jabones de estos ácidos grasos, obtenidos por adición de sosa, son fácilmente eliminables al ser insolubles en el aceite.
- Desodorización con tratamientos de agua a temperaturas de entre 160 y 180 °C y elevado vacío, de modo que se eliminan determinados aldehídos.

Este proceso no se realiza tampoco en las almazaras sino en refinerías específicas. Los aceites refinados adquieren una buena parte de sus propiedades organolépticas a partir de su enriquecimiento con aceites de oliva vírgenes (Figura 1.2).

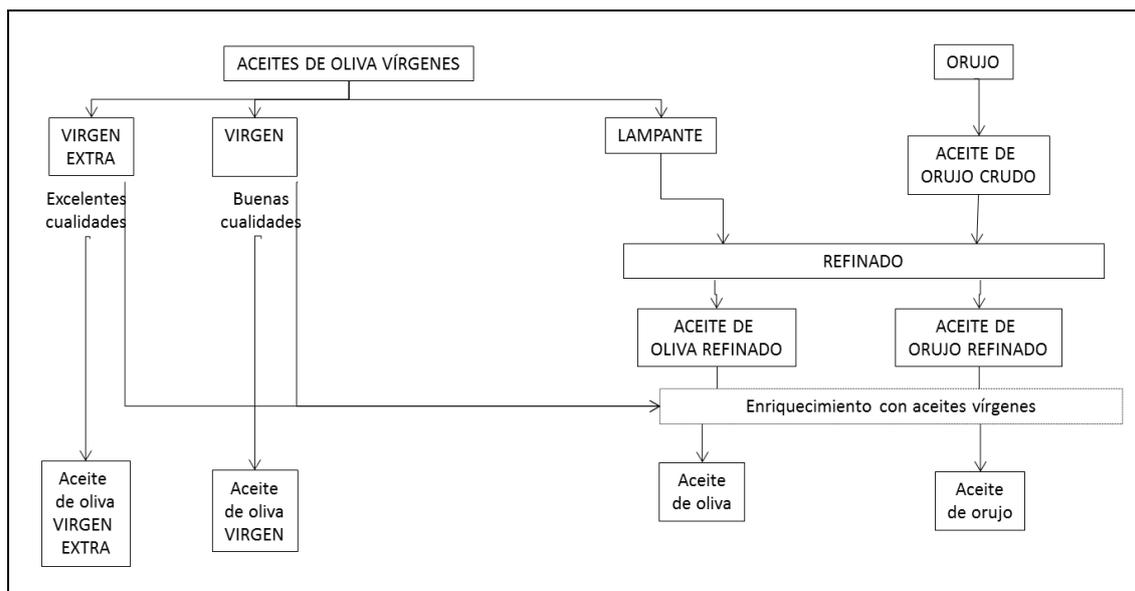


Figura 1.2: Transformación que siguen los aceites de oliva desde su obtención en la almazara hasta su denominación comercial.

II.- COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE OLIVA

Desde el punto de vista bromatológico podemos dividir la composición del aceite de oliva en dos fracciones: fracción mayoritaria o saponificable (98-99%) y fracción minoritaria o insaponificable (1-2%)

La fracción mayoritaria está compuesta fundamentalmente por triglicéridos pero también se encuentran en una proporción mucho menor diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres.

El valor altamente energético del aceite de oliva (9 kcal/g) proviene de sus ácidos grasos, de los cuales el ácido oleico representa entre 68 y 81.5% en masa. Pero más allá de este alto valor energético, el aceite de oliva presenta también efectos positivos sobre la salud de los consumidores. La principal diferencia del aceite de oliva respecto a los demás aceites vegetales es su alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados. Los factores principales que afectan a la composición en ácidos grasos son: latitud, condiciones climáticas, variedad y grado de madurez de las aceitunas recogidas [16].

Los triglicéridos provienen de la unión de un trialcohol con ácidos grasos. El tipo de triglicérido que tengamos depende del tipo de ácidos grasos que lo formen. Teóricamente, basándose en las combinaciones de tipos de ácidos grasos, debería haber 70 triglicéridos distintos, pero hay determinadas distribuciones que no se dan nunca o

en una cantidad despreciable. La presencia de mono- y di-glicéridos es debida, en parte, a la síntesis e hidrólisis incompleta de los triglicéridos [17].

Por otro lado, la fracción minoritaria del aceite de oliva representa aproximadamente el 2% en masa del aceite, o sea, una proporción muy pequeña en la que es extremadamente difícil determinar de forma precisa la totalidad de sus constituyentes, debido tanto a su naturaleza como a su baja concentración. Estos componentes menores pueden dividirse en dos grupos: el primero consta de derivados de los ácidos grasos y el segundo de compuestos que no están químicamente relacionados con los ácidos grasos (alcoholes, hidrocarburos, clorofilas, carotenoides, compuestos fenólicos, etc.) [18].

III.- COLOR DEL ACEITE DE OLIVA

Puesto que esta Tesis se ocupa del color del aceite de oliva virgen, debemos referirnos a los pigmentos responsables del color del aceite de oliva. Estos pigmentos forman parte de los componentes minoritarios y no tienen relación química con los ácidos grasos. Los pigmentos están involucrados en los mecanismos de auto-oxidación y foto-oxidación, y se pueden dividir en dos grupos: clorofilas y carotenoides. Las clorofilas son responsables del color verde y los carotenoides del amarillo. Cada estado de madurez de la aceituna tiene límites determinados de concentración de pigmentos[8].

La concentración de clorofilas en los aceites va a depender, entre otros factores, del sistema empleado en la extracción. En centrifugación directa el contenido en clorofilas es mayor que mediante el prensado clásico. También depende de la madurez y tipo de frutos, siendo superior el contenido en clorofilas en las primeras épocas del periodo de recogida de la aceituna [19].

El contenido en carotenoides del aceite de oliva varía de 1 a 20 mg/Kg. De todos ellos, el mayoritario es la luteína y, al igual que en las clorofilas, su cantidad depende del método de extracción.

Aunque la medida de color no es requerida por la reglamentación actual en la determinación de las características del aceite de oliva, esto se puede deber a que los parámetros demandados por el Comité Oleícola Internacional (acidez, índice de peróxidos, coeficientes de extinción en el ultravioleta y valoración organoléptica) y el

color no muestran relación directa. Pero podría dársele la vuelta a este argumento y decir que el color del aceite de oliva es importante, entre otras razones, porque es un parámetro independiente de los mencionados por el COI. Más aún, desde el punto de vista del consumidor, la especificación correcta y precisa del color de los aceites de oliva se hace necesaria para una completa valoración y especificación del mismo [20, 21].

IV.- OBJETIVOS DE LA TESIS

Para aumentar la calidad y competitividad de nuestros aceites de oliva vírgenes se debe prestar especial atención a la caracterización objetiva y precisa de su color y a la repercusión que dicho color tiene sobre el consumidor. Con esta finalidad, nuestro grupo de investigación ha desarrollado el Proyecto de Excelencia P06-AGR-01744 de la Junta de Andalucía “*Mejora de la calidad y comercialización del aceite de oliva virgen de Andalucía mediante el estudio de sus parámetros cromáticos*”. Este proyecto de investigación se planteó conforme a los 4 objetivos siguientes:

1. *“Comparación de las escalas para aceites de oliva de distintos países.*
2. *Influencia del espesor de la muestra y cromaticidad del fondo sobre el color de muestras de aceite. Relaciones turbidez-color en aceites de oliva.*
3. *Implementación física de los patrones UOCS y adopción de un conjunto de nombres para designar el color de aceites de oliva vírgenes.*
4. *Preferencias generadas por el color de aceites de oliva en población europea y asiática.”*

La presente Tesis Doctoral, enmarcada dentro de dicho proyecto, tiene como objetivos principales: realizar un análisis profundo de la medida del color y turbidez del aceite de oliva, elaborar una serie de patrones del color de aceite de manera que el color pueda especificarse de una forma sencilla y estudiar las respuestas emocionales y preferencias de color en observadores de distintos países.

En todo proceso de investigación y aprendizaje surgen nuevas ideas y preguntas a las que es preciso adaptarse. Así, a lo largo del desarrollo del proyecto antes mencionado, observamos que el método convencional de evaluación de la madurez de la aceituna era lento y subjetivo, lo que nos llevó a añadir este objetivo adicional a

nuestra investigación: desarrollar un método de medida del índice de madurez de la aceituna usando técnicas de análisis de imagen.

Este trabajo de Tesis Doctoral está dividido en cuatro bloques que tratan los diferentes objetivos planteados, todos ellos relacionados con aspectos de la colorimetría y el aceite de oliva. Cada bloque consta de dos capítulos independientemente, aunque están relacionados entre sí (salvo el último bloque que sólo tiene un capítulo):

El primer bloque estudia dos atributos de la apariencia de los aceites, el color y la turbidez, que se tratan respectivamente en los Capítulos 2 y 3

El Capítulo 2, tiene por objetivo buscar qué método es más adecuado para medir el color del aceite de oliva y comparar los resultados de diferentes métodos de medida. Se han hecho medidas de diferentes aceites de oliva con un espectrorradiómetro y con un espectrofotómetro. Las medidas espectrorradiométricas han sido realizadas en una cabina de iluminación utilizando distintos fondos y espesores. También se hicieron medidas espectrofotométricas con distintos espesores, y se compararon con las espectrorradiométricas. Se analiza si es posible dar una medida de color que no sea dependiente del espesor o del fondo que se utilice, para lo que se considera la validez de la ley de Lambert-Beer y la teoría de Kubelka-Munk para el caso particular del color de muestras de aceite de oliva virgen. Al ser el aceite de oliva virgen un líquido complejo es posible que los aceites de oliva queden fuera de los límites de aplicación de estas leyes, lo que obligaría a que la medida de color de aceite de oliva tuviera que hacerse en unas condiciones especificadas apropiadamente.

El Capítulo 3 está dedicado al atributo de la turbidez. En la primera parte de este capítulo se hace un repaso de distintas técnicas de medida de turbidez en líquidos, y posteriormente una breve revisión bibliográfica en torno a la turbidez de los aceites de oliva. La segunda parte plantea si la goniocolorimetría puede ser una técnica adecuada para la medida de turbidez. Se han utilizado medidas de distintos aceites turbios hechas mediante la técnica de nefelometría espectral por miembros de la Universidad de Sevilla y del Istituto di Fisica Applicata "Nello

Carrara" (Florenxia, Italia). Estas medidas se comparan con medidas realizadas por nefelometría tradicional.

El segundo bloque se centra en la preocupación por clasificar el color de los aceites de oliva de una forma precisa, utilizando una escala que cubra de forma representativa la gama de colores de los aceites de oliva vírgenes. Consta de los capítulos 4 y 5.

El Capítulo 4 está dedicado a analizar qué escalas de color de aceite hay en la actualidad: la escala *Azul de Bromotimol* (ABT) y la *Uniform Oil Color Scale* (UOCS). Estas escalas tienen ciertas virtudes y ciertas deficiencias, que se analizan a lo largo del capítulo. También proponemos una versión modificada de la escala UOCS, la *Modified Uniform Oil Color Scale* (MUOCS), que trata de suplir las deficiencias de las anteriores escalas. Para que una escala de color sea útil no sólo debe clasificar bien los aceites de oliva, sino que también debe ser accesible y estable en el tiempo. La escala ABT tiene la ventaja de tener unos patrones físicos que cualquier sujeto, sin anomalías en visión del color, puede utilizar para una simple comparación visual. En cambio la MUOCS es una escala que existe sólo "teóricamente"; es decir, no suministra patrones físicos como la escala ABT, porque en realidad es sólo una serie de coordenadas de color apropiadamente elegidas.

Para el uso de la escala MUOCS serían necesarios ciertos conocimientos de Colorimetría, que no se pueden presuponer en la mayoría de los fabricantes o usuarios de los aceites de oliva. En el comienzo del Capítulo 5 se analiza con detalle el método de uso de la escala ABT, método que también tiene ciertas deficiencias, para pasar seguidamente a describir el proceso de diseño y fabricación de un prototipo de dispositivo electrónico de bajo coste y fácil manejo, que permite determinar el patrón de color correspondiente de un aceite de oliva en las escalas ABT y MUOCS con suficiente precisión y exactitud. En la última parte del Capítulo se dan los resultados correspondientes a la caracterización del prototipo diseñado.

El tercer bloque está formado por los capítulos 6 y 7, que tratan sobre dos aspectos distintos de la percepción del color del aceite de oliva:

Para que el color del aceite de oliva no influya en la evaluación subjetiva de los catadores profesionales, las catas se hacen en copas de vidrio tintado, que siguen un estándar del Comité Oleícola Internacional [22]. En el Capítulo 6 estudiamos hasta qué punto estas copas de cata son capaces de evitar percepción visual del color del aceite de oliva a los catadores. También veremos que con mucha frecuencia la geometría de las copas de cata empleadas por los paneles de catadores se aleja considerablemente de las medidas estándar que recomienda el COI.

El aspecto de la percepción de aceites de oliva que trata el Capítulo 7 es el de las emociones y preferencias de color. Es de especial interés para el mercado internacional saber qué términos relaciona un observador con el color del aceite de oliva. En este Capítulo se hace un análisis del estado del arte en el campo de las emociones de color, pues es una rama aún joven dentro de la Ciencia y Tecnología del Color, que nunca hemos abordado dentro de nuestro grupo de investigación. Posteriormente se estudian las emociones y preferencias de color de aceite de oliva y, como estamos hablando de un producto muy específico como es el aceite de oliva, se comentará el proceso de selección de los términos utilizados en nuestro experimento. Describiremos la experiencia realizada, en la que se comparan dos grupos de observadores: miembros de países con “tradicción de aceite de oliva” y miembros de países sin “tradicción de aceite de oliva”. Finalmente, analizando los resultados, veremos que las emociones en los sujetos del primer grupo tienen una complejidad mucho mayor que en los sujetos del segundo grupo. Aun así hay emociones y preferencias que tiene comportamientos comunes en ambos grupos.

Para obtener un aceite de máxima calidad es ideal que la aceituna se recoja en un punto óptimo de su estado de maduración. En el cuarto y último bloque, Capítulo 8, se estudia cómo varía el color del exterior de las aceitunas al variar su estado de madurez. Planteamos un nuevo método para obtener el índice de madurez de la aceituna mediante la definición de elipsoides de color en el espacio CIELAB, que pretende ser más eficiente que el método tradicionalmente empleado para evaluar el grado de madurez de la aceituna. El nuevo método parte de fotografías de aceitunas hechas con una cámara calibrada, posteriormente se procede a una segmentación de la imagen para identificar

cada una de las aceitunas, y finalmente, a partir de su elipsoide de color, se obtiene el grado de madurez.

Por último, en el Capítulo 9 se muestran las conclusiones de toda la Tesis, y en el Capítulo 10 se recogen los Apéndices que aclaran y complementan algunos aspectos de los capítulos anteriormente mencionados.

CHAPTER 1: INTRODUCTION AND OBJECTIVES

The olive tree is a tree that, as symbol, has transcended in human history. For instance, the Dove of Peace carries an olive branch in its beak, even one of the treaty of the American Independence War has a name such as “ Olive Brach Request” [1], and on January 15th in Jordania the day of the trees is celebrated, which is used to plant olive trees, as peace symbol [2].

People from the Mediterranean sea are used to live in a landscape surrounded by olive trees and, most of us are conscious “*about the work that there is behind, the cold days and the sweats throughout the year; about the aromatic experience that their fresh juice can fulfill our plate; about the tradition and the legacy that each tree is taken cultivating during millenniums and about what part has taken in our history*” [3].

However the olive is not only a social symbol, it is also one of the economical engines that makes our country work. Spain is the main producer of olive oil, with an annual average production of 8.8 million of tones (the 34% of the world production). The olive crops cover more than 2 million of hectares of surface, which represents more than the 25% of the world olive area. It is also the main exporter: the Spanish oil travels to more than 100 countries in our 5 continents. The main buyer of bulk oil is Italy, followed by France, Portugal and United Kingdom [4].

Among the olive oils, the star is the Extra Virgin Olive Oil, which is only obtained by mechanical or physical procedures, in constant temperature to avoid alterations in the oils (Virgin category), with a free acidity that do not get over the 1% whose flavor and odor are spotless, its organoleptic punctuation given by a very qualified tasting panel must be equal or greater than 6.5 points (Extra category) [23].

There are still lots of people who do not know that the tasting of oil follows very rigorous protocols, being in much of the cases similar to the wine tasting. There can be oils that smell like apples, taste like banana or almond, and even like green tomatoes. Being a taster requires training and aptitude for it [7].

I.- ELABORATION OF THE OLIVE OIL.

The olive oil is a vegetable oil that is taken from the fruit just collected from the olive tree. From long time ago it has been obtained with a simple pressure from a mill [8, 9]. Although its culinary applications, it has been also used with cosmetic purposes, or others daily tasks such as oil lamps [3].

The olive harvest is produced when the quantity of fatty acids is optimum (a maturity level between 2 and 3). This happens late Autumn and early Winter depending on the geographic region [10]. This harvesting goes from handed techniques to the automatic with vibrating machines attached to the trunk, having always as a goal to get the olives as harmless as possible, in order to get better oils [11].

Once the olives are collected, they are cleaned from all the wastes that might have, such as: leaves, stems, dust or small stones. After that they are washed with cold water to remove even more impurities (dust, mud and possible remaining herbicides). Although it is not advisable to keep the olives for a long time, sometimes this is unavoidable for a later milling.

The places where the olive is processed are the mills under the specific name of “Almazaras”, term original from the Arabic «al-mas'sara» which means “to extract” or “to squeeze” [1]. The olive should be processed less 24 hours after its harvesting.

I.1.- Milling.

This is the first mechanical process for the olive to obtain its oil. It consists on breaking the fruits for a later extraction of the oil that it is inside the cells of the olive.

Nowadays most of the almazaras are provided with hammer mills, usually in the horizontal axis. In those, the olives are getting inside in an automatized way and they receive the impact from the metal hammers that spin. A part of the mill has a small holes whose diameter is settled so that the particles go through the holes or are hit again until they do [12]. The result of this milling is a paste.

I.2.- Shaking

Once the paste is obtained by milling, it is shaken. The objective of this phase is to take out the oil from the cells and creating drops which are getting bigger by aggregation. The shakers have some shovels or any system to move slowly but continuously this paste [12].

The shake is usually made in a slightly superior temperature than room temperature, in this way the shake paste gets warm and the extraction of the oil becomes easier. The management of the temperature is due to hot water which flows around the shaker under 30° to avoid the loss of the aromatic compounds and not to speed up too much the oxidation process.

I.3.- Extraction

In this phase the oil inside the shake paste gets split from the rest of its compounds. That means, the three phases that come from the shake: solid (orujo), liquid (alpechín) and oily liquid (oil), are split up [8].

There are mainly two types of extraction methods:

Extraction by Pressure. The resulting paste from the shake gets pressed surrounding it in capazos or round woven esparto capachos, which work as drains, filtering the liquids and keeping the solids. The liquid is decanted because due to the difference of density between the oil and the alpechín. This system is almost in extinction, because the continuous extraction is more efficient and economical. Besides the European rules obliges to obtain the orujo and the alpechín together [12].

Continuous extraction by centrifugation. In this phase the shaken paste is centrifuged, without adding chemical products or heat. Thanks to the difference of

density and due to the forces working the phases are separated in levels, remaining in the exterior level the ones with more density (water and orujo) and in the inside level the ones with less density (water). This extraction is named continuous systems because in the traditional method use a press that has to stop to unload and load again, whereas by centrifugation the obtaining can be continuous, from one side the device is feeded and from the other side we obtain the oil (Figure 1.1), orujo and alpechin.



Figure 1.1: Olive oil after the centrifugation, unfiltered.

In two phases centrifugation the orujo and the alpechín go out mixed, creating a paste named alperujo. In this system, it is much more difficult to manage the waste, because it has a 75% of water and to dehydrate it there should be to apply very high temperatures. On the other hand, this procedure requires much less water than three phases centrifugation [13] that is why we can consider it more respectful with the environment.

The oil that has been obtained after this extraction is called “Virgin Olive Oil” (depending on its quality can become “Extra”), and as a distinctive it is obtained by exclusively physical methods, without suffering any chemical procedure [14], as we have already mentioned.

I.4.- Refinement.

The oil obtaining that remains in the orujo, can be obtained by using solvents, usually hexane. This procedure is not produced in the almazaras but in the “orujeas where the processing is fulfilled.

The refinement is the physical and chemical procedure applied to the orujo and the virgin olive oils which bad organoleptic characteristics and acidity. During the refinement we can find the following operations [15]:

- Separation of mucilage which removes the lecithins and rubbers.
- Elimination of the colour by using activated charcoal or also absorbent soils such as the bentonite.
- Elimination of the acidity by alkaline hydroxides treatments, which is called saponification. The soaps in these fatty acids, obtained by adding soda, can be easily removed because they are unsolvable in oil.
- Deodorizing with water treatments in temperatures between 160 and 180 °C and also high emptiness, so that some specific aldehydes are removed.

This procedure is made in specific refineries rather than in in almazaras. The refined oils acquire a great part of their organoleptic properties from their enrichment with virgin olive oils (Figure 1.2).

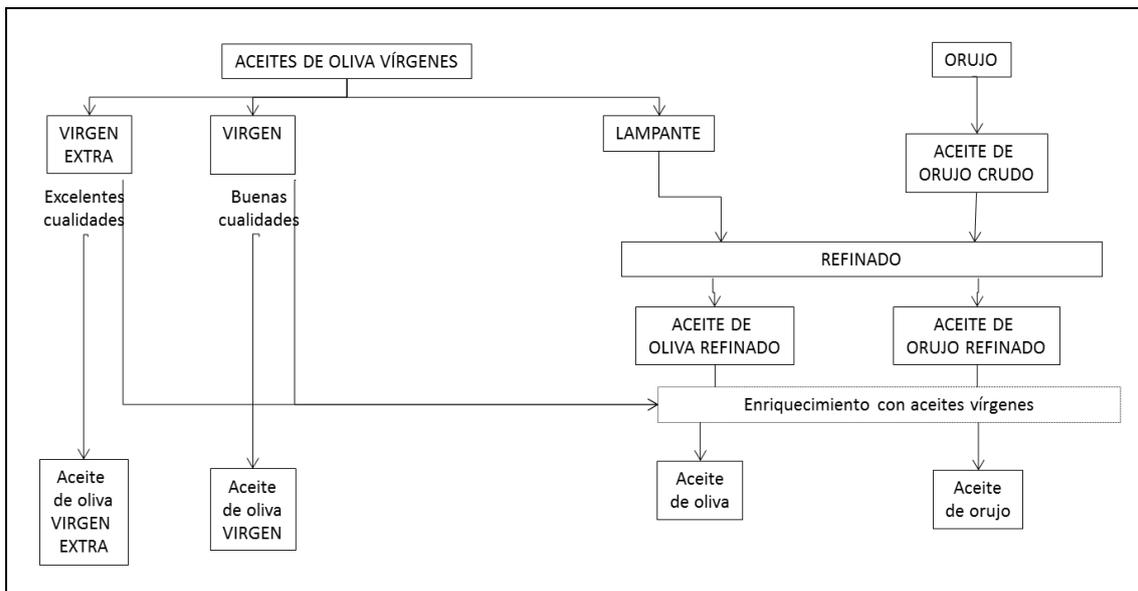


Figure 1.2: Transformation of the olive oils from their obtaining in the almazara until their commercial designation.

II.- COMPOSITION OF THE OLIVE OIL

From bromatological point of view we can divide the composition of the olive oil in two fractions: majority or saponifiable fraction (98-99%) and minority or unsaponifiable fraction (1-2%)

The majority fraction is mainly composed by triglycerids but there are also in a minor proportion diglycerids, monoglycerids and free fatty acids.

The olive oils value is highly energetic (9 kcal/g) it comes from its fatty acids, from which the oily acid represents between 68 and 81.5% in weight. However beyond this energetic value, the olive oil shows also some positive effects in the consumers' health. The main difference between the olive oil and the rest of the vegetable oils is its high content in monounsaturated fats. The main factors that affect the compounding in fatty acids are: latitude, weather conditions, variety and maturity level of the collected olives [16].

The triglycerids come from the joining of a trialcohol with fatty acids. The type of triglycerid depends on the type of fatty acids. Theoretically, there should be 70 different triglycerids, but there are specific distributions that never happen or they occur in a despicable quantity. The presence of mono- and di-glycerids occurs due, in part, to the incomplete both synthesis and hydrolysis of triglycerids [17].

On the other hand, the unsaponifiable fraction represents approximately the 2% in weight. It is very difficult to specify in a precise way the totality of its compounds, due both to its nature and to its low concentration. These minor compounds can be divided in two groups: the first one are derivatives from the fatty acids and the second one are compounds which are not chemically related to the fatty acids (alcohols, hydrocarbons, chlorophylls, carotenoids, phenolic compounds, etc.) [18].

III.- OLIVE OIL COLOUR

We should talk about the pigments responsible from the colour of the oil, because this Thesis is focused on the colour of the virgin olive oil. These pigments are part of the minority compounds and they do not have any chemical relationship with the fatty acids. These pigments are involved in the auto-oxidation and photo-oxidation mechanisms, and they can get divided in two groups: chlorophylls and carotenoids. The chlorophylls are responsible of the green colour and the carotenoids of the yellow one. Each ripeness phase of the olives has specified pigments concentration [8].

The chlorophylls can either be *a* or *b*. Its concentration in oils depends, among other factors, on the system used for the extraction. In direct centrifugation the content

in chlorophylls is bigger than by using traditional pressing. It also depends on the ripeness and type of fruits, being the content of chlorophylls superior in the early seasons of harvesting [19].

The carotenoids content varies from 1 to 20 mg/Kg. The principal is lutein and, as in the chlorophylls, its quantity depends on the extraction method.

The colour measurement is not required by the CE in the determination of the characteristics for the olive oil, this might happen because the colour and the parameters demanded by the International Olive Oil Council (acidity, index of peroxides, UV extinction coefficient and the organoleptic valuation) do not have direct relationship. But we could turn this argument round and say that the colour in olive oil is very important, among other reasons, because this is an independent parameter from the mentioned ones by the COI. Even more, from the point of view of the consumer, the right and precise specification of the colour of the olive oils is more necessary for its complete valuation and specification [20].

IV.- OBJECTIVES OF THIS THESIS

We must pay a special attention to the objective and precise characterization of the oil colour and to the reaction of its colour in the consumers' preferences to increase the quality and competitiveness of our virgin olive oils. With this purpose, our research group has developed the Excellence Project P06-AGR-01744 from the Junta de Andalucía "*Improvement of quality and commercialization of the Andalusian virgin olive oil by studying its chromatic parameters*". This research project was based on the following 4 objectives:

5. *"Comparison of the olive oil colour scales in different countries.*
6. *Influence of the thickness in the sample and chromaticity of background over the colour of the oil. Turbidity-colour relationships in olive oils.*
7. *Physical implementation of the UOCS patterns and adoption of names to design the colour in virgin olive oils.*
8. *Preferences generated by the olive oil colour in European and Asian population."*

This Doctoral Thesis, framed inside such project, has as main objectives: to realize a deep analysis on the colour and turbidity measurement of the olive oil. To elaborate a series of patterns of the olive oil colour so that the colour can be specified in an easier way. And study the emotional responses and colour preferences of olive oil colour in observers from different countries.

In every research and learning process new ideas and questions come up which require an adaptation. So, throughout the development of the mentioned project, we observe that the conventional evaluation method of ripeness in the olive was slow and subjective, which brought us to add this additional objective to our research: developing a measurement method of the ripeness index of maturity in the olive by using image analysis techniques.

This Doctoral Thesis work paper is divided in four sections related to colorimetry and olive oil. Each section has two related chapters that can be read independently (except the last section which has only one chapter):

The first section studies two attributes of the oil appearance, the colour and the turbidity, which are treated in Chapters 2 and 3 respectively.

Chapter 2 has as objective to look for the most appropriate method to measure the olive oil colour and to compare the results of different measurement methods. There have measured different olive oils using a spectrophotometer and a spectroradiometer. The spectroradiometric measures were made in a light booth by using different backgrounds and thicknesses. There were also made spectrophotometric measures with different thicknesses, and they were compared with the spectroradiometric ones. We analyze the possibility of giving a colour measurement independent on the thickness or the used background; here is where we consider the validity of Lambert-Beer law and the Kubelka-Munk theory for virgin olive oil colour. Being olive oil a complex liquid, it is possible that the oil stay away of the application boundaries of these laws.

Chapter 3 is dedicated to the turbidity attribute. During the first part of this chapter we will review the different turbidity measurements techniques in liquids, and later we will give a brief bibliographical review about turbidity in olive oils. The second part sets if goncolorimetry can be a suitable technique for turbidity

measurement. We have used measurements from different turbid oils made by using the spectral nephelometry by members of the University of Sevilla and Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" (Florence, Italy). These measurements are compared with measurements realized by traditional nephelometry.

The second section is focused on the concern about classifying olive oil colours in a precise way, by using a scale to cover all the virgin olive oil colours in a representative way. It is organized by chapters 4 and 5.

Chapter 4 is focused on analyze two oil colour scales: *Blue Bromtymol* scale (BTB) and the *Uniform Oil Colour Scale* (UOCS). These scales have certain strengths and weaknesses, which we will analyze throughout this chapter. We also propose a modified version of UOCS scale, the *Modified Uniform Oil Colour Scale* (MUOCS), which tries to supply the weaknesses from former scales. To have a useful colour scale it must classify properly the oils and also to be accessible. BTB scale has the advantage of physical patterns that any subject, without colour vision anomalies, can use for a simple visual comparison. However the MUOCS scale only exists “theoretically”; that means, it does not provide physical patterns as ABT scale does, because it is actually a series of colour coordinates properly chosen.

To use MUOCS scale it is necessary certain knowledge about Colorimetry, which cannot be presupposed in most of the manufacturers or in the olive oil users. At the beginning of Chapter 5 we analyze in detail the method to use BTB scale. In the next part we describe the process of design of an electronic prototype of low cost and easy handling, to measure the nearest colour pattern from olive oil in BTB and MUOCS scale with precision and reliability. During the last part of this chapter we will give the results corresponding to the characterization of the designed prototype.

The third section is formed by chapters 6 and 7, where we will deal with different aspects of olive oil colour perception:

The oil tasting uses blue tinted cups, following one International Oil Council standard. It tries to avoid a subjective influence of colour in the

professional tasters [22]. In Chapter 6 we will study if these tasting cups are able to hide the olive oil colour to the tasters..

Chapter 7 deals with the colour emotions and colour preferences. There is a special interest for exportation to know what terms relate an observer with the olive oil colour. Colour emotion is a young field in Colour Science, so, in this Chapter we will make a brief state of the art of colour emotions, which has not been faced yet in our research group. Later we will study colour emotions and preferences of olive oil colour . We will comment the selection procedure for the terms used in our experiment. And we will describe one experiment in which we compare two groups of observers: members of countries with “olive oil tradition” and members of countries without “olive oil tradition”. Finally, analyzing our results, we will see that emotions in subjects of the first group have a complexity much bigger than in members of the second group.

It is ideal to have the olives in its perfect ripeness state to obtain maximum quality oil. During the fourth and last section (Chapter 8) we will study how the colour of the surface of the olive varies. We propose a new method to obtain the ripeness index of the olive by defining colour ellipsoids in CIELAB space; it pretends to be more efficient than the traditional method. The new method starts from photographs of olives taken with a calibrated camera, and later we make a segmentation of the image to identify each of the olives, finally, we obtain the maturity level starting from its colour ellipsoid,.

Ending, in Chapter 9 we show the conclusions from the whole Thesis, and in Chapter 10 there will be the Appendices to clarify and complement some aspects about the former mentioned chapters.

REFERENCIAS

1. Bonazzi M: **Entre hombres y dioses en el Mediterráneo. Introducción a la cultura del Olivo.** Jaen; 1999.
2. Arambarri: **La oleicultura antigua.** In. Edited by Española. EA; 1992: 24.
3. Carneros EM: **El hombre oleícola, la buena unción y otras curiosidades.** In: *El Aceite de Oliva Virgen: Tesoro de Andalucía 13 perspectivas concatenadas.* Edited by Fernandez A, Segura A. Granada: Fundación Unicaja; 2010: 37-77.
4. **Asociación Española de la Industria y el Comercio Exportador del Aceite de Oliva**
5. **Primer Aforo de Aceite de oliva. Campaña 2008-2009. Junta de Andalucía.** In.: Consejería de Agricultura y Pesca; 2009.
6. CE: **Reglamento (CE) N° 640/2008. Modificación del Reglamento (CE) n° 256/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo y de oliva.** In.: Diario Oficial de la Unión Europea. 2008
7. Carrasco A, Garcia R, Zarrouk W, Fernandez A: **Calidad sensorial del aceite de oliva.** In: *El Aceite de Oliva Virgen: Tesoro de Andalucía.* Edited by Fernandez A, Segura A. Granada: Fundación Unicaja; 2010: 227-246.
8. Moyano M: **Estudio del color de aceites de oliva vírgenes de Andalucía.** Sevilla: Universidad de Sevilla; 2002.
9. Madrid A, Cenzano A: **Reglamentación técnico-sanitaria de los aceites vegetales comestibles.** In: *Legislación y normas sobre el aceite de oliva y las aceitunas de mesa.* Edited by Mundi-Prensa; 2002: 121-140.
10. Frías Ruiz L, García-Ortíz Rodríguez A, Hermoso Fernández M, Jiménez Márquez A, Llaverro del Pozo MP, Bernardio Morales J, Ruano Ayuso MT, Uceda Ojeda M: **Analista de Laboratorio de Almazara;** 1999.
11. Porras A: **Recolección mecanizada de la aceituna. Colección manuales prácticos.;** 1994.
12. Di Giovacchino L: **Recolección de las aceitunas y extracción del aceite de oliva.** In: *Química y Tecnología del aceite de oliva.* Edited by Boskou D. Madrid: Mundi-Prensa; 1998: 25-67.
13. Mendoza JA, Casado FH, Gómez MAR, Román FM, Pérez MJM, Ventulá AC, Camino MCP, Méndez MVR: **Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación;** 1996.
14. COI: **Norma Comercial Aplicable al Aceite de Oliva y al Aceite de Orujo COI/T.15/NC n°2.** In.: COI; 1999.
15. Ruiz-Méndez MV: **Refinación del aceite de oliva y de orujo de aceituna.** In: *Manual del aceite de oliva.* Edited by Aparicio R, Harwood J. Madrid: Mundi-Prensa; 2003: 563-590.
16. Lozano J, Segura A, Fernandez A: **Composición del aceite de oliva.** In: *El aceite de oliva virgen: Tesoro de Andalucía 13 perspectivas concatenadas.* Edited by Fernandez A, Segura A. Granada: Fundación Unicaja.; 2010: 197-224.
17. Alba J, Hidalgo F, Ruiz MA, Martinez F, Moyano MJ, Borja R, Ruíz MV: **Elaboración de aceite de oliva virgen.** In: *El cultivo del olivo.* Edited by Barranco D, Fernandez-Escobar R, Rallo L. Madrid: Mundi-Prensa; 1999.
18. Boskou D: **Química y Tecnología del Aceite de Oliva.** Madrid; 1998.
19. Isabel Minguez-Mosquera M, Rejano-Navarro L, Gandul-Rojas B, SanchezGomez A, Garrido-Fernandez J: **Color-pigment correlation in virgin olive oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1991, **68(5):**332-336.

-
20. **COI: Análisis Sensorial: Vocabulario General Básico. COI/T.20/DOC. nº 4.** In.; 1987.
 21. **CEE: Características de los aceites de oliva y de los aceites de oruno de oliva y métodos de análisis.** In: *Reglamento 2568/91*. Edited by DOCE; 1991.
 22. **COI: Copa para la Degustación de Aceites. COI/T.20/DOC. nº5.** In.; 1987.
 23. Aparicio R: **Autenticación del aceite de oliva.** In: *Manual del Aceite de Oliva*. Edited by Mundi-Prensa. Madrid; 2003: 475-504.

CAPÍTULO 2

**CONDICIONES EXPERIMENTALES
PARA LA MEDIDA DEL COLOR DEL
ACEITE DE OLIVA**

El vino calienta, el aceite alimenta.

Refrán popular

CAPÍTULO 2: CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA MEDIDA DEL COLOR DEL ACEITE DE OLIVA.

Para que el color pueda ser una característica distintiva de los aceites de oliva vírgenes españoles, es necesario especificarlo de forma precisa. El color del aceite de oliva virgen extra, como el de cualquier material líquido y translúcido, depende del espesor de la muestra y del fondo que haya tras ella. También es muy importante prestar atención a la geometría de iluminación/detección en la medida del mismo, entendiendo “geometría” como la trayectoria completa que recorre la luz desde la fuente hasta el ojo del observador. En el caso más general de iluminación de un líquido cualquiera, parte de la luz incidente es reflejada, parte es absorbida, parte es esparcida y otra parte atraviesa el líquido. De esta forma observaríamos el color del líquido por transmisión. Por otro lado, la luz que atraviesa el líquido también puede ser reflejada por el fondo existente detrás del líquido y volver a nuestro ojo atravesando de nuevo el aceite [23]. En este caso estaríamos observando el color del líquido por reflexión.

Por tradición y simplicidad, el método más común para la medida del color de líquidos translúcidos es mediante espectrofotometría, midiendo el haz atravesado una única vez por el líquido. La transmitancia espectral del aceite se mide usando unas cubetas de caras planas y paralelas. A partir de esta medida se calcula el color de la muestra siguiendo las recomendaciones de la CIE [24]. En diversos trabajos se recurre a la ley de Lambert-Beer para obtener el color que tendría una muestra de aceite a cierto espesor partiendo de medidas hechas a espesores distintos [25-27]. Sin embargo actualmente no existe en la bibliografía especificación alguna que nos diga a qué espesor ni con qué geometría debe medirse ni especificarse el color del aceite de oliva.

Las ventajas de la medida espectrofotométrica es que es rápida y precisa, y los espectrofotómetros son unos dispositivos cuyo precio es asequible para cualquier laboratorio de una almazara. Su geometría de iluminación está muy controlada, y, aunque hay varias geometrías propuestas [24], normalmente la geometría de medida en líquidos está limitada a hacerse por transmisión. Sin embargo, este tipo de medida es difícil de correlacionar con el color que un consumidor de alimentos percibirá en el mercado [28-30] pues habitualmente habrá unas condiciones de iluminación más o menos difusa, en aceites cuyo espesor es de varios centímetros, y con un fondo detrás que hace que la observación sea por “transreflectancia”, según se ha denominado en algunos trabajos [31]. Estas últimas condiciones se asemejan a las que se obtienen con el uso de una cabina de iluminación, midiendo con un espectrorradiómetro situado en la misma posición en la que se encontraría el ojo del observador.

El objetivo de este Capítulo es estudiar la dependencia del color del aceite de oliva virgen extra al cambiar el espesor de las muestras, tanto para medidas espectrorradiométricas (con muestras situadas en una cabina de iluminación) como para espectrofotométricas. Hay que tener en cuenta que las medidas espectrofotométricas son por transmisión, mientras que las medidas espectrorradiométricas son por “transreflexión”, y nos veremos obligados a estudiar también la dependencia con el fondo que se encuentre tras la muestra.

I.- INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL

Se han utilizado 10 muestras comerciales de aceites de oliva virgen extra españoles, escogidos intentando tener una gama de color lo más variada posible.

Para la medida de la radiancia espectral se utilizó un espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 con las siguientes características:

- Rango espectral: 380 a 780 nm.
- Paso espectral: 2 nm.
- Cabezal óptico con un espejo de apertura tipo Pritchard.
- Error asociado a las medidas fotométricas absolutas menor del 4% y relativas del 1 al 2%.

- Error asociado a las coordenadas de cromaticidad x, y de ± 0.003 .
- Posibilidad de cálculos de luminancia, iluminancia, radiancia, irradiancia y temperatura de color, diferencias de color, etc.

Como blanco de referencia se utilizó una placa calibrada de PTFE suministrada por el fabricante del espectrorradiómetro, la cual puede suponerse un difusor perfecto. En el cálculo de los valores triestímulo se utilizó el Observador Patrón CIE 1964.

Para garantizar una iluminación estable y estandarizada las muestras se situaron en el centro de una cabina de iluminación VeriVide Portable provista con una fuente que simula al iluminante D65, siguiendo las recomendaciones de la CIE (CIE, 2004).

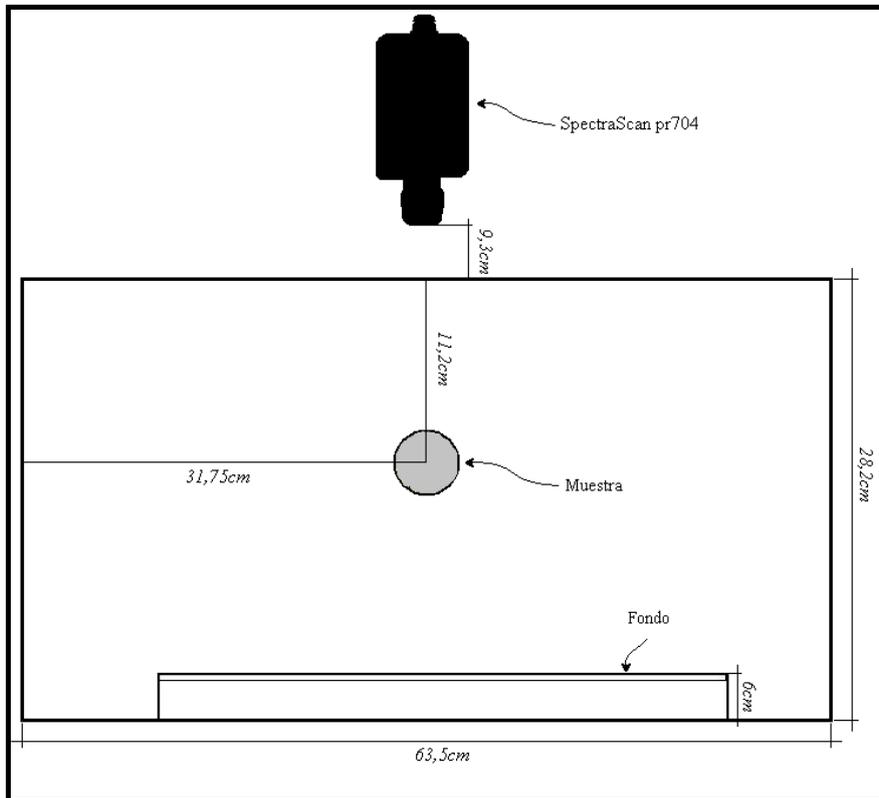


Figura 2.1: Vista cenital de la disposición de los elementos utilizados para las medidas espectrorradiométricas.

Se hicieron las medidas siguiendo la geometría que se muestra en la Figura 2.1, donde el espectrorradiómetro se sitúa con su eje normal a la muestra. Se eligió dicha geometría para que la medida del color del aceite se asemejara lo más posible a las condiciones de observación de una persona que hace una evaluación visual de color de dicho aceite.

Para las medidas espectrorradiométricas se utilizaron una serie de cubetas cilíndricas de vidrio Pyrex[®], elaboradas por el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, que se pueden observar en la Figura 2.2b). Con estas cubetas se dispone de una mayor variedad de espesores, pero por su geometría cilíndrica, no pueden utilizarse en las medidas espectrofotométricas. Los espesores que permiten las cubetas están resumidos en la tabla 2.1. En los cálculos realizados se ha considerado como espesor de la muestra el diámetro interior de las cubetas. Para las medidas de los fondos y del blanco de referencia se utilizó una cubeta con n-hexano para tener en cuenta los efectos de la corrección de Saunderson y medir la transmitancia interna de la muestra [32].



Figura 2.2: a) Cubetas de cuarzo utilizadas para las medidas espectrofotométricas. b) Cubetas de vidrio Pyrex usadas para las medidas espectrorradiométricas.

Tabla 2.1

Dimensiones de las cubetas de Pyrex utilizadas en las medidas, los datos se dan en mm y con un error de. $\pm 0.05\text{mm}$

| | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Diámetro exterior | 50.00 | 40.00 | 30.00 | 26.00 | 22.00 | 18.00 | 14.00 | 10.00 |
| Espesor del vidrio | 1.80 | 1.60 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.20 |

Para estudiar la influencia del fondo en la medida del color, se han utilizado 5 fondos mate (Figura 2.3) correspondientes a muestras del atlas NCS, cuyas coordenadas de color se muestran en la Tabla 2.2. Las reflectancias de estos fondos, medidas en las mismas condiciones en las que se midió el color de los aceites se muestran en la Figura 2.4. También se hicieron medidas con un fondo negro mate (una placa metálica negro mate), pero estas medidas tuvieron que ser rechazadas al no obtenerse con el espectrorradiómetro señal suficiente como para que la medida fuese fiable.



Figura 2.3: Fotografía de los fondos NCS utilizados para las medidas espectrorradiométricas.

Tabla 2.2
Coordenadas CIELAB de los fondos NCS utilizados para las medidas espectrorradiométricas

| Fondo | Blanco | Azul | Amarillo | Rojo | Verde |
|---------------|--------|--------|----------|-------|--------|
| $L_{ab,10}^*$ | 99.78 | 54.82 | 83.43 | 41.21 | 78.92 |
| a_{10}^* | -0.16 | 28.38 | 8.53 | 59.35 | -19.21 |
| b_{10}^* | 0.23 | -36.02 | 96.17 | 28.91 | 64.69 |

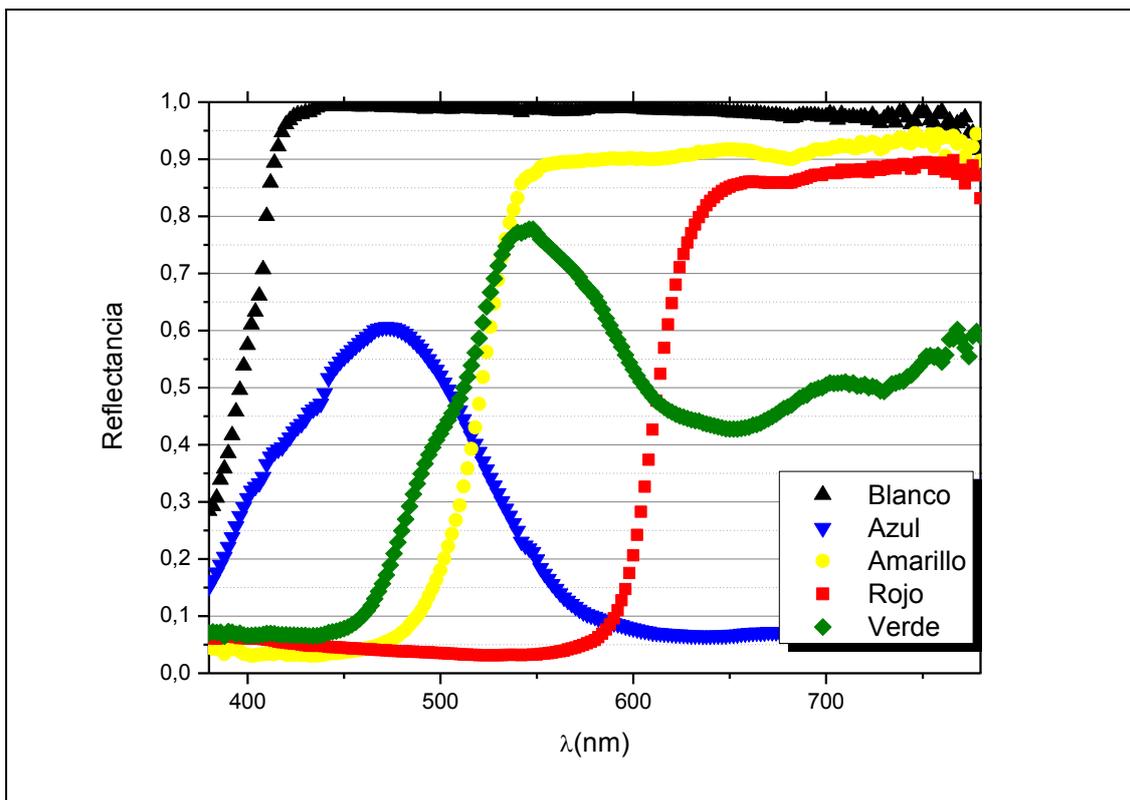


Figura 2.4: Reflectancias de los fondos NCS utilizados para las medidas espectrorradiométricas.

Por otro lado, para las medidas por transmisión se ha utilizado un espectrofotómetro JASCO-V650 (ver Figura 2.5). Dicho espectrofotómetro es de doble haz, lo que posibilita que la medida del haz de referencia se haga de forma simultánea a la medida de la muestra (ver Figura 2.6). Ambos detectores son tubos

fotomultiplicadores con un error de $\pm 0.3\%$. La iluminación se realiza con una lámpara halógena y un monocromador con un ancho de banda de $\pm 2\text{nm}$. Aunque el fabricante garantiza una alta precisión de las medidas, cada medida se repitió tres veces y se comprobó que su desviación típica en todos los casos era inferior al 3%.



Figura 2.5: Fotografía del espectrofotómetro utilizado.

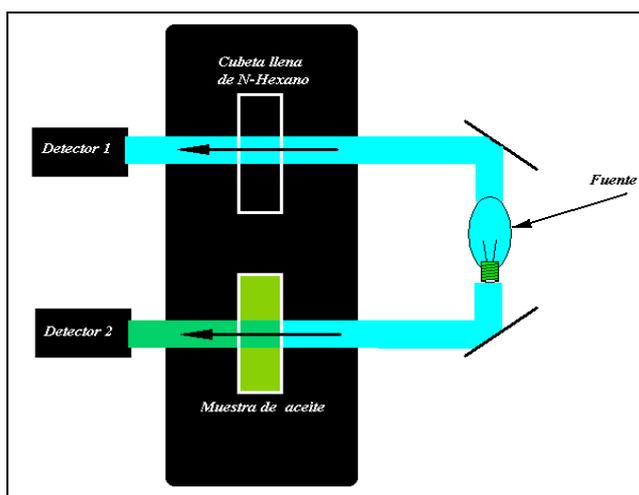


Figura 2.6: Esquema del espectrofotómetro JASCO V650

Para las medidas espectrofotométricas se utilizaron cubetas de cuarzo (Figura 2.2a), suministradas por el fabricante del espectrofotómetro, de espesores 50.00, 10.00 y 5.00 mm (± 0.05 mm), que son todos los que hay disponibles en el mercado para este tipo de dispositivo.

II.- MODELOS DE LAMBERT-BEER Y KUBELKA-MUNK APLICADOS A ACEITES

El espectrofotómetro nos proporciona directamente la absorbancia en las medidas realizadas. La absorbancia se define como el logaritmo decimal de la inversa de la transmitancia. Por otro lado el espectrorradiómetro proporciona sólo el flujo radiante (radiancia), por lo que para calcular la transmitancia es necesario conocer el flujo que llega a la muestra y el que sale de la misma (Figura 2.7).

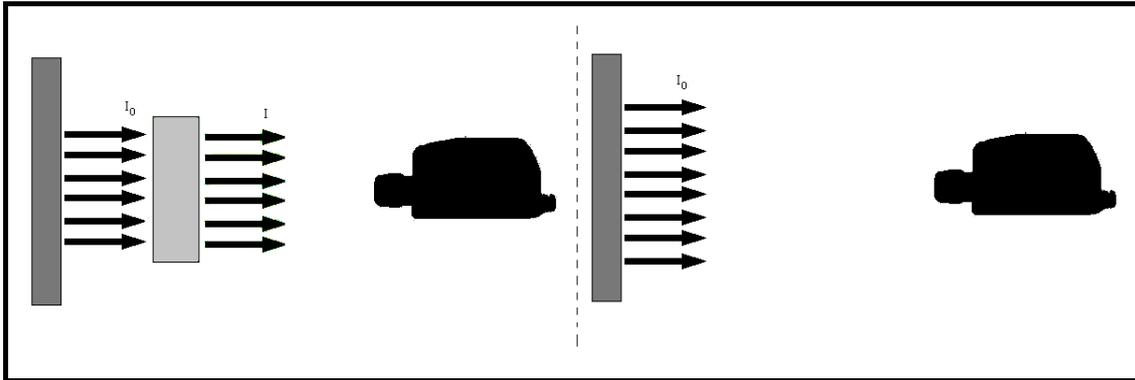


Figura 2.7: Esquema de las medidas hechas para obtener la transmitancia mediante el espectrorradiómetro.

El cociente entre la medida del fondo blanco y la medida de la muestra de aceite con el fondo blanco, (Eq 2.1), lo tomamos como una aproximación a la transmitancia de la muestra.

$$\tau_{\lambda} = \frac{r_{s\lambda}^w}{r_{\lambda}^w} \quad (2.1)$$

Donde $r_{s\lambda}^w$ es la radiancia espectral de la muestra con el fondo blanco y r_{λ}^w es la radiancia espectral del fondo blanco.

Análogamente una aproximación de la reflectancia de la muestra podría ser el cociente entre el flujo medido con la muestra y su fondo, y el flujo de la fuente de iluminación (es decir, la medida del blanco de referencia situado en la posición de la muestra), como se muestra en la Ecuación 2.2. Hay que tener en cuenta que el fondo blanco es el que ofrece más información en todo el espectro.

$$R_{\lambda} = \frac{r_{s\lambda}^i}{r_{0\lambda}} \quad (2.2)$$

Donde $r_{s\lambda}^i$ es la radiancia espectral de la muestra de aceite con cada uno de los fondos i , $r_{0\lambda}$ es la radiancia espectral del iluminante medida con el blanco de referencia en el mismo lugar en el que se coloca la muestra.

A partir de la transmitancia espectral, la reflectancia espectral del fondo y la curva de emisión del iluminante D65 es posible calcular los valores triestímulo X , Y , Z y, a partir de ahí hallar las coordenadas CIELAB de cada una de las medidas, tomando como blanco de referencia el del iluminante D65 ($X_0=94.81$, $Y_0=100$, $Z_0=107.33$).

En los últimos años se ha probado que la distancia Euclídea en CIELAB no se corresponde demasiado bien con la estimación visual [33-35] y por esto se han propuesto nuevas fórmulas de diferencia de color que mejoran la diferencia de color CIELAB. Entre otras, las fórmulas de diferencia de color CIE94, CIEDE2000 u OSA-GP [36-38]. No obstante, hay que tener en cuenta que la distancia Euclídea en CIELAB es aún una formula simple y muy usada en colorimetría. Además CIE94 y CIEDE2000 están recomendadas para diferencias de color inferiores a 5.0 unidades CIELAB, mientras que en nuestros resultados actuales obtuvimos a menudo diferencias de color mayores a 5.0 unidades CIELAB. Todo esto justifica que para el cálculo de diferencias de color en este trabajo hemos recurrido a la distancia CIELAB.

Se aplicó la teoría de Lambert-Beer en ambos tipos de medidas comentadas (espectrofotométricas y espectrorradiométricas). A partir de la medida de la transmitancia a un espesor podemos conocer el valor de la absortividad β_λ mediante la Eq 2.3, que en teoría debe ser una constante característica de cada uno de los aceites.

$$\beta_\lambda = \frac{-\log \tau_\lambda}{\text{espesor de referencia}} \quad (2.3)$$

A partir de la absortividad es posible obtener la transmitancia espectral para otro espesor mediante la siguiente ecuación:

$$\tau'_\lambda = 10^{-\beta_\lambda \times \text{espesor}} \quad (2.4)$$

Por otro lado, las ecuaciones de Kubelka-Munk nos permiten tener en cuenta los efectos de absorción y esparcimiento. En nuestro caso no se pueden usar las medidas hechas con un fondo negro porque no refleja suficiente luz como para tener una medida

fiable. De todas formas podemos obtener una estimación de K y S como mostraremos a continuación. Estas constantes, al ser características del material no deben depender de qué fondo usemos:

- Es posible obtener el valor de la constante a a partir de la reflectancia de la muestra con un fondo blanco (R_1), la reflectancia de la muestra con un fondo en concreto (R) y la reflectancia de dicho fondo (R_g), mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{1}{2} \left[R + \frac{\frac{R - R_1 R_g}{1 - R_g (1 + R_1 - R)} - R + R_g}{\frac{R - R_1 R_g}{1 - R_g (1 + R_1 - R)} R_g} \right] \quad (2.5)$$

- Una vez conocido el valor de a es directo obtener el valor de b mediante:

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (2.6)$$

- Conociendo a y b es directo hallar el valor de los coeficientes de esparcimiento S y absorción K , teniendo en cuenta el valor del espesor X :

$$S = \frac{1}{bX} \left[\tanh^{-1} \left(\frac{a - R}{b} \right) - \tanh^{-1} \left(\frac{a - R_g}{b} \right) \right] \quad (2.7)$$

$$K = S(a - 1) \quad (2.8)$$

Finalmente, mediante la Ecuación 2.9 podemos estimar de forma teórica la reflectancia que una muestra de aceite tendría con otros espesores (partiendo de medidas hechas con fondo blanco y un fondo de otro color) u otro fondo.

$$R = \frac{1 - R_g (a - b \operatorname{ctgh}(bSX))}{a - R_g + b \operatorname{ctgh}(bSX)} \quad (2.9)$$

En resumen, a partir de medidas hechas con espectrofotómetro y con espectrorradiómetro a determinados espesores (y con distintos fondos en el caso de las medidas espectrorradiométricas) los modelos de Lambert-Beer y Kubelka-Munk nos

permiten hacer una predicción teórica del color que tendría cada una de las muestras variando tanto el fondo como el espesor. En la siguiente sección compararemos dichas predicciones teóricas con medidas directas de color.

III.-RESULTADOS

III.1.- Dependencia del color con el fondo y el espesor

La Figura 2.8 muestra las coordenadas de color L_{10}^* , $C_{ab,10}^*$ y $h_{ab,10}$ de las diez muestras de aceite con distintos espesores, tanto para medidas espectrorradiométricas como espectrofotométricas. Se puede ver que tanto la claridad como el ángulo de tono disminuyen al aumentar el espesor. En cambio el croma aumenta hasta llegar a un espesor de unos 20 mm, a partir del cual se mantiene más o menos constante e incluso disminuye para algunas muestras. También se puede observar que al aumentar el espesor las tres coordenadas de color se hacen más dispersas. Esto quiere decir que a menor espesor el color de distintos aceites es más similar, por tanto la discriminación entre el color de los aceites es mejor a mayores espesores, del orden de varios centímetros.

La Figura 2.9 muestra la diferencia de color CIELAB entre cada una de las muestras a distintos espesores y el menor espesor utilizado (5.0 mm en medidas espectrofotométricas y 8.0 mm en medidas espectrorradiométricas y con fondo blanco). En el caso de las medidas espectrorradiométricas, el color tiende a estabilizarse a cierto espesor (por ejemplo, unos 15 mm para la muestra 4 y unos 25 mm para la muestra 1). Este resultado es esperado, porque al incrementar el espesor se llega a un punto en que el fondo no tiene influencia, y a partir de ahí se pierda la dependencia con el espesor. Esta “saturación” no puede ser percibida en el caso de las medidas espectrofotométricas porque los espesores en estas medidas no pudieron ser suficientemente grandes. También es importante señalar que las mayores diferencias de color se obtienen en las medidas espectrofotométricas para el espesor de 50.0 mm. Este resultado se explica porque, como veremos más adelante, a estos espesores la muestra se vuelve opaca para algunas longitudes de onda.

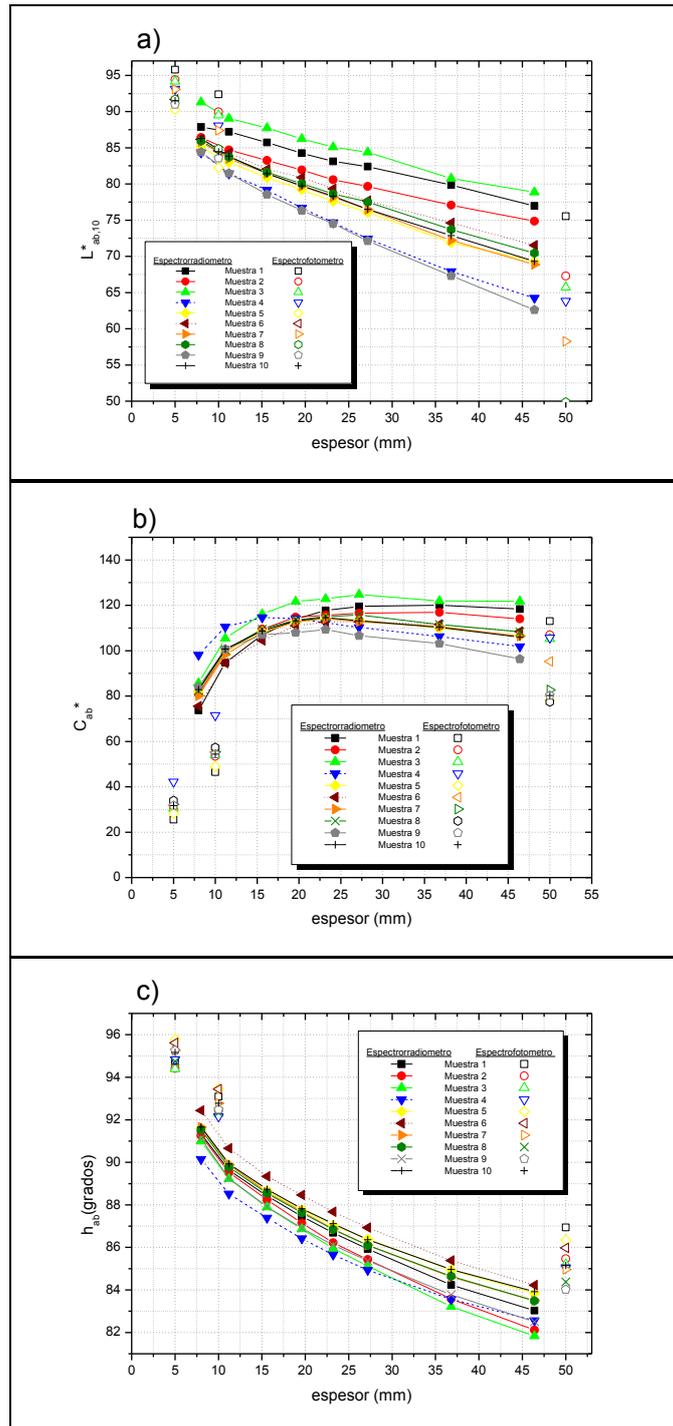


Figura 2.8: Coordenadas CIELAB de las 10 muestras de aceite frente al espesor de las cubetas utilizadas para medidas espectrofotométricas y espectralométricas.

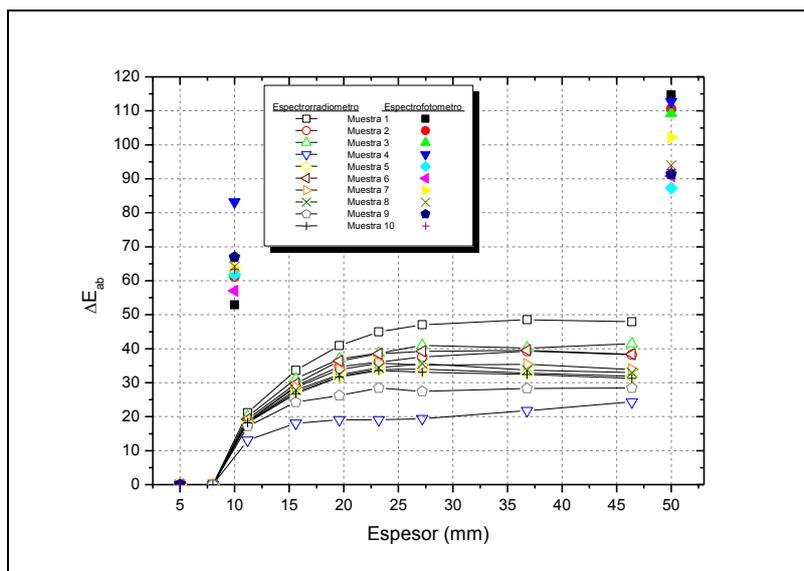


Figura 2.9: Diferencia de color CIELAB entre la medida hecha a menor espesor y cada uno de los espesores medidos. Se distinguen medidas espectrofotométricas y espectrorradiométricas.

III.2.- Aplicación de la ley de Lambert-Beer.

La ley de Lambert-Beer dice que a mayor espesor de la muestra mayor será la cantidad de radiación absorbida. En la Figura 2.10 se muestra este efecto para dos de las muestras medidas con el espectrofotómetro. A modo de ejemplo, es importante señalar que una absorbancia por encima de 2.5 equivale a una transmitancia que está en torno al 0.3%, y podemos considerar el aceite prácticamente opaco a las longitudes de onda en que esto ocurre. En los aceites de oliva podemos comprobar que a 50 mm de espesor son prácticamente opacos en la medida espectrofotométrica para longitudes de onda por debajo de los 500 nm aproximadamente. En algunos casos también en el pico característico de las clorofilas, cercano a los 660 nm.

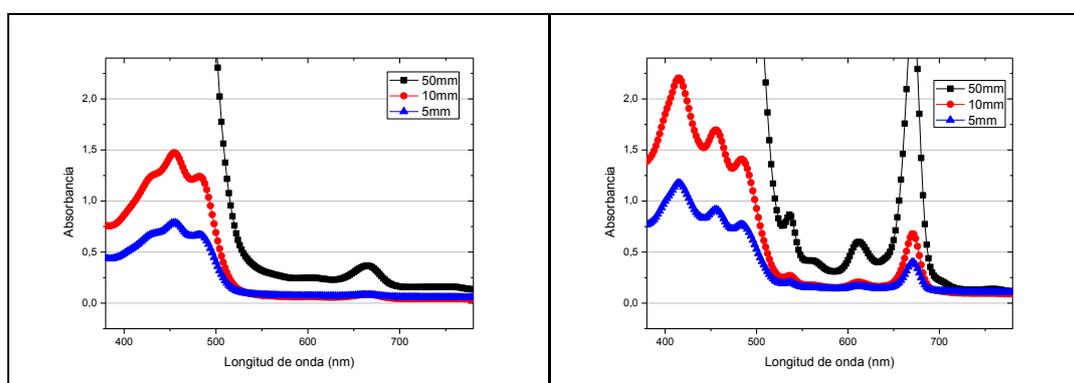


Figura 2.10: Espectros de absorción de las muestras 3 y 9 respectivamente, medidos con el espectrofotómetro para espesores de 5, 10 y 50 mm.

Asumiendo la ley de Lambert-Beer podemos obtener la absorptividad (definida como la absorbancia dividida por el espesor, para una concentración o espesor fijos), la

cual debe ser un valor constante característico de cada material. En la Figura 2.11 se representa la absorptividad obtenida a cada uno de los espesores para las mismas muestras comentadas anteriormente (para el resto de las muestras el resultado es similar). Se ve que entre los espesores de 5 y 10 mm no hay muchas diferencias en cuanto a la absorptividad, pero para el espesor de 50 mm no se obtiene un valor de absorptividad fiable en la región que supera una absorbancia por encima de 2, aproximadamente.

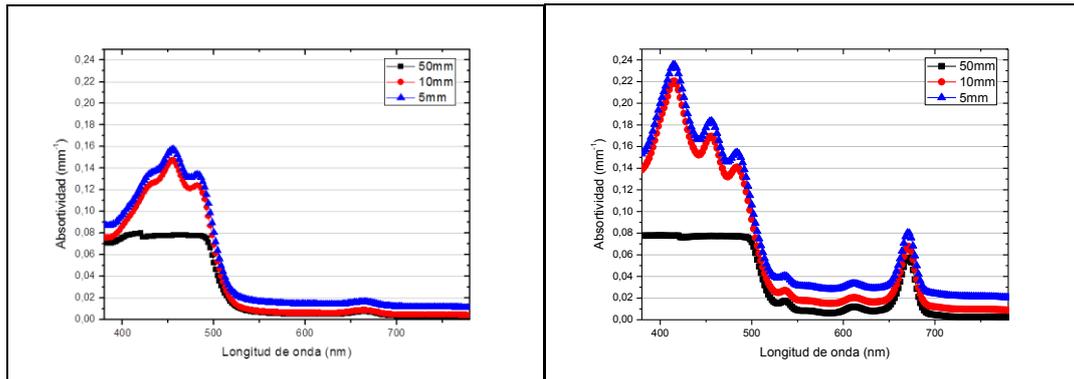


Figura 2.11: Absorptividad para las muestras 3 y 9 respectivamente en medidas espectrofotométricas

Aunque gráficamente parezca que las absorptividades obtenidas son muy parecidas, en los rangos en los que la absorbancia es menor de 2.5, es interesante plantearse si en términos de diferencias de color la ley de Lambert-Beer es aplicable (al menos para espesores comprendidos entre 5 y 10 mm). En la Figura 2.12 se muestra la diferencia de color CIELAB entre el color medido a espesores de 10 y 50 mm y el color que se deduce teóricamente para esos espesores aplicando la ley de Lambert-Beer a partir de las medidas a 5 mm. Las barras de mayor tamaño corresponden a diferencias de color muy elevadas, lo que indica que no puede aplicarse la ley de Lambert-Beer para predecir el color de una muestra a 50 mm. Además, aunque se hayan obtenido unas absorptividades parecidas para los espesores de 5 y 10 mm (Fig. 2.11), en términos de diferencias de color se obtiene una diferencia de color superior a 3.0 unidades CIELAB en 5 de las muestras (Fig. 2.12). Hay que considerar que 3.0 unidades CIELAB es un valor más que perceptible si consideramos que la diferencia de color umbral para el ojo humano puede ser inferior a 1.0 unidades CIELAB.

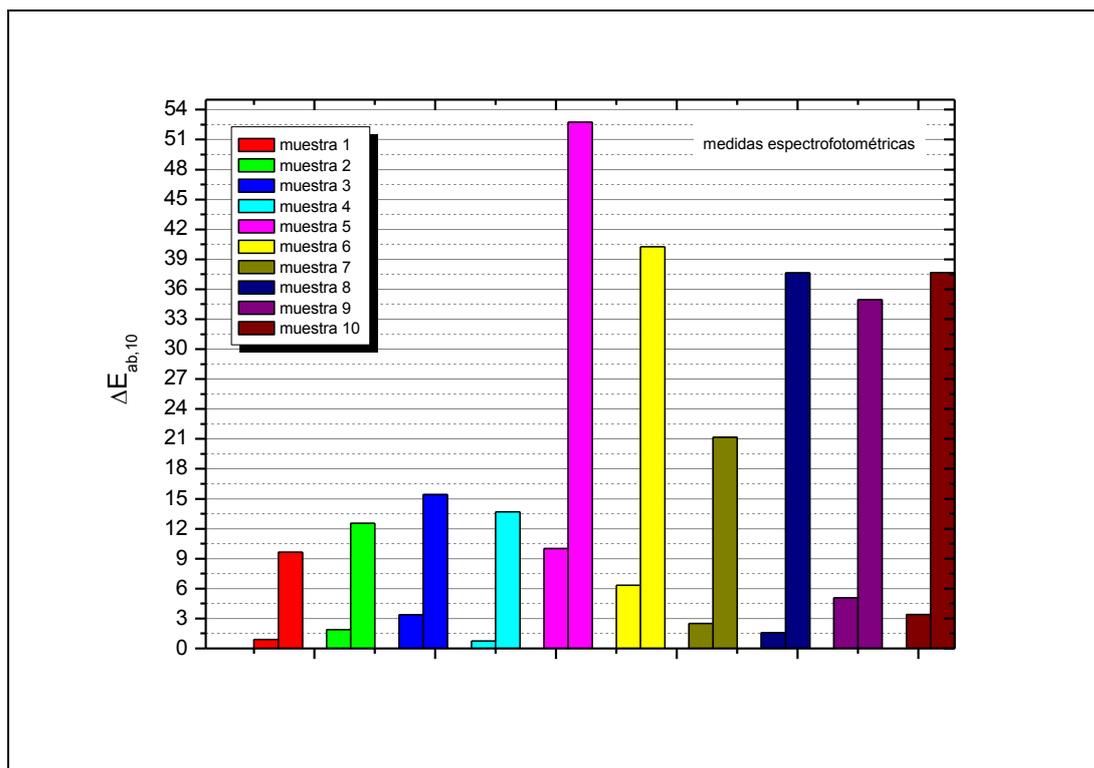


Figura 2.12: Diferencia de color CIELAB entre la medida espectrofotométrica a espesores de 10 y 50 mm (barras pequeñas y grandes, respectivamente) y el color que se obtiene a partir de la ley de Lambert-Beer, partiendo de las medidas espectrofotométricas hechas a 5 mm para cada muestra.

En el desarrollo de la escala UOCS [25] se aplicó la ley de Lambert-Beer para calcular transmitancias espectrales a 10 mm, a partir de medidas espectrofotométricas experimentales a 5 mm. Pensamos que esa suposición de validez de la ley de Lambert-Beer puede llevar a un error en diferencias de color (i.e. color medido experimentalmente frente a color calculado suponiendo cierta la ley de Lambert-Beer) de entre 2 y 10 unidades CIELAB, aproximadamente.

En cualquier caso debemos indicar aquí que no es nuevo que la ley de Lambert Beer solo puede aplicarse rigurosamente para el caso de espesores muy pequeños y con sustancias químicamente sencillas. Estas dos condiciones no se dan en el estudio realizado en el presente Capítulo, pues los aceites de oliva son sustancias de considerable complejidad química, y el rango de espesores que hemos considerado aquí (para tratar de aproximarnos a situaciones de la vida corriente) es bastante amplio.

Un análisis similar puede hacerse partiendo de lo que hemos interpretado como transmitancia espectral τ_λ (Eq. 2.1) para el caso de las medidas espectrorradiométricas con fondo blanco. En la Figura 2.13 se representan las absorptividades espectrales de los

mismos aceites de ejemplo anteriores para los espesores más parecidos a los medidos con el espectrofotómetro: 8.0, 11.2 y 46.4 mm. De nuevo para el espesor de 46.4 mm y longitudes de onda por debajo de los 500 nm la muestra puede considerarse prácticamente opaca. También se observa que las absorptividades para las medidas espectrorradiométricas son mucho mayores que las obtenidas en las espectrofotométricas. Esta diferencia entre ambos métodos de medida no es sorprendente ya que la geometría de iluminación es totalmente distinta en ambos casos y eso nos impide poder relacionar ambos tipos de medidas.

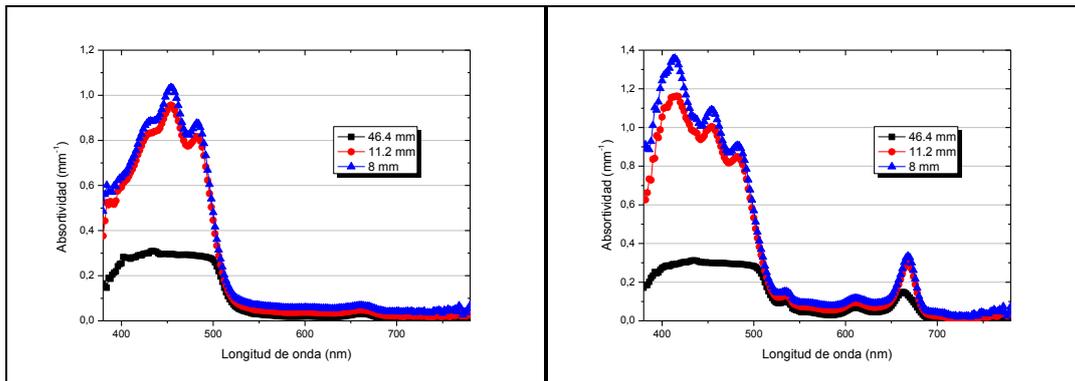


Figura 2.13: Absortividad de las muestras 3 y 9 respectivamente, medidas con el espectrorradiómetro a tres espesores distintos.

En el caso de las medidas espectrorradiométricas también podemos comparar las predicciones de la Ley de Lambert-Beer y transmitancia a 8 mm con las medidas experimentales de color a distintos espesores, concretamente 11.2, 15.2, 19.2, 23.2, 27.2, 36.8 y 46.4 mm (ver Tabla 2.1) . En todas las medidas se ha utilizado el fondo blanco. La Figura 2.14 muestra la diferencia de color entre la medida experimental a cada uno de los espesores indicados y la predicción que se tendría para cada espesor partiendo de la medida a 8mm y aplicando la Ley de Lambert- Beer. En este caso se observa que la máxima diferencia de color obtenida es mucho menor que la obtenida con el espectrofotómetro (Fig. 2.12). En el caso de las mínimas diferencias de color (predecir qué color tendría la muestra a 11.2 mm a partir de medidas realizadas a 8 mm) en 6 de las 10 muestras la diferencia es mayor de 1.0 unidad CIELAB. Por tanto, podemos concluir que en términos de color la aplicación de la ley de Lambert-Beer para medidas espectrorradiométricas el error asociado es bastante considerable.

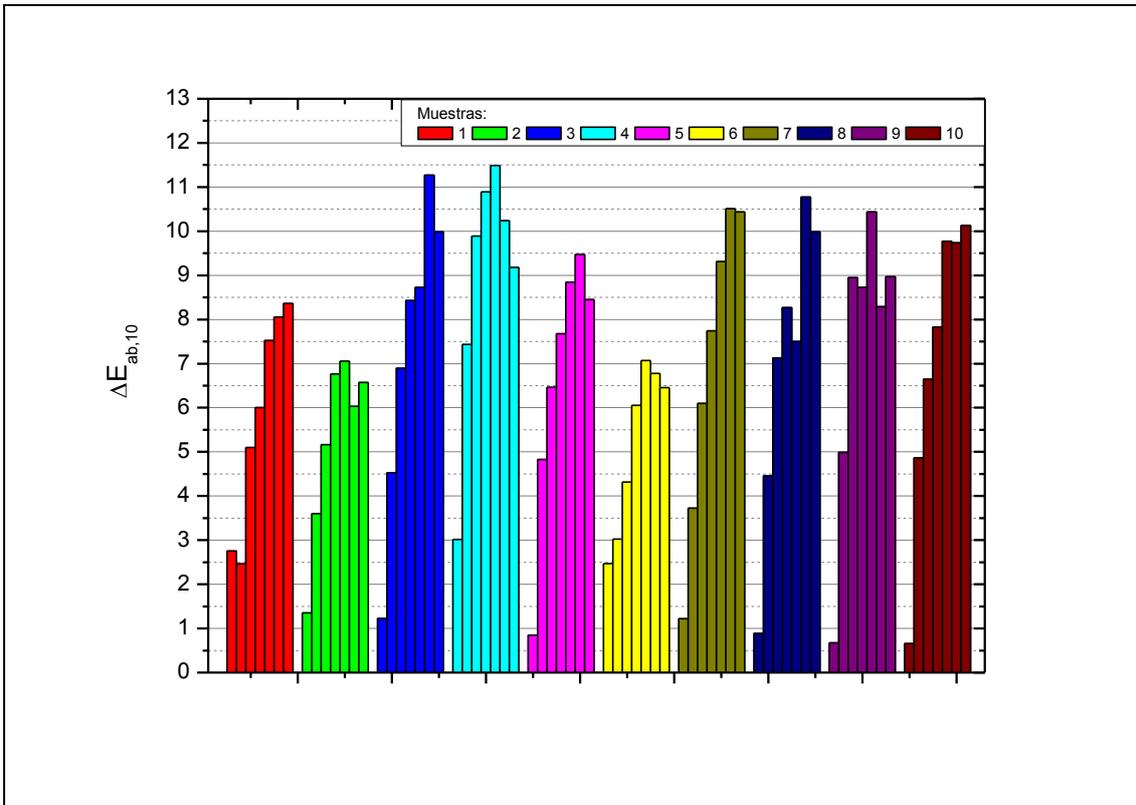


Figura 2.14: Diferencia de color CIELAB entre la medida espectrorradiométrica a cada espesor y la predicción de la ley de Lambert-Beer para dicho espesor partiendo de las medidas espectrorradiométricas hechas a 8 mm para cada muestra.

III.3.- Aplicación de la Teoría de Kubelka-Munk

También hemos comprobado la validez para aceites de oliva de la teoría de Kubelka-Munk, que tiene en cuenta tanto los efectos de absorción como los de esparcimiento. Tan solo podemos probar la validez de esta teoría partiendo de medidas hechas con el espectrorradiómetro, pues las medidas espectrofotométricas han sido hechas por transmisión y la teoría de Kubelka-Munk impone la medida de la reflectancia. La Figura 2.15 muestra la diferencia de color entre la medida experimental en cada uno de los 7 espesores y los resultados teóricos obtenidos a partir de la reflectancia espectral predicha por la teoría de Kubelka-Munk, partiendo de medidas hechas a 8 mm, con fondo blanco y fondo amarillo. Notar que se han elegido estos dos fondos porque son los que mejores resultados dan. Los resultados obtenidos para el resto de fondos se resumen en la Tabla 2.3.

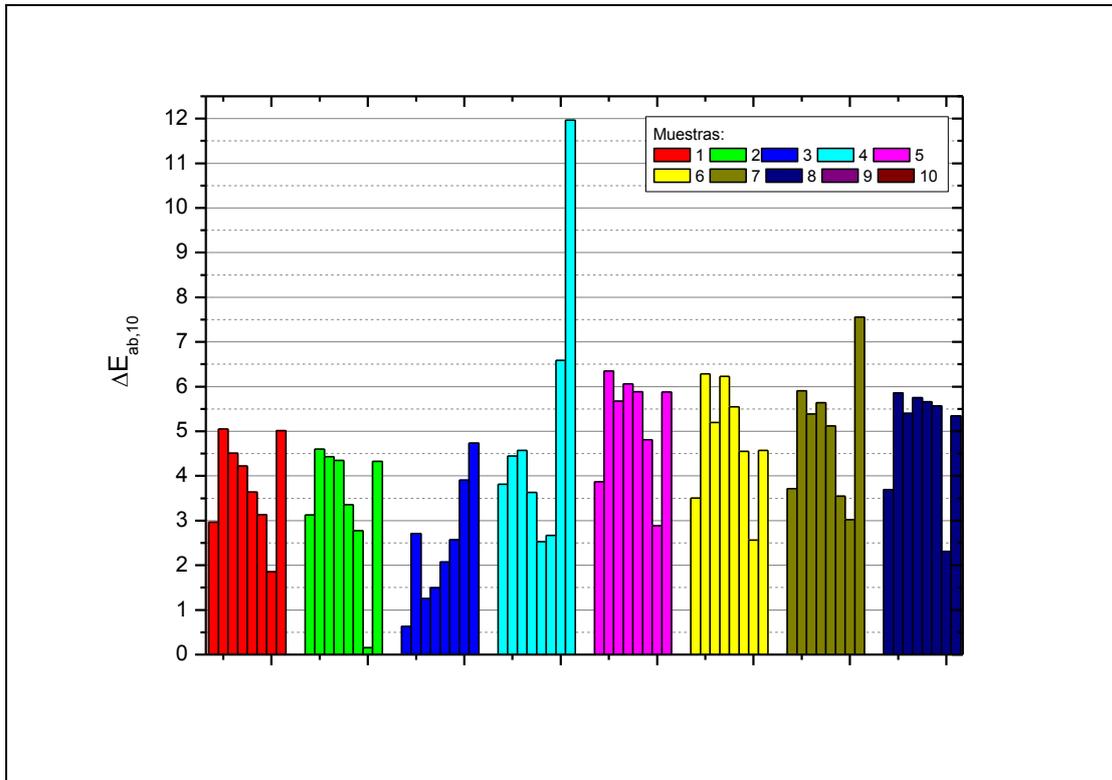


Figura 2.15: Diferencias de color CIELAB entre la medida espectrorradiométrica con fondo blanco a cada uno de los 8 espesores, y la predicción de Kubelka-Munk para dichos espesores partiendo de las medidas espectrorradiométricas hechas a 8 mm con fondo blanco y fondo amarillo, para cada muestra.

Tabla 2.3:
Diferencias de color CIELAB promedio de todos los aceites considerando la medida espectrorradiométrica con fondo blanco a cada espesor y la predicción de Kubelka-Munk para dicho espesor partiendo de las medidas espectrorradiométricas hechas a 8 mm con fondo blanco y cada uno de los distintos fondos.

| Fondo | | Espesor (mm) | | | | | | | |
|----------|----------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 8.0 | 11.2 | 15.2 | 19.2 | 23.2 | 27.2 | 36.8 | 46.4 |
| Verde | Promedio | 4.15 | 7.88 | 8.82 | 11.15 | 12.99 | 14.36 | 16.94 | 18.62 |
| | SD | 1.16 | 1.83 | 2.69 | 3.51 | 4.11 | 4.37 | 5.11 | 4.98 |
| Amarillo | Promedio | 3.21 | 5.25 | 4.49 | 4.56 | 4.21 | 3.61 | 3.30 | 7.12 |
| | SD | 0.95 | 1.10 | 1.26 | 1.50 | 1.41 | 1.04 | 1.99 | 3.44 |
| Rojo | Promedio | 23.22 | 26.82 | 27.82 | 30.17 | 32.13 | 34.00 | 37.76 | 40.49 |
| | SD | 32.90 | 31.51 | 29.34 | 27.09 | 25.47 | 23.98 | 19.65 | 16.44 |
| Azul | Promedio | 16.75 | 22.59 | 26.80 | 31.88 | 35.62 | 38.74 | 44.55 | 48.39 |
| | SD | 24.09 | 22.67 | 20.15 | 17.88 | 16.33 | 15.33 | 12.53 | 11.24 |

En la Tabla 2.3 se observa que para el fondo amarillo los resultados mejoran considerablemente respecto al resto de fondos. Esto se debe a la curva de reflectancia del fondo amarillo (Figura 2.6): este fondo refleja poca luz por debajo de los 500 nm, región donde están los picos de absorción de los aceites. Recordemos que la teoría de Kubelka-Munk suele utilizarse comparando las medidas de reflectancia con fondo negro y fondo blanco, en este caso por debajo de los 500 nm el fondo amarillo no refleja prácticamente luz, se comporta como “un fondo negro” siendo fácilmente reconstruible el espectro del aceite en esta región. Aun así, en casi todos los casos se tiene que la diferencia de color obtenida con la aplicación de esta teoría sigue siendo elevada, como muestra la Figura 2.15.

REFERENCIAS

23. Berns R: **Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology**: Wiley Interscience; 2000.
24. CIE: **Colorimetry, 3rd Edition**. In. Edited by Bureau CC, vol. 15. Vienna; 2004.
25. Melgosa M, Huertas R, Hita E, Roa J, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Proposal of a uniform color scale for virgin olive oils**. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2004, **81**(4):323-330.
26. Moyano M, Ayala F, Echávarri J, Alba J, Negueruela A, Heredia F: **Simplified measurement of virgin olive oil color by application of the characteristic vector method**. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2001, **78**(12):1221-1226.
27. Escolar D, Haro MR, Ayuso J: **The Color Space of Foods: Virgin Olive Oil**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007, **55**(6):2085-2093.
28. Macentee M, Lakowski R: **Instrumental colour measurement of vital and extracted human teeth**. *Journal of Oral Rehabilitation* 1981, **8**(3):203-208.
29. Terrab A, González-Miret L, Heredia F: **Colour characterisation of thyme and avocado honeys by diffuse reflectance spectrophotometry and spectroradiometry**. *European Food Research and Technology* 2004, **218**(5):488-492.
30. Martínez JA, Melgosa M, Pérez MM, Hita E, Negueruela AI: **Note. Visual and Instrumental Color Evaluation in Red Wines**. *Food Science and Technology International* 2001, **7**(5):439-444.
31. Lomas AM, Negueruela A, Echávarri J: **Determination of the color of Rioja red wine by trans-reflectance**. *Opt Pur Apl* 1994, **27**:70-77.
32. Wyszecki G, Stiles WS: **Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas**. New York.; 1967.
33. Morillas S, Gomez-Robledo L, Huertas R, Melgosa M: **Fuzzy analysis for detection of inconsistent data in experimental datasets employed at the development of the CIEDE2000 colour-difference formula**. *Journal of Modern Optics* 2009, **56**(13):1447-1456.
34. Melgosa M, Huertas R, Berns RS: **Performance of recent advanced color-difference formulas using the standardized residual sum of squares index**. *J Opt Soc Am A* 2008, **25**(7):1828-1834.
35. Kuehni RG: **Color difference formulas: An unsatisfactory state of affairs**. *Color Research & Application* 2008, **33**(4):324-326.
36. CIE: **Industrial Color-Difference Evaluation**. In. Edited by Bureau CC, vol. 116. Vienna; 1995.
37. CIE: **Improvement to Industrial Colour-Difference Evaluation (CIEDE2000)**. In. Edited by Bureau CC, vol. 142. Vienna; 2001.
38. Huertas R, Melgosa M, Oleari C: **Performance of a color-difference formula based on OSA-UCS space using small-medium color differences**. *J Opt Soc Am A* 2006, **23**(9):2077-2084.



CAPÍTULO 3

MEDIDA INSTRUMENTAL DE LA TURBIDEZ DE ACEITES DE OLIVA.

Año heladero, año aceitero.

Refrán popular

CAPÍTULO 3: MEDIDA INSTRUMENTAL DE LA TURBIDEZ DE ACEITES DE OLIVA.

El color es el atributo más importante de la apariencia visual, pero no el único, pues en muchas situaciones además podrían considerarse, entre otros, el brillo, la textura y la translucencia o turbidez en el caso de líquidos [39]. Por otro lado, desde hace unos años en el mercado están empezando a comercializarse aceites de oliva turbios. La razón podemos encontrarla en que el consumidor asocia la turbidez con un aceite de oliva obtenido por métodos más tradicionales y menos industriales, aunque tras el centrifugado todos los aceites son turbios. En España para una parte importante de la población los aceites de oliva turbios tienen una apariencia más distinguida y selecta debido al gusto por lo natural y artesanal.

Pese a que la turbidez está cobrando cada vez una importancia mayor en aceites de oliva de calidad, veremos a lo largo de este capítulo que no existe un método fiable (ni recomendado por organizaciones científicas o de normalización) para su medida. Por tanto, ante la escasa investigación en este campo [40] propondremos la medida de color de aceites en distintos ángulos como posible medida del atributo de la turbidez de los aceites de oliva, de un modo similar a como se está haciendo actualmente para caracterizar los llamados materiales goniocromáticos [41-44].

I.- MÉTODOS DE MEDIDA DE TURBIDEZ DE LÍQUIDOS

La turbidez se puede definir como la apariencia que tiene un material translucido (en concreto un líquido) cuando en él tiene lugar el fenómeno de difusión o esparcimiento de la luz, debido a la presencia de partículas suspendidas en dicho material.

Cuando la luz atraviesa una muestra turbia, la radiación interacciona con las partículas que se encuentran suspendidas en su seno y se esparce en todas las direcciones. La distribución angular y espectral de la luz esparcida vendrá dada en función del tamaño, color, índice de refracción de las partículas, etc.

Antiguamente la turbidez era medida con el llamado “turbidímetro de vela de Jackson” cuyas unidades de medida son las JTU (Jackson Turbidity Unit). Este aparato consta de un recipiente de cristal y una vela, y en él se permite la comparación visual de la suspensión problema con una solución de ácido silícico (de turbidez fija). Este dispositivo actualmente está en desuso, principalmente por ser una medida basada en un juicio subjetivo y constar de un sistema de iluminación bastante rudimentario.

Un método que aún sigue en uso pero que se encuentra en vías de extinción es el “disco Secchi”. Este dispositivo es un disco de entre 30 y 300 cm de diámetro con sus cuadrantes alternando negro y blanco (Figura 3.1). Este disco se sumerge en el medio turbio y se mide a qué profundidad deja de verse. Este método se usa únicamente para la medida de turbidez en lagos, ríos y lugares con gran cantidad de agua.

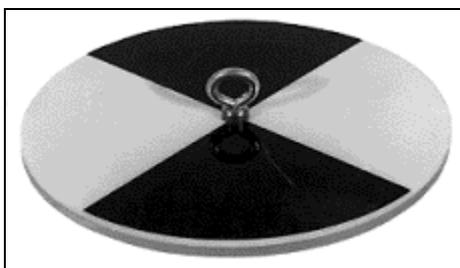


Figura 3.1: Fotografía del disco de Secchi, en la anilla se ata una cuerda o alguna vara rígida y para poder medir la longitud sumergida

Hoy día el método más usual para la medida de turbidez es mediante el uso de turbidímetros basados en que cuanto más turbio sea un líquido mayor será la difusión de la luz en su seno. Por tanto, mayor será la intensidad de luz medida a 90° y menor la intensidad de luz que se mide a 0° . La unidad de turbidez es la NTU (Nephelometric Turbidity Unit), unidad que en un principio fue definida a partir de las medidas de turbidez hechas con una disolución de sílice en agua destilada, de forma que una NTU equivalía a 7.5 ppm de SiO_2 . Actualmente una NTU equivale a 1ppm de formazina estándar.

La configuración básica de la técnica de la nefelometría es la que se muestra en la Figura 3.2, aunque cada fabricante ha ido introduciendo diversas modificaciones a esta configuración para mejorar tanto la precisión como la exactitud de la medida.

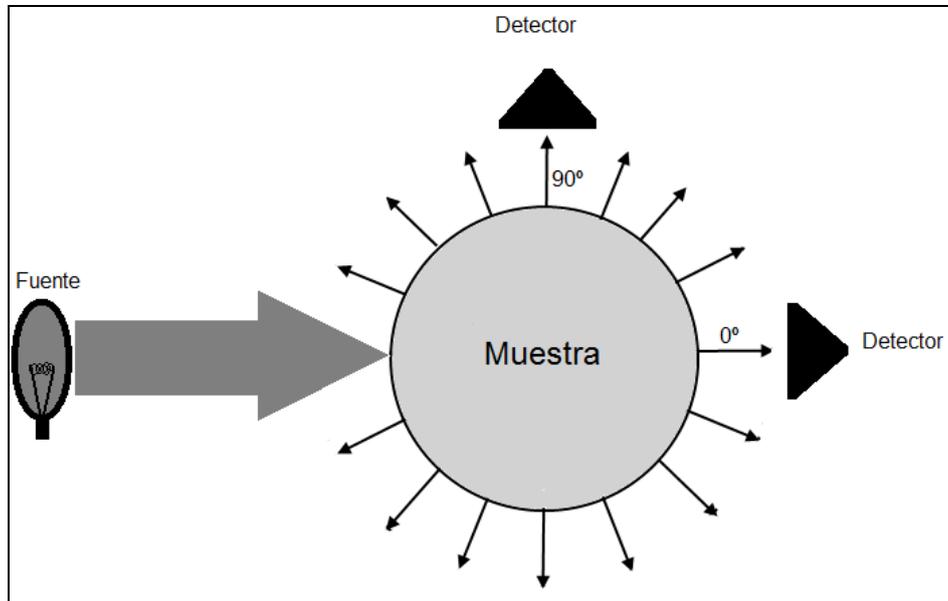


Figura 3.2: Esquema básico de un turbidímetro

La fuente de luz más utilizada es una lámpara de tungsteno la cual emite en todo el visible (aunque en las longitudes de onda cortas emite muy poco) y es una de las fuentes más usuales y baratas. Para superar las limitaciones de este tipo de lámparas (estabilidad, distribución espectral no constante, etc.) algunos turbidímetros utilizan fuentes de iluminación monocromáticas como LEDs, láseres, lámparas de mercurio o fuentes incandescentes junto con un juego de filtros. La selección de una fuente cuasi-monocromática hace que la medida sea menos susceptible a las propiedades espectrales tanto de la muestra como de la fuente pero tiene una alta especificidad, pues es más sensible al tamaño y la geometría de las partículas.

Por otro lado, la distribución de los fotodetectores también puede ser muy variada, pero la configuración 0°-90° es la que propone la ISO 7027, norma que está pensada para la medida de turbidez en agua (aunque esto no se dice de forma explícita en la misma). Dicha norma impone las siguientes características:

- “La longitud de onda de la radiación incidente debe ser de 860nm”.
- “El ancho de banda de la radiación incidente debe ser menor o igual a 60nm”.
- “El haz incidente debe estar colimado, no debe haber ni una convergencia ni una divergencia del mismo mayor a 2.5°”.

-
- “La disposición de los detectores debe tener un error inferior a 2.5””.
 - “El campo de iluminación debe estar comprendido entre 10 y 20””.

Aunque la ISO 7027 especifica bien las características del turbidímetro, otros organismos no siguen esta norma debido a que es demasiado restrictiva y específica imponiendo el uso de luz cuasi-monocromática (por ejemplo la norma de la EPA Guidance Manual Turbidity Provisions [45]).

Debemos tener en cuenta que casi todas las técnicas de medida de turbidez son técnicas desarrolladas teniendo como objetivo el aplicarlas como test de calidad en aguas y la mayor parte de las investigaciones giran en torno a este campo [46-48]. Este hecho no se tiene en cuenta usualmente a la hora de aplicarlas a la medida en otros tipos de sustancias, y en ningún momento se pone en duda la calidad de este tipo de medidas en sustancias distintas al agua [49, 50].

Probablemente el método más reciente de medida de la turbidez es el diseñado por el grupo de la Dra. A.G. Mignani, Istituto di Fisica Applicata ‘Nello Carrara’ (Florencia, Italia). Este método está basado en el concepto de ‘nefelometría espectral’, que combina las técnicas tradicionales de medida de turbidez con técnicas espectrales de medida. Además no sólo tiene en cuenta el valor de la luz dispersada a 90°, sino que también considera la luz dispersada a 30° y 60°. El dispositivo consta de cuatro posiciones para la fuente de luz (0°, 30°, 60° y 90°) y un detector espectral, como se muestra en la Figura 3.3. Encendiendo sucesivamente la fuente en las cuatro posiciones, es posible medir el espectro para estos cuatro ángulos. Al tener cuatro medidas con información espectral, es posible tratar de buscar una relación entre color y turbidez [51], dos propiedades que se suelen medir de forma independiente pero que el ojo humano evalúa de forma simultánea.

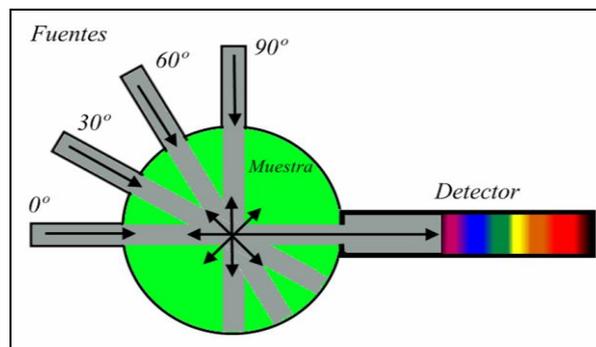


Figura 3.3: Esquema del turbidímetro espectral desarrollado por Mignani et al.

II.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN ACEITES DE OLIVA

El aceite que se obtiene una vez se ha centrifugado la pasta de la aceituna es un aceite con todas las propiedades de sabor y olor de cualquier aceite de oliva, siendo la apariencia la principal diferencia de este aceite y el aceite filtrado. El aceite filtrado es un aceite casi transparente o ligeramente turbio, en cambio el aceite antes de ser filtrado tiene una apariencia muy turbia (prácticamente opaco con espesores del orden de pocos milímetros).

Son responsables de esta turbidez partículas sólidas y microgotas de agua que no se han separado de la fase oleosa. Koidis et al. estudiaron con gran detenimiento la naturaleza de esta turbidez en aceites griegos. Para ello midieron el contenido en agua, aislaron las partículas sólidas y finalmente hicieron un análisis detallado de la flora microbiológica del aceite, tratando de relacionar cada uno de estos factores con las NTU de cada una de las muestras utilizadas. Entre otros resultados consiguieron acotar el tamaño de las partículas en suspensión, responsables de la turbidez, teniéndose unos diámetros de microgotas de agua entre $1\mu\text{m}$ y $5\mu\text{m}$ y unas partículas sólidas de tamaños entre $5\mu\text{m}$ y $60\mu\text{m}$. Además, encontraron una correlación positiva entre la cantidad de agua más la de partículas sólidas y las unidades nefelométricas medidas en cada muestra [52].

Existe cierta controversia entre los especialistas sobre si es mejor conservar y sacar al mercado los aceites turbios o filtrarlos antes de comercializarlos. Algunos autores consideran que es mejor filtrar el aceite para evitar esas impurezas del producto turbio y de esta manera se evita que la calidad del aceite empeore [53, 54]. Por otro lado hay quien prefiere los aceites sin filtrar porque considera que ese pequeño poso no sólo contiene impurezas, sino que forma parte de la riqueza del aceite, su aspecto resulta más natural y su conservación es mejor [55].

Para la medida de turbidez en aceites de oliva se suele usar la nefelometría clásica [56-58] aunque, como hemos mencionado antes, no se tiene en cuenta que tanto la técnica de medida, como la calibración, y las unidades de medida están diseñadas para la medida de turbidez de aguas. Como alternativa, recientemente la nefelometría espectral comentada anteriormente ha sido usada por el grupo de la Dra. A. G. Mignani para la medida de aceites de oliva, pero únicamente para el reconocimiento del tipo de

aceite con técnicas de análisis de componentes principales [59, 60], sin llegar a estudiar las propiedades de la turbidez de los aceites en sí mismas.

Medida de turbidez de aceites de oliva virgen extra por nefelometría espectral

Aunque, según hemos comentado, no queda claro que la turbidez de los aceites de oliva sea sinónimo de calidad lo que sí que parece claro es que es un atributo decisivo para su comercialización, pues normalmente los consumidores españoles asocian la presencia de turbidez con una elaboración más artesanal y, por tanto, con un producto más exclusivo y de mayor calidad.

Hemos diseñado un experimento para tratar de relacionar dos atributos visuales que en principio pueden parecer independientes: el color y la turbidez de los aceites de oliva vírgenes. Nuestra medida de turbidez de aceite se basa en la nefelometría espectral y, a partir de ahí, compararemos los resultados obtenidos por este método con la medida de turbidez usual (unidades NTU).

III.- MATERIAL Y MÉTODO

III.1.- Muestras

Usamos 25 muestras de aceites de oliva vírgenes sin filtrar (con distinto grado de turbidez original) para elaborar colecciones de muestras (escalas) de turbidez variable. Estas muestras fueron proporcionadas por la Almazara Experimental del Instituto de la Grasa (CSIC, Sevilla), habiendo sido obtenidas mediante el método ABENCOR [61], que reproduce muy bien el procedimiento habitual de extracción industrial, durante la campaña 2008-2009.

Inicialmente, se filtraron 100 ml de cada una de esas muestras de aceite en el laboratorio usando papel de filtro común (FilterLab). Para obtener diferentes grados de turbidez, cada muestra de aceite turbio fue mezclada en diferente proporción (100%, 80%, 60%, 40%, 20% y 0%) con su correspondiente aceite filtrado, obteniéndose así una escala de 6 niveles de turbidez (Tabla 3.1). De esta manera, obtuvimos 25 escalas de turbidez (una por aceite), lo que supone un total de 150 muestras de aceite. Se eligió este método de elaboración de escalas de turbidez, porque no nos parecía conveniente mezclar aceites de distinto color, ni tampoco que las partículas responsables de la turbidez fueran distintas a las de los propios aceites.

Tabla 3.1
Porcentajes usados para elaborar cada uno de los grados de turbidez de cada aceite

| Escala de turbidez | Proporción aceite turbio/filtrado |
|--------------------|---|
| 1 | 100% aceite turbio |
| 2 | 80% aceite turbio + 20% aceite filtrado |
| 3 | 60% aceite turbio + 40% aceite filtrado |
| 4 | 40% aceite turbio + 60% aceite filtrado |
| 5 | 20% aceite turbio + 80% aceite filtrado |
| 6 | 100% aceite filtrado |

III.2.- Instrumentación

Turbidímetro

Las medidas nefelométricas fueron llevadas a cabo con un turbidímetro Hach Turbidimeter 2100p, el cual funciona con un filamento de tungsteno y dos detectores que reciben la luz transmitida a 0° y la difundida a 90°. Como calibración, el mismo instrumento calcula el cociente entre las señales medidas a 90° y 0° usando agua destilada, y compara esta medida de la intensidades de luz con la medida previa de un patrón de agua destilada para tener en cuenta el envejecimiento de la lámpara.

Nefelometría espectral

La instrumentación usada en este estudio se trata de un prototipo desarrollado por la doctora Mignani que se encuentra en el Istituto di Fisica Applicata ‘Nello Carrara’ (Florencia, Italia). Está formada por un dispositivo para medir el espectro a diferentes ángulos. La medida se hace en una cubeta cilíndrica de 23 mm de diámetro que contiene a la muestra y que es iluminada por una fuente compuesta por cuatro LEDs que cubren el rango espectral 429-679 nm desde cuatro ángulos distintos, siguiendo el esquema de la Figura 3.3 y cada uno de ellos situado a 0°, 30°, 60° y 90° respectivamente. Esta configuración permite una medida rápida desde cuatro ángulos distintos sin tener que mover ningún dispositivo ni la muestra. El espectro es recogido por un espectrómetro de fibra óptica CRONIM con un intervalo de medida entre 430 y 680 nm y un ancho de banda espectral $\Delta\lambda=2$ nm. Para tener en cuenta las posibles diferencias entre las cuatro fuentes es necesario medir en primer lugar el espectro de cada uno de los LEDs tomando como haz de referencia las medidas con agua destilada.

En este dispositivo se considera como transmitancia espectral $T_{\alpha,\lambda}$ (en realidad sería más bien una “transmitancia espectral angular”) el cociente de los flujos espectrales medidos para cada muestra iluminada a un cierto ángulo α y el flujo medido a 0° con agua destilada, es decir:

$$T_{\alpha,\lambda} = \frac{I_{\alpha,\lambda}^{muestra}}{I_{0,\lambda}^{agua}} \quad (3.1)$$

Para los cálculos de las coordenadas CIELAB se ha considerado el iluminante D65 y el observador estándar CIE 1964. En realidad, para ser exactos, habría que decir que lo que medimos aquí no son exactamente coordenadas CIELAB, pues dichas coordenadas están basadas en los valores triestímulo X,Y,Z de las muestras, en cuya definición interviene la verdadera transmitancia espectral (no la medida con la expresión matemática indicada en el párrafo anterior), bajo unas geometrías de iluminación y detección específicas [62]. Aun así, es posible calcular unas coordenadas CIELAB equivalentes o modificadas interpretando como “transmitancia” las medidas hechas por nefelometría espectral.

Todas las muestras fueron cuidadosamente homogeneizadas antes de cada una de las medidas para evitar la sedimentación de las partículas responsables de la turbidez y eliminar todas las posibles burbujas de las muestras.

IV.- RESULTADOS

En las figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 se ha representado, el espectro de “transmisión” medido a todos los niveles de turbidez de la muestra 1 (hemos tomado esta muestra de ejemplo, el resto tiene un comportamiento similar). Es importante señalar que los espectros mostrados en las figuras 3.6 y 3.7 no corresponden realmente a un espectro de transmisión, puesto que debido a la geometría de iluminación realmente miden cantidad de luz esparcida y no transmitida. Este hecho explica que una diferencia importante entre estas figuras es que la transmitancia máxima en la Figura 3.4 es para el aceite filtrado, mientras puesto que es el que más luz transmite, mientras que al esparcir más

luz, en las otras figuras el aceite turbio es el que mayor espectro muestra. A partir de 60°, el espectro medido nos muestra que los picos de absorción característicos de los aceites (en la región en torno a los 620 nm aproximadamente) son prácticamente irreconocibles al compararlos con la señal del resto del espectro. Diríamos que la medida por encima de 30° no nos permite casi “reconocer” un aceite turbio al compararlo con su correspondiente aceite filtrado. Esto es posible que no sea debido a que el receptor no reciba señal alguna, sino que al haberse usado como referencia en la definición de transmitancia la medida de agua destilada a 0° (sin turbidez alguna) el cociente de intensidades de luz recibida *aceite a 60°/agua a 0°* tiende a 0. Se hace necesario definir pues una medida para sustancias turbias en relación a un blanco que no sea la medida en agua destilada a 0°.

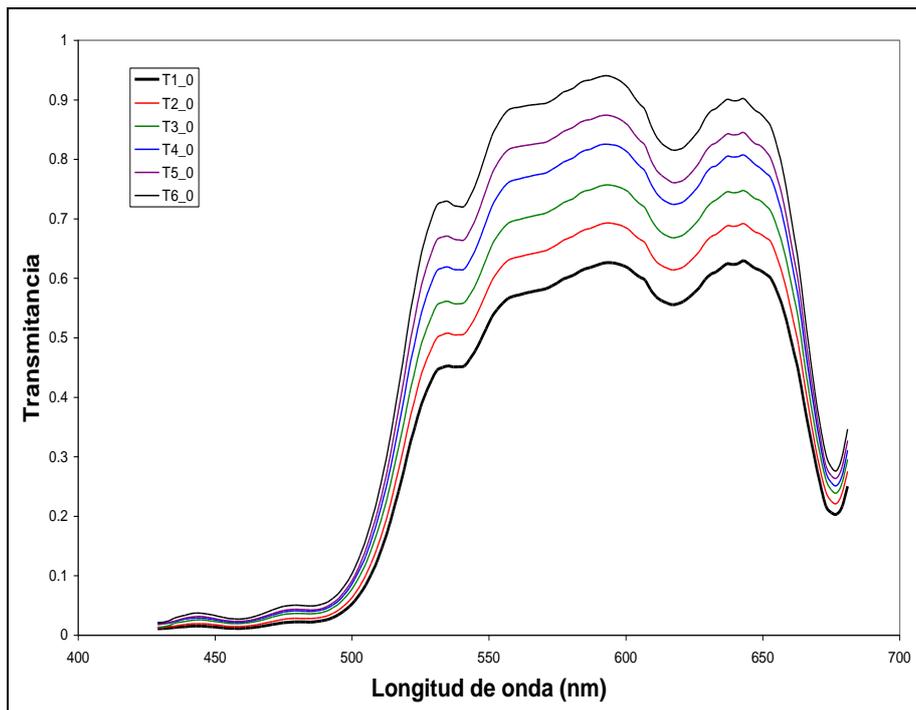


Figura 3.4: Espectro de transmisión de la muestra 1 a los distintos niveles de turbidez.

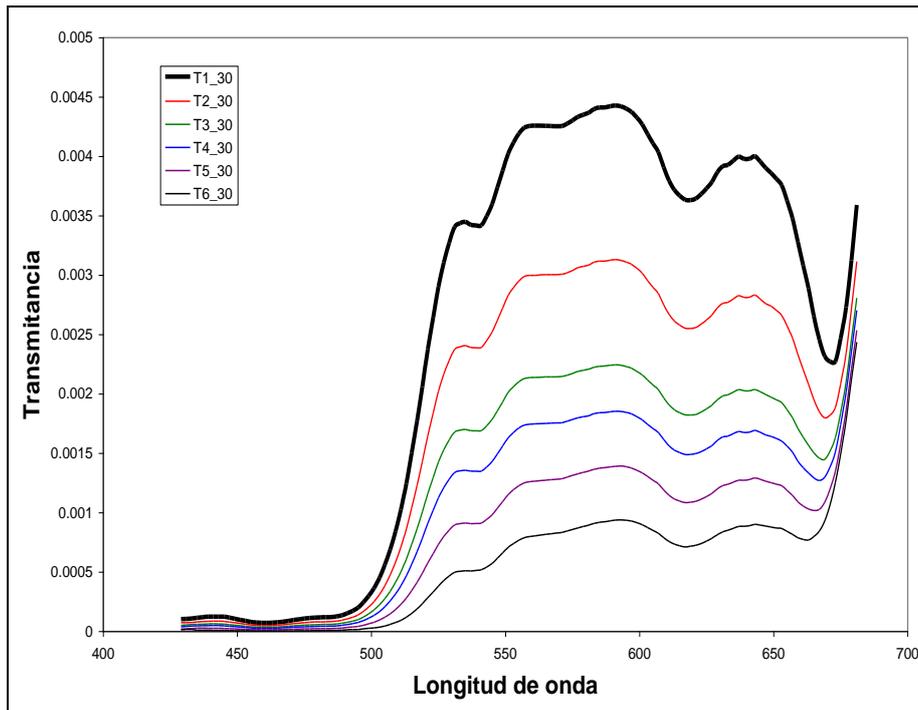


Figura 3.5: Espectro de la muestra 1 a los distintos niveles de turbidez obtenido como el cociente entre la medida a 30° entre la medida a 0° con agua destilada.

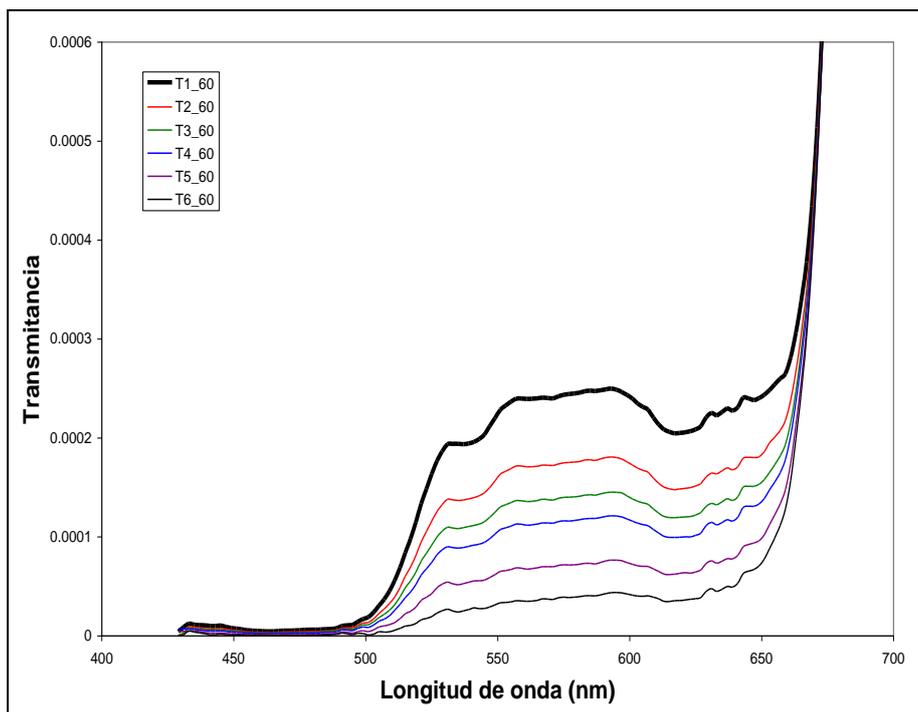


Figura 3.6: Espectro de la muestra 1 a los distintos niveles de turbidez obtenido como el cociente entre la medida a 60° entre la medida a 0° con agua destilada.

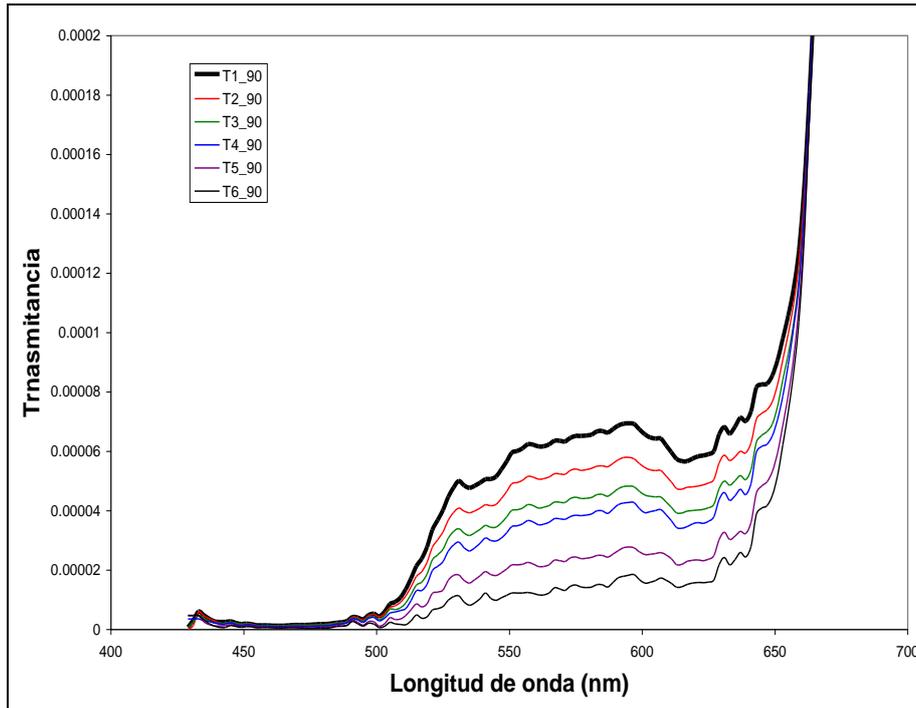


Figura 3.7: Espectro de la muestra 1 a los distintos niveles de turbidez obtenido como el cociente entre la medida a 90° entre la medida a 0° con agua destilada.

Las figuras de la 3.8 a la 3.11 muestran en ordenadas las diferencias de claridad_{Mod}, croma_{Mod}, tono_{Mod} y CIELAB_{Mod} respectivamente entre cada muestra medida por nefelometría espectral a 0° y su correspondiente medida a 30° , frente a la medida obtenida por el turbidímetro.

Las diferencias de claridad y croma en todos los casos son mayores que cero, esto nos dice que estos atributos perceptivos son mayores medidos a 0° que a 30° sea cual sea el nivel de turbidez de la muestra de aceite. En las figuras 3.8 y 3.9 podemos observar que cuanto mayor es la turbidez de la muestra menor es la variación de estos atributos perceptivos, esto es debido a que al aumentar la turbidez aumenta el esparcimiento de la luz, lo que lleva a una mayor homogeneidad en la medida de color al variar el ángulo. Diversos tipos de ajustes muestran que la mejor dependencia entre turbidez NTU y diferencia de claridad o entre turbidez NTU y diferencia de croma se tiene para un ajuste de tipo exponencial, obteniéndose un buen coeficiente de correlación tan sólo en el caso de la ΔL^*_{Mod} (para valores pequeños de turbidez NTU incluso sería aceptable un ajuste lineal). En el caso de la diferencia de tono (Figura

3.10) no se observa una dependencia clara entre turbidez NTU y los valores de este atributo cromático

Para la diferencia de color CIELAB-modificada entre la medida a 0° y la medida a 30° se tiene un comportamiento decreciente al incrementar la turbidez de las muestras, este hecho se puede explicar de nuevo por el aumento de dispersión al aumentar la turbidez. Cuantitativamente la diferencia en claridad es la máxima cuando la turbidez no es muy alta (mayor que la de cromas, y ésta a su vez mayor que la de tono), lo que explica la similitud entre las figuras 3.8 y 3.11. Por otra parte, la existencia de una relación casi lineal entre la diferencia de color CIELAB modificada y el tradicional índice de turbidez NTU (Fig. 3.11), más sencillo de medir, podría interpretarse a favor del uso de la turbidez NTU como indicador de la turbidez de aceites de oliva virgen ya que es una medida rápida y directa. Aun así, en el caso de no disponer de un dispositivo para la medida de turbidez una medida de ΔL^*_{Mod} es otro buen indicador de la medida de turbidez de una muestra de aceite.

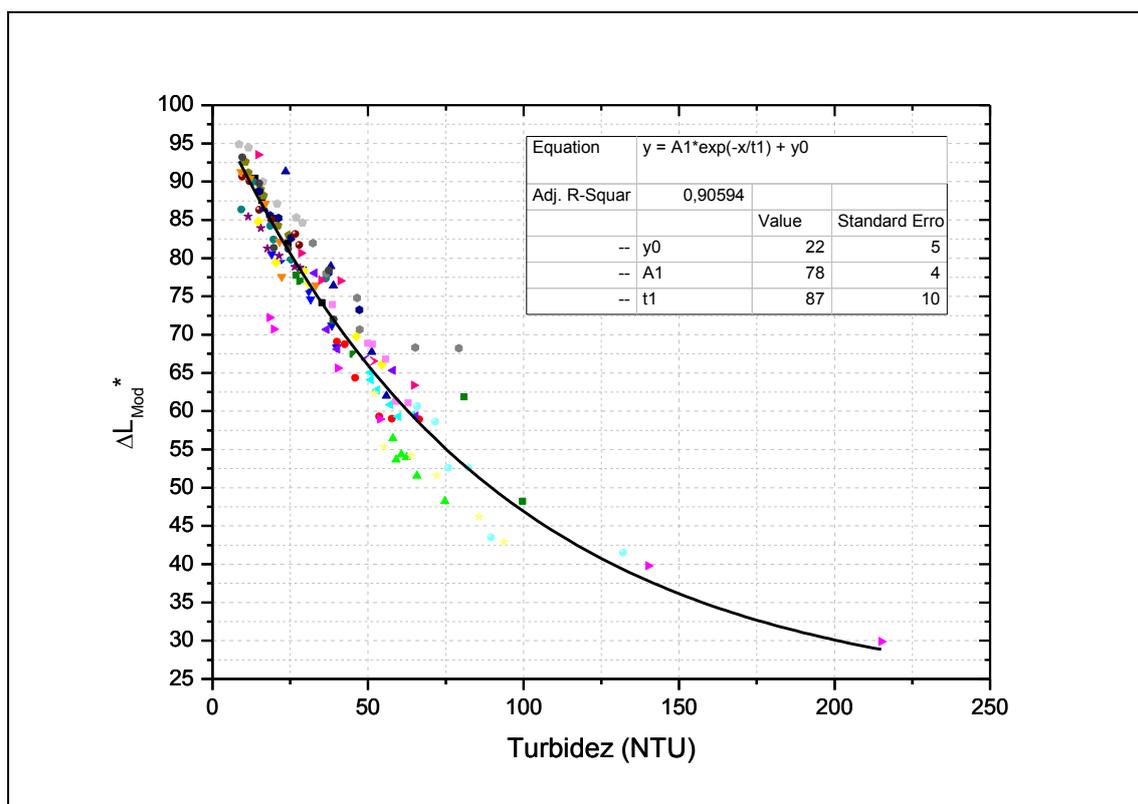


Figura 3.8: Diferencia de claridad entre la medida a 0° y la medida a 30° frente a la turbidez medida con el turbidímetro para los 25 aceites con cada uno de los grados de turbidez. Cada símbolo coloreado indica un aceite distinto.

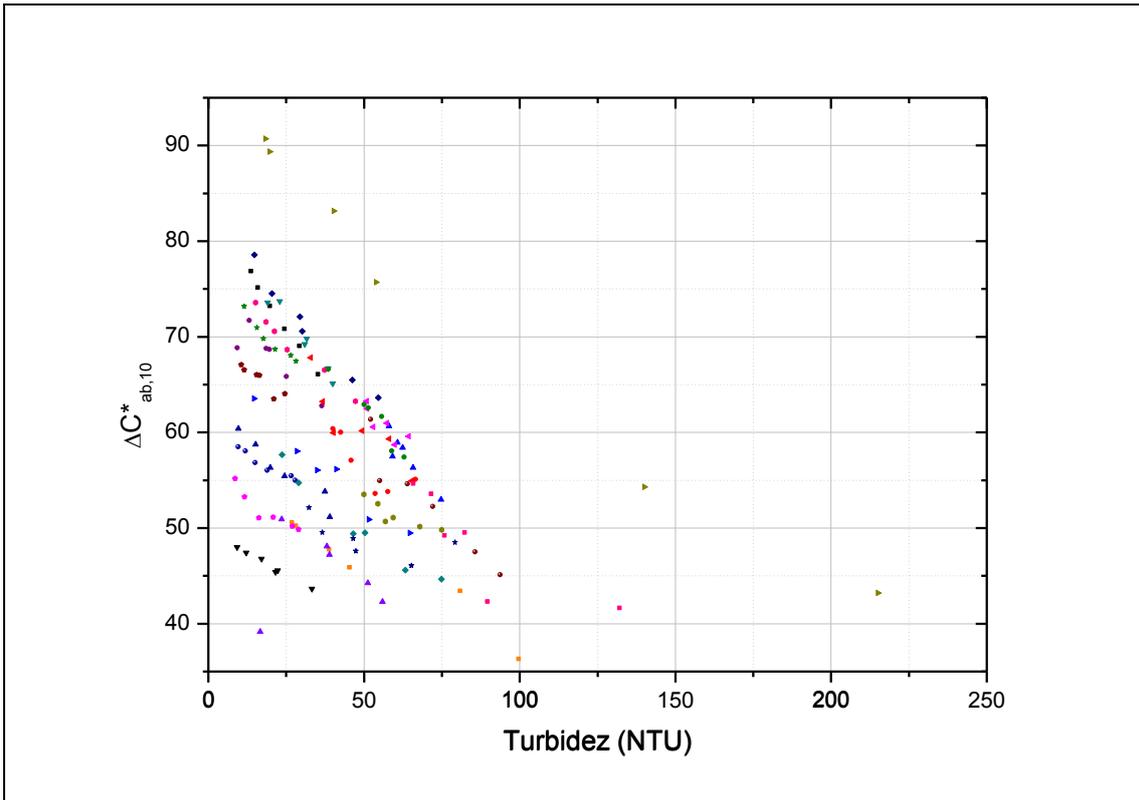


Figura 3.9: Diferencia de croma entre la medida a 0° y la medida a 30° frente a la turbidez medida con el turbidímetro para los 25 aceites con cada uno de los grados de turbidez. Cada símbolo coloreado indica un aceite distinto.

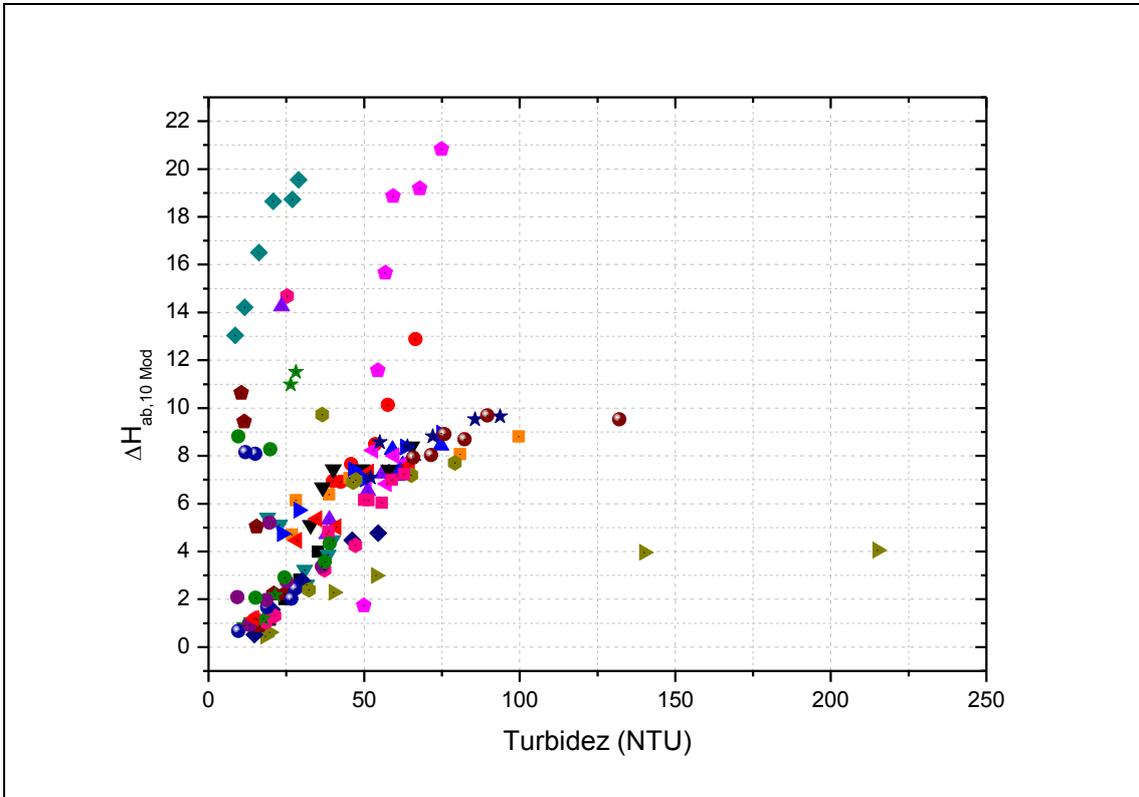


Figura 3.10: Diferencia de tono entre la medida a 0° y la medida a 30° frente a la turbidez medida con el turbidímetro para los 25 aceites con cada uno de los grados de turbidez. Cada símbolo coloreado indica un aceite distinto.

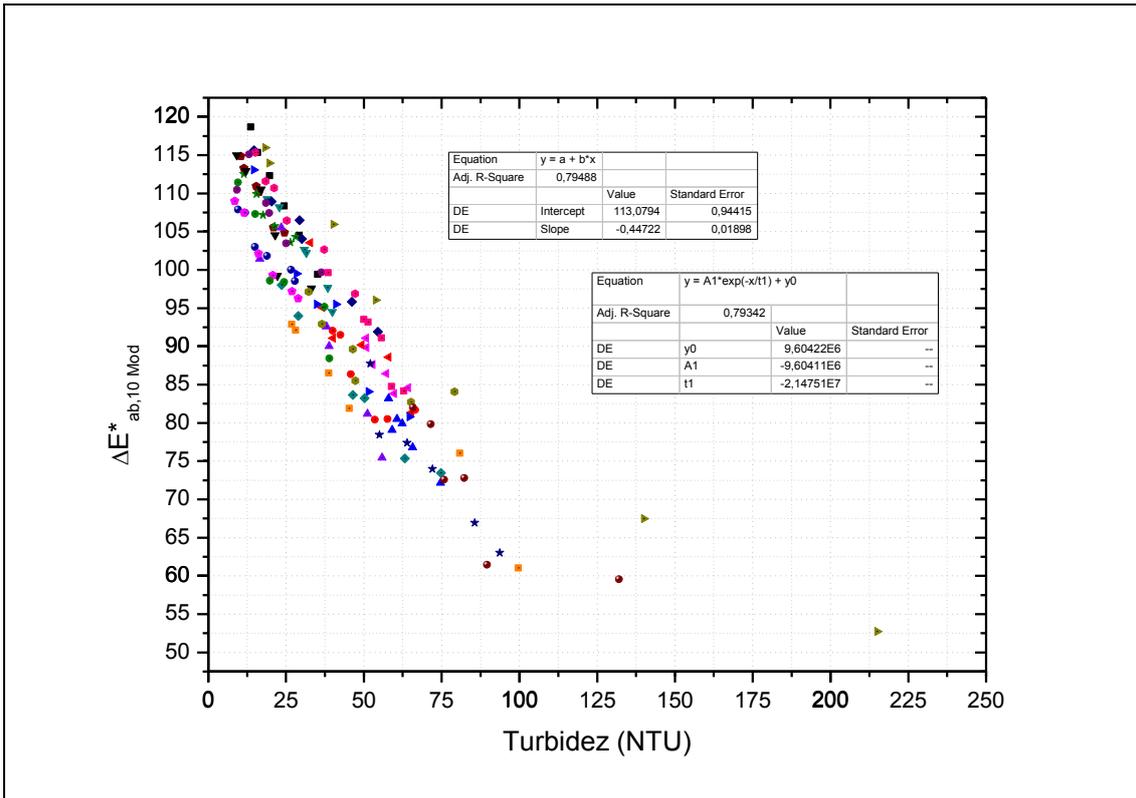


Figura 3.11: Diferencia de claridad entre la medida a 0° y la medida a 30° frente a la turbidez medida con el turbidímetro para los 25 aceites con cada uno de los grados de turbidez. Cada símbolo coloreado indica un aceite distinto

REFERENCIAS

39. Pointer MR: **Measuring visual appearance - a framework of the future**. In: *COAM 19*. Edited by Report N; 2003.
40. Ji W, Pointer MR, Luo RM, Dakin J: **Gloss as an aspect of the measurement of appearance**. *J Opt Soc Am A* 2006, **23**(1):22-33.
41. Fairchild MD, Daoust DJO, Peterson J, Berns RS: **Absolute reflectance factor calibration for goniospectrophotometry**. *Color Research & Application* 1990, **15**(6):311-320.
42. McCamy CS: **Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part II. Micro appearance**. *Color Research & Application* 1998, **23**(6):362-373.
43. McCamy CS: **Observation and measurement of the appearance of metallic materials. Part I. Macro appearance**. *Color Research & Application* 1996, **21**(4):292-304.
44. Mikula M, Čepčan M, Vaško K: **Gloss and goniospectrophotometry of printed materials**. *Color Research & Application* 2003, **28**(5):335-342.
45. EPA: **Guidance Manual Turbidity Provisions**. In.: EPA; 1999.
46. Doxaran D, et al.: **Estimation of surface reflection effects on upwelling radiance field measurements in turbid waters**. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 2004, **6**(7):690.
47. Kara AB, Wallcraft AJ, Hurlburt HE: **Sea Surface Temperature Sensitivity to Water Turbidity from Simulations of the Turbid Black Sea Using HYCOM***. *Journal of Physical Oceanography* 2005, **35**(1):33-54.
48. Austin RW: **Problems in measuring turbidity as a water quality parameter**. In: *Proceedings of Seminar on Methodology for Monitoring the Marine Environment: 1974*; 1974.
49. Czekaj P, López F, Güell C: **Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing**. *Journal of Food Engineering* 2001, **49**(1):25-36.
50. Turkulov J, Dimić E, Karlović D, Vukša V: **The effect of temperature and wax content on the appearance of turbidity in sunflowerseed oil**. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1986, **63**(10):1360-1363.
51. Mignani AG, Ciaccheri L, Smith PR, Cimato A, Attilio C, Huertas R, Latorre MM, Bertho AC, O'Rourke B, McMillan ND: **Scattered colorimetry and multivariate data processing as an objective tool for liquid mapping (Invited Paper)**. In: *2005; Bruges, Belgium*: SPIE; 2005: 38-41.
52. Koidis A, Triantafyllou E, Boskou D: **Endogenous microflora in turbid virgin olive oils and the physicochemical characteristics of these oils**. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2008, **110**(2):164-171.
53. Tsimidou MZ, Georgiou A, Koidis A, Boskou D: **Loss of stability of "veiled" (cloudy) virgin olive oils in storage**. *Food Chemistry* 2005, **93**(3):377-383.
54. Brenes M, García A, García P, Garrido A: **Acid Hydrolysis of Secoiridoid Aglycons during Storage of Virgin Olive Oil**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2001, **49**(11):5609-5614.
55. Lercker G, Frega N, Bocci F, Servidio G: **"Veiled" extra-virgin olive oils: Dispersion response related to oil quality**. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1994, **71**(6):657-658.

-
56. Ranalli A, Angerosa F: **Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1996, **73**(4):417-422.
 57. Ranalli A, Ferrante ML, De Mattia G, Costantini N: **Analytical Evaluation of Virgin Olive Oil of First and Second Extraction.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1999, **47**(2):417-424.
 58. Kannisto H, Lalla M, Lukkari E: **Characterization and elimination of a factor in serum that interferes with turbidimetry and nephelometry of lipase.** *Clin Chem* 1983, **29**(1):96-99.
 59. Mignani AG, Smith PR, Ciaccheri L, Cimato A, Sani G: **Spectral nephelometry for making extravirgin olive oil fingerprints.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003, **90**(1-3):157-162.
 60. Mignani AG, Ciaccheri L, Cimato A, Attilio C, Smith PR: **Spectral nephelometry for the geographic classification of Italian extra virgin olive oils.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 2005, **111-112**:363-369.
 61. Martínez JM, Muñoz E, Alba J, Lanzon A: **Informe sobre utilización del analizador de rendimientos Abencor.** *Grasas y Aceites* 1975, **26**:379-385.
 62. CIE: **Colorimetry, 3rd Edition.** In. Edited by Bureau CC, vol. 15. Vienna; 2004.

CAPÍTULO 4

HACIA UNA ESCALA DE COLOR UNIFORME PARA ACEITES DE OLIVA VÍRGENES

Aceite abundante, buen año por delante.

Refrán popular

CAPÍTULO 4: HACIA UNA ESCALA DE COLOR UNIFORME PARA ACEITES DE OLIVA VÍRGENES

En el año 1986, con el objeto de proporcionar a la industria del aceite de oliva un método que permitiera clasificar el color de los aceites de oliva virgen extra, se propuso un “Método rápido para definir y clasificar el color de los aceites de oliva vírgenes” [64], el cual desde el año 1997 ha sido un estándar AENOR para la clasificación del color de los aceites de oliva . Este estándar consiste en una serie de líquidos coloreados que pueden elaborarse con los recursos disponibles en cualquier laboratorio y con un coste económico realmente bajo. En general, el color de estos patrones reproduce con bastante fidelidad el color de los aceites de oliva vírgenes filtrados.

Esta escala se elabora siguiendo un método muy similar al de la escala ABT para aceites refinados [65] con algunas modificaciones. Sus modificaciones dan lugar a una estructura adecuada para cubrir la gama de color de los aceites vírgenes. La variación del color de sus patrones se basa en el cambio de color producido por el indicador azul de bromotimol. Este indicador varía su color desde un amarillo intenso en disoluciones ácidas a un color azul intenso para disoluciones básicas, pasando por el verde en el caso de disoluciones neutras.

Para obtener los patrones se preparan diversas disoluciones tampón de fosfato disódico (Na_2HPO_4) y fosfato monopotásico (KH_2PO_4) de distinto pH. A cada disolución se le añade una cantidad concreta de azul de bromotimol para obtener el

color deseado. Los pasos a seguir para preparar aproximadamente 1 litro de cada uno de los patrones de la escala ABT son los siguientes [66]:

- *“Disponer de agua destilada, recién hervida y fría para preparar todas y cada una de las disoluciones en cantidad suficiente.*

- *Preparar una disolución 1/15M de fosfato monopotásico: Se pesan 9,078g de KH_2PO_4 que se disuelven en el agua previamente destilada, hervida y enfriada hasta enrasar 1 litro.*

- *Preparar una disolución 1/15M de fosfato disódico: Se prepara disolviendo 11,8666 g de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ en agua previamente destilada, hervida y enfriada hasta enrasar 1 litro.*

- *Azul de bromotimol al 0.04%: En un mortero de ágata se trituran 0.1g del indicador, agregando sosa 0.05N poco a poco hasta 3.5 ml. Cuando el indicador se considera disuelto, se pasa a un matraz aforado de 250ml, enjuagando reiteradamente el mortero con el agua destilada.*

- *Preparación de los patrones de color: Los distintos patrones de color se obtienen mezclando la cantidad de fosfato disódico tabulada en la última línea de la Tabla 4.1 con la cantidad necesaria de fosfato monopotásico indicada en la línea superior. De esta forma se obtiene un litro de cada uno de los 60 patrones.*

- *Se le añade la cantidad indicada en cada una de las filas de la Tabla 4.1 de la disolución, de azul de bromotimol preparada para colorear la muestra”.*

Cada patrón es nombrado con un código numérico en forma de fracción. El numerador corresponde a la cantidad de fosfato disódico que hay que utilizar en múltiplos de 25 ml y el denominador indica la cantidad de azul de bromotimol en múltiplos de 20 ml. Por ejemplo, el patrón 3/8 contiene 3x25 ml de fosfato disódico y 8x20 ml de azul de bromotimol. Para preparar una cantidad distinta a 1 litro de disolución los volúmenes de cada componente cambian de forma proporcional al volumen total deseado.

Tabla 4.1
Proporciones en las que hay que mezclar los compuestos
para obtener 1 litro de cada patrón ABT

| | | Fosfato monopotásico (KH ₂ PO ₄)(ml) | | | | | |
|-------------------------|-----|---|------|------|------|------|------|
| | | 950 | 925 | 900 | 875 | 850 | 825 |
| Azul de Bromotimol (ml) | 200 | 2/10 | 3/10 | 4/10 | 5/10 | 6/10 | 7/10 |
| | 180 | 2/9 | 3/9 | 4/9 | 5/9 | 6/9 | 7/9 |
| | 160 | 2/8 | 3/8 | 4/8 | 5/8 | 6/8 | 7/8 |
| | 140 | 2/7 | 3/7 | 4/7 | 5/7 | 6/7 | 7/7 |
| | 120 | 2/6 | 3/6 | 4/6 | 5/6 | 6/6 | 7/6 |
| | 100 | 2/5 | 3/5 | 4/5 | 5/5 | 6/5 | 7/5 |
| | 80 | 2/4 | 3/4 | 4/4 | 5/4 | 6/4 | 7/4 |
| | 60 | 2/3 | 3/3 | 4/3 | 5/3 | 6/3 | 7/3 |
| | 40 | 2/2 | 3/2 | 4/2 | 5/2 | 6/2 | 7/2 |
| 20 | 2/1 | 3/1 | 4/1 | 5/1 | 6/1 | 7/1 | |
| | | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 |
| | | Fosfato disódico (Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O) (ml) | | | | | |

I.- NECESIDAD DE UNA NUEVA ESCALA DE COLOR DE ACEITES

Un análisis de la escala ABT lleva a pensar que este método tiene ciertas carencias. Por ejemplo, no se especifica la fuente de iluminación que debe de usarse, ni se especifican unas características mínimas del fondo blanco a utilizar. También es un procedimiento supeditado a una evaluación subjetiva sin tener en cuenta la variabilidad interobservador. Este método normalmente es usado por operadores sin que se haga una recomendación de una evaluación de la visión del color de los mismos. Además, aunque los patrones sean fáciles de preparar, su proceso de elaboración es largo y tedioso.

La colorimetría triestímulo desarrollada por la CIE ha demostrado ser un valioso recurso para resolver los problemas del análisis objetivo del color de alimentos [67]. Por ejemplo, con aceites vegetales se ha llegado a encontrar una relación entre el índice de madurez del fruto utilizado, su contenido en pigmentos y las coordenadas de cromaticidad del aceite [68].

En diversos trabajos realizados por el Instituto de la Grasa junto a la Universidad de Sevilla y la Universidad de Granada se estudió la estabilidad del color de una escala ABT a lo largo del tiempo. Se comparó una escala ABT elaborada en el momento y una

escala ABT que fue preparada 2 años antes del experimento, y se vio que el cambio de color de los patrones a lo largo de dos años fue de 3.93 unidades CIELAB en promedio. Se observó además que el cambio de color ocurría principalmente en los 3 primeros meses tras la preparación de la escala, y afectaba fundamentalmente al croma y a la claridad [69]. Aunque la escala ABT tenga una apariencia similar a la de los aceites de oliva virgen extra y, abarque una gama de color amplia, en realidad no cubre toda la gama de los aceites de oliva virgen extra. Además, los patrones ABT no están distribuidos de forma homogénea en el espacio de color CIELAB. Por ejemplo, los patrones más claros son prácticamente indistinguibles visualmente entre sí [70].

En resumen, la escala ABT es una escala que, junto a algunas ventajas, tiene notables inconvenientes. Esto nos lleva a pensar que es posible suplir las deficiencias antes mencionadas elaborando una nueva escala de color.

II.- UNA PRIMERA ESCALA DE COLOR UNIFORME PARA ACEITES DE OLIVA VÍRGENES: LA ESCALA UOCS.

En general, los sistemas de ordenación del color más utilizados (Munsell, NCS, etc.) están basados en un sistema de coordenadas cilíndricas cuyo eje principal es la claridad, el croma es el radio y el tono el ángulo.

Por otro lado, trabajando sobre sistemas de ordenación del color, la OSA (Sociedad Americana de Óptica), partiendo de la teoría de redes cristalinas, identificó una estructura geométrica que está uniformemente distribuida en las tres dimensiones del espacio, un cuboctaedro [71]. Esta distribución puede visualizarse como una caja llena de esferas en la que una primera capa está formada por esferas empaquetadas de la forma más compacta posible (Figura 4.1). La segunda capa encaja sobre la primera de forma que cada esfera hace contacto sobre tres esferas de la primera. La tercera capa encaja sobre la segunda y su distribución es idéntica a la de la primera capa, salvo que se ocupan los otros 3 huecos alternos existentes entre las 3 esferas contiguas. Esta estructura se repite llenando todo el espacio de “esferas” de modo que cada una de ellas está rodeada por 12 esferas. Si unimos el centro de una esfera con el centro de sus doce vecinos más próximos y equidistantes obtendremos la citada geometría cuboctahédrica.

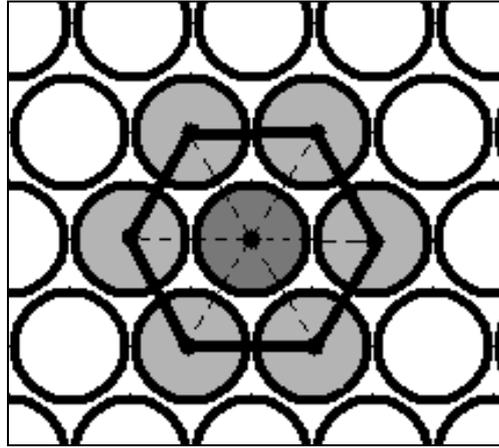


Figura 4.1: Esquema de uno de los planos de geometría cubo-octahédrica. Los planos contiguos encajan sobre los huecos alternos entre esferas.

En este espacio de la OSA las coordenadas de color se ordenan en Claridad ($\pm L$), Rojo-Verde ($\pm g$) y Amarillo-Azul ($\pm j$). El problema de este espacio de color es que los vectores base no son ortogonales entre si y esto lleva a que la ordenación de color se haga muy complicada para los usuarios. Además en este espacio las ideas de croma y de tono dejan de ser tan intuitivas como en el resto de sistemas de ordenación del color

Basándose en esta propuesta de la OSA, en el año 2004 se presentó una escala de color que fuese capaz de suplir las carencias de la ABT. Esta escala fue llamada UOCS (*Uniform Oil Colour Scale*) y fue construida en el espacio DIN99d, espacio de color más uniforme que CIELAB [72, 73].

Al seguir una geometría cubo-octahédrica y cubrir mejor toda la gama de color de los aceites de oliva vírgenes, la UOCS clasifica los aceites mejor que la escala ABT. Sin embargo, presenta dos carencias que exigen construir una nueva escala de color uniforme:

- Fue elaborada para aceites medidos con un espectrofotómetro a 5 mm de espesor y, con la ley de Lambert-Beer, esta medida luego se extrapola a un camino óptico de 10 mm. Pero se ha mostrado en el Capítulo 2 que aplicar la ley de Lambert-Beer entre 5 y 10 mm de espesor no es correcto en el caso del color de aceites de oliva virgen extra [74].

- Se han detectado algunas discontinuidades en la escala UOCS. Por ejemplo, en la Figura 4.2 se muestran dos de esas discontinuidades. En ella están representados

cuatro planos contiguos, y en los planos (b) y (c) se puede observar que la distancia entre ciertos puntos es demasiado grande, además los planos superior e inferior suplen la continuidad pero dejan huecos en la red.

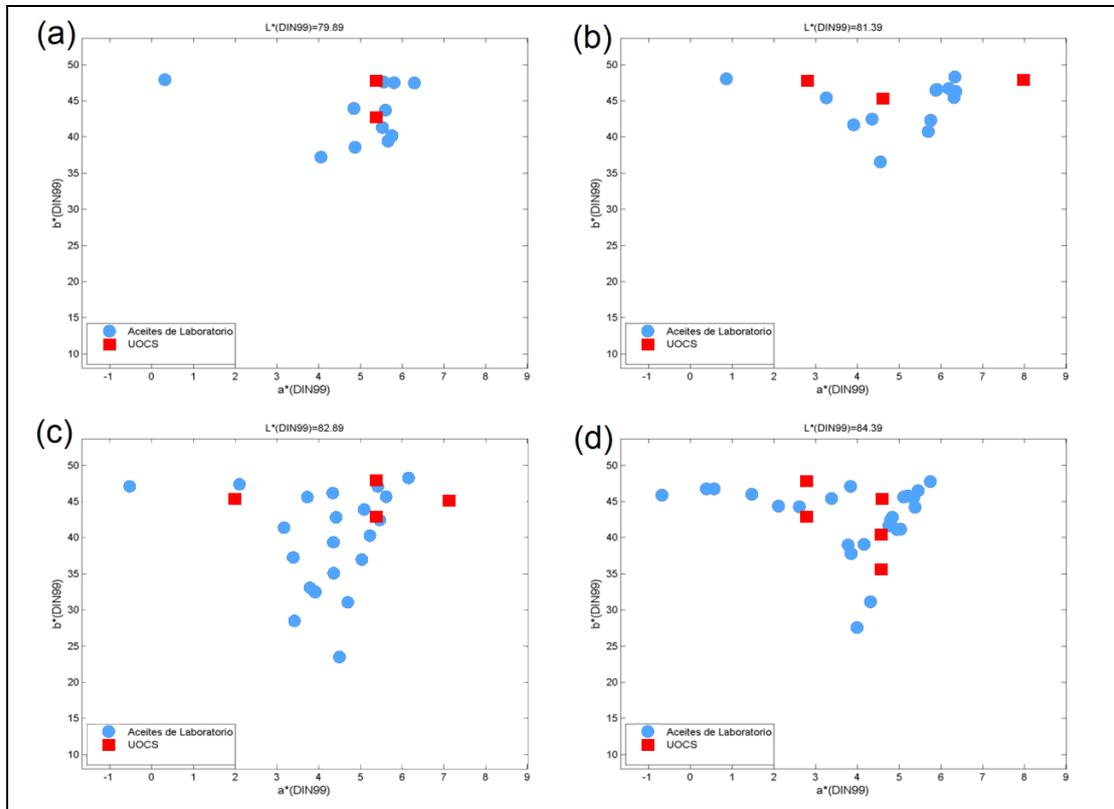


Figura 4.2: Planos contiguos de la escala UOCS en los que se puede observar una discontinuidad en (c)

Por estos dos motivos, se decidió elaborar una nueva escala que estuviese basada en medidas de color hechas a 5 mm de espesor, sin tener ningún hueco. Puesto que la geometría de la UOCS parece ser apropiada, la nueva escala sigue esta misma ordenación de los patrones, y se ha decidido llamarla *Modified Uniform Oil Color Scale* (MUOCS).

III.- MATERIAL Y MÉTODO

III.1.- Muestras

Para conocer lo mejor posible la gama de color de los aceites de oliva virgen extra, se recurrió a la base de datos de color de aceite de oliva elaborada por la Dra. Moyano. Esta base de datos consta de 1700 muestras de aceites de oliva virgen extra, procedentes de diversas variedades de aceituna, recolectada en las más representativas zonas de Andalucía durante las campañas comprendidas entre los años 1994 y 1998 [66,

72]. Un 59.3% de estas muestras eran monovarietales, identificadas dentro de las ocho variedades de aceituna existentes. Todos estos aceites fueron obtenidos en la Almazara Experimental del Instituto de la Grasa (CSIC, Sevilla) por el método Abencor [75]. Este método reproduce a pequeña escala el proceso de obtención industrial de aceite y tanto el rendimiento como los atributos organolépticos se asimilan a los obtenidos en la industria. Las aceitunas son transformadas en pasta dentro de un molino eléctrico y la pasta es batida y posteriormente centrifugada a 3500 rpm. Todos los aceites fueron obtenidos dentro de las 24-48h después de la recolección de la correspondiente aceituna. Todas las medidas de color fueron hechas inmediatamente después de la obtención del aceite. Para la medida de color se obtuvo la transmitancia espectral (380-770nm, $\Delta\lambda=2\text{nm}$) con un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8452, en cubetas de cuarzo con un paso óptico de 5mm, tomando como haz de referencia la medida de n-hexano.

Además de las 1700 muestras mencionadas, se han utilizado en este trabajo 65 muestras de aceites de oliva virgen extra comerciales filtrados, con una doble finalidad: comprobar la bondad de la escala con aceites diferentes a los empleados en su desarrollo y testear que esta escala se puede utilizar también con aceites comerciales. De los 65 aceites empleados 12 fueron comprados en Francia y el resto comprados en diversas partes de España. Estos aceites se obtuvieron entre los años 2006 y 2010. La medida de la transmitancia espectral se realizó con un espectrofotómetro JASCO V-650 (380-770nm, $\Delta\lambda=2\text{nm}$) en cubetas de cuarzo de 5mm tomando como referencia la medida de la transmitancia de n-hexano.

Para comparar la MUOCS con las anteriores escalas se elaboraron 10ml de cada patrón ABT, siguiendo la normativa AENOR [64], dos meses antes de medir su color a 5mm de espesor con un espectrofotómetro JASCO V-650 (380-770nm, $\Delta\lambda=2\text{nm}$) en cubetas de cuarzo de 5mm, tomando como referencia la medida de la transmitancia de agua destilada. En todos los cálculos se ha supuesto el observador patrón CIE 1964 y un iluminante D65.

III.2.- Elaboración de los patrones

Puesto que una de las características que debe tener la escala MUOCS es uniformidad en su color, se decidió no trabajar en CIELAB, ya que no es actualmente el espacio de color más uniforme de que se puede disponer. Espacios como CIECAM02 o

el de la OSA muestran una uniformidad mayor que CIELAB [76, 77], pero el problema es que en estos espacios las diferencias de color no se miden con métricas Euclídeas, y generar una red cuboctahédrica en un espacio de estas características nos llevaría a generar un cuboctaedro que no es uniforme. En cambio el espacio de color DIN99d [78] usa una métrica Euclídea y es bastante uniforme, como demuestra el hecho de que se obtengan valores de STRESS, relativamente bajos comparados con otras métricas para diferentes datos experimentales [79]. Por esta razón, para construir la escala MUOCS se eligió el espacio DIN99d, como ya ocurrió para la escala UOCS.

La filosofía para crear la escala MUOCS es muy similar a la que se siguió para la generación de la UOCS. En primer lugar generar una red cuboctahedrica en DIN99d con una constante de red de 3 unidades DIN99d y luego eliminar manualmente los puntos que se considera que no clasifican un número razonable de aceites, sin que queden huecos en la red, hasta seleccionar 60 patrones finales (el mismo número de patrones que en las escalas ABT y UOCS).

En el caso de la MUOCS se hicieron algunas modificaciones en el algoritmo que optimizaban la generación de la red cuboctahedrica. Explicaremos de forma paralela los dos algoritmos. Como ejemplo, cada paso se ilustra en la Figura 4.3, que muestra una representación bidimensional del algoritmo (que realmente funciona en tres dimensiones):

1- En ambos algoritmos se usa como punto de partida o “semilla” el centro de gravedad de las coordenadas de color de los 1700 aceites en el espacio DIN99d y una constante de red $p=3$ (Figura 4.3, Paso 1).

2- Partiendo de la semilla, el primer algoritmo (el de la UOCS) genera un plano con los hexágonos característicos de la red cuboctahédrica (Figura 4.3 a, Paso 2). En cambio, el segundo algoritmo (el de la MUOCS) genera los doce vecinos más próximos a la semilla. En la Figura 4.3 b, Paso 2, al estar representado este paso en dos dimensiones sólo se representan 6 de estos doce vecinos.

3- El primer algoritmo genera el siguiente plano que es contiguo al plano creado, y copia del primer plano pero desplazado (Figura 4.3 a, Paso 3). El segundo algoritmo crea a partir de cada uno de los doce vecinos sus doce vecinos más próximos (Figura 4.3 b, Paso 3a). Los puntos que se encuentren repetidos los elimina y si uno de

los puntos generados queda alejado de la nube de aceites también se elimina (Figura 4.3 b, Paso 3b).

4- El primer algoritmo repite el paso 3 hasta cubrir el paralelepípedo que encierra a la nube de aceites, y, a continuación, se eliminan “manualmente” aquellos patrones que clasifican pocos aceites. El segundo algoritmo repite el paso 3 hasta que todos los puntos que crea son eliminados, es decir hasta que ha cubierto la nube de aceites (Figura 4.3, Paso 4).

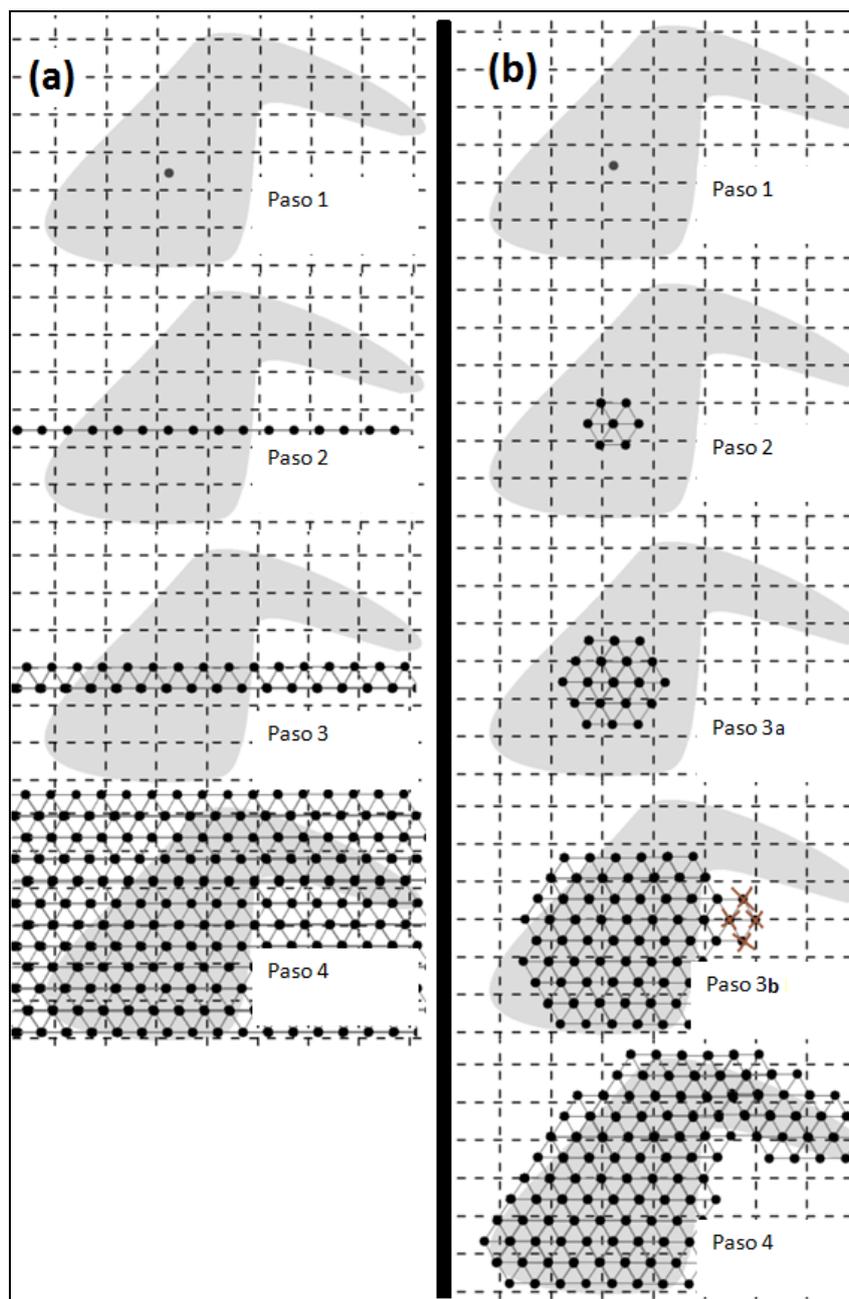


Figura 4.3: Esquema de los algoritmos de generación de la UOCS (a) y de la MUOCS (b).

Ambos algoritmos tienen ventajas e inconvenientes: el primero es mucho más rápido, pero tiene la desventaja de generar una cantidad enorme de puntos que quedan muy alejados de la nube de color de aceites que se desea cubrir, y que finalmente hay que descartar. El segundo algoritmo consigue reproducir de forma más fiel la nube de aceites pero tiene como desventaja el ser más lento; además, si la nube que se desea cubrir estuviese dividida en grupos de puntos alejados, sólo cubrirá uno de los grupos de puntos.

En nuestro caso la MUOCS tiene una constante de red de 3 unidades DIN99d, y la distancia máxima a la nube de aceites se ha fijado en 7 unidades DIN99d. Una vez generados los patrones de la MUOCS se revisaron uno a uno para eliminar los que no clasificaban muchos aceites sin romper la continuidad de la escala. Finalmente se repasaron uno a uno cada plano de la red para asegurar la continuidad de la misma, de forma similar a lo mostrado en la Figura 4.2

IV.- RESULTADOS

IV.1.- Geometría de las tres escalas

Las Figuras 4.4 a 4.6 representan las coordenadas DIN99d de los patrones de las 3 escalas (ABT, UOCS y MUOCS), junto con los 1700 aceites de laboratorio y los 65 aceites comerciales. Las coordenadas de los 60 patrones de la escala MUOCS junto a una explicación de su notación se detalla en el Apéndice #.

Se observa en las Figuras 4.4 a 4.6 que la escala ABT no cubre toda la gama de color de aceites pues el valor de b_{99d} máximo que ésta alcanza se aleja mucho del que alcanzan algunos aceites de oliva, y lo mismo ocurre con la claridad L_{99d} . También se puede notar que el color de muchos de los patrones ABT no es similar al color real de algunos de los aceites de oliva. Es importante destacar también que según las gráficas la diferencia de color entre los patrones ABT no es constante. Por ejemplo, en la región en torno a $L_{99d}=95$ los patrones están muy cercanos entre sí, lo que en términos de color los hace prácticamente indistinguibles. Esos patrones ABT son los correspondientes a la más baja concentración del indicador de azul de bromotimol. Al ir aumentando la concentración de indicador va disminuyendo L_{99d} , y se observa que la distancia entre patrones va aumentando poco a poco, resultando finalmente que la escala ABT es una escala colorimétrica muy heterogénea. Al comparar esta escala con las otras dos escalas

vemos que tan solo es capaz de cubrir un volumen restringido, mientras que la UOCS y la MUOCS están distribuidas de forma que cubren mejor el volumen de los aceites de oliva virgen.

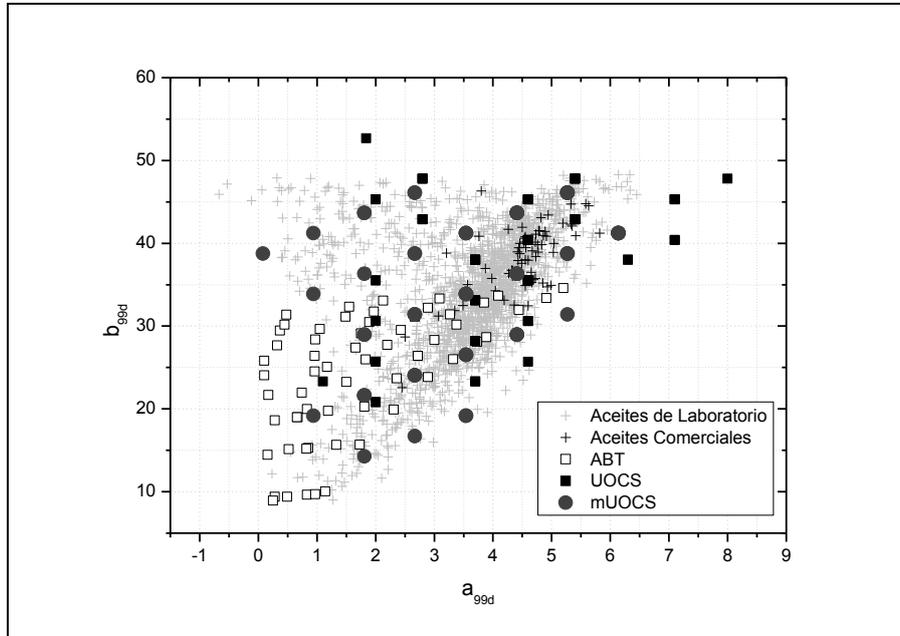


Figura 4.4: Plano a_{99d} - b_{99d} con los aceites utilizados y las escalas a comparar.

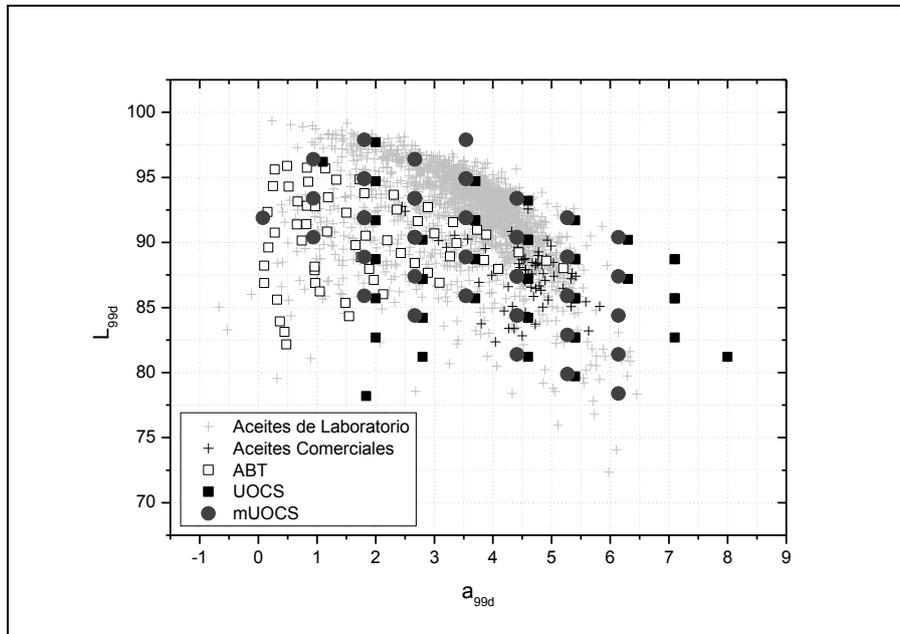


Figura 4.5: Plano a_{99d} - L_{99d} con los aceites utilizados y las escalas a comparar.

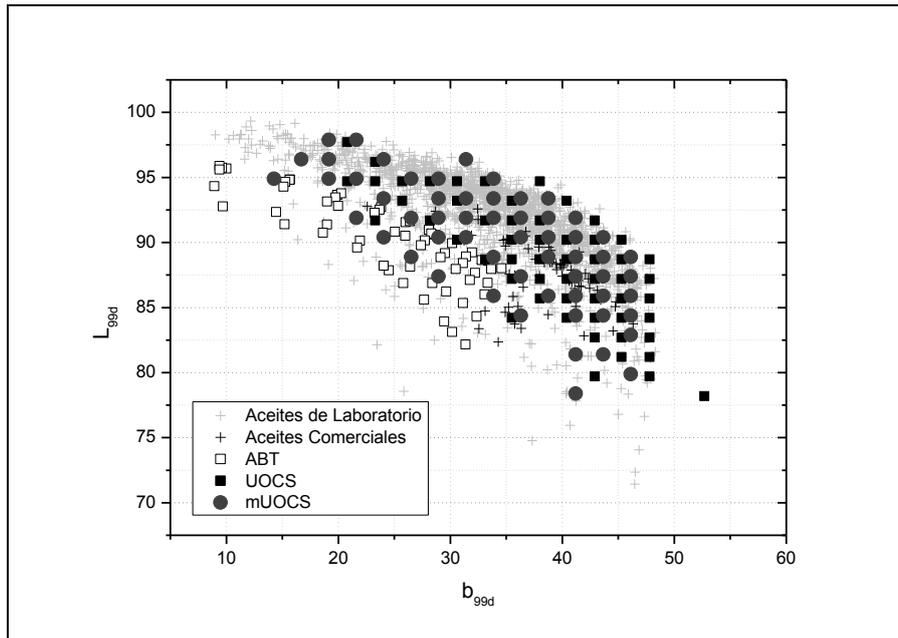


Figura 4.6: Plano $b_{99} - L_{99d}$ con los aceites utilizados y las escalas a comparar.

En cuanto a las escalas UOCS y MUOCS se observa que ambas escalas comparten la misma geometría, teniendo algunos patrones prácticamente comunes entre sí. Entre las diferencias que podemos observar está que la escala MUOCS cubre mucho mejor que la UOCS la gama de colores de aceite de oliva, llenando el volumen que estos ocupan en DIN99d. En cambio, algunos de los patrones UOCS quedan fuera del volumen de los aceites de oliva. En buena parte la mejora de la escala MUOCS se debe a que las medidas de aceite que se han utilizado están hechas a 5mm de espesor y no se les ha aplicado la Ley de Lambert-Beer. Sin embargo, la escala UOCS fue elaborada para aceites con espesor de 10 mm a partir de medidas a las que se les aplicó la Ley de Lambert-Beer.

Otra diferencia importante entre ambas escalas es la continuidad. Como se comentó en la introducción, en la Figura 4.2 se muestran cuatro cortes en L_{99d} donde se observa que en esos planos la continuidad de la UOCS se rompe.

IV.2.- Capacidad de clasificación de las escalas para aceites de laboratorio y comerciales

En las Figuras 4.7 a 4.9 se representan histogramas con el número de aceites de laboratorio que son clasificados por los patrones de las tres escalas. Aun siendo conscientes de que la escala MUOCS ha sido elaborada a partir de datos de aceites de laboratorio y se debería testear con otros aceites (los comerciales), comentaremos los resultados obtenidos para los primeros ya que forman un conjunto de muestras más completo. A la vista de las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se puede observar que nuestros aceites comerciales están dentro de la gama de los aceites de laboratorio, y se tienen resultados similares a los de laboratorio.

Se puede ver que el histograma correspondiente a la escala ABT (Fig. 4.7) está muy concentrado en los primeros patrones de la escala, en concreto el patrón nº 10 (que es el patrón 2/10). Es decir, la mayor parte de los aceites tienen como patrón más cercano al 2/10 (unos 850 aceites), mientras que el resto de patrones ABT tan solo están cercanos a unos pocos aceites, e incluso muchos de ellos no tienen ningún aceite cercano.

En el caso de la escala UOCS (Fig. 4.8) se consigue una mejora considerable con respecto a la ABT, pero aún tiene patrones que no son capaces de clasificar ningún aceite. Este resultado difiere del que se obtuvo anteriormente [72] debido a que fue testada con aceites a los que se le había aplicado la ley de Lambert-Beer, como hemos explicado anteriormente.

La escala MUOCS es la que tiene mejor capacidad para clasificar los aceites. Todos sus patrones clasifican algún aceite, variando entre 110 y 5 aceites. Esta mejora es debida a que uno de los criterios seguidos para su elaboración ha sido precisamente el eliminar de la red todos los patrones que no clasificaban aceites (paso 3b del algoritmo utilizado).

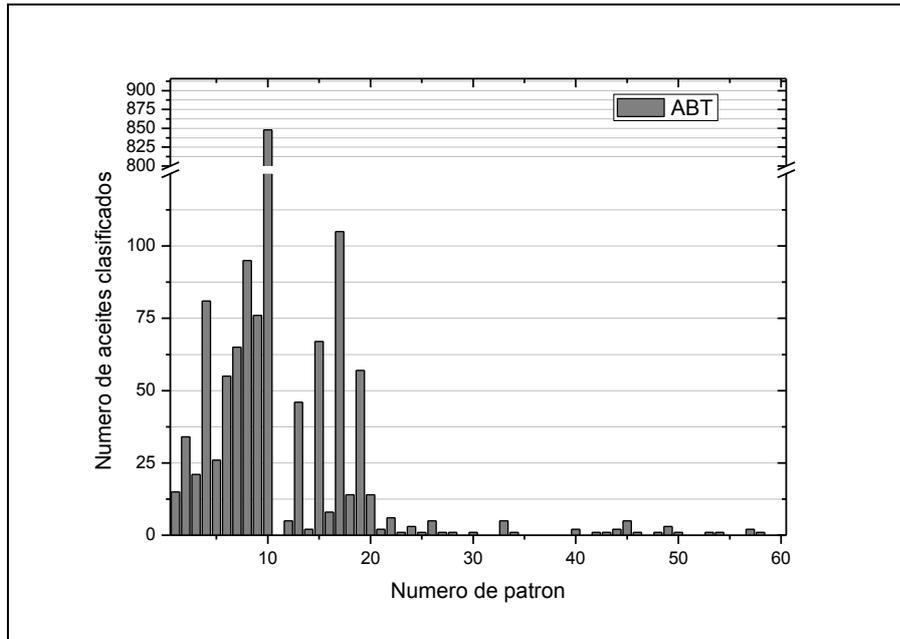


Figura 4.7 Histograma del número de aceites de laboratorio clasificados por cada uno de los patrones ABT.

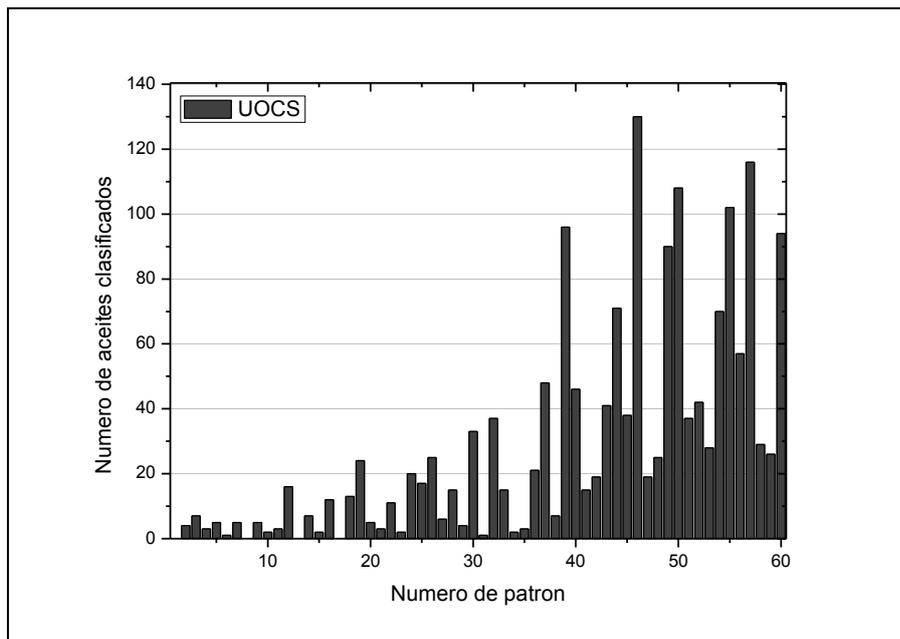


Figura 4.8 Histograma del número de aceites de laboratorio clasificados por cada uno de los patrones UOCS.

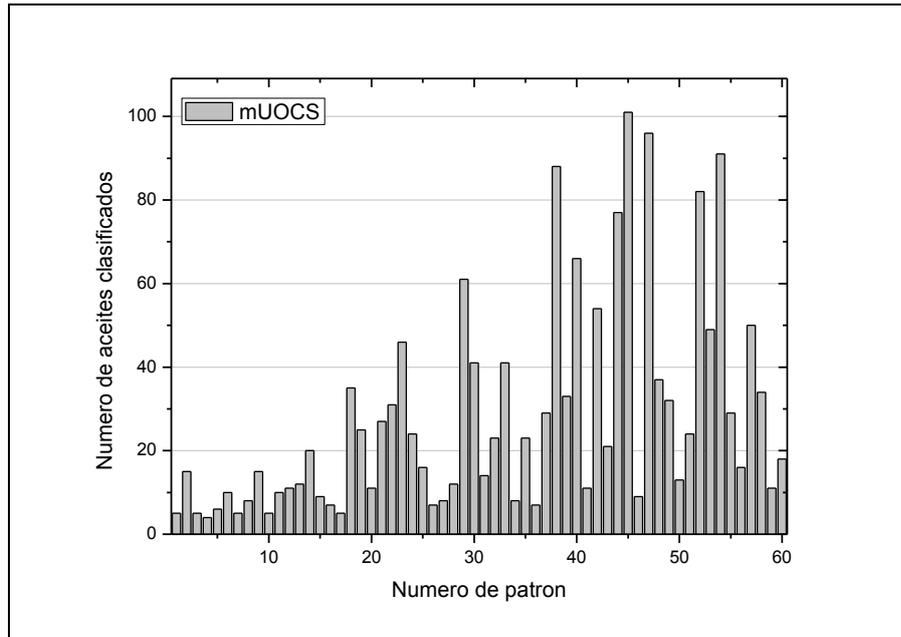


Figura 4.9 Histograma del número de aceites de laboratorio clasificados por cada uno de los patrones MUOCS.

No sólo es importante cómo clasifican los aceites cada una de las escalas, sino también conocer lo similares que son los patrones a los aceites que clasifican. En la Figura 4.10 está representado el porcentaje de aceites clasificados con una diferencia de color inferior a 1 unidad CIELAB, a 2 unidades CIELAB, etcétera. Para las escalas MUOCS y UOCS se tiene que la mayor parte de los aceites de laboratorio difieren de su patrón más cercano en menos de 5 unidades CIELAB, mientras que en el caso de la escala ABT aproximadamente la mitad de los aceites son clasificados con una diferencia de color inferior a 7 unidades CIELAB.

Los resultados cambian ligeramente para el caso de los 65 aceites comerciales (Figura 4.11). En este caso las escalas MUOCS y UOCS clasifican de forma similar a los aceites, todos con una diferencia menor a 7 unidades CIELAB. Para la escala ABT menos de la mitad de los aceites son clasificados con una diferencia inferior a 9 unidades CIELAB. Este ligerísimo peor comportamiento de MUOCS frente a UOCS puede atribuirse a que el conjunto de 65 aceites comerciales empleados en este estudio es bastante reducido, no siendo tan representativo como la base de datos de 1700 aceites de laboratorio. De todas formas este resultado también pone de manifiesto la mejora a la hora de clasificar aceites siguiendo criterios colorimétricos y no químicos.

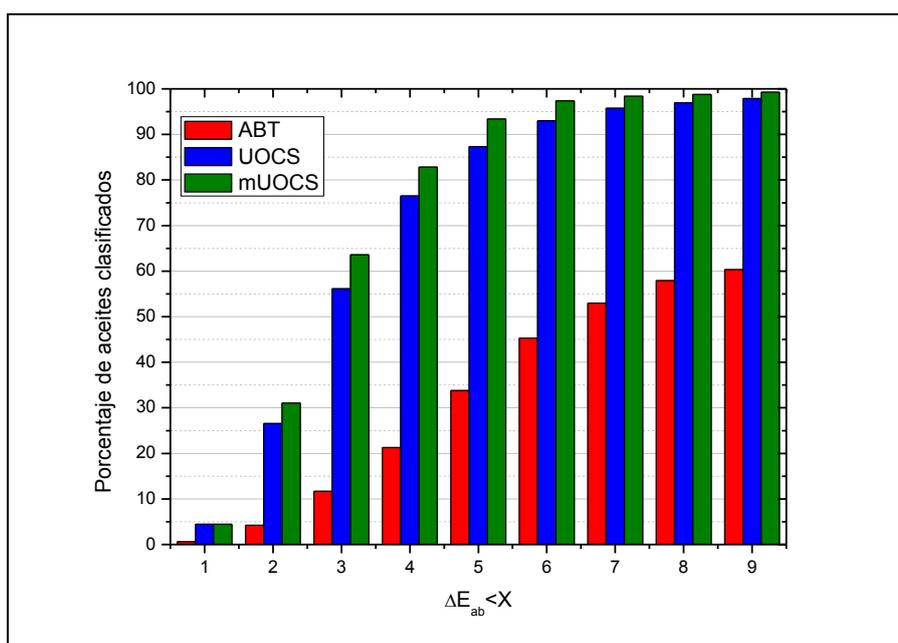


Figura 4.11: Porcentaje de aceites de laboratorio clasificados con una diferencia de color inferior a X unidades CIELAB.

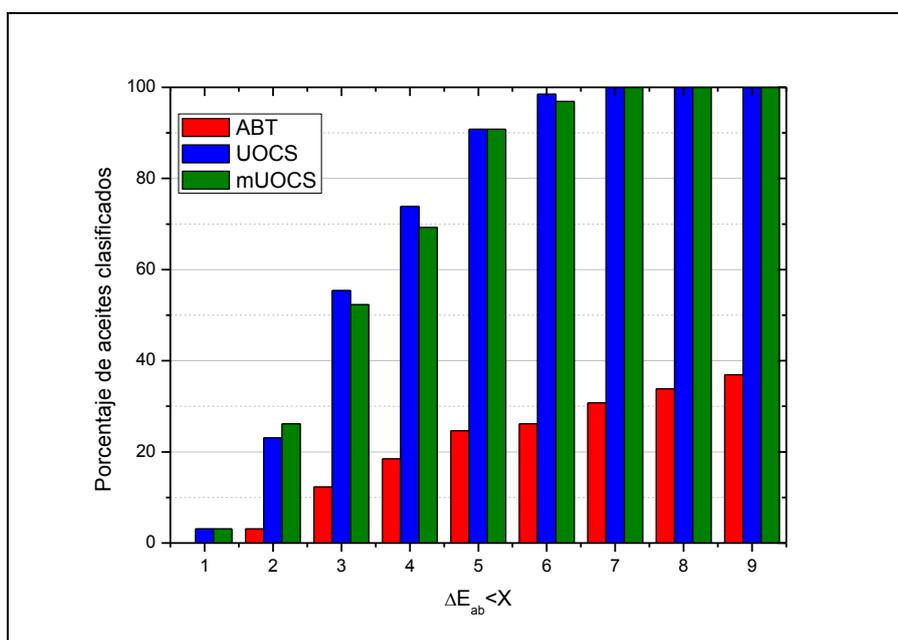


Figura 4.12: Porcentaje de aceites comerciales clasificados con una diferencia de color inferior a X unidades CIELAB.

Los resultados de calcular estas diferencias de color promedio se resumen en la Tabla 4.2. Tabla en la que se muestran los promedios de la distancia CIELAB al promediar la diferencia de color entre cada aceite y su patrón más cercano, también se muestra la desviación estándar. De nuevo podemos observar que cómo las diferencias

de color promedio con la escala ABT son bastante altas en comparación a las obtenidas con las otras dos escalas. También se observa la superioridad de la MUOCS respecto a la UOCS, pues utilizando los aceites de laboratorio mejora en algo más de una unidad CIELAB. Aunque la UOCS supera a la MUOCS al utilizar los aceites comerciales vemos que esta diferencia es de 0.06 unidades CIELAB, valor que es muy pequeño como para ser una diferencia significativa. Como hemos comentado antes el conjunto de aceites comerciales es un ejemplo que no es representativo de todos los posibles colores de aceites de oliva virgen extra.

Tabla 4.2:
Valores de distancia CIELAB promedio entre aceites y su patrón más cercano.

| Escala | Aceites de laboratorio | | Aceites comerciales | |
|--------------|------------------------|------|---------------------|-------|
| | ΔE_{ab} | SD | ΔE_{ab} | SD |
| ABT | 8.17 | 6.64 | 16.69 | 12.06 |
| UOCS | 3.99 | 3.05 | 3.04 | 1.30 |
| MUOCS | 2.86 | 1.43 | 3.10 | 1.45 |



REFERENCIAS

64. Gutierrez R, Gutierrez F: **Método rápido para definir y clasificar el color de los aceites de oliva vírgenes.** *Grasas y Aceites* 1986, **37**:2.
65. AENOR: **Índice de color ABT. UNE 55021-63.** In. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación; 1963.
66. Moyano M: **Estudio del color de aceites de oliva vírgenes de Andalucía.** Sevilla: Universidad de Sevilla; 2002.
67. Hutchings J: **Food Color and Appearance**, 2nd edn. New York; 1999.
68. Isabel Minguez-Mosquera M, Rejano-Navarro L, Gandul-Rojas B, SanchezGomez A, Garrido-Fernandez J: **Color-pigment correlation in virgin olive oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1991, **68**(5):332-336.
69. Melgosa M, Perez M, Hita E, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Reproducibility of the bromthymol blue standards used for color specification of virgin olive oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2001, **78**(3):265-270.
70. Melgosa M, Perez M, Hita E, Moyano M, Alba J, Heredia F: **Precision and accuracy in the color specification of virgin olive oils from the bromthymol blue method.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2000, **77**(10):1093-1100-1100.
71. Billmeyer FW: **On the geometry of the OSA uniform color scales committee space.** *Color Research & Application* 1981, **6**(1):34-37.
72. Melgosa M, Huertas R, Hita E, Roa J, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Proposal of a uniform color scale for virgin olive oils.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2004, **81**(4):323-330.
73. Melgosa M, Huertas R, Hita E, Roa J, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Performance of two color scales for virgin olive oils: Influence of ripeness, variety, and harvest season.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2005, **82**(1):21-25-25.
74. Gómez-Robledo L, Melgosa M, Huertas R, Roa R, Moyano M, Heredia F: **Virgin-Olive-Oil Color in Relation to Sample Thickness and the Measurement Method.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2008, **85**(11):1063-1071.
75. Martínez JM, Muñoz E, Alba J, Lanzon A: **Informe sobre utilización del analizador de rendimientos Abencor.** *Grasas y Aceites* 1975, **26**:379-385.
76. Luo MR, Cui G, Li C: **Uniform Color Spaces Based on CIECAM02 Colour Appearance Model.** *Color Research & Application* 2006, **31**:320-330.
77. Boynton RM, Olson CX: **Locating basic colors in the OSA space.** *Color Research & Application* 1987, **12**(2):94-105.
78. Cui G, Luo MR, Rigg B, Roesler G, Witt K: **Uniform colour spaces based on the DIN99 colour-difference formula.** *Color Research & Application* 2002, **27**(4):282-290.
79. Melgosa M, Huertas R, Berns RS: **Performance of recent advanced color-difference formulas using the standardized residual sum of squares index.** *J Opt Soc Am A* 2008, **25**(7):1828-1834.



CAPÍTULO 5

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN
DE UN DISPOSITIVO PARA LA
DETERMINACIÓN DEL PATRÓN DE COLOR
DEL ACEITE DE OLIVA.**

La mejor cocinera, la aceitera.

Refrán popular

CAPÍTULO 5: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN DISPOSITIVO PARA LA DETERMINACIÓN DEL PATRÓN DE COLOR DEL ACEITE DE OLIVA.

En el capítulo anterior se ha propuesto, desarrollado y testeado una escala que es capaz de suplir diferentes deficiencias colorimétricas de las escalas ABT y UOCS, la *Modified Uniform Oil Colour Scale* (MUOCS). Se ha comentado cómo se elabora la escala ABT y analizado su homogeneidad en el espacio de color en comparación a la MUOCS, pero no se ha visto en detalle cómo usar la escala ABT y menos aún la MUOCS. Moyano describe el método para usar la escala ABT de la siguiente manera [80]:

“Para determinar el color de un aceite por el método ABT tanto el aceite como los patrones deben tener una temperatura aproximada de 20°C y estar filtrado el aceite problema si presenta turbidez.

Para comparar el color del aceite y los patrones, puede utilizarse la confrontación visual entre ambos, utilizando tubos de iguales dimensiones y calidad de vidrio, sobre un fondo blanco o, si se requiere mayor precisión con un dispositivo como el descrito en el método Wesson [81].

Se llena el aceite hasta las tres cuartas partes de uno de los tubos y se observa por transparencia, mirando en dirección normal al eje del tubo, con cuál de los colores de la escala de patrones se identifica, colocando detrás de los tubos una hoja de papel blanco. El índice ABT es el del patrón con quien se identifica.

Si se dispone de un comparador Lovibond puede utilizarse su sistema de comparación anulando todos los vidrios de color y situando ambas muestras frente a las rendijas correspondientes, para lo cual será necesario colocar la cubeta sobre un soporte adecuado para que se pueda hacer la igualación con facilidad”.

Aunque la escala ABT se puede preparar con facilidad en cualquier laboratorio, esta preparación requiere disponer de ciertos compuestos químicos y lleva bastante tiempo. Además, para garantizar la estabilidad de su color es necesario que haya sido elaborada unos meses antes de su uso [82].

Por otro lado, como hemos visto en el Capítulo 2, el color de los aceites de oliva es muy sensible a variaciones de fondo y espesor. En el caso de utilizarse un tintómetro quedan fijadas las condiciones de iluminación y de observación y también el fondo y el espesor lo que mejora la repetitividad de la medida. Sin embargo, la medida sigue quedando supeditada a una evaluación subjetiva.

Desde un punto de vista colorimétrico los patrones ABT son buenos simuladores del aceite de oliva, pues el color de estos patrones queda, en su mayoría, dentro de la gama de color de los aceites de oliva. Sin embargo, hay aceites cuyo color está fuera de la gama cubierta por los patrones ABT [83]. Cuando se propuso la escala UOCS se pretendió aportar un método que mejorase las deficiencias en la determinación visual del color del aceite de oliva mediante la escala ABT.

Por otro lado, tanto la escala UOCS como la nueva escala MUOCS son escalas de las que sólo tenemos sus coordenadas de color. Específicamente en el caso de la escala MUOCS, para utilizarla habría que medir el color del aceite con un espectrofotómetro a 5mm, calcular las coordenadas DIN99d de dicho aceite y buscar cuál de los 60 patrones propuestos es el más cercano al aceite medido, mediante la fórmula de diferencia de color DIN99d. Es decir, su uso e interpretación no es una tarea sencilla y son necesarios ciertos conocimientos de colorimetría. Es importante señalar que no existen físicamente unos patrones MUOCS con los que el usuario pueda comparar visualmente, como en el caso de la escala ABT, el color del patrón más cercano a un aceite de oliva dado

Con el objeto de suplir tanto las deficiencias del método ABT como las dificultades de utilizar la MUOCS, en este capítulo se muestran los pasos de diseño y caracterización de un dispositivo capaz de determinar qué patrón ABT y qué patrón MUOCS son los más cercanos en el espacio de color a un determinado aceite de oliva.

Queremos reseñar que al ser un trabajo hecho sobre un prototipo que está pendiente de patente, algunos detalles de su diseño se omiten en esta tesis. La implementación física y la electrónica del mismo han sido llevadas a cabo por miembros del Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores de la Universidad de Granada, constituyendo el trabajo fin de carrera de Ingeniería Electrónica de D. José Fernández Salmerón. Describiremos seguidamente tanto el proceso de diseño del mismo como su caracterización.

I.- MATERIAL Y MÉTODO

I.1.- Diseño y funcionamiento del dispositivo.

En cuanto al diseño hay que tener en cuenta que nuestro objetivo no es realizar un colorímetro que tenga una alta precisión, pues el único requerimiento es determinar qué patrón es el más cercano a un aceite dado tanto en la escala ABT como en la MUOCS.

Según los resultados obtenidos en el Capítulo 2, la medida del color del aceite debería hacerse en unas condiciones muy específicas. Si la medida se hiciese por transreflectancia habría que tener en cuenta el color del fondo. En cambio, si la medida es por transmisión, no hay fondo, lo cual simplifica tanto el problema de qué fondo usar como el mantenimiento de dicho fondo. Por tanto, se decidió usar un sistema de medida por transmisión, como el mostrado en el esquema de la Figura 5.1, de forma análoga a las medidas realizadas con un espectrofotómetro

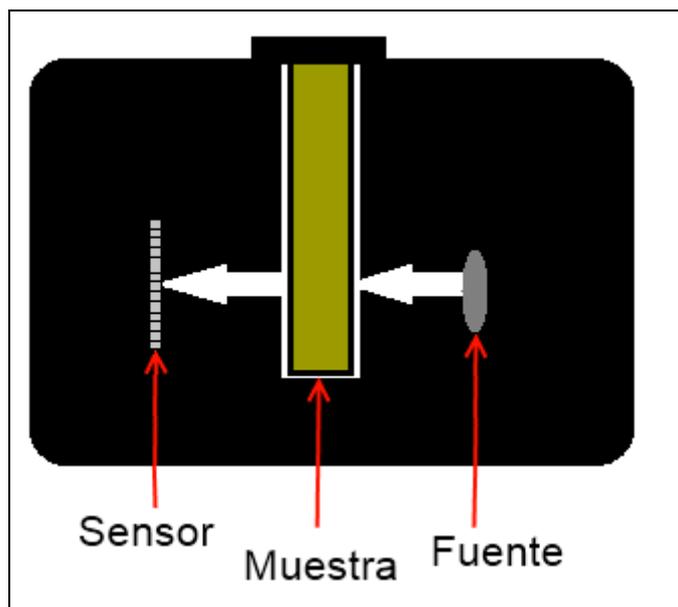


Figura 5.1: Esquema de la disposición fuente-muestra-sensor en el interior del dispositivo.

Según se ha comentado en el Capítulo 2 los aceites de oliva se encuentran en unas condiciones fuera de los límites en los que es aplicable la Ley de Lambert-Beer en términos de color, por lo que es necesario fijar el espesor al que se hace una medida de color de aceite de oliva. Para decidir qué espesor utilizar se tuvo en cuenta que la escala ABT sólo especifica el espesor en el uso del tintómetro y la escala MUOCS ha sido diseñada teniendo en cuenta medidas de aceites de oliva virgen extra a 5mm. Por tanto, parece lógico hacer que el dispositivo realice la medida a 5mm de espesor. Por otro lado, el dispositivo debe estar adaptado para usar cubetas convencionales de espectrofotómetro, ya que este tipo de cubetas son fáciles de encontrar, baratas y el volumen de aceite necesario para llenarlas es muy pequeño.

Como fuente de iluminación se utilizó un LED blanco tipo NSPW300BS de la empresa Nichia Corporation. En primer lugar se eligió esta fuente por su bajo coste y disponibilidad en el mercado. En segundo lugar, esta fuente tiene unas coordenadas de cromaticidad cercanas a las del iluminante D65. Este LED, junto al sensor utilizado, ha mostrado una buena capacidad para diferenciar unos aceites de otros en términos RGB. En la Figura 5.2 se puede observar el diagrama de cromaticidad que facilita el fabricante en el que se observa la variabilidad de la cromaticidad de este tipo de fuente de luz en función de la variación de las condiciones de tensión y corriente aplicadas. En esta Figura el punto rojo indica las coordenadas de cromaticidad del iluminante D65. La

variabilidad de las coordenadas de cromaticidad del LED disminuye estabilizando la alimentación. También se minimizará el error que supone esta variabilidad mediante la corrección del blanco, que se describirá más adelante.

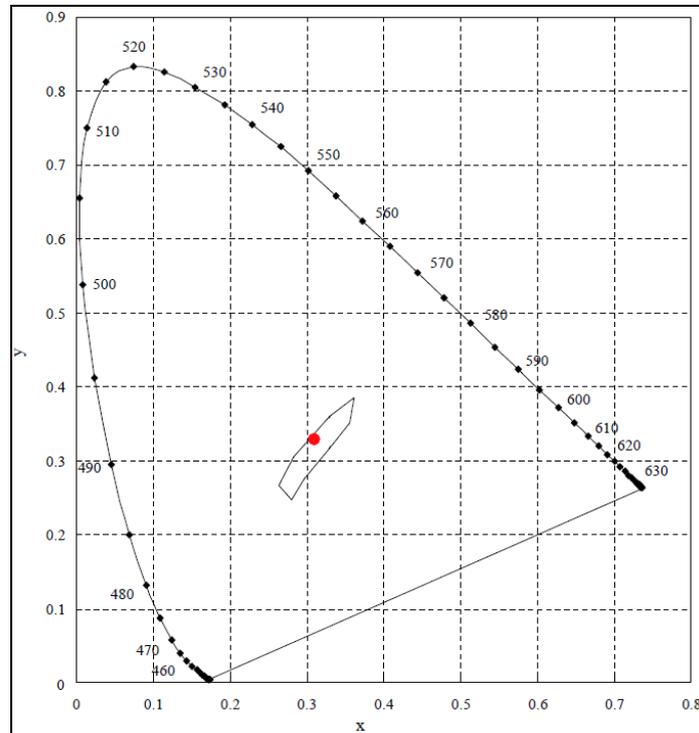


Figura 5.2: Zona del diagrama de cromaticidad CIE-1931 x,y correspondiente a la fuente NSPW300BS. El punto rojo indica las coordenadas de cromaticidad del iluminante D65 (Figura cedida por Nichia Corporation).

En cuanto al sensor, se escogió un CCD S9706 de Hamatsu. En el esquema suministrado por el fabricante (ver Figura 5.3) podemos observar que está formado por un área en la que se integran tres tipos diferentes de celdas activas o canales R, G, B. Este sensor discierne suficientemente bien el color de las muestras utilizadas en modo de 12 bits en alta sensibilidad, obteniendo buena repetitividad de las medidas. Además, su pequeño tamaño y bajo coste son otras razones para su uso. Para mejorar la repetitividad de las medidas, nuestro dispositivo mide tres veces el color de la muestra y opera con el promedio de esas medidas.

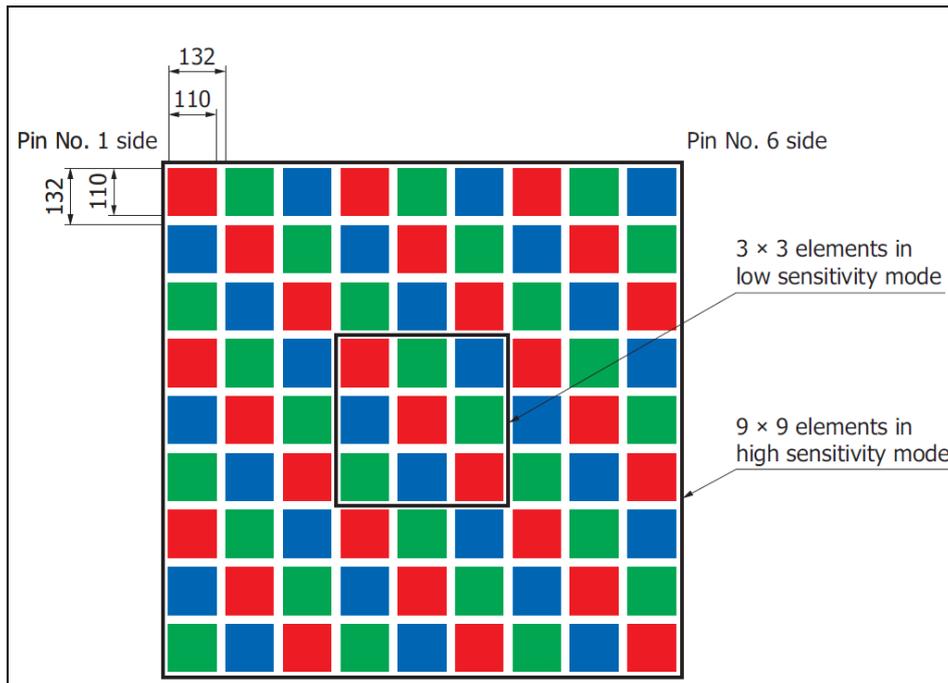


Figura 5.3: Esquema del fotodetector S9706 (Hamatsu), las unidades de longitud están dadas en μm .

Finalmente, un microcontrolador tipo PIC18f2550, de la compañía Microchip es el encargado de controlar la iluminación, el sensor y de realizar los cálculos necesarios para obtener el patrón MUOCS y ABT más cercanos. Las principales características que han llevado a su elección han sido: bajo coste, tamaño adecuado a los requisitos del dispositivo, interfaz USB que permite una conexión directa con el ordenador (o con una fuente de energía eléctrica) y memoria no volátil que permite almacenar la información de los patrones y de la caracterización del propio dispositivo.

En resumen, el diseño básico del dispositivo consta de: una parte optoelectrónica, formada por el LED y el sensor escogidos, enfrentados con la muestra entre ellos como se observa en la Figura 5.1; una pantalla LCD que muestra la información de los patrones ABT y MUOCS correspondientes a la muestra de aceite que se mide; y un microcontrolador, que procesa los datos del sensor y controla la alimentación de la fuente, la comunicación con el ordenador y la pantalla LCD (ver Figura 5.4).

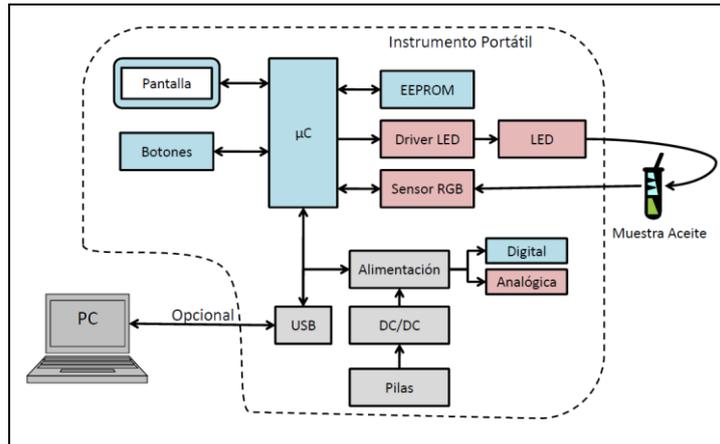


Figura 5.4: Esquema básico de la circuitería del dispositivo. Todo está controlado por el mismo microcontrolador.

En la Figura 5.5 se puede ver una fotografía del dispositivo en la que se observa que la alimentación se hace por USB y el sistema de control consta únicamente de dos botones, uno para moverse por las distintas acciones y el otro para confirmar la acción seleccionada. El coste total se resume en la Tabla 5 del Apéndice C, en la cual se tiene un desglose de todo el dispositivo.

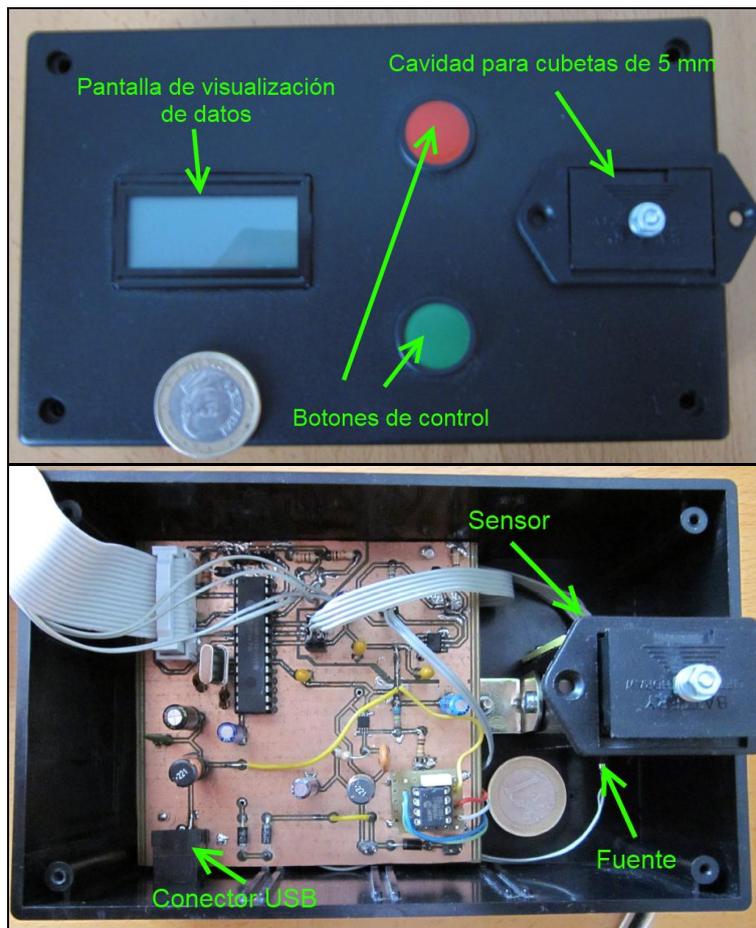


Figura 5.5: Fotografía del dispositivo (exterior e interior) junto a una moneda de 1€ para ver las dimensiones aproximadas y las posiciones de ciertos componentes del mismo.

El procesado de la señal que hace el microcontrolador consta de tres etapas bien diferenciadas que pasaremos a comentar a continuación:

1. Correcciones del blanco y del negro
2. Medida de la muestra.
3. Procesado de la información obtenida y muestra de los resultados.

La primera etapa, que hemos denominado “correcciones del blanco y el negro”, consta de dos medidas. La primera medida es una medida que hace el dispositivo con la fuente LED apagada, de forma que se tiene en cuenta la señal que da el dispositivo sin estar iluminado, puesto que el sensor está aislado de la luz exterior esta señal puede deberse al “ruido electrónico” del mismo. Esta señal debe ser restada para corregir esos efectos. La segunda medida es del LED encendido y usando una cubeta llena de n-hexano, y se hace para tener en cuenta tanto las reflexiones en la cubeta como el efecto de la estabilidad temporal de la fuente. Esta última medida nos da el máximo valor de señal que puede dar el dispositivo (una muestra sin color y con un índice de refracción similar al del aceite de oliva), y será el valor que determina la normalización de los valores *RGB*. Por otro lado, Lopez-Alvarez et al. sugieren que para que un sensor CCD trabaje en régimen lineal no ha de superarse el 85% del número máximo de cuentas [84]. En nuestro caso 12 bits equivale a un máximo de 4095 cuentas y con la corrección del blanco se garantiza estar trabajando en unas condiciones correctas. Estas dos medidas se almacenan en memoria y se utilizan en las siguientes etapas.

La elección de n-hexano como “blanco de referencia” se debe a que es un líquido cuyo uso ha dado buenos resultados [85-87] ya que tiene un índice de refracción similar al del aceite de oliva. Las reflexiones múltiples en cada una de las interfaces cubeta-muestra son muy similares a las del aceite por lo que con la corrección del blanco se minimizan los efectos de estas reflexiones y no es necesario aplicar la corrección de Saunderson [88].

La segunda etapa corresponde a la medida de la muestra. El dispositivo realiza tres medidas y posteriormente las promedia.

La tercera etapa comienza con el cálculo de las correcciones mencionadas en los párrafos anteriores (Eq. 5.1):

$$R = \frac{R_{aceite} - R_{negro}}{R_{hexano}}; G = \frac{G_{aceite} - G_{negro}}{G_{hexano}}; B = \frac{B_{aceite} - B_{negro}}{B_{hexano}} \quad (5.1)$$

donde R_{aceite} , G_{aceite} y B_{aceite} corresponden al número de cuentas que da el sensor en cada uno de los canales para la medida del aceite. Estos valores están comprendidos entre 0 y 4095 pues se trata de un sensor de 12 bits; R_{negro} , G_{negro} y B_{negro} son los valores del número de cuentas con el LED apagado; R_{Hexano} , G_{Hexano} y B_{Hexano} son el número de cuentas correspondientes a la medida con la cubeta llena de n-hexano, y van a corresponder al máximo número de cuentas que se pueden hacer en cada canal; y finalmente R , G y B son los valores normalizados de la medida comprendidos entre 0 y 1.

Esta última etapa continúa con los cálculos que hace el microcontrolador para estimar el color del aceite de oliva a partir de esta sencilla medida y buscar cuáles son los patrones MUOCS y ABT más cercanos al aceite medido. Puesto que la escala MUOCS ha sido diseñada en el espacio DIN99d, las coordenadas RGB deben pasarse a coordenadas DIN99d y en este espacio buscar el patrón más cercano a la medida obtenida. Para operar en DIN99d es preciso disponer de los valores triestímulo XYZ , pero el paso de RGB a XYZ no es trivial y se detallará en la siguiente sección. Es importante recordar que estamos hablando de una estimación de las coordenadas de color del aceite de oliva y no de una medida del color del aceite de oliva, ya que nuestro interés no es dar unas coordenadas de color del aceite medido sino saber cuál es el patrón más cercano a ese aceite: ésta es la información que debe obtenerse en la pantalla del dispositivo o en el entorno gráfico del ordenador.

I.2.- Caracterización del dispositivo.

El dispositivo puede entenderse como una “cámara digital” de un solo pixel que promedia tres fotos de aceites iluminados por un LED situado tras la muestra. Para que el número de cuentas en cada canal sea una medida fiable debe estar bien caracterizado el conjunto de la fuente y sensor, es decir que la medida sea independiente del dispositivo. Esto quiere decir que hay que encontrar la relación funcional entre los valores RGB (espacio de color dependiente del dispositivo) del dispositivo y los valores triestímulo XYZ (espacio de color independiente del dispositivo), que son dependientes de un observador patrón e independientes del dispositivo que mida, encontrar esta

función junto con la corrección propuesta en la Ecuación 5.1 suponen la caracterización y calibración del dispositivo [89].

En el caso de cámaras digitales se recurre al uso de cartas de color como la GretagMachbeth que muestrea el espacio de color, haciendo énfasis en el color de unos pocos objetos [90]. De esta forma se tienen una serie de valores XYZ conocidos que se pueden correlacionar con los RGB que mide la cámara. En cambio en nuestro caso estamos interesados en aceites de oliva, líquidos que usualmente son medidos por transmisión y cuyo color cubre una región muy determinada del espacio de color y para los cuales no hay una “carta de color” propiamente dicha.

En un principio se pensó en utilizar un conjunto de aceites de oliva virgen extra cuyo color fuese representativo de todos los aceites, pero el usar muestras reales de aceites hace que la caracterización pierda repetitividad ya que controlar todos los factores de los que depende el color de un aceite de oliva virgen extra es muy complicado [80]. Ante este hecho recurrimos al uso de una escala ABT que, aunque se ha demostrado que no cubre del todo la gama de colores de aceite de oliva (ver Capítulo 4), sí que actualmente son los únicos patrones que simulan con fidelidad el color de los aceites, estando además su proceso de elaboración muy bien establecido.

Se prepararon 10 ml de cada uno de los 60 patrones ABT (ver Figura 5.6) tres meses antes de realizar las medidas, y estas muestras estuvieron almacenadas a temperatura ambiente y aisladas de la luz desde su preparación. Para su elaboración se siguieron los pasos que indica la Asociación Española de Normalización y Certificación [91, 92].



Figura 5.6: Fotografía de los 60 patrones ABT utilizados para caracterizar el dispositivo.

Los valores triestímulo de cada uno de los patrones ABT se calcularon a partir de las medidas de transmitancia realizadas con un espectrofotómetro JASCO V650, utilizando cubetas de cuarzo con un paso óptico de 5 mm. Estas medidas fueron repetidas 3 veces y se comprobó que su dispersión era menor al 2% en todos los casos. En los cálculos de los valores triestímulo se utilizó el iluminante D65 y el observador patrón CIE64.

Los valores *RGB* de estas mismas muestras fueron obtenidos con el prototipo del dispositivo, utilizando la misma cubeta de cuarzo y justo después de medirse su transmitancia con el espectrofotómetro (de esta forma se garantiza aún más la estabilidad colorimétrica de los patrones ABT). En este caso también se comprobó que las tres réplicas de los valores *RGB* tenían una dispersión inferior al 2% en todos los casos.

Para relacionar las medidas espectrofotométricas con las medidas hechas por el dispositivo se utilizaron diversos ajustes siguiendo el método de la pseudoinversa (ver Apéndice B) [93, 94]. Como indicador de la bondad de cada uno de los ajustes se utilizó el coeficiente de correlación r entre los valores *XYZ* obtenidos por el espectrofotómetro y los valores *XYZ* obtenidos por el dispositivo.

Finalmente, para comprobar que el dispositivo está bien caracterizado, se buscaron los patrones ABT y MUOCS más cercanos para 37 aceites comerciales filtrados partiendo tanto de medidas espectrofotométricas como de medidas realizadas con el dispositivo. Los 37 aceites corresponden a aceites de oliva virgen extra comerciales obtenidos durante la campaña 2009-10 en distintas regiones españolas, y fueron elegidos de forma aleatoria.

II.- RESULTADOS

La Tabla 5.1 muestra la bondad de los ajustes realizados obtenidos suponiendo distintas relaciones entre *RGB* y *XYZ*. La segunda columna indica el tipo de dependencia supuesto en cada uno de los ajustes, por ejemplo el ajuste 5 corresponde a tres ajustes por el método de la pseudoinversa con dependencia como la mostrada en la

Ecuación 5.2, la última columna corresponde al coeficiente de correlación obtenido para cada uno de esos ajustes.

Al estar trabajando con un dispositivo de bajo coste hay que tener en cuenta que el microcontrolador tiene limitaciones de memoria y de cálculo, por lo que hay que elegir una dependencia entre RGB y XYZ que sea lo más sencilla posible siempre que los resultados sean lo más fiables posibles. En este caso se ha implementado el ajuste 5 porque sus coeficientes de correlación están en torno a 0.99 usando un modelo de tan solo 10 constantes para cada uno de los valores triestímulo, lo cual es asumible para el microcontrolador utilizado.

Tabla 5.1

Coefficientes de correlación obtenidos para cada uno de los ajustes probados para caracterizar el sensor del dispositivo. Se marca en negrita la dependencia elegida para implementarse en el dispositivo, por presentar unos coeficientes de correlación altos y tener un bajo coste computacional.

| Ajuste | Tipo Ecuación | Correlación | |
|--------|--|-------------|---------------|
| 1 | $[1 R G B]$ | En X | 0.9541 |
| | | En Y | 0.9468 |
| | | En Z | 0.9858 |
| 2 | $[1 R G B RGB]$ | En X | 0.9690 |
| | | En Y | 0.9631 |
| | | En Z | 0.9947 |
| 3 | $[1 R G B RG RB GB]$ | En X | 0.9841 |
| | | En Y | 0.9820 |
| | | En Z | 0.9959 |
| 4 | $[1 R G B RG RB GB RGB]$ | En X | 0.9849 |
| | | En Y | 0.9831 |
| | | En Z | 0.9959 |
| 5 | $[1 R G B RG RB GB R^2 G^2 B^2]$ | En X | 0.9906 |
| | | En Y | 0.9893 |
| | | En Z | 0.9970 |
| 6 | $[1 R G B RG RB GB R^2 G^2 B^2 RGB]$ | En X | 0.9911 |
| | | En Y | 0.9900 |
| | | En Z | 0.9970 |
| 7 | $[1 R G B RG RB GB R^2 G^2 B^2 RGB R^3 G^3 B^3]$ | En X | 0.9925 |
| | | En Y | 0.9913 |
| | | En Z | 0.9979 |

$$\begin{aligned}
 X &= k_{11} + k_{12}R + k_{13}G + k_{14}B + k_{15}RG + k_{16}RB + k_{17}GB + k_{18}R^2 + k_{19}G^2 + k_{110}B^2 \\
 Y &= k_{21} + k_{22}R + k_{23}G + k_{24}B + k_{25}RG + k_{26}RB + k_{27}GB + k_{28}R^2 + k_{29}G^2 + k_{210}B^2 \\
 Z &= k_{31} + k_{32}R + k_{33}G + k_{34}B + k_{35}RG + k_{36}RB + k_{37}GB + k_{38}R^2 + k_{39}G^2 + k_{310}B^2
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

En la Tabla 5.2 se muestran los valores correspondientes al ajuste 5, que es el que ha sido implementado en el dispositivo. Cada uno de los valores numéricos mostrados en la matriz corresponde a los valores de las constantes k_{ij} de la ecuación anterior.

Tabla 5.2
Coefficientes de la caracterización colorimétrica implementados en el dispositivo.

| | <i>j=1</i> | <i>j=2</i> | <i>j=3</i> | <i>j=4</i> | <i>j=5</i> | <i>j=6</i> | <i>j=7</i> | <i>j=8</i> | <i>j=9</i> | <i>j=10</i> |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| <i>i=1</i> | 166.05 | 1797.73 | -2327.49 | 389.94 | -5709.11 | 1369.90 | -1968.96 | 1448.34 | 4778.32 | 139.26 |
| <i>i=2</i> | 171.73 | 1881.46 | -2409.44 | 379.06 | -6198.32 | 1399.61 | -1968.64 | 1615.50 | 5095.88 | 121.61 |
| <i>i=3</i> | 158.08 | 1509.69 | -2156.12 | 614.37 | -6520.12 | 1834.14 | -2733.72 | 1873.91 | 5258.90 | 254.35 |

Aunque la bondad de los ajustes sea alta, hay que tener en cuenta que la escala ABT no llega a cubrir completamente toda la gama de aceites de oliva vírgenes extra [83]. Para comprobar que el dispositivo cumple bien su objetivo calculamos para 37 aceites de oliva la diferencia de color DIN99d entre el color medido con el espectrofotómetro y el obtenido a partir de los valores *RGB* del dispositivo. Se obtuvo un valor promedio de 3.6 unidades DIN99d y una desviación estándar de 1.53 unidades DIN99d. Tres de estos 37 aceites no fueron clasificados por el mismo patrón MUOCS.

Estas diferencias se puede deber a diversos factores que deben ser estudiados en posteriores prototipos. En primer lugar, es posible que al haber utilizado los patrones ABT para la caracterización no se muestree bien la región deseada y un aceite pueda quedar fuera de la gama cubierta por los patrones. En segundo lugar, entre la calibración y las medidas de los aceites se han introducido pequeñas correcciones en la electrónica del dispositivo (como una extensión en el tamaño de la memoria o la adaptación a la toma de corriente), en principio estas modificaciones no deberían influir en la medida pero es un factor a estudiar en futuros prototipos.

De todas formas es importante señalar de nuevo que el dispositivo señalado no debe ser interpretado como un colorímetro propiamente dicho, pues nuestro interés es obtener el patrón de color más cercano y no las coordenadas de color del aceite de oliva medido. Aun así, para poder introducir posteriores modificaciones en la calibración del dispositivo se le ha dotado al software de versatilidad suficiente como para poder caracterizar colorimétricamente el dispositivo tantas veces como se considere necesario cambiando los datos correspondientes mostrados en la Tabla 5.2.

REFERENCIAS

80. Moyano M: **Estudio del color de aceites de oliva vírgenes de Andalucía.** Sevilla: Universidad de Sevilla; 2002.
81. AOCS: **Official Methods and Recommended Practices.** In: *Color Wesson Method Using Color Glasses Calibrated in Accordance with the AOCS-Tintometer Color Scale Official Method Cc 13b-45.* American Oils Chemists' Society.; 1992.
82. Melgosa M, Perez M, Hita E, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Reproducibility of the bromthymol blue standards used for color specification of virgin olive oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2001, **78**(3):265-270.
83. Melgosa M, Perez M, Hita E, Moyano M, Alba J, Heredia F: **Precision and accuracy in the color specification of virgin olive oils from the bromthymol blue method.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2000, **77**(10):1093-1100-1100.
84. Lopez-Alvarez MA, Hernandez-Andres J, Romero J, Campos J, Pons A: **Calibrating the Elements of a Multispectral Imaging System.** *Journal of Imaging Science and Technology* 2009, **53**(3):031102.
85. Moyano MJ, Heredia FJ, Meléndez-Martínez AJ: **The Color of Olive Oils: The Pigments and Their Likely Health Benefits and Visual and Instrumental Methods of Analysis.** *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2010, **9**(3):278-291.
86. Moyano MJ, Meléndez-Martínez AJ, Alba J, Heredia FJ: **A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (II): CIELUV and CIELAB uniform colour spaces.** *Food Research International* 2008, **41**(5):513-521.
87. Moyano MJ, Meléndez-Martínez AJ, Alba J, Heredia FJ: **A comprehensive study on the colour of virgin olive oils and its relationship with their chlorophylls and carotenoids indexes (I): CIEXYZ non-uniform colour space.** *Food Research International* 2008, **41**(5):505-512.
88. Judd D, Wyszecki G: **Color In Business, Science and Industry (3rd Edition).** In. Edited by Wiley; 1975: 397-461.
89. Hong G, Luo MR, Rhodes PA: **A study of digital camera colorimetric characterization based on polynomial modeling.** *Color Research & Application* 2001, **26**(1):76-84.
90. Westland S, Ripamonti C: **Computational Colour Science using Matlab,** 1st edn. New York: Wiley; 2004.
91. Gutierrez R, Gutierrez F: **Método rápido para definir y clasificar el color de los aceites de oliva vírgenes.** *Grasas y Aceites* 1986, **37**:2.
92. AENOR: **Índice de color ABT. UNE 55021-63.** In. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación.; 1997.
93. Moore EH: **On the reciprocal of the general algebraic matrix.** *Bulletin of the American Mathematical Society* 1920, **26**:394-395.
94. Penrose R: **A generalized inverse for matrices.** *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1955, **51**(3).

CAPÍTULO 6

**MEDIDAS DE COLOR EN COPAS
TINTADAS PARA LA CATA DE
ACEITE DE OLIVA**

Si alguna vez me olvidares, tálame aunque no me ares.

Refrán popular

CAPÍTULO 6: MEDIDAS DE COLOR EN COPAS TINTADAS PARA LA CATA DE ACEITE DE OLIVA.

El Comité Oleícola Internacional (COI) clasifica el aceite de oliva virgen en diferentes categorías de calidad [95, 96], a partir de resultados obtenidos tanto por análisis químicos como sensoriales. Esta clasificación es importante en la comercialización de los aceites al estar directamente relacionada con las posibilidades de venta de los aceites de oliva y su precio. Por ejemplo, en la Unión Europea sólo los aceites de oliva “fino” y “extra” pueden ser embotellados para el consumo humano [97].

Como símbolo distintivo de calidad, los aceites de oliva vírgenes más apreciados y caros, que entran dentro de la categoría “extra”, requieren unas especificaciones muy precisas de sus propiedades, tanto químicas como organolépticas. Por ejemplo, para que un aceite tenga una “Denominación de Origen”, entre otros requisitos, debe estar derivado de agricultura ecológica y proceder de una única variedad de aceituna [98]. La tendencia actual en la producción y venta de aceites de oliva es mejorar su calidad siguiendo un camino similar al que han recorrido los vinos a lo largo de la historia. En esta línea es deseable mejorar tanto el análisis químico como el sensorial, ya que son dos análisis complementarios. Además, desde el punto de vista del consumidor las propiedades más importantes son las sensoriales [99].

En general, un análisis sensorial consiste en la evaluación de las propiedades organolépticas (color, olor, aroma, textura, etc.) de un producto utilizando los sentidos humanos. Con respecto a los aceites de oliva vírgenes, el análisis sensorial es un protocolo riguroso con unos procedimientos muy bien establecidos, centrado en la percepción de ciertos atributos positivos y negativos del aceite de oliva y llevado a cabo por una serie de catadores expertos que han sido seleccionados y entrenados para esta

tarea. Los catadores trabajan bajo unas condiciones ambientales muy bien definidas, siguiendo una metodología muy precisa y utilizando los materiales apropiados [100]. Un catador experto, con los sentidos muy agudizados y entrenados, es capaz de hacer una evaluación precisa y exacta de las propiedades organolépticas de un alimento [99].

Desde un punto de vista comercial, el color es quizás una de las características más importante de los alimentos, ya que en la mayor parte de los casos es la única forma que tiene un consumidor de evaluar un producto en el momento de su compra [101]. Puede llamar la atención que, aunque el color sea una característica tan importante en los alimentos, en el análisis sensorial de los aceites vírgenes el color no es considerado. En realidad esto se debe a dos razones fundamentales, que no hacen sino darle más importancia al color [98]:

1- El color puede influir en la evaluación del catador. Por ejemplo, si un catador prefiere un aceite verde antes que uno amarillo, en la cata podría darle, inconscientemente, mayores puntuaciones a los aceites verdosos.

2- Los aceites obtenidos de aceitunas más verdes tienen características sensoriales diferentes a los obtenidos de aceitunas más maduras (aceites más amarillentos). Consecuentemente, al ver un aceite verde, un catador puede verse en la tentación de describirlo con las características propias de los aceites procedentes de aceitunas verdes sin hacer una evaluación real de sus propiedades organolépticas.

Por tanto, las catas de aceite de oliva se realizan en copas cuyo vidrio es tintado para evitar cualquier contacto visual con el aceite. Dichas copas han sido estandarizadas por el Comité Oleícola Internacional, de forma que deben cumplir las siguientes características [102]:

- Una estabilidad alta que evite que la copa se vuelque y se derrame el aceite.
- Una base que se adapte a ser calentada, permitiendo así tener el aceite a una temperatura homogénea y facilitar la evaporación de los aromas.
- Unos bordes estrechos para que el aroma se concentre en la copa y permita un sencillo análisis olfativo al catador.

- Estar hechas de un vidrio oscuro que evite cualquier percepción del color del aceite por parte del catador.

- El vidrio debe ser homogéneo, sin burbujas ni arañazos, y resistente a cambios en su temperatura.

- Unas dimensiones y geometría específicas (ver Figura 6.1)

- Un vidrio de reloj transparente que funcione como tapa para cada una de las copas y así evite la oxidación, la contaminación y la pérdida del aroma del aceite.

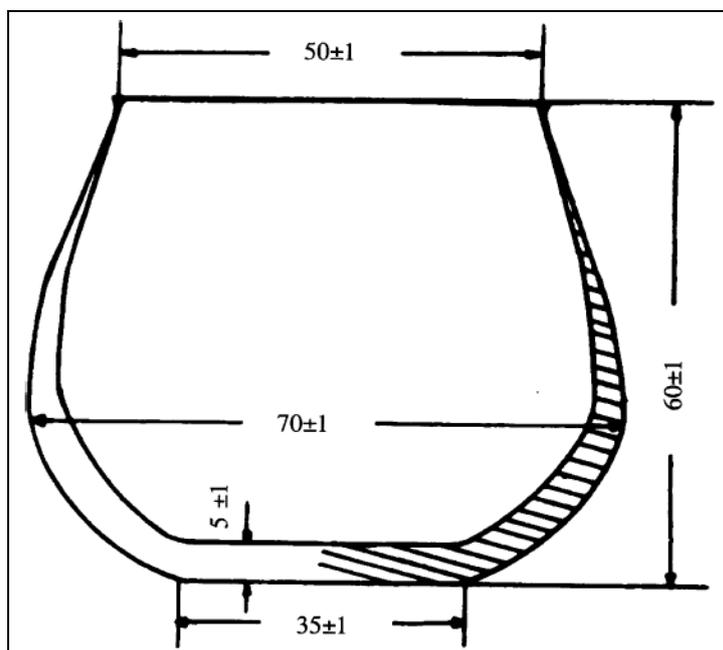


Figura 6.1: Dimensiones estándar de la copa de cata propuesta por el COI [102].

También se recomienda hacer la cata en una zona especialmente diseñada para el análisis sensorial, libre de ruidos y olores, con paredes homogéneas y bien iluminadas, en un entorno en el que el catador se sienta cómodo (Figura 6.2).

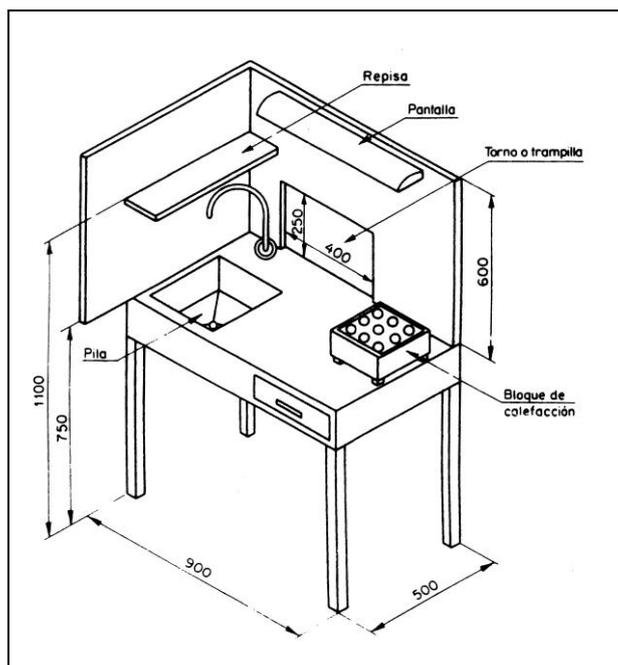


Figura 6.2: Características de la cabina para el análisis sensorial del aceite de oliva [103]

Con el objetivo de mejorar la calidad en el protocolo de la cata de aceite de oliva, estudiamos aquí el color de estas copas de cata que, por tradición y para ocultar la apariencia del aceite, son de color azul oscuro. Analizaremos si realmente son capaces de ocultar el color del aceite.

I.- MATERIAL Y MÉTODO

Se han utilizado dieciocho copas para la cata de aceites de oliva, empleadas previamente por diferentes laboratorios y el panel de cata del Instituto de la Grasa (CSIC, Sevilla). Estas dieciocho copas pueden considerarse una selección representativa de las copas usadas por paneles de cata oficiales. El color de las copas de cata es obtenido principalmente por la adición de sales metálicas al vidrio, distribuidas de forma homogénea en su seno. Para obtener un color azul normalmente se usa cobalto junto a otras sales para ajustar el color deseado.

La figura 6.3 muestra tres de estas dieciocho copas. Aunque la reproducción de la fotografía es aproximada pueden observarse diferencias de color y dimensiones entre ellas. Para medir su geometría se utilizó un calibre con una sensibilidad de $\pm 0.05\text{mm}$ y para medir su capacidad una probeta graduada ($\pm 2\text{ml}$).

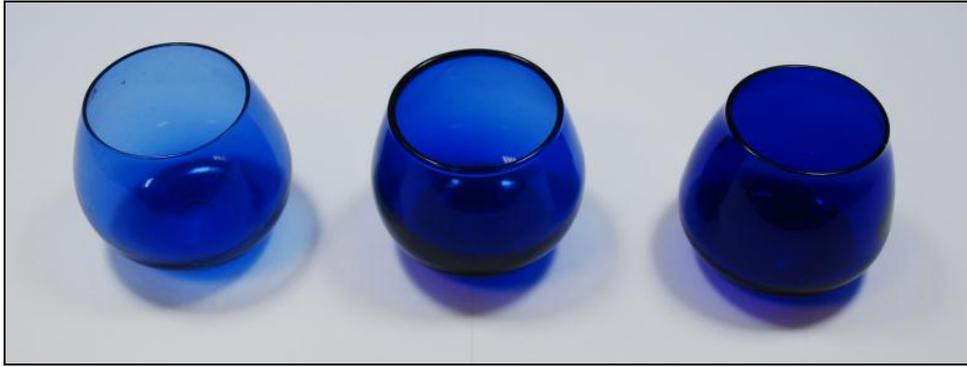


Figura 6.3: Fotografía de tres de las copas usadas para las medidas de color bajo una fuente simuladora de D65.

Se seleccionaron diez aceites de oliva virgen extra comerciales buscando que su color fuera lo más variado posible. Se midió la transmitancia espectral de estos aceites con un espectrofotómetro Jasco V650 usando cubetas de 5.0 mm de paso óptico. Las coordenadas de color CIELAB fueron calculadas suponiendo iluminante D65.

En todos los cálculos se ha utilizado la fórmula de diferencia de color CIELAB ya que las nuevas fórmulas de diferencias de color están recomendadas para diferencias inferiores a 5.0 unidades CIELAB [104] y en nuestro caso las diferencias superan este valor. Vamos a considerar el valor de una diferencia de color perceptible en el límite de 1.0 unidad CIELAB para comparaciones simultáneas [105, 106]. En el caso de comparaciones no simultáneas, en las que interviene la memoria del observador, este umbral no está bien definido, aunque suele ser superior al de las comparaciones simultáneas [107]. En este caso hay una gran dependencia de las condiciones en las que se haga su medida, teniéndose que para un centro situado en la zona azul-verdoso y tiempos de 15 s, 15 min y 24 h el umbral en la diferencia de color es aproximadamente dos veces mayor que en un experimento de igualación de color en el que no entre en juego la memoria [108].

Para cuantificar la variabilidad de N puntos en el espacio CIELAB (por ejemplo la variabilidad del color de una copa con 10 aceites diferentes) recurrimos a la diferencia de color promedio respecto a la media *MCDM* (Mean Color Difference from the Mean) propuesta por Berns [109].

$$MCDM = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(L_i^* - \bar{L}^* \right)^2 + \left(a_i^* - \bar{a}^* \right)^2 + \left(b_i^* - \bar{b}^* \right)^2 \right]^{1/2}}{N} \quad (6.1)$$

Donde cada medida i es comparada con el valor promedio $(\overline{L^*}, \overline{a^*}, \overline{b^*})$, y finalmente se calcula el promedio de las N diferencias de color.

Además de la *MCDM* utilizamos la diferencia de color promedio como medida de la variabilidad. La desviación estándar del conjunto de las N diferencias de color también cuantifica la dispersión de los datos.

Para realizar las medidas se colocaron 200 ml de aceite en cada copa. Se utilizaron 200 ml en lugar de los 150 ml que recomienda el COI debido a que en algunas copas, con 150 ml, era imposible hacer una medida a 0° (ver Figura 6.4). Para cada medida se situó la copa en una posición fija de una cabina de iluminación GretagMacbeth Spectralight III, con una fuente de iluminación que simula el iluminante D65 de forma bastante fiable [110]. Para que las condiciones de medida fuesen similares a las de una cabina de cata se cubrieron las paredes y el suelo de la cabina de papel blanco mate no fluorescente con las siguientes coordenadas CIELAB: $L^*=95.2$, $a^*=0.8$, $b^*=-6.6$.

La radiancia espectral de cada muestra fue medida usando un espectrorradiómetro SpectraScan PR704 con tres geometrías distintas: medida a 0° , 30° y 60° (Figura 6.4). Estas diferentes posiciones del espectrorradiómetro simulan las posiciones relativas del ojo de un catador observando la muestra en una cata. La medida de la radiancia espectral fue hecha cada 2 nm entre 380 y 780 nm subtendiendo un ángulo de 1° desde la posición del espectrorradiómetro. Es importante señalar que en la Figura 6.4 se pueden observar las siguientes diferencias entre las tres geometrías de medida:

- A 0° se mide la luz que viene del fondo, cruza el vidrio de la copa, un gran espesor de aceite, y de nuevo el vidrio de la copa.
- A 30° se mide la luz procedente de la base situada bajo la copa, un menor espesor de aceite, y dos veces el vidrio de la copa.
- A 60° la luz cruza tan solo una vez la superficie de la copa.

En los cálculos de las coordenadas de color se utilizó el observador patrón CIE 1964 ya que, dadas las dimensiones de la copa, a una distancia de observación usual la muestra subtende un ángulo mayor de 4° . Como blanco de referencia se utilizó un blanco estándar de PTFE suministrado por el fabricante del espectrorradiómetro y

situado en la cabina en el lugar del fondo para las medidas a 0° y en el suelo de la cabina para las medidas de 30° y 60° .

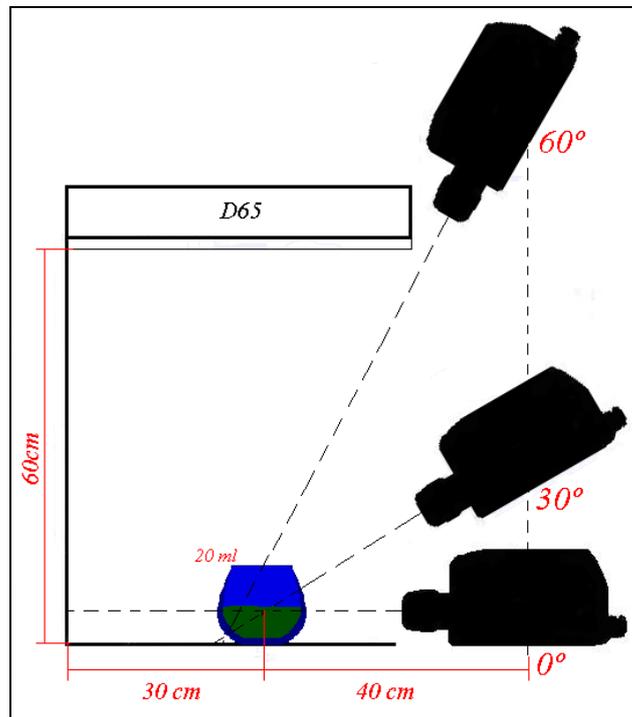


Figura 6.4: Geometrías de medida. Se eligieron estos tres ángulos como representativos de las posiciones de observación para un catador de aceite de oliva.

En total se realizaron un total de 540 medidas (18 copas x 10 aceites x 3 geometrías). Después de cada una de las medidas las copas fueron limpiadas con n-hexano y secadas.

II.- RESULTADOS

II.1.- Características individuales de las copas de cata de aceites

Para cada copa de cata se han medido seis magnitudes geométricas, la capacidad total y cinco de sus dimensiones, obteniéndose los resultados de la Tabla 6.1. La última fila de la Tabla 1 indica los valores estandarizados por el COI con su correspondiente intervalo de error. La Tabla 6.1 muestra que ninguna de las copas de nuestro estudio tiene todas las dimensiones dentro de los valores estandarizados. La copa cuyas dimensiones más se acercan al estándar es la número nueve, con solo uno de los 6 valores medidos fuera del especificado por el COI. El 55.6% de las medidas tomadas están fuera de los rangos estándar. El diámetro en la parte inferior y el espesor en el

fondo son las medidas que más se alejan de los valores estándar. Se puede concluir que las dimensiones estandarizadas no son seguidas con cuidado por los fabricantes. En ninguna de las dieciocho copas se midió el espesor del vidrio debido a que el estándar recomienda un espesor de 1.5 ± 0.2 mm pero dicho espesor no está especificado en que parte de la copa debe ser medido y el grosor de las copas no es constante.

Tabla 6.1
Dimensiones de las dieciocho copas de cata empleadas. Los errores en las medidas de capacidad y longitud son ± 2 ml y ± 0.05 mm respectivamente. Cada valor marcado con asterisco indica que queda fuera de los valores estandarizados.

| Numero de copa | Capacidad (ml) | Altura (mm) | Diámetro del borde (mm) | Diámetro Máximo (mm) | Diámetro de la base (mm) | Espesor de la base (mm) |
|---------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 128.00 | 61.00 | *45.82 | *68.24 | *40.00 | *6.70 |
| 2 | 136.00 | *61.18 | 50.00 | *71.06 | *24.00 | *6.24 |
| 3 | 142.00 | *63.54 | 51.00 | *68.74 | *25.14 | *6.54 |
| 4 | 142.00 | 59.82 | 50.28 | 70.88 | *25.06 | *6.12 |
| 5 | 140.00 | *61.20 | *45.90 | *68.76 | *40.58 | 5.40 |
| 6 | *144.00 | 60.50 | *46.10 | 69.20 | 34.00 | 4.38 |
| 7 | *160.00 | 60.40 | 49.28 | 71.10 | *21.68 | *3.82 |
| 8 | 140.00 | *61.82 | *45.20 | *68.84 | *31.58 | *6.22 |
| 9 | 138.00 | 59.72 | 49.60 | 70.40 | *27.66 | 5.72 |
| 10 | *144.00 | 59.74 | 49.82 | *71.08 | *26.70 | *7.36 |
| 11 | *148.00 | 59.44 | 49.74 | 70.92 | *27.66 | *6.54 |
| 12 | *156.00 | *61.08 | 49.40 | 70.74 | *28.22 | *7.38 |
| 13 | *148.00 | 60.50 | 49.96 | *71.16 | *26.48 | *7.36 |
| 14 | *150.00 | 60.38 | *48.04 | 71.04 | *28.00 | *6.30 |
| 15 | *154.00 | 59.32 | 49.42 | 70.50 | *30.78 | 4.70 |
| 16 | 142.00 | 60.10 | 49.68 | 70.90 | *25.80 | *7.16 |
| 17 | 132.00 | 60.98 | *43.10 | 70.50 | *23.25 | *8.58 |
| 18 | *154.00 | *63.14 | *47.10 | 70.90 | *30.20 | *7.84 |
| Media | *144.33 | 60.77 | *48.30 | 70.28 | *28.71 | *6.35 |
| Desviación Estándar | 8.44 | 1.16 | 2.21 | 1.01 | 5.20 | 1.23 |
| Copa Estándar | 130 \pm 10 | 60 \pm 1 | 50 \pm 1 | 70 \pm 1 | 35 \pm 1 | 5 \pm 1 |

Con respecto al color del vidrio de las copas por tradición se usa azul oscuro pero la regulación tan solo establece que deben ser oscuras para evitar la percepción del color. Usando las medidas a 0° de cada una de las copas calculamos el cociente entre la distribución espectral de potencia de la medida de la copa con el fondo y del fondo solamente. Este cociente puede ser interpretado como una transmitancia espectral del vidrio, aunque más bien corresponde con lo que se suele llamar transreflectancia [111].

La Figura 6.5 representa las transreflectancias medidas. En la Figura 6.5 se observa que hay grandes diferencias espectrales entre los vidrios de las distintas copas. Aunque todas siguen el mismo patrón; hay un incremento de la transreflectancia para longitudes de onda fuera del intervalo entre 500 y 700 nm, intervalo en el que es aproximadamente constante, con un pico más o menos pronunciado hacia los 560 nm. Este tipo de espectro es consistente con el color azul oscuro (ligeramente púrpura) que se puede observar en las copas.

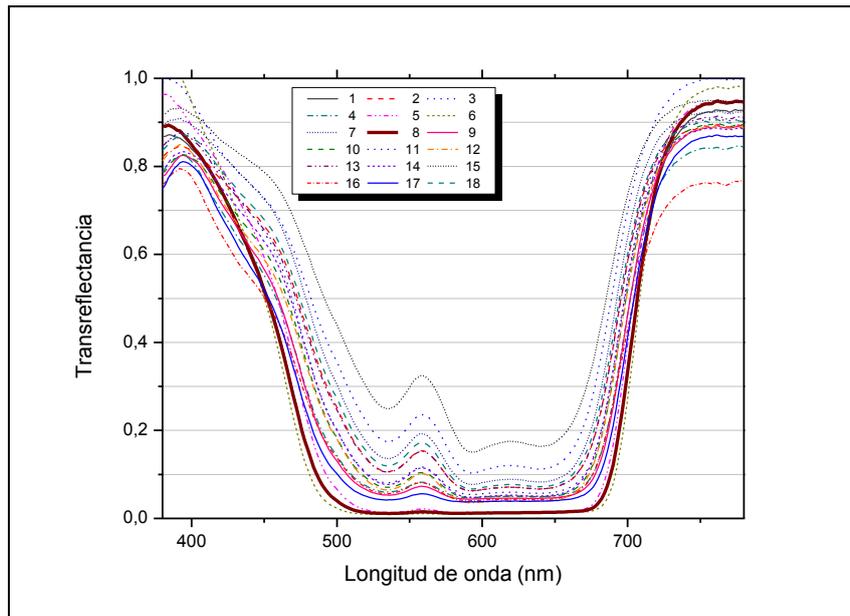


Figura 6.5: Transreflectancia de cada una de las copas medida a 0° . Llamamos transreflectancia al cociente de la radiancia espectral de la medida de la copa con el fondo blanco dividida entre la radiancia espectral del fondo.

Lo ideal para ocultar el color del aceite dentro de una copa de cata sería que el producto de la transmitancia de la copa por la transmitancia del aceite sea constante para todas las longitudes de onda y cercano a cero. De esta forma percibiríamos un color gris aproximándose a negro.

La Figura 6.6 muestra un ejemplo de la transreflectancia medida para una copa con uno de los aceites y usando las tres geometrías de 0° , 30° y 60° . Como se observa en la Figura, la transreflectancia es baja entre los 420 y los 680 nm aproximadamente, y se incrementa en la región de las largas longitudes de onda, donde la sensibilidad espectral del ojo es menor. Se percibiría un color gris oscuro con matiz rojizo cuando la copa y el aceite fueran observados bajo una fuente de iluminación no selectiva.

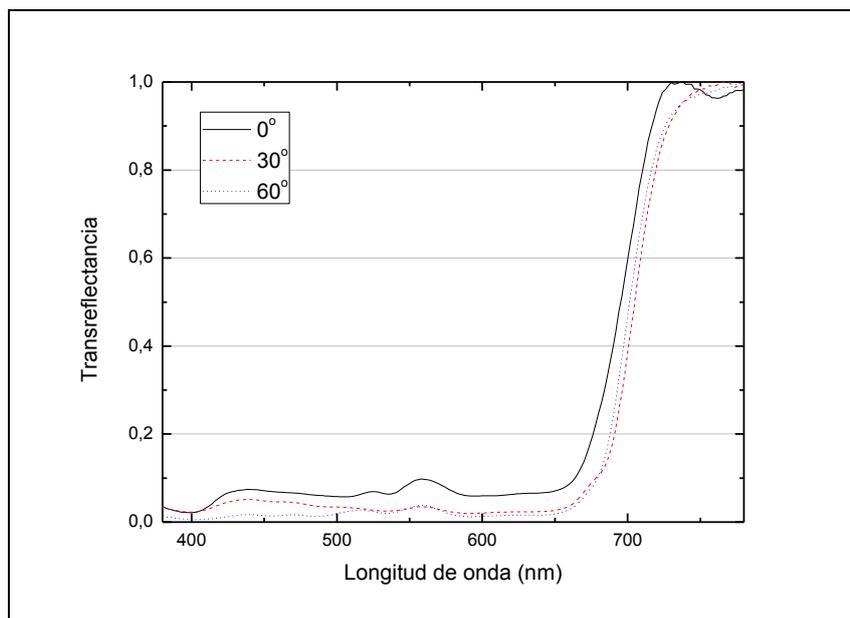


Figura 6.6: Transreflectancia de la copa 8 con el aceite 5 medida a 0°, 30° y 60°. Llamamos transreflectancia al cociente de la radiancia espectral de la medida de la copa con el fondo blanco dividida entre la radiancia espectral del fondo blanco.

II.2.- Un aceite de oliva en diferentes copas de cata

Usando un mismo aceite y las 18 copas de cata tenemos un total de 153 combinaciones de parejas de copas. Calculando la diferencia de color para cada uno de esos pares de copas, y para cada uno de los 10 aceites, la diferencia de color promedio es de 2.9, 5.1 y 6.2 unidades CIELAB para 0°, 30° y 60° respectivamente. Los valores máximos de las diferencias de color obtenidos son: 10.9, 13.7 y 19.1 unidades CIELAB para 0°, 30° y 60° respectivamente. Las diferencias de color promedio son mayores que los umbrales típicos en comparación simultánea o sucesiva de pares. En promedio, podemos decir que dos copas de cata diferentes con el mismo aceite serán percibidas como si tuviesen diferente color, en particular cuando son comparadas de forma simultánea. Esta diferencia es más notable en el caso de observación a 60°, geometría en la que se mide directamente sobre la superficie del aceite y la luz cruza tan solo una vez el vidrio azul de la copa (ver Figura 6.4). Se puede concluir que las paredes de las copas de cata contribuyen a ocultar el color debido a que las diferencias de color aumentan con el ángulo de observación.

La Tabla 6.2 muestra la *MCDM* para cada uno de los diez aceites. Los valores promedio de *MCDM* son 1.93, 3.49 y 4.30 unidades CIELAB para cada una de las tres geometrías. Estos valores indican de nuevo que la variabilidad del color aumenta con el ángulo de medida, lo que ratifica que las paredes de las copas de cata son útiles para ocultar el color. Los coeficientes de correlación (R^2) entre las diferencias de color promedio y *MCDM* son bastante altos, en concreto, 0.989, 0.976 y 0.973 para 0°, 30° y 60°. La desviación estándar promedio de las diferencias de color promedio respecto al color promedio también se incrementa con el ángulo (por ejemplo el más bajo es 1.92 unidades CIELAB). Este resultado indica que hay grandes diferencias entre las dieciocho copas a pesar de ser todas utilizadas en catas oficiales. Un análisis más detallado de los resultados revela que independientemente del aceite, las copas 7 y 15 muestran unas diferencias mucho mayores que las otras copas. Este hecho es consistente con la alta transreflectancia que muestran (ver Figura 6.5).

Tabla 6.2

Variabilidad del color de cada uno de los aceites en las 18 copas. Para cada ángulo y cada aceite se tiene la diferencia de color promedio entre todas las posibles parejas de copas (153), la *MCDM* de las 18 copas, y la desviación estándar de las medidas de color en unidades CIELAB.

| Aceite | 0° | | | 30° | | | 60° | | |
|--------------|--------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|-------------|-------------|
| | $\overline{(\Delta E_{ab}^*)}_{i,j}$ | MCDM | SD | $\overline{(\Delta E_{ab}^*)}_{i,j}$ | MCDM | SD | $\overline{(\Delta E_{ab}^*)}_{i,j}$ | MCDM | SD |
| 1 | 2.96 | 1.96 | 1.60 | 5.46 | 3.72 | 2.52 | 6.95 | 4.80 | 3.36 |
| 2 | 2.79 | 1.83 | 1.56 | 4.70 | 3.07 | 2.23 | 5.83 | 4.25 | 3.15 |
| 3 | 3.12 | 2.12 | 2.73 | 4.54 | 3.05 | 2.04 | 5.23 | 3.70 | 2.49 |
| 4 | 1.81 | 1.18 | 1.07 | 4.76 | 3.25 | 2.12 | 5.59 | 3.93 | 3.29 |
| 5 | 3.06 | 2.03 | 1.86 | 5.08 | 3.50 | 1.87 | 6.14 | 4.35 | 3.85 |
| 6 | 2.48 | 1.73 | 1.84 | 5.10 | 3.44 | 2.04 | 6.89 | 4.67 | 3.79 |
| 7 | 3.79 | 2.67 | 3.09 | 4.75 | 3.12 | 2.75 | 4.94 | 3.44 | 2.86 |
| 8 | 3.08 | 2.08 | 2.10 | 5.70 | 3.90 | 2.19 | 6.17 | 4.27 | 2.81 |
| 9 | 2.03 | 1.38 | 1.09 | 5.42 | 3.78 | 2.26 | 7.29 | 5.15 | 3.18 |
| 10 | 3.36 | 2.28 | 2.23 | 5.76 | 4.07 | 1.92 | 6.43 | 4.41 | 2.84 |
| Media | 2.85 | 1.93 | 1.92 | 5.13 | 3.49 | 2.19 | 6.15 | 4.30 | 3.16 |

Es importante indicar que la observación del mismo aceite en dos copas de cata distintas no es algo que suela ocurrir en un análisis sensorial hecho por un solo catador profesional. En la siguiente subsección estudiaremos el cambio de color cuando diferentes aceites se encuentran en el interior de una misma copa de cata, situación habitual, para un determinado catador, en el proceso de cata.

II.3.- Una copa de cata con diferentes aceites de oliva

Consideramos las 10 muestras distintas de aceite de oliva virgen extra, con cada copa de cata. El número total de combinaciones es de 45 pares. La diferencia de color promedio para estos 45 pares es 2.03, 2.51 y 4.07 unidades CIELAB para 0°, 30° y 60° respectivamente (Tabla 6.3). En este caso los valores máximos de diferencias de color son aproximadamente la mitad de lo obtenido en la sección anterior, pero aún así siguen siendo elevados: 5.31, 6.14 y 9.82 unidades CIELAB para 0°, 30° y 60° respectivamente. Las diferencias de color promedio obtenidas son más pequeñas que las obtenidas en la subsección anterior. También en este caso las diferencias de color promedio aumentan con el ángulo de medida del espectrorradiómetro. Por tanto, podemos concluir de nuevo que las paredes de las copas contribuyen a ocultar el color. Sin embargo no lo suficiente, ya que para una geometría de 60°, donde la luz sólo cruza una vez las paredes de la copa, dos aceites de oliva en la misma copa pueden percibirse como si tuvieran diferente color, tanto para comparaciones sucesivas como simultáneas.

En la Tabla 6.3 se puede comprobar el buen rendimiento de las copas 1 y 8 a 0°, que muestran diferencias de color inferiores a 1.0 unidad CIELAB (aproximadamente el umbral en comparaciones simultáneas) con una desviación estándar muy baja. En la mayoría de los casos para una geometría de 0° dos aceites diferentes serán prácticamente indistinguibles en un experimento de comparación sucesiva, tal y como ocurriría si se emplea la misma copa de cata.

Tabla 6.3

Variabilidad del color de cada una de las copas con los 10 aceites. Para cada ángulo y cada copa se tiene la diferencia de color promedio entre todas las posibles parejas de aceites (45), la MCDM de los 10 aceites, y la desviación estándar de las medidas en unidades CIELAB.

| Copa | 0° | | | 30° | | | 60° | | |
|--------------|---------------------------|-------------|-------------|---------------------------|-------------|-------------|---------------------------|-------------|-------------|
| | $(\Delta E_{ab}^*)_{i,j}$ | MCDM | SD | $(\Delta E_{ab}^*)_{i,j}$ | MCDM | SD | $(\Delta E_{ab}^*)_{i,j}$ | MCDM | SD |
| 1 | 0.59 | 0.39 | 0.18 | 1.80 | 1.17 | 0.79 | 3.38 | 1.17 | 1.73 |
| 2 | 2.08 | 1.41 | 0.89 | 2.66 | 1.78 | 0.94 | 5.07 | 1.78 | 1.82 |
| 3 | 1.55 | 1.03 | 0.53 | 2.01 | 1.36 | 0.71 | 4.37 | 1.36 | 1.18 |
| 4 | 1.54 | 1.02 | 0.73 | 3.35 | 2.28 | 1.28 | 4.66 | 2.28 | 2.42 |
| 5 | 1.28 | 0.89 | 0.42 | 2.88 | 1.97 | 1.08 | 2.81 | 1.97 | 1.21 |
| 6 | 1.74 | 1.15 | 0.70 | 2.59 | 1.85 | 0.77 | 2.68 | 1.85 | 1.31 |
| 7 | 5.65 | 3.66 | 4.56 | 4.47 | 3.00 | 1.92 | 8.63 | 3.00 | 1.50 |
| 8 | 0.99 | 0.66 | 0.43 | 1.84 | 1.19 | 0.90 | 3.77 | 1.19 | 1.61 |
| 9 | 2.10 | 1.48 | 1.01 | 1.83 | 1.18 | 0.84 | 3.77 | 1.18 | 1.47 |
| 10 | 1.94 | 1.34 | 0.87 | 1.91 | 1.26 | 0.93 | 3.43 | 1.26 | 1.31 |
| 11 | 1.69 | 1.02 | 1.01 | 1.92 | 1.23 | 0.91 | 3.51 | 1.23 | 1.42 |
| 12 | 1.78 | 1.25 | 0.53 | 3.27 | 2.42 | 0.85 | 4.37 | 2.42 | 1.93 |
| 13 | 2.04 | 1.37 | 0.76 | 2.04 | 1.42 | 0.61 | 3.97 | 1.42 | 0.94 |
| 14 | 1.24 | 0.82 | 0.46 | 3.50 | 2.40 | 1.51 | 4.44 | 2.40 | 1.31 |
| 15 | 5.47 | 3.79 | 1.63 | 2.65 | 1.84 | 0.83 | 4.33 | 1.84 | 1.50 |
| 16 | 2.34 | 1.63 | 0.85 | 2.74 | 1.78 | 1.16 | 3.00 | 1.78 | 1.37 |
| 17 | 1.43 | 1.04 | 0.39 | 1.51 | 1.08 | 0.49 | 3.30 | 1.08 | 1.92 |
| 18 | 1.15 | 0.82 | 0.54 | 2.29 | 1.53 | 0.90 | 3.73 | 1.53 | 1.91 |
| Media | 2.03 | 1.38 | 0.92 | 2.51 | 1.71 | 0.97 | 4.07 | 2.76 | 1.55 |

Interpretando la *MCDM* como una medida de la variabilidad en el color de las copas cuando contienen distintos aceites, se puede observar en la última fila de la Tabla 6.3 que, en promedio, la variabilidad del color de las copas aumenta con el ángulo. La correlación entre cada una de las diferencias de color promedio y la *MCDM* es muy alta, con valores ligeramente mayores que para la sección anterior. Por otro lado, la desviación estándar de las diferencias de color es baja (0.92 unidades CIELAB para 0°). Tanto los valores de *MCDM* como los de desviación estándar sugieren que no hay mucha variabilidad en el color de los aceites usados cuando se encuentran en el interior de las copas.

Las dos últimas subsecciones (un aceite en 18 copas de cata distintas, y una copa de cata con 10 aceites distintos) nos permiten concluir que en general:

1. La variabilidad es mayor para un aceite de oliva virgen cuando se cambia la copa de cata.

2. En ambos casos la variabilidad se incrementa con el ángulo de medida.

3. Incluso cuando la variabilidad es baja, las diferencias de color promedio están por encima del umbral perceptible para observadores normales en comparaciones simultáneas.

En resumen, en el caso más usual de comparaciones sucesivas de dos aceites utilizando la misma copa, un experto catador podría percibir diferencias de color entre los aceites. Las diferencias serían más notables si el catador observa la copa con un ángulo cercano a 60° de inclinación con respecto al plano horizontal, situación muy común ya que a menudo el catador necesariamente debe mirar al interior de la copa para comprobar si tiene aceite en su interior.

II.4.- Diferentes aceites y diferentes copas de cata

En esta última subsección calculamos para cada geometría de medida un total de 13700 diferencias de color CIELAB, como resultado de considerar todas las combinaciones posibles por pares de las 18 copas de cata (153 pares) y los 10 aceites usados (45 pares). En este resultado hay que tener en cuenta que no es lo mismo comparar la copa 1 conteniendo el aceite 1 con la copa 2 conteniendo el aceite 2 que comparar la copa 1 conteniendo el aceite 2 con la copa 2 conteniendo el aceite 1, lo que hace que el número de combinaciones sea el doble.

La Figura 6.7 muestra un histograma de las 13700 diferencias de color obtenidas en nuestro caso para cada geometría. Podemos observar que para la geometría de 0° el porcentaje de pares en un intervalo entre 0 y 2 unidades CIELAB está cercano al 50%, mientras que para las geometrías de 30° y 60° este porcentaje disminuye considerablemente. Un gran número de parejas tienen diferencias de color menores de 2 unidades CIELAB para un ángulo de medida de 0° . En cambio, si la observación se hace a 30° o a 60° las diferencias entre las copas con aceite aumenta, pues para estos ángulos el porcentaje de copas con una diferencia de color pequeña (menor de 2 unidades CIELAB) es unas 5 veces menor. En la Figura 6.7 también se observa que hay

un gran número de pares con una diferencia de color perceptible (diferencias superiores a las 2 unidades CIELAB), más del 50% para la geometría de 0°, y más del 85% para las geometrías de 30° y 60°. Además para las medidas a 60° tenemos algunos pares con una diferencia de color superior a las 15 unidades CIELAB. Estos resultados son consistentes con los mostrados en las secciones anteriores.

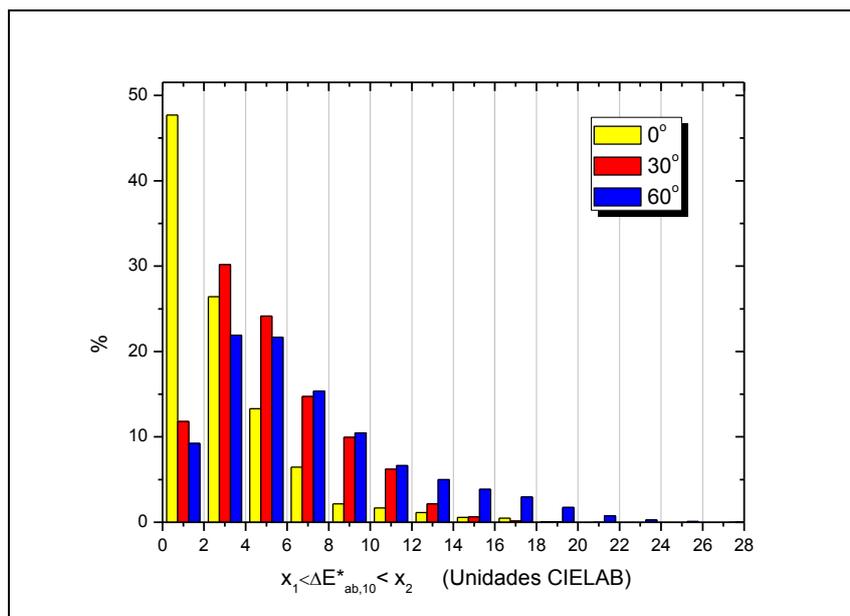


Figura 6.7: Histograma de las diferencias de color para distintas inclinaciones del espectrorradiómetro. Estos pares están formados por cualquier combinación de distintos aceites y/o distintas copas.

Para cada una de las tres geometrías, en la Tabla 6.4 mostramos la diferencia de color promedio y la desviación estándar calculada para los 13770 pares posibles. Se observa que la menor diferencia de color promedio corresponde a 0° con un valor superior al umbral en comparaciones simultáneas. Como se esperaba, el uso de copas de cata tintadas para aceites de oliva reduce las diferencias de color entre aceites. Por ejemplo en el capítulo 6 se muestra que para aceites dentro de un contenedor de vidrio Pyrex con un paso óptico de 46.4mm las diferencias de color promedio son superiores a 11 unidades CIELAB.

Tabla 6.4
Diferencia de color promedio y desviación estándar calculada para los 13770 pares que se obtienen de variar los 10 aceites de oliva en las 18 copas de cata.

| Geometría de medida | $\overline{(\Delta E_{ab}^*)}_{i,j}$ | SD |
|---------------------|--------------------------------------|------|
| 0° | 3.07 | 2.87 |
| 30° | 5.25 | 3.07 |
| 60° | 6.89 | 4.59 |

REFERENCIAS

95. COI: **Norma Comercial Aplicable al Aceite de Oliva y al Aceite de Orujo COI/T.15/NC n°2**. In.: COI; 1999.
96. Cenzano A: **Legislación y Normas sobre el Aceite de Oliva y las Aceitunas de Mesa**. Madrid; 2002.
97. **Análisis Sensorial de Aceite Virgen de Oliva** [http://www.perceptnet.com/cien12_03.htm]
98. Romero A, Tous J: **Copas Normalizadas de Cata de Aceites de Oliva virgen**. 2005.
99. Alba J, Izquierdo JR: **Aceite de Oliva Virgen. Análisis Sensorial**. Madrid; 1997.
100. COI: **Análisis Sensorial: Vocabulario General Básico. COI/T.20/DOC. n° 4**. In.; 1987.
101. Hutchings J: **Food Color and Appearance**, 2nd edn. New York; 1999.
102. COI: **Copa para la Degustación de Aceites. COI/T.20/DOC. n°5**. In.; 1987.
103. Aparicio R, Harwood J: **Manual del Aceite de Oliva**; 2003.
104. CIE: **Colorimetry, 3rd Edition**. In. Edited by Bureau CC, vol. 15. Vienna; 2004.
105. Witt K: **Parametric effects on surface color-difference evaluation at threshold**. *Color Research & Application* 1990, **15**(4):189-199.
106. Luo MR, Rigg B: **Chromaticity-discrimination ellipses for surface colours**. *Color Research & Application* 1986, **11**(1):25-42.
107. Romero J: **Discriminación cromática diferencial por comparación sucesiva de estímulos**. Granada.: Granada.; 1984.
108. Pérez-Carpinell J, Camps VJ, Trottoni M, Pérez-Baylach CM: **Color memory in elderly adults**. *Color Research & Application* 2006, **31**(6):458-467.
109. Berns R: **Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology**: Wiley Interscience; 2000.
110. Roa R, Huertas R, López-Álvarez MA, Gómez-Robledo L, Melgosa M: **Comparación entre fuentes simuladoras e iluminantes**. *Opt Pur Apl* 2006, **41**:291-300.
111. Lomas AM, Negueruela A, Echávarri J: **Determination of the color of Rioja red wine by trans-reflectance**. *Opt Pur Apl* 1994, **27**:70-77.



CAPÍTULO 7

**EMOCIONES Y PREFERENCIAS DE
COLOR EN ACEITES DE OLIVA**

Bendita la aceitera que da para la casa y para afuera.

Refrán popular.

CAPÍTULO 7: EMOCIONES Y PREFERENCIAS DE COLOR EN ACEITES DE OLIVA.

Definir una emoción es algo bastante complejo. Podemos decir que una emoción es un proceso por el cual se relacionan: un estímulo, reconocimiento del estímulo, conciencia del estímulo, sentimiento subjetivo, comportamiento y efecto de dicho comportamiento [112]. Este proceso emocional quizás se entienda mejor con los ejemplos mostrados en la Tabla 9.1, en la cual podemos ver el proceso emocional que puede sufrir un individuo al ser atacado por un enemigo o haber perdido a un familiar.

Tabla 9.1
Esquema del proceso emocional, en el que se relaciona el estímulo y el efecto de dicho estímulo

| Estímulo | Conciencia | Sentimiento | Comportamiento | Efecto |
|------------------------|------------|-------------|----------------|------------|
| Atacado por el enemigo | Peligro | Miedo | Huida | Protección |
| Pérdida de un familiar | Soledad | Tristeza | Depresión | Apoyo |

El color, como estímulo que es, tiene una fuerte influencia en los sentimientos del ser humano, es decir, algunos colores pueden hacernos sentir felices frente a otros que pueden hacernos sentir tristes.

A lo largo de la historia de la Psicología ha habido muy diversos estudios que relacionan el color y las emociones [113-115]. Pero no fue hasta 1997 en el 8º congreso de la AIC en Kyoto cuando en el mundo de la colorimetría se explicitó el interés por

este campo de la psicofísica. Cinco años después, la AIC organizó un congreso en el que se unieron psicología, colorimetría y diseño dentro del mundo de las emociones de color (Bangkok, 2002).

Aunque el término “emoción de color” no está del todo bien definido, una definición simple es la dada por Sato y colaboradores, que ha sido seguida por diversos autores: “(...) *aquella consecuencia de un estímulo de color que puede ser expresada a través de las palabras*” [116-118]. Esta definición nos dice que la investigación en emociones de color trata de relacionar emoción y color por medio de términos semánticos tal y como propusieron Osgood y colaboradores [119].

Si nos centramos en los estudios iniciales sobre respuestas emocionales al color, Norman y Scott [120] indicaron una importante limitación en este tipo de estudios. Estos no miden la respuesta emocional del observador ante un color, miden la respuesta emocional del observador ante el material del color que observan bajo unas determinadas condiciones de iluminación. Esto significa que las emociones no pueden ser evocadas de forma independiente, sino que dependen de la experiencia visual completa.

Aun así, en 1996 Kwallek et al. [121] demostraron experimentalmente que los colores pueden afectar el estado de ánimo de las personas. Estudiaron el comportamiento de 625 personas en 9 oficinas prácticamente iguales, siendo la única diferencia entre ellas que las paredes estaban pintadas de colores distintos. Se analizó el estado de cada uno de los sujetos antes y después de trabajar en cada una de las oficinas. Los resultados mostraron que las mujeres tendían a un estado depresivo en oficinas de colores poco saturados; por otro lado, los hombres tendían a tener este comportamiento en las oficinas cuyas paredes estaban pintadas de colores saturados. Además se mostró, con una significación alta, una tendencia general a tener más faltas ortográficas cuando se trabajaba en ambientes con las paredes blancas.

Ante la limitación planteada por Norman y Scott, Ou plantea y responde a la siguiente pregunta: “*Si todos atributos de apariencia salvo el color están controlados ¿habrá relación directa entre color y emociones?*” [122]. Para responder a esta pregunta Ou propone dos niveles emocionales, uno a nivel reactivo y otro a nivel reflexivo.

- A nivel reflexivo el factor dominante es el significado del estímulo visual, es decir, a este nivel hay que tener en cuenta en contexto bajo el cual el estímulo es percibido. Por ejemplo, una camiseta de deporte roja puede recordar a la equipación de la selección española de fútbol y todas las sensaciones asociadas a ella, mientras que una rosa roja puede tener significados muy distintos. Aislar la interacción entre color y emoción es complicado de hacer a un nivel reflexivo.
- A nivel reactivo las emociones están determinadas por las configuraciones del estímulo visual, incluyendo los atributos visuales (como el color, la forma, la textura, etc.) pero manteniendo el estímulo y su contexto sin variación. Esto implica que a un nivel reactivo sí que se puede establecer un enlace directo entre color y emoción.

De acuerdo con estas ideas tomaremos como definición de emoción de color la siguiente [122]: *“Emoción de color es la relación entre un estímulo de color y sus respuestas emocionales a nivel reactivo, las cuales están determinadas por la configuración del estímulo y la experiencia visual completa”*

I.- CUANTIFICANDO LAS EMOCIONES DE COLOR

Podemos establecer un orden en las emociones de color que percibimos. Por ejemplo, dos colores pueden parecernos cálidos, pero uno más que el otro. Puesto que el hecho de medir es comparar observables, uno de los objetivos que han tenido diversas investigaciones en el campo de emociones de color es el de poder establecer una escala de emociones de color que nos permita relacionar un color con una emoción y la “intensidad” de dicha emoción.

Sato y sus colaboradores propusieron un primer conjunto de ecuaciones de emociones de color [116], las cuales tratan de relacionar las coordenadas CIELAB de un conjunto de muestras del sistema SCOTDIC con pares de emociones opuestas, evaluadas por un amplio grupo de sujetos con visión normal del color. Por ejemplo, para “fuerte-débil” las ecuaciones daban valores comprendidos entre +100 y -100, donde +100 era lo más fuerte que puede ser un color y -100 lo más débil. La ecuación correspondiente a la emoción “fuerte-débil” fue creada en base a la diferencia de color entre cada estímulo y el color más “débil”:

$$CE_{fuerte-débil} = \sqrt{[k_L(L^* - L_0^*)]^2 + [k_a(a^* - a_0^*)]^2 + [k_b(b^* - b_0^*)]^2} + k_M \quad (9.1)$$

Donde CE es el valor predicho para esa emoción de color (Colour Emotion), L^* , a^* y b^* son las coordenadas CIELAB del estímulo, L_0^* , a_0^* y b_0^* son las coordenadas del color evaluado como más débil, y k_i son las constantes características del modelo.

Para cada uno de los pares de emociones estudiadas, Sato y coautores proponen diferentes ecuaciones de emociones de color siempre basándose en ajustar los datos experimentales obtenidos a distintas funciones dependientes de L_{10}^* , a_{10}^* y b_{10}^* [116, 117].

Los trabajos de Ou [118, 123, 124] tienen un objetivo similar al de Sato: buscar una relación entre las coordenadas de color y la intensidad de cada par de emociones. Pero a diferencia de los trabajos de Sato, la medida de la intensidad de cada una de las emociones no la obtiene promediando las respuestas de los sujetos del experimento. Sus resultados están basados en la Ley de Thurstone del Juicio Comparativo [125] y la Ley de Torgerson del Juicio Categórico [126]. Estas leyes permiten situar en un continuo psicológico la intensidad percibida de ciertos estímulos sin necesidad de conocer la intensidad física de los mismos.

II.- PREFERENCIAS DE COLOR

Una definición simple de preferencia de color es la dada por Nemcsics [127]: “*un color es preferido cuando gusta más que otro*”. Nuestra experiencia diaria nos dice que las preferencias de color deben estar muy relacionadas con las emociones de color. Según Crozier “*si un azul es un color preferido y la felicidad es una emoción que gusta entonces seguramente el azul estará más asociado con felicidad que con emociones como tristeza*” [128]. En la práctica la frontera entre emociones de color y preferencias de color no está bien definida.

Uno de los estudios más antiguos sobre preferencias de color es el de Cohn, que propuso una aproximación empírica a las mismas, y observó que, aunque una gran cantidad de estudios de preferencias de color están centrados en la combinación de colores, también hay trabajos que tratan de estudiar su dependencia en función de distintos factores como la edad, género o diferencias culturales [129].

Por otro lado, Goethe sugirió que los colores tienen un contenido o significado psicológico intrínseco. Al igual que Norman y Scott propusieron para emociones de color [120], las preferencias de color están ligadas a un determinado contexto o situación concreta. Por ejemplo, el color preferido para un coche puede ser muy distinto del preferido para el exterior de una casa, o una bebida, etc. Se habla así de preferencias de color “ligadas al contexto”, habiéndose estudiado preferencias de color en muy distintos ámbitos [130, 131].

La edad ha sido un factor importante en la investigación de preferencias de color. Por un lado, Norman y Scott [120] sugieren que la edad tiene una influencia muy alta en las preferencias de color, mientras que los trabajos de Dorcus y Child muestran justo lo contrario, que la edad no tiene una fuerte influencia en las preferencias de color [132, 133]. Aunque la edad sigue siendo un factor a estudiar, pues aún no está clara su influencia, en este capítulo no se ha tenido en cuenta como variable.

También parece ser objeto de debate en preferencias de color la influencia del sexo, pues unos muestran que hay diferencias evidentes [134, 135] mientras que otros concluyen que no hay muchas diferencias entre hombres y mujeres [133, 136, 137]. Prestando atención a los años de las publicaciones y a los resultados, parece que ha habido una evolución desde principios del siglo XX hasta la actualidad, en la que las diferencias entre sexos se ven disminuidas.

Otro factor más estudiado en preferencias de color es la influencia de la cultura, es decir, las diferencias de preferencias de color en función de la raza, el entorno social, etc. La mayor parte de los estudios sugieren que hay diferencias importantes en función de la cultura. Garth encontró diferencias entre indios “puros”, blancos “puros” y mestizos [138]; Choungorian encontró diferencias importantes entre los nativos de EEUU y libaneses, y muy pocas diferencias entre sujetos de Irán y Kuwait [139]. Xin y Ou, además de mostrar que las diferencias entre culturas existen pero no son tan marcadas como se puede esperar, desarrollaron modelos predictivos que relacionan las coordenadas CIELAB de los estímulos con la intensidad de la emoción (o la preferencia de color). El primero lo hizo comparando sujetos de Japón, Corea y Taiwan [116], mientras que el segundo comparó sujetos de Reino Unido y Taiwan [118].

En el presente capítulo, al estar interesados en comparar las emociones y preferencias de color en un producto alimenticio muy característico de la dieta mediterránea, dividiremos los sujetos de nuestro estudio en dos grupos: miembros de países con “tradición de aceite de oliva” y miembros de países sin “tradición de aceite de oliva”.

Aunque en algunos casos hagamos una distinción explícita entre “emociones de color” y “preferencias de color”, al ser dos términos relacionados, en este capítulo ambos términos serán empleados a menudo indistintamente.

III.- ESCALAMIENTO EN EMOCIONES Y PREFERENCIAS DE COLOR

El concepto de escalamiento parte de la propia definición de medida: medir es asignar números a las propiedades de los objetos de acuerdo con ciertos patrones observables. El escalamiento es el proceso por el que se desarrollan reglas sistemáticas de asignación numérica y ordenación de estos observables.

En cuanto al escalamiento psicofísico, su propósito es localizar estímulos en un continuo psicológico. Pensemos, por ejemplo, que pedimos a un grupo de personas que juzguen el dulzor de un conjunto de caramelos. Podríamos pensar que cuanto más azúcar tiene el caramelo más dulce es, pero realmente al medir la concentración de azúcar no estaríamos midiendo cómo de dulce perciben los sujetos los caramelos. Nuestro problema no sólo es asignar un valor numérico que nos dé una idea de lo más o menos intenso que es un estímulo subjetivo, también es elaborar una escala que nos permita discernir en qué punto un caramelo es “muy dulce” o “muy poco dulce”, e incluso en esta escala se puede dar el caso de tener que discernir en qué punto está la transición de “dulce” a “amargo”. En este apartado trataremos de introducir las herramientas matemáticas que nos permiten ubicar en un continuo matemático y escalado ciertos estímulos psicológicos sin tener un referente físico.

En psicofísica, hay cuatro tipos de medidas de escalamiento sensorial: nominal, ordinal, en intervalos y cocientes. Una escala nominal refleja diferencias cualitativas entre estímulos (como diferenciar entre rojo-verde). Una escala ordinal incluye un conjunto de medidas en las cuales la “cantidad de propiedad de los objetos” puede ser asignada como un número entero. Una escala por intervalos indica diferencias a lo largo de una propiedad representada por intervalos (un poco, moderadamente, mucho,

demasiado, etc.). Una escala en proporciones es una escala con un origen natural que representa una cantidad de propiedad igual a cero [140].

Puesto que nuestro escalamiento va a estar relacionado con emociones y preferencias de color de aceites de oliva, parece lógico desarrollar los resultados en base a un escalamiento por intervalos como el que se muestra en la Figura 9.1. El análisis de este tipo de escalamiento viene dado por la Ley del Juicio Categórico de Torgerson [126].

Esta Ley dice que la diferencia entre los contornos de una escala y el valor del estímulo es una variable aleatoria que sigue una distribución normal. El valor medio se puede interpretar como la diferencia entre el estímulo y el valor de contorno de cada uno de los intervalos en la escala (B_j). Dado un estímulo de valor x_i dentro de la categoría j , las respuestas de los sujetos se regirán por una distribución normal centrada en $B_j - x_i$.

Teniendo un número suficiente de estímulos y observaciones distintas, podemos estimar la distancia entre cada una de las categorías B_j y el valor de la puntuación x_i de cada uno de los estímulos. En el caso del ejemplo de la Figura 9.1, podemos estimar el “tamaño” de cada una de las categorías (“Muy amargo”, “Justamente amargo”, “Un poco amargo”,...) obteniendo la distancia promedio entre cada uno de los $B_j - B_{j+1}$ para todos los estímulos. Y conociendo el promedio de las respuestas al estímulo i podemos saber si ese estímulo se considera dulce o amargo (en el caso del ejemplo sería “un poco dulce” pero cercano a “justamente dulce”).

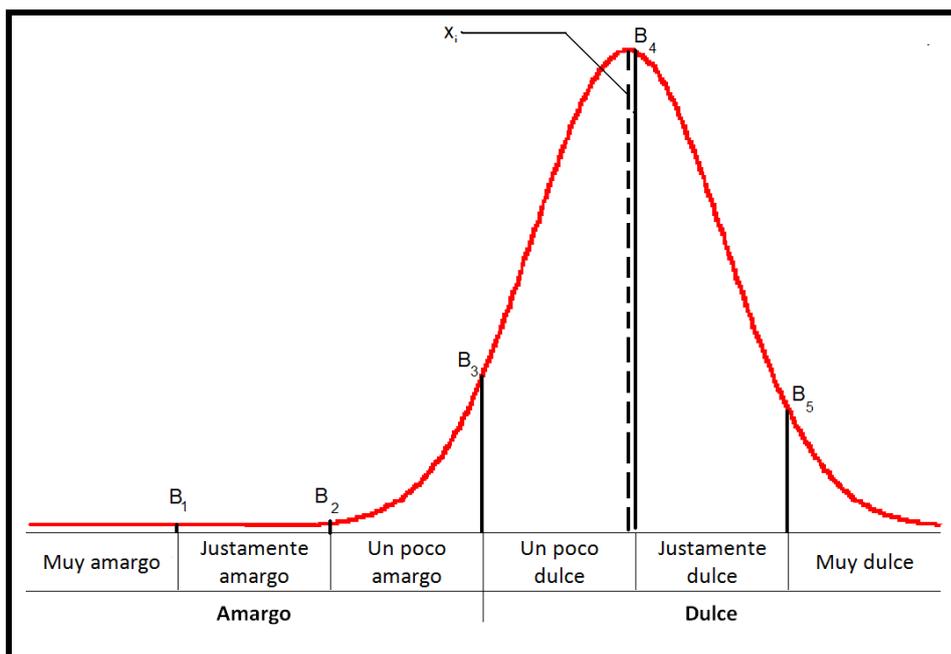


Figura 9.1: Ejemplo gráfico de la aplicación de la Ley del Juicio Categórico para un solo estímulo. Las respuestas de los sujetos se ajustan y se reescalan a una Gaussiana de área y desviación típica unidad. B_i son los valores de frontera que se obtienen al analizar las respuestas de todos los estímulos.

Dicho de otro modo, la Ley del Juicio Categórico supone que las respuestas de los sujetos se distribuyen en torno una Gaussiana de desviación estándar 1 y centrada en el valor promedio x_i . A partir de esa hipótesis y analizando una cantidad suficiente de estímulos podemos obtener una escala que no sólo nos da el valor de cada uno de los estímulos, también podemos saber los valores de contorno de la escala B_j . Los detalles de la aplicación de esta ley se explican en forma de ejemplo en el Apéndice D.

IV.- MATERIAL Y MÉTODO

Normalmente, los trabajos anteriores de emociones de color usaron muestras sólidas que cubrían de una forma más o menos completa todo el espacio de color [117, 118, 124, 141]. Nuestro interés actual está centrado en aceites de oliva virgen extra, los cuales, además de ser líquidos, cubren una región muy concreta del espacio de color. Además tienen unas características organolépticas muy determinadas [142]. Esto hace necesario buscar una serie de emociones y preferencias que estén relacionadas con alimentos, en concreto, con los aceites de oliva.

La selección de estos términos se realizó con la ayuda de quince miembros del panel de cata de aceite de oliva del Instituto de la Grasa (CSIC, Sevilla), expertos en el análisis sensorial del aceite de oliva. Se realizó una entrevista individual a cada uno de

ellos y se intentó que los entrevistados describiesen el aceite de oliva virgen extra en base a cuatro preguntas:

- *¿cómo describiría un aceite de oliva virgen extra?*
- *¿cómo distingue dos aceites de oliva?*
- *Imagine que está ante una persona de otro país, que no ha probado el aceite de oliva ¿Cómo le explicaría qué es?*
- *¿cómo describiría la apariencia de un aceite?*

Durante la entrevista, en ningún momento se les explicó a los entrevistados el objetivo de la misma, pues lo que se buscaba eran descriptores generales que no tienen por qué estar asociados de forma directa al color del aceite. A partir de estas entrevistas de 24 descriptores, se eligieron 9 términos y sus opuestos de manera que no fuese un número alto de términos y su significado fuese comprensible para cualquier sujeto. Estos términos fueron cuidadosamente traducidos al inglés con ayuda de varias personas licenciadas en filología inglesa. El resultado fue:

aromático - inodoro → aromatic - odourless
amargo - dulce → bitter - sweet
fresco - rancio → fresh - rancid
saludable - no saludable → healthy - unhealthy
gusta - no gusta → like - dislike
natural - artificial → natural - artificial
picante - no picante → spicy - non spicy
sabroso - insípido → tasty – insipid
aspero - suave → textured - smooth

Aunque es cierto que en algunos casos los descriptores pueden inducir a duda (por ejemplo, el opuesto de “Inodoro” es “Oloroso” y no “Aromático”) hay que tener en cuenta que se han utilizado los términos obtenidos de las entrevistas hechas, y se ha mantenido el vocabulario que usaron los expertos entrevistados.

En vez de presentar a los observadores muestras reales de aceite, en los experimentos se utilizaron los patrones de la escala de color de aceites ABT [143] por tres motivos fundamentales: en primer lugar, es difícil controlar los factores de los que depende el color que tendrá un aceite al elaborarse [142]; en segundo lugar, el color de

los patrones ABT es más estable en el tiempo que el color del aceite de oliva [144-146]; en tercer y último lugar, aunque la escala ABT no cubre toda la gama de color de aceites de oliva, simula muy bien la apariencia de un aceite y tiene colores lo suficientemente variados como para que los observadores perciban diferencias muy notables entre las muestras. Por otro lado, usar la escala ABT nos garantiza que la elaboración de las muestras sigue un protocolo bien establecido y, por tanto, una buena repetitividad de su color [147].

Los patrones ABT se prepararon 5 meses antes de comenzar la experiencia psicofísica para garantizar la estabilidad de su color [148]. En su elaboración se siguieron los pasos que indica la Asociación Española de Normalización y Certificación [143, 149].

Las muestras se guardaron a temperatura ambiente, aisladas de la luz, en frascos cerrados y sin contacto con el aire exterior. Los recipientes se llenaron completamente para evitar que hubiese burbujas y prevenir la degradación de los patrones. Las mismas botellas (ver Figura 9.2) fueron utilizadas para el experimento psicofísico y para la medida instrumental de color, ya que tienen caras planas que permiten la visualización de un área de color homogénea de 4 x 6 cm.

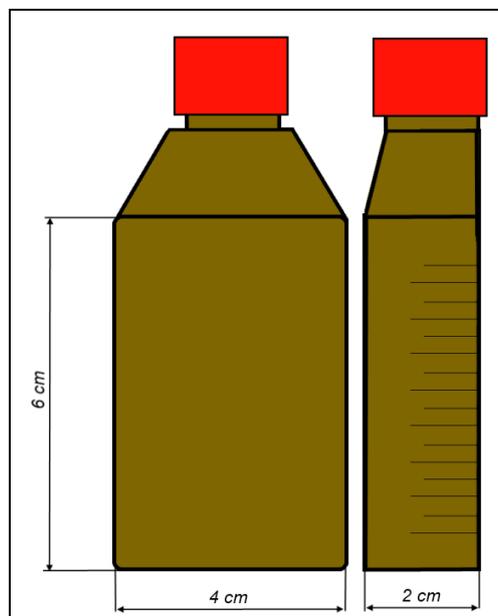


Figura 9.2: Dimensiones de las botellas utilizadas (vista frontal y lateral). Tanto las medidas de color como la experiencia psicofísica se hicieron con la cara de mayor superficie.

Las coordenadas de color de los patrones ABT fueron medidas en las mismas condiciones en las que se realizó el experimento visual: muestras situadas en la base de

una cabina VeriVide CAC 60 con las paredes laterales y el suelo recubiertos de papel negro (Daler Rowney Black 15429) y el fondo recubierto de papel blanco no fluorescente (Daler Rowney Ice White 14180). Las medidas se hicieron con un espectrorradiómetro Konika Minolta CS-1000 iluminando con una fuente simuladora de D65. Las coordenadas de color CIELAB fueron calculadas asumiendo el observador patrón CIE64, y como blanco de referencia se usó el blanco de la pared del fondo de la cabina. El espectrorradiómetro se situó a 1m de distancia de la muestra, distancia a la que aproximadamente estuvieron también los observadores. Para evitar el cansancio de los observadores, de los 60 patrones medidos se seleccionaron 20, procurando que cubriesen la gama de colores de la escala ABT (ver Figura 9.3).

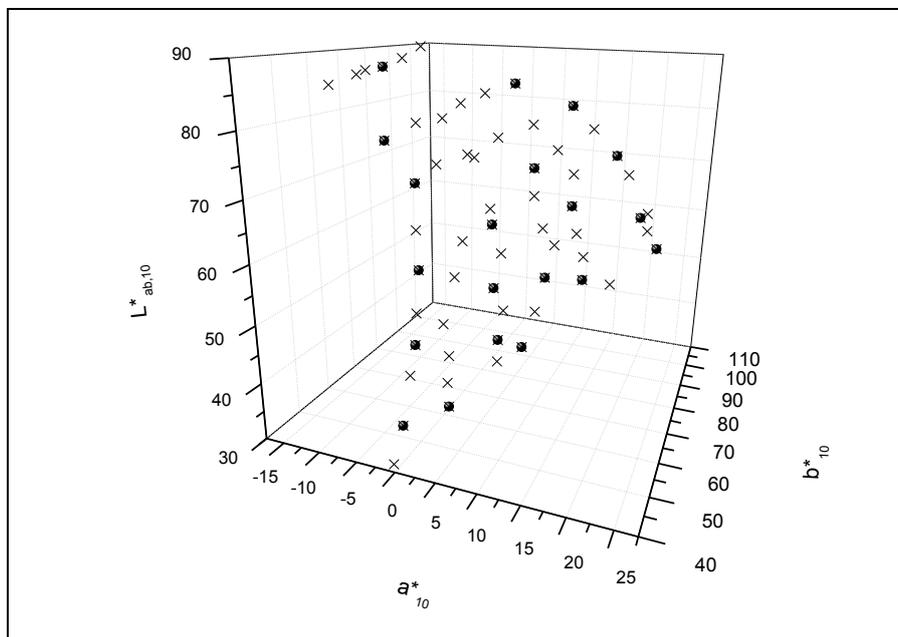


Figura 9.3: Coordenadas CIELAB de toda la escala ABT medida en las mismas condiciones en que se hicieron las observaciones visuales (cruces). Los puntos gruesos indican las 20 muestras que fueron mostradas a los observadores.

Siendo conscientes de que las emociones y preferencias de color probablemente tienen cierta influencia cultural [118, 135, 138, 141], se hicieron dos grupos de observadores: 20 personas pertenecientes a países en los cuales hay una “cultura” de aceite de oliva (en este trabajo son en su mayoría españoles), que constituyen lo que llamaremos grupo A, y un segundo grupo de 20 personas pero que no tienen tradición de utilizar aceite de oliva en su cocina: 12 personas de distintos países de Europa (Rumania, Inglaterra, Alemania, Hungría y Francia) y 8 de Asia (Taiwán, Japón y China), que constituyen el llamado grupo B. Esta división en grupos se hizo basándose en los datos de la producción olivarera mundial de 2005 [150] y siguiendo un criterio

parecido al que siguen Santosa et al. en su trabajo de preferencias de aceite de oliva [151]. Todos los observadores pasaron el test de Ishihara garantizando que ninguno de ellos tenía ninguna anomalía de visión del color [152].

Al comenzar el experimento, mientras los sujetos se adaptaban a la iluminación de la cabina, a todos los observadores se les dieron las mismas instrucciones, al grupo A en castellano y al resto en inglés. Para evitar posibles problemas, se les dijo que lo que se les iba a mostrar eran aceites de oliva y no patrones de la escala ABT. Las instrucciones dadas se muestran en ambos idiomas en el Apéndice E.

Durante el experimento, a cada sujeto se le fue mostrando de forma aleatoria cada una de las 20 muestras de la Figura 9.3. Para cada muestra se les pidió asociar el color observado con cada una de las emociones opuestas anteriormente citadas. Además debían darle a cada emoción una puntuación del 1 al 3, donde 1 significa “un poco”, 2 “moderadamente” y 3 “mucho”. Por ejemplo, si al ver una muestra se piensa que ese aceite es muy amargo, la respuesta sería “amargo 3”; si por el contrario se piensa que el aceite es un poco dulce la respuesta sería “dulce 1” (ver Tabla 9.2).

Tabla 9.2
Ejemplo de las posibles respuestas que puede dar cada uno de los sujetos en cuanto a las emociones Dulce-Amargo. Las líneas rojas marcan los valores de frontera entre categorías dentro de la escala emocional.

| Dulce | | | Amargo | | |
|-------|---------------|---------|---------|---------------|-------|
| Mucho | Moderadamente | Un poco | Un poco | Moderadamente | Mucho |
| 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 3 |

Para tener información de la variabilidad intraobservador, las 10 primeras muestras se volvieron a mostrar al final del experimento. En ninguno de los casos la experiencia superó los 40 minutos evitándose de esta forma la fatiga de los observadores durante el experimento. En total cada uno de los observadores dio 9 respuestas de cada uno de los 30 patrones mostrados (los patrones de 1 al 10 y del 21 al 30 se usaron para analizar la variabilidad y para aplicar la ley de Torgerson se usaron los datos del 11 al 30), es decir, un total de 270 respuestas por observador.

Las respuestas de los sujetos fueron analizadas de acuerdo a la Ley del Juicio Categórico de Torgerson [126, 153]. Con esta ley se le asigna a cada uno de los 20 estímulos utilizados nueve valores z , que dan idea de la intensidad de cada estímulo en cada uno de los nueve pares de emociones. La información obtenida también nos sirve para obtener una escala para cada emoción y cada grupo con los valores de contorno o de frontera, es decir, los puntos de la escala que, que en promedio, establecen las transiciones entre “un poco”, “moderadamente” y “mucho” (líneas gruesas en Tabla 9.1)

No se puede olvidar que este tipo de escalamiento nos da escalas relativas, en las cuales el origen queda a nuestra libre elección así como el signo de cada uno de los límites de cada categoría. En nuestro caso el cero estará situado en el cambio entre ambos términos, por ejemplo, el punto en el que pasa de “amargo” a “dulce”. Al no haber un criterio que a priori nos diga que una emoción es positiva y otra negativa (esto no ocurre en las preferencias de color) la elección del signo ha sido hecha de forma arbitraria y se ha mantenido fija a lo largo de todo el trabajo.

V.- RESULTADOS

V.1.- Variabilidad interobservador e intraobservador.

En la Tabla 9.3 se resumen los resultados de variabilidad interobservador e intraobservador para los dos grupos estudiados. Esta variabilidad se da como el error cuadrático medio (RMSE). Se observa que la variabilidad intraobservador es en todos los casos inferior a 1.75. En el caso de la variabilidad interobservador podemos comprobar que es ligeramente superior a la variabilidad intraobservador, excepto en las emociones “amargo dulce” en el Grupo B y “saludable-no saludable” en el Grupo A. Tanto la variabilidad interobservador como la intraobservador son, en general, mayores para el grupo B, lo que puede deberse en parte a que cuando no se tiene costumbre en el uso de aceite de oliva las respuestas de los sujetos son más aleatorias. Destacan los mayores valores de RMSE para las emociones “Áspero-Suave” “Sabroso-Insípido” y “Amargo-Dulce”.

Tabla 9.3
Variabilidad interobservador e intraobservador para ambos grupos

| | Variabilidad Intraobservado r grupo A (RMSE) | Variabilidad Interobservado r grupo A (RMSE) | Variabilidad Intraobservado r grupo B (RMSE) | Variabilidad Interobservado r grupo B (RMSE) |
|-----------------------------------|---|---|---|---|
| <i>Aromático/Inodoro</i> | 1.33 | 1.48 | 1.49 | 1.54 |
| <i>Amargo/Dulce</i> | 1.34 | 1.46 | 1.79 | 1.78 |
| <i>Fresco/Rancio</i> | 1.56 | 1.68 | 1.65 | 1.69 |
| <i>Saludable/No saludable</i> | 1.51 | 1.39 | 1.43 | 1.61 |
| <i>Gusta/No Gusta</i> | 1.56 | 1.65 | 1.47 | 1.65 |
| <i>Natural/Artificial</i> | 1.31 | 1.40 | 1.61 | 1.68 |
| <i>Picante/No picante</i> | 1.44 | 1.67 | 1.46 | 1.58 |
| <i>Sabroso/Insípido</i> | 1.41 | 1.79 | 1.47 | 1.55 |
| <i>Áspero/Suave</i> | 1.28 | 1.73 | 1.74 | 1.83 |

El RMSE es un parámetro que supone que nuestros datos siguen una distribución normal. Aunque durante todo el trabajo supondremos que las respuestas de los sujetos siguen este tipo de distribución (ya que es el punto de partida de la ley de Torgerson) es posible testear la variabilidad intraobservador e interobservador sin hacer uso de esta hipótesis. Recientemente se está empezando a utilizar STRESS (Standardized Residual Sum of Squares) como parámetro de medida de variabilidad entre observadores [154]. El STRESS entra dentro de las técnicas de Escalado Multidimensional (MDS) y presenta ciertas ventajas matemáticas como ser moderadamente sensible a los valores extremos (“outliers”) y permitir comparación estadística con otros resultados experimentales.

En la Tabla 9.4 se muestra en términos de STRESS la variabilidad interobservador e intraobservador obtenida para ambos grupos. Hay que tener en cuenta que el STRESS sólo tiene sentido para datos que siempre sean positivos y que cambia al sumarle una constante. Nuestros valores experimentales van desde -3 a +3 y para poder utilizar este parámetro ha sido necesario sumarle 3 a todas las respuestas.

En la Tabla 9.4 podemos comprobar que la variabilidad interobservador es considerablemente mayor que la intraobservador para ambos grupos. Estas diferencias se pueden explicar teniendo en cuenta que las respuestas emocionales pueden ser bastante subjetivas (por ejemplo, lo que para una persona es “un poco picante” para otra puede ser “muy picante”).

También se puede ver en la Tabla 9.4 que la variabilidad intraobservador del grupo A es menor que la del grupo B, en cambio, la variabilidad interobservador del grupo A es mayor que la del grupo B. Probablemente para los observadores del grupo A, al conocer la complejidad de los aceites, les es más difícil decidir qué propiedades tendrá un aceite teniendo tan sólo información visual del mismo con lo que la variabilidad interobservador es mayor para este grupo. Por otro lado, al convivir con aceites de oliva, es posible que los individuos del grupo A tengan más capacidad para recordar los mismos, lo cual podría explicar que la variabilidad intraobservador sea ligeramente inferior para los sujetos de este grupo.

Tabla 9.4
Variabilidad interobservador e intraobservador para ambos grupos

| | Variabilidad Intraobservador grupo A (STRESS) | Variabilidad Interobservador grupo A (STRESS) | Variabilidad Intraobservador grupo B (STRESS) | Variabilidad Interobservador grupo B (STRESS) |
|-------------------------------|---|---|---|---|
| <i>Aromático/Inodoro</i> | 18.39 | 44.91 | 18.74 | 33.18 |
| <i>Amargo/Dulce</i> | 21.02 | 45.67 | 26.51 | 44.15 |
| <i>Fresco/Rancio</i> | 21.34 | 45.71 | 22.06 | 40.60 |
| <i>Saludable/No saludable</i> | 17.64 | 46.54 | 21.24 | 42.04 |
| <i>Gusta/No Gusta</i> | 22.24 | 43.38 | 22.24 | 44.54 |
| <i>Natural/Artificial</i> | 17.69 | 40.25 | 21.65 | 41.61 |
| <i>Picante/No picante</i> | 28.60 | 49.60 | 28.68 | 55.92 |
| <i>Sabroso/Insípido</i> | 19.21 | 38.33 | 19.89 | 37.00 |
| <i>Áspero/Suave</i> | 24.84 | 45.01 | 30.58 | 52.09 |

V.2.- Escalas emocionales.

Los valores de frontera (B_i ; $i=1, \dots, 5$) dan información útil de cómo es la escala emocional en cada uno de los grupos de observadores. Por ejemplo, para un grupo cierto estímulo de color puede ser un “poco picante” y para otro grupo el mismo estímulo puede ser “muy picante”, cada grupo tendría una escala emocional diferente..

El primer grupo tendría un valor de frontera muy alto para “poco picante” y el segundo grupo un valor de frontera bajo para “muy picante”. Hay que tener en cuenta que estas escalas muestran información global de cada uno de los grupos, siendo conscientes de que en las respuestas emocionales la variabilidad interobservador suele ser alta.

En la Figura 9.4 están representados los valores de frontera de la escala obtenidos para cada uno de los pares usados, tanto para el grupo A (azul) como para el B (rojo). Todos los límites han sido centrados en 0, que nos indica el paso de una emoción a su opuesta. Los valores más cercanos a 0 nos indican el paso de “un poco” a “moderadamente” y los más alejados del 0 nos indican el paso de “moderadamente” a “mucho”.

Aunque en teoría la variable z puede tomar cualquier valor real, en ninguno de los casos el z obtenido para los patrones ABT utilizados queda fuera del intervalo $[-2.5, 2.5]$, valores que han sido tomados como límites de nuestras escalas de emociones de color.

Se observa en la Figura 9.4 que algunas escalas estudiadas toman valores muy similares para ambos grupos (Dulce-Amargo, Gusta-No gusta, Sabroso-Insípido). En estos casos no hay mucha diferencia entre los grupos a la hora de establecer una distancia emocional entre “un poco” y “moderadamente”. Esto está especialmente marcado en el caso de la escala Sabroso-Insípido en la que casi todos los valores están prácticamente superpuestos.

Para otros pares de emociones el escalamiento se hace de forma considerablemente distinta en función del grupo (Saludable-No saludable, Artificial-Natural, Aromático-Inodoro). Esto quiere decir que estas escalas emocionales son distintas para los dos grupos estudiados. Por ejemplo, para los sujetos del grupo A los valores de frontera de Saludable-No saludable son más bajos que para el grupo B; es decir, los sujetos del grupo A consideran los aceites más saludables que los sujetos del grupo B.

Finalmente, hay emociones cuyo escalado es asimétrico, el escalamiento se hace de forma muy parecida para uno de los términos en los dos grupos, pero no para la emoción opuesta. Como ejemplo de esto podemos tomar el par Áspero-Suave, ambos grupos consideran en general los aceites igual de Ásperos. En cambio, si los aceites son

considerados Suaves, los sujetos del grupo A asocian el color de los aceites a emociones más suaves que los sujetos del grupo B.

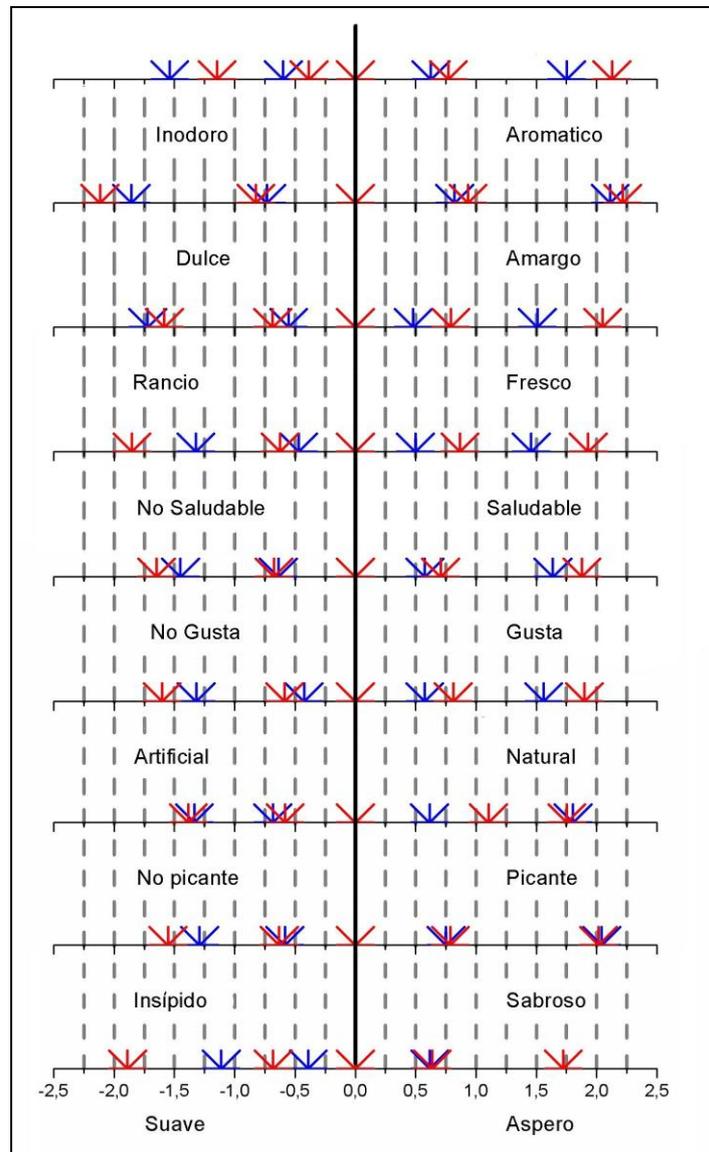


Figura 9.4: Valores de frontera para las 9 parejas de emociones estudiadas para los sujetos del grupo A (azul) y el grupo B (rojo).

V.3.- Valores z para sujetos con tradición en el uso de aceite de oliva y sin ella. Correlación entre emociones

Es posible dar a cada uno de los estímulos un valor z dentro de las escalas elaboradas anteriormente, lo que nos da idea de qué intensidad tiene cada estímulo en esas escalas. Este valor z se puede interpretar como un valor directamente relacionado con el valor medio de todas las respuestas de los sujetos pero reescalado.

En la Tabla 9.5 se dan los coeficientes de correlación de Pearson (r) obtenidos entre los valores z para cada grupo de sujetos y distintas emociones. Cuanto más cercano a 0 sea el valor de dicho coeficiente menor será la correlación entre las parejas de emociones y cuanto más cercano a ± 1 mayor será la correlación entre emociones. Se ha tomado como umbral de una buena correlación un valor de 0.8.

Podemos ver que para el grupo A la correlación entre emociones no es muy alta. La única correlación superior a 0.8 es entre los pares Sabroso-Insípido y Gusta-No gusta, siendo una correlación directa: cuanto mas “Sabroso” sea el color de un aceite mas “Gusta” dicho aceite. En el grupo A hay otros pares de emociones que presentan unas correlaciones altas entre ellos Fresco-Rancio, Saludable-No saludable, Gusta-No gusta y Natural-Artificial, estos valores altos no son sorprendentes si hacemos la distinción entre emoción de color y preferencia de color que hace Sato. Todos estos términos pueden identificarse más con una preferencia de color que con una emoción de color [116], Saludable, Gusta, Fresco y Natural estan asociados a algo beneficioso y sus opuestos a algo perjudicial.

En el caso del grupo B, podemos ver que hay mayor correlación entre los pares de emociones. Por ejemplo, Saludable- No Saludable esta muy correlacionado con Natural-Artificial (0.94), Fresco-Rancio (0.83) y Gusta-No gusta (0.86), emociones que se pueden entender como preferencias, pues enllas se puede distinguir entre beneficionsas y perjudiciales. Para este grupo hay otras emociones que muestran una mayor correlación que la que se mostraba en el grupo A. Asi por ejemplo Aromático-Inodoro está correlacionado con emociones como Sabroso-Insípido (0.94 en el Grupo B y 0.78 en el Grupo A) o Aspero-Suave (0.84 en el Grupo B y 0.63 en el grupo A). Que haya mejor correlación entre estas emociones en el grupo B y no en el grupo A puede ser una consecuencia de que al no tener una tradición en el uso de aceite de oliva se tiende a simplificar su descripción.

Tabla 9.5

Correlaciones entre los valores z obtenidos para cada uno de los pares de emociones en el grupo A y B respectivamente. Se ha marcado en gris las emociones que tienen una alta correlación entre sí (mayor o igual a 0.80).

| | Arom.- Inod. | | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| | | | | | GRUPO A | | | |
| Am.-Dulc. | 0.20 | Am.- Dulc. | | | | | | |
| Fres.- Ranc. | 0.56 | 0.53 | Fres.- Ranc. | | | | | |
| Salud.-No | 0.68 | 0.36 | 0.78 | Salud.- No | | | | |
| Gust.-No | 0.73 | 0.28 | 0.74 | 0.73 | Gust.- No | | | |
| Nat.-Art. | 0.74 | 0.24 | 0.69 | 0.70 | 0.77 | Nat.- Art. | | |
| Picante- No | 0.43 | 0.16 | 0.21 | 0.23 | 0.57 | 0.32 | Picante- No | |
| Sabrs.- Insip. | 0.78 | 0.41 | 0.75 | 0.63 | 0.84 | 0.76 | 0.38 | Sabrs.- Insip. |
| Aspe.- Suav. | 0.63 | 0.69 | 0.52 | 0.63 | 0.55 | 0.55 | 0.25 | 0.61 |
| | | | | | | | | |
| | | | | | GRUPO B | | | |
| Am.-Dulc. | -0.02 | Am.- Dulc. | | | | | | |
| Fres.- Ranc. | 0.68 | 0.39 | Fres.- Ranc. | | | | | |
| Salud.-No | 0.59 | 0.51 | 0.83 | Salud.- No | | | | |
| Gust.-No | 0.82 | 0.19 | 0.83 | 0.86 | Gust.- No | | | |
| Nat.-Art. | 0.72 | 0.41 | 0.83 | 0.94 | 0.92 | Nat.- Art. | | |
| Picante- No | 0.56 | -0.56 | 0.04 | -0.18 | 0.22 | 0.00 | Picante- No | |
| Sabrs.- Insip. | 0.94 | -0.18 | 0.64 | 0.53 | 0.82 | 0.66 | 0.66 | Sabrs.- Insip. |
| Aspe.- Suav. | 0.84 | -0.22 | 0.40 | 0.30 | 0.64 | 0.47 | 0.77 | 0.86 |

V.4.- Espacios de emociones de color. Análisis de componentes principales.

Un espacio de apariencia de color, como CIELAB, es un espacio en el cual los colores se caracterizan mediante tres atributos (por ejemplo, tono, claridad y croma). Podemos construir un espacio en el cual las emociones de color quedan especificadas utilizando análisis de componentes principales (PCA). En este caso los vectores base tan solo tienen significado matemático y no psicológico o físico [155], de modo que interpretar el significado de los vectores base obtenidos en algunos casos será posible y en otros no.

La distancia entre emociones de color en este espacio nos permite ver qué emociones están relacionadas entre sí y qué emociones tienen un comportamiento independiente. Este análisis gráfico simplifica tanto la interpretación de los resultados como la tarea de buscar una relación funcional entre coordenadas de color y respuesta emocional. Puesto que nuestras emociones han sido estudiadas bajo las mismas condiciones y con el mismo tipo de escalamiento lo más conveniente es usar PCA basándonos en la covarianza entre las emociones [118, 123, 124].

En la Figura 9.5 se representa el histograma acumulado de la covarianza explicada en función del número de componentes principales. Se puede observar que usando tan solo dos componentes principales se tiene más del 90% de la información de los valores z del grupo B. En cambio, es necesario utilizar cuatro componentes principales para tener el mismo porcentaje de información en el grupo A. Aunque estemos estudiando respuestas bajo estímulos de color en un grupo de no expertos, el hecho de que el grupo A necesite un mayor número de componentes principales confirma que conocer los aceites de oliva implica ser consciente de la complejidad que tiene analizar sensorialmente este producto, tal como afirman Romero y Tous [156].

Puesto que una de las aplicaciones del PCA es facilitar la interpretación de los datos reduciendo su dimensionalidad, se ha elegido trabajar únicamente con una base de dos componentes principales para el grupo B y una base de tres componentes principales para el grupo A. De esta forma se tiene explicada en ambos casos más del 80% de la varianza de nuestros resultados en espacios de dos y tres dimensiones, respectivamente.

Puesto que es más simple la interpretación de los resultados del grupo B, analizaremos en primer lugar este grupo para, posteriormente, analizar los resultados obtenidos del grupo A.

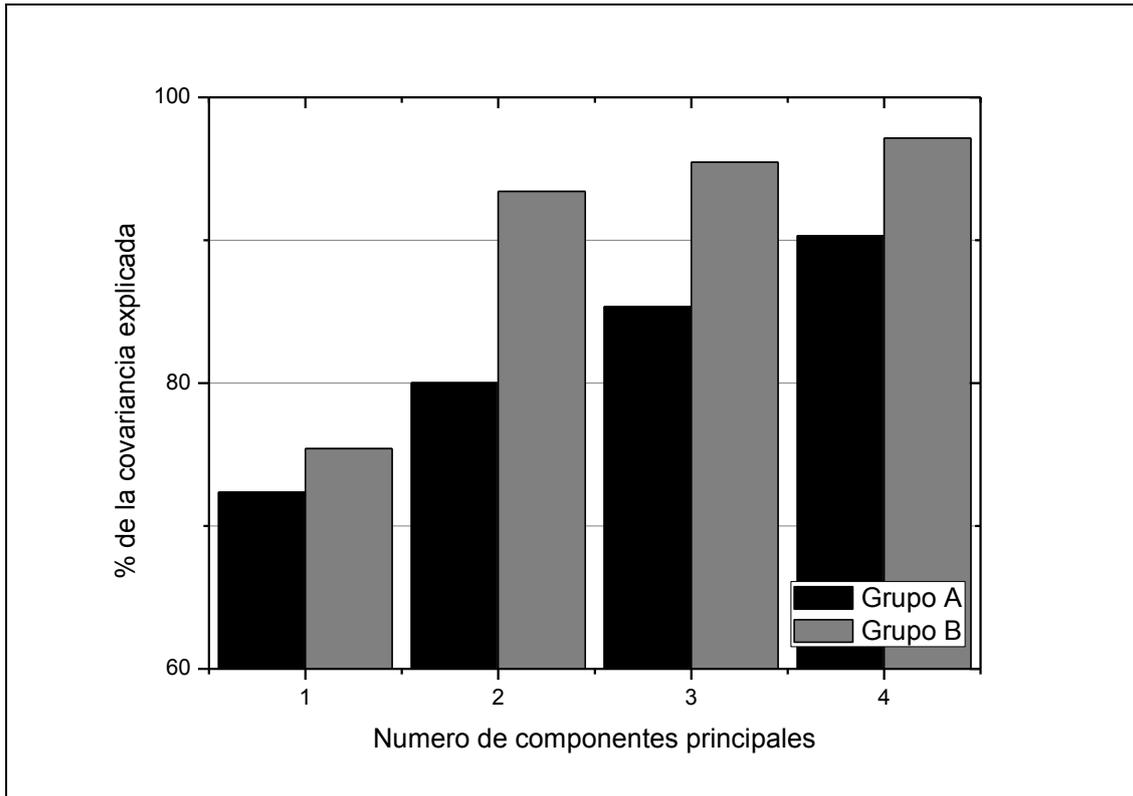


Figura 9.5: Porcentaje de la covarianza explicada en función del número de componentes principales para los grupos A y B.

En las figuras de la 9.6 a la 9.8 se representan las coordenadas de los pares emocionales tomando como base las dos primeras componentes principales que se obtienen usando solo los datos del grupo B, y tomando las tres primeras componentes principales en el grupo A.

Para el espacio de emociones de color del grupo B (Figura 9.6) se puede observar que la mayor parte de parejas se encuentran cercanas al círculo de radio unidad, lo que indica que la mayor parte de la información de este grupo queda bien interpretada con tan solo dos componentes principales (a excepción de la pareja de emociones Amargo-Dulce). Para este conjunto de observadores pueden identificarse cuatro grupos de emociones distintos.

Un primer grupo formado por los pares Gusta-No gusta, Fresco-Rancio, Natural-Artificial y Saludable-No saludable, descriptores que pueden identificarse como preferencias de color. Además este grupo es prácticamente coincidente con la primera componente principal, lo cual nos permite interpretar la primera componente principal como correspondiente a preferencias de color.

Un segundo grupo está formado por Áspero-Suave, Sabroso-Insípido y Aromático-Inodoro, las cuales son combinación lineal de ambas componentes principales. Atendiendo al significado de estos tres pares de emociones podemos ver que corresponden al tacto (Aspero-Suave), al gusto (Sabroso-Insípido) y al olfato (Aromático-Inodoro). Al estar cercanas estas emociones entre sí y teniendo en cuenta los resultados de la Tabla 9.4 podemos decir que para este grupo de sujetos, si el color de un aceite lo relaciona con la emoción Aromático, directamente la respuesta del resto de los otros dos sentidos (tacto y gusto) será muy intensa también (Áspero y Sabroso).

Los pares Picante-No picante y Amargo-Dulce son los que se encuentran más aislados del resto y separados entre sí, presentando menor relación con las demás respuestas emocionales, aunque pueden identificarse como sabores. Además, el par Amargo-Dulce es el que más alejado se encuentra de la circunferencia de radio unidad por lo que es el par de emociones que peor se explica con un modelo de dos dimensiones.

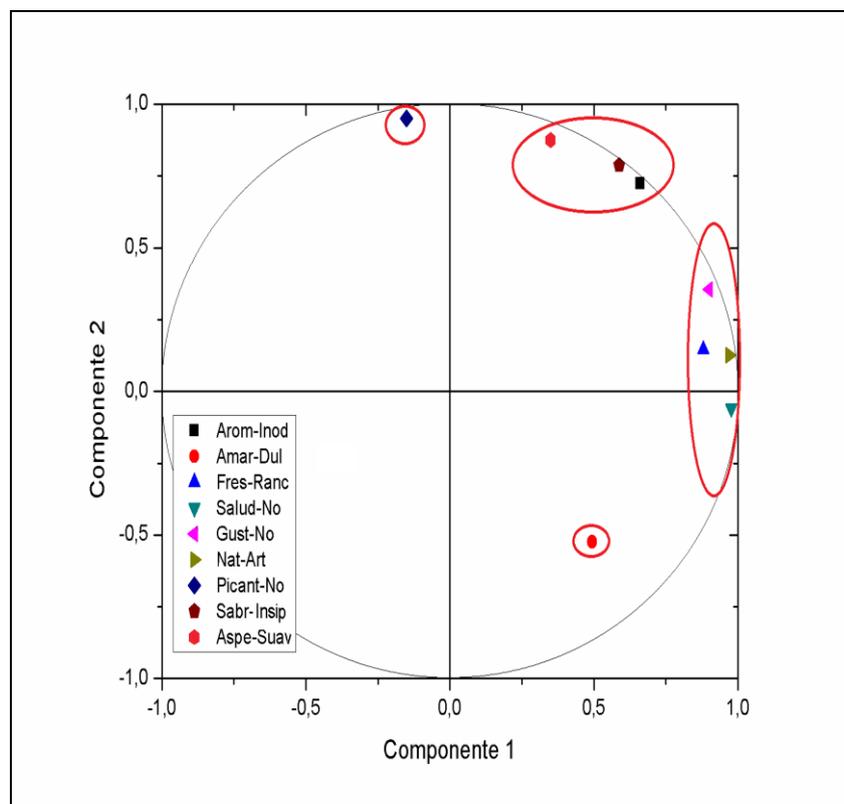


Figura 9.6: Espacio de emociones de color obtenido usando únicamente las dos primeras componentes principales para el grupo B (grupo sin tradición en el uso de aceite de oliva).

En el caso del grupo A, el espacio de emociones de color tendrá tres dimensiones, como hemos indicado previamente. En las Figuras 9.7 y 9.8 se tienen los planos formados por la primera-segunda y primera-tercera componente, respectivamente. En este grupo se puede observar que las emociones no quedan tan cercanas a la esfera de radio unidad como en el caso anterior, lo que constituye un resultado acorde con el obtenido en la Figura 9.5: el porcentaje de la covarianza explicada en este grupo mediante el uso de un espacio de tres componentes principales es menor que el del grupo B usando sólo 2 componentes

Es posible comprobar que las relaciones entre pares de emociones son bastante más complejas que en el caso del grupo B. En este caso no se puede hacer una distinción en grupos tan simple como la encontrada en el caso anterior, pues no se encuentran agrupadas las preferencias ni las relacionadas con los sentidos. Se puede observar que en este espacio se encuentran cercanas las emociones Aromático-Inodoro, Gusta-No gusta y Natural-Artificial; o sea, el par de emociones Aromático-Inodoro está relacionado con dos preferencias. También se encuentran cercanas entre sí las parejas Áspero-Suave y Fresco-Rancio. El resto de emociones y preferencias muestran mayor independencia entre sí. Podemos deducir para ambos grupos A que, por ejemplo, si el color de un aceite se percibe como Saludable no implica que se perciba más o menos Amargo, Picante o Sabroso.

Podemos ver que en ambos grupos (Figuras 9.6, 9.7 y 9.8) las emociones Amargo-Dulce y Picante-No picante aparecen aisladas en sus correspondientes espacios de color, lo cual nos indica que no muestran relación con el resto de emociones.

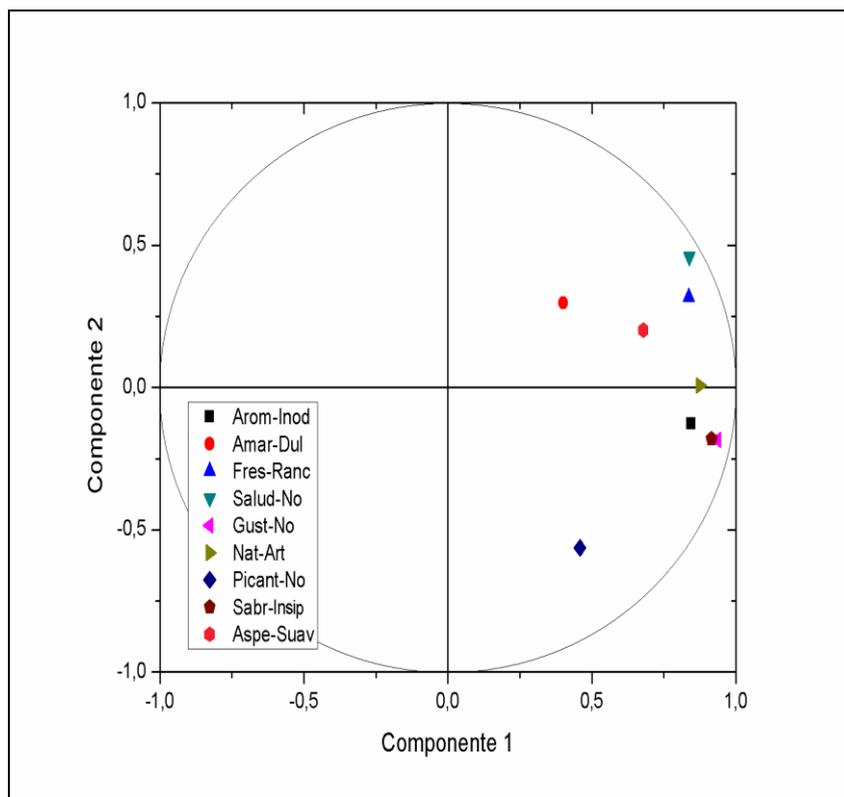


Figura 9.7: Plano formado por las dos primeras componentes principales del espacio de emociones de color obtenido usando las tres primeras componentes principales para el grupo A (grupo con tradición en el uso de aceite de oliva).

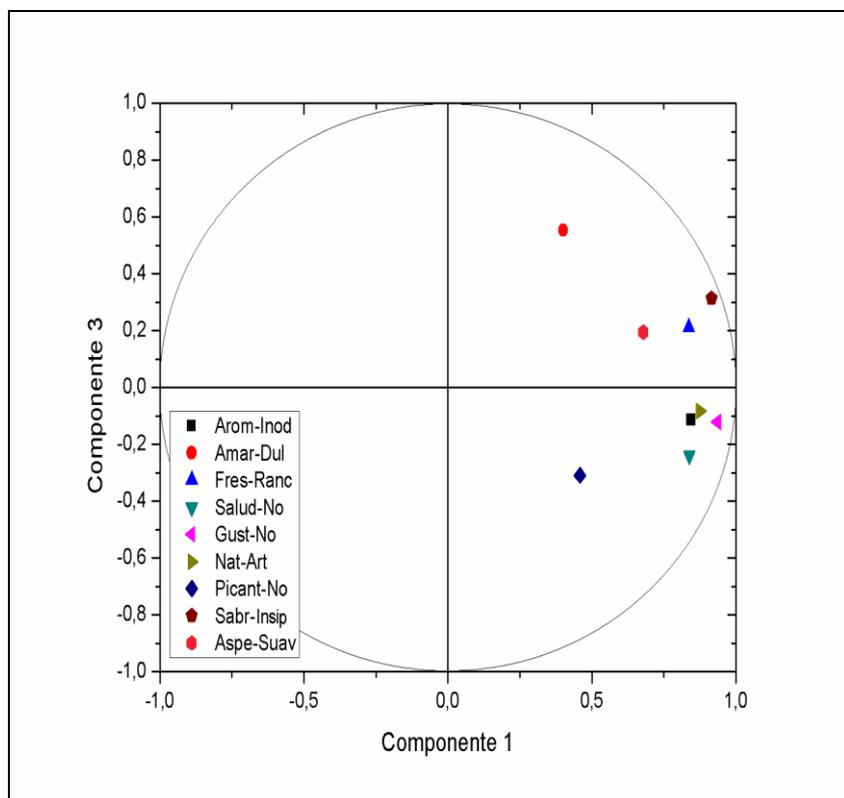


Figura 9.8: Plano formado por la primera y la tercera componente principal del espacio de emociones de color obtenido usando las tres primeras componentes principales para el grupo A (grupo con tradición en el uso de aceite de oliva).

V.5.- Relaciones entre emociones de color y coordenadas CIELAB..

V.5.1.- GRUPO B

En la Figura 9.9 se representan los valores z de cada estímulo frente a la claridad (9.9a), croma (9.9b) y tono (9.9c) CIELAB, en el caso del grupo B y el par de emociones Gusta-No gusta. Para las emociones Saludable-No saludable, Fresco-Rancio y Natural-Artificial se tienen unos comportamientos muy similares confirmándose los resultados obtenidos por el análisis de componentes principales hecho en el apartado anterior. Para la dependencia con la claridad la tendencia es decreciente en todo el intervalo estudiado: al crecer la claridad del aceite el valor de z disminuye. Esto quiere decir que, teniendo en cuenta el criterio de signos tomado, cuanto más oscuro sea un aceite más gusta. Para croma y tono la dependencia no es tan clara, parece decreciente con el croma, pero como veremos más adelante, esta dependencia no es significativa. En cuanto al tono, parece que los tonos extremos (los ligeramente verdosos, y sobre todo los de tonalidades rojizas) en general gustan menos que los intermedios (amarillos). Para las emociones Saludable-No saludable, Fresco-Rancio y Natural-Artificial se obtienen resultados similares.

Un caso representativo de las emociones del grupo B que se pueden identificar con tres de los cinco sentidos (Aromático-Inodoro, Áspero-Suave y Sabroso-Insípido) es el que se muestra en la Figura 9.10. En esta Figura se representan los valores z obtenidos para el caso del par de emociones Sabroso-Insípido frente a las coordenadas L^*_{10} (9.10a), $C^*_{ab,10}$ (9.10b), y $h_{ab,10}$ (9.10c). En este grupo se puede ver que la dependencia es decreciente tanto al aumentar claridad como ángulo de tono; es decir, los aceites más oscuros y amarillentos son los que el grupo B asocia con aceites más sabrosos. Resultados similares se obtienen para las otras dos emociones mencionadas (Aromático-Inodoro y Áspero-Suave).

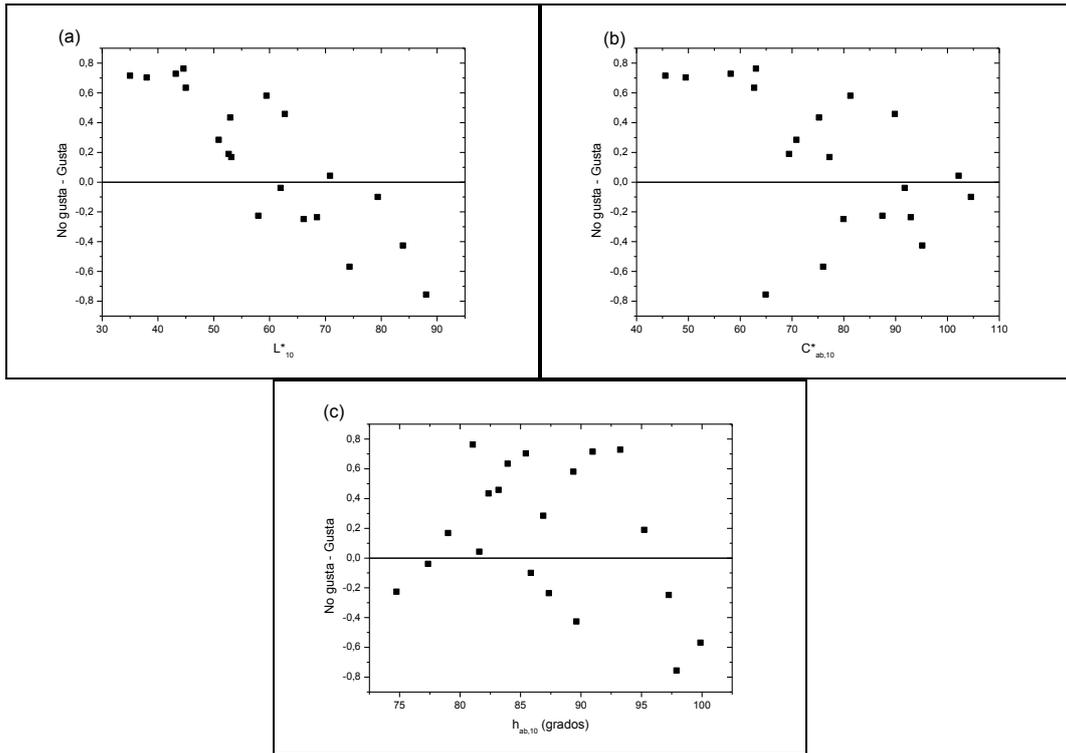


Figura 9.9: Valores z obtenidos en el grupo B para cada muestra en el caso de las emociones Gusta–No gusta frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h_{ab,10}$ (c).

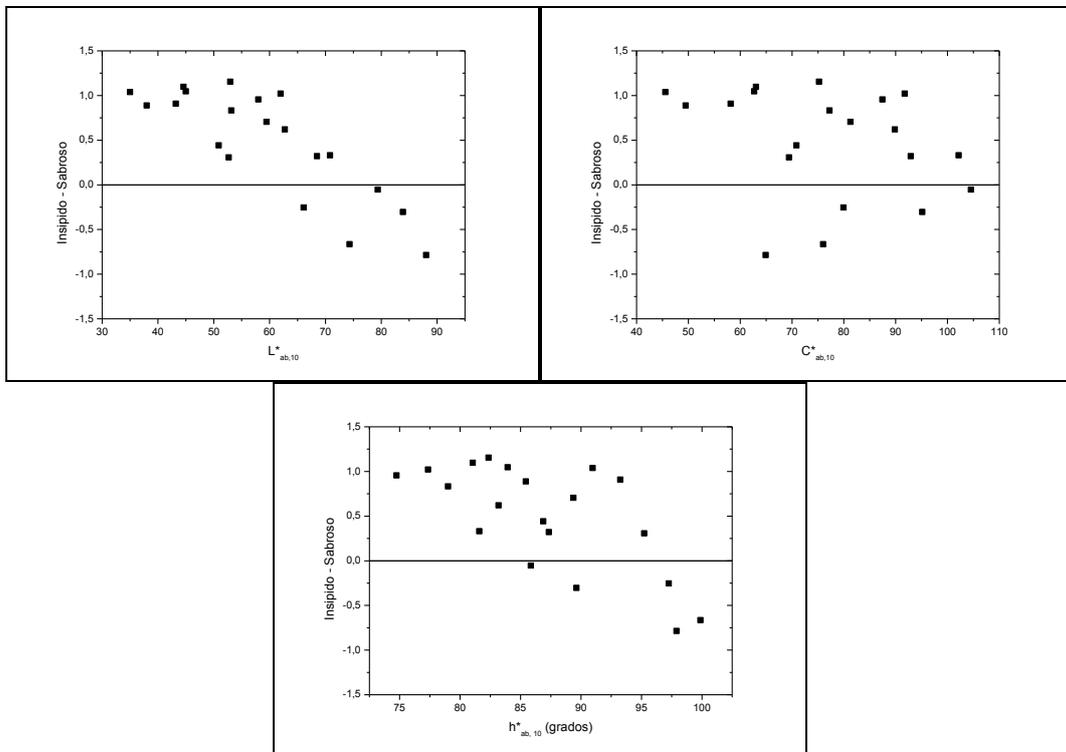


Figura 9.10: Valores z obtenidos en el grupo B para cada muestra en el caso de las emociones Sabroso–Insipido frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h_{ab,10}$ (c).

En la Figura 9.11 se tienen representados los valores z para el par de emociones Picante-No picante en función de las coordenadas CIELAB. Al analizar las tres gráficas se puede comprobar que hay una fuerte dependencia en el ángulo de tono: a menor ángulo de tono menos picante se percibe el aceite. Este resultado tiene sentido pues es tradicional asociar los colores rojizos a sabores picantes. Por otro lado, también es importante destacar que en este par de emociones tan solo 4 de las 20 muestras tienen un valor de z positivo que, en este caso, corresponde con la emoción Picante.

Finalmente en la Figura 9.12 se tienen representados los valores z asociados al par de emociones Amargo-Dulce. En este caso las dependencias con las coordenadas de color parecen menos claras, como se comentó en el apartado anterior este par es el que peor se explica con dos componentes principales y este resultado se refleja en la figura. En todo caso, parece apreciarse una cierta dependencia decreciente con la claridad y el croma, y creciente con el ángulo de tono. Más adelante comprobaremos como para este grupo la dependencia con el croma no es significativa.

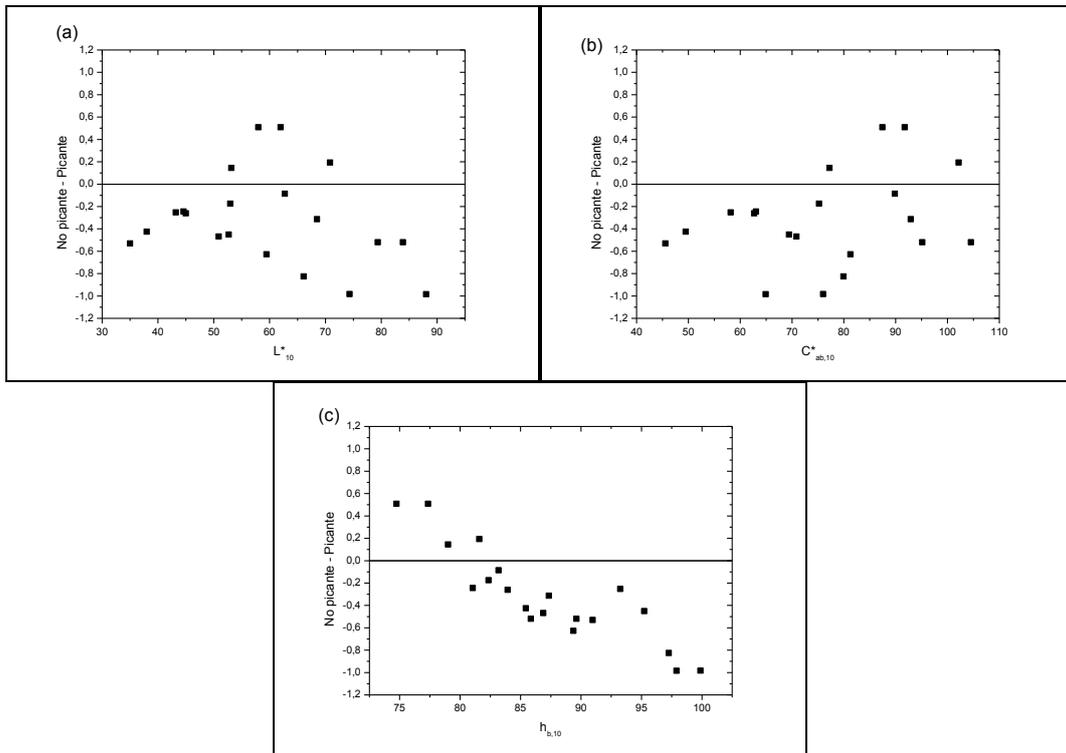


Figura 9.11: Valores z obtenidos en el grupo B para cada muestra en el caso de las emociones Picante-No picante frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h_{b,10}$ (c).

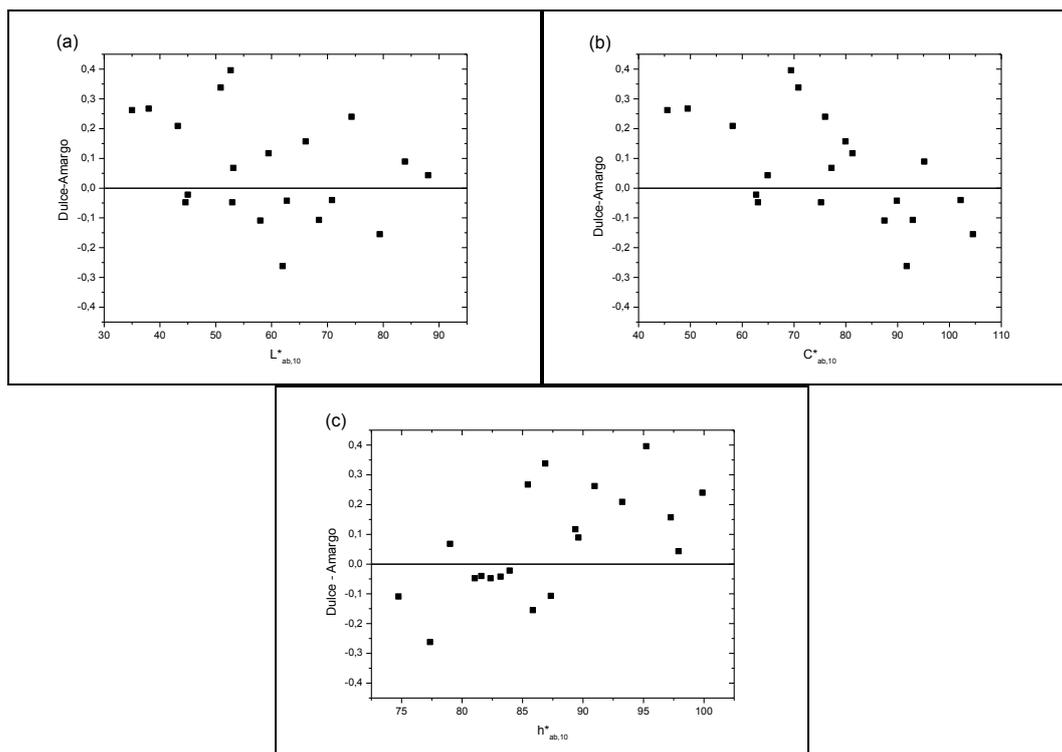


Figura 9.12: Valores z obtenidos en el grupo B para cada muestra en el caso de las emociones Amargo-Dulce frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h^*_{ab,10}$ (c).

V.5.2.- GRUPO A

En la Figura 9.13 se representan los valores z en función de las coordenadas claridad (9.13a), croma (9.13b) y tono (9.13c) del espacio CIELAB para el par de emociones Gusta-No gusta. En esta Figura se puede comprobar como hay una variabilidad mayor en los valores z al comparar con los resultados obtenidos en el grupo B (ver Figura 9.9), si bien se pueden apreciar tendencias similares. En este caso, la dependencia es también decreciente con la claridad, y parece que hay una cierta dependencia con el croma. Los aceites de color muy saturado parecen no gustar, y ocurre algo similar con el par de emociones Natural-Artificial: podemos decir que los aceites de croma alto no gustan por tener una apariencia Artificial. Los aceites con tonalidades rojizas son los que menos gustan. Se han omitido las gráficas de las emociones Aromático-Inodoro y Natural Artificial por ser similares a las de la Figura 9.13.

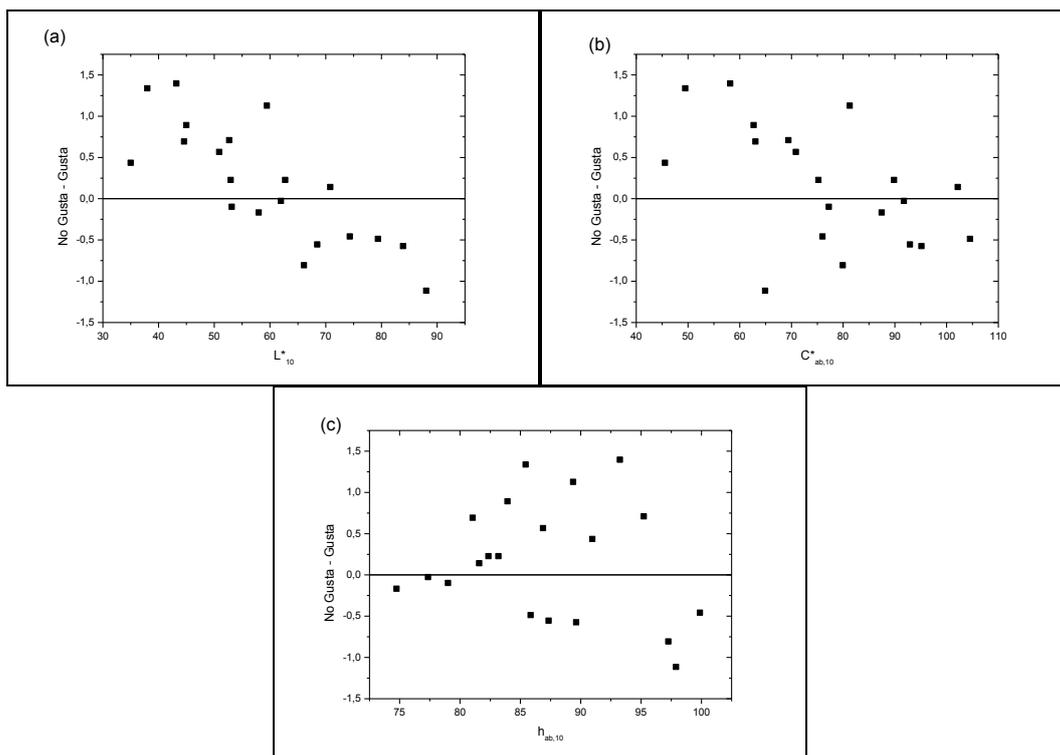


Figura 9.13: Valores z obtenidos en el grupo A para cada muestra en el caso de las emociones Gusta–No gusta frente a las coordenadas: L_{10}^* (a), $C_{ab,10}^*$ (b), y $h_{ab,10}$ (c).

La dependencia de las emociones Suave–Áspero con las coordenadas de color de las muestras utilizadas se muestra en la Figura 9.14. Destaca que para el grupo A tan sólo dos de las muestras tienen un valor z negativo, es decir, para los sujetos que suelen usar aceite de oliva los colores de los aceites están más relacionados con el descriptor Áspero que Suave. Se observa una dependencia decreciente tanto con la claridad como con el croma: cuanto más oscuro y menos saturado sea el color de la muestra, más Áspero se percibe el aceite. A priori no se observa una dependencia clara con el tono. Este tipo de dependencia se cumple también para el par de emociones Fresco–Rancio, Sabroso–Insípido y Dulce–Amargo, pero en estos casos hay más aceites con puntuación negativa.

Una dependencia similar a la del caso anterior se observa en la Figura 9.15, en la que se representan los resultados para el par Saludable–No Saludable. En este caso las muestras de claridad alta son las percibidas como No Saludables, destaca el caso de la muestra de mayor claridad (patrón 4/1 de la escala ABT) ya que es la única percibida como muy insalubre. Esto no se observa en el caso del grupo B, en el que el patrón 4/1 es percibido como “un poco no saludable”. Esta diferencia puede deberse a que los sujetos del grupo B tienen costumbre de utilizar aceites más claros, como puede ser el de girasol.

Finalmente en la emoción Picante-No picante (Figura 9.16) no se observa una dependencia clara con las coordenadas de color. Este resultado contrasta con el obtenido para el grupo B, el cual tiende a simplificar la respuesta emocional al color interpretando los tonos verdosos como no picantes y los más rojizos como picantes. El grupo A, conocedor de los aceites de oliva, es consciente de que este atributo no es fácil de predecir a partir del color de los aceites de oliva.

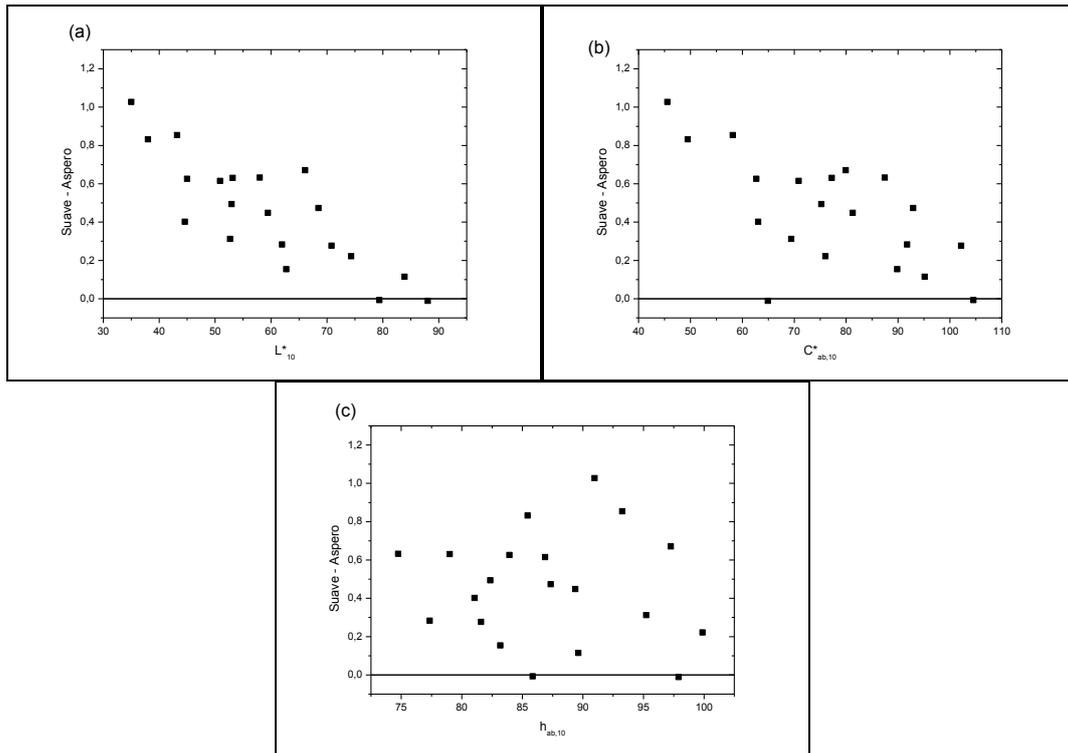


Figura 9.14: Valores z obtenidos en el grupo A para cada muestra en el caso de las emociones Áspero-Suave frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab.10}$ (b), y $h_{ab.10}$ (c).

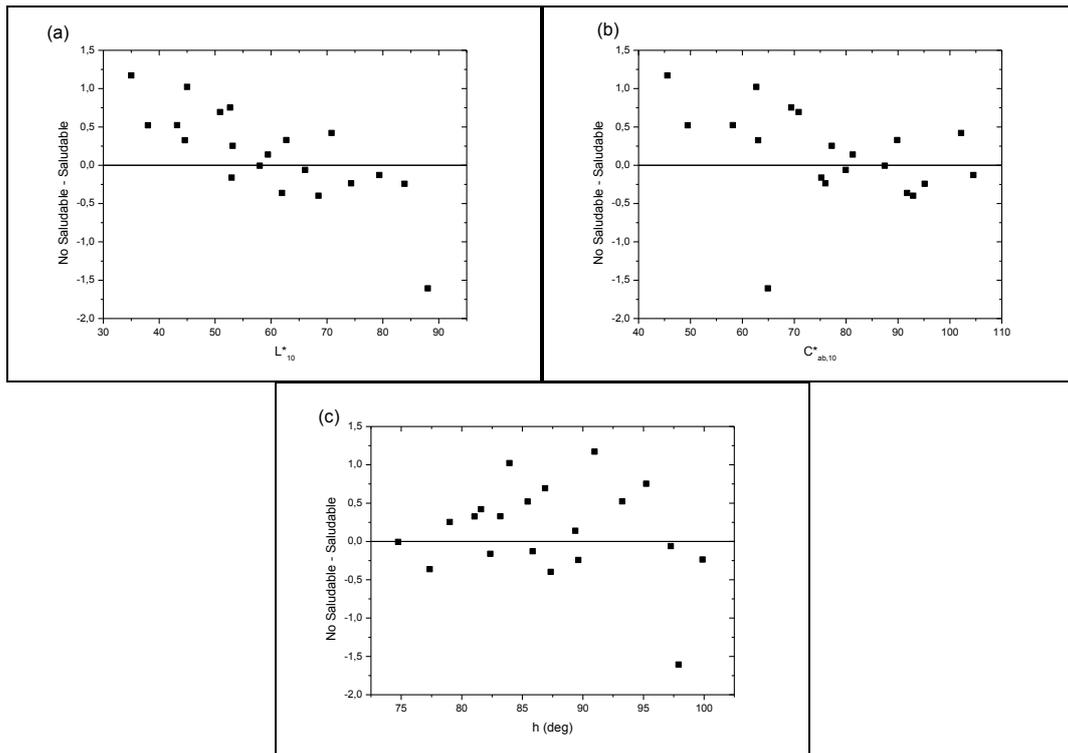


Figura 9.15: Valores z obtenidos en el grupo A para cada muestra en el caso de las emociones Saludable-No saludable frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h_{ab,10}$ (c).

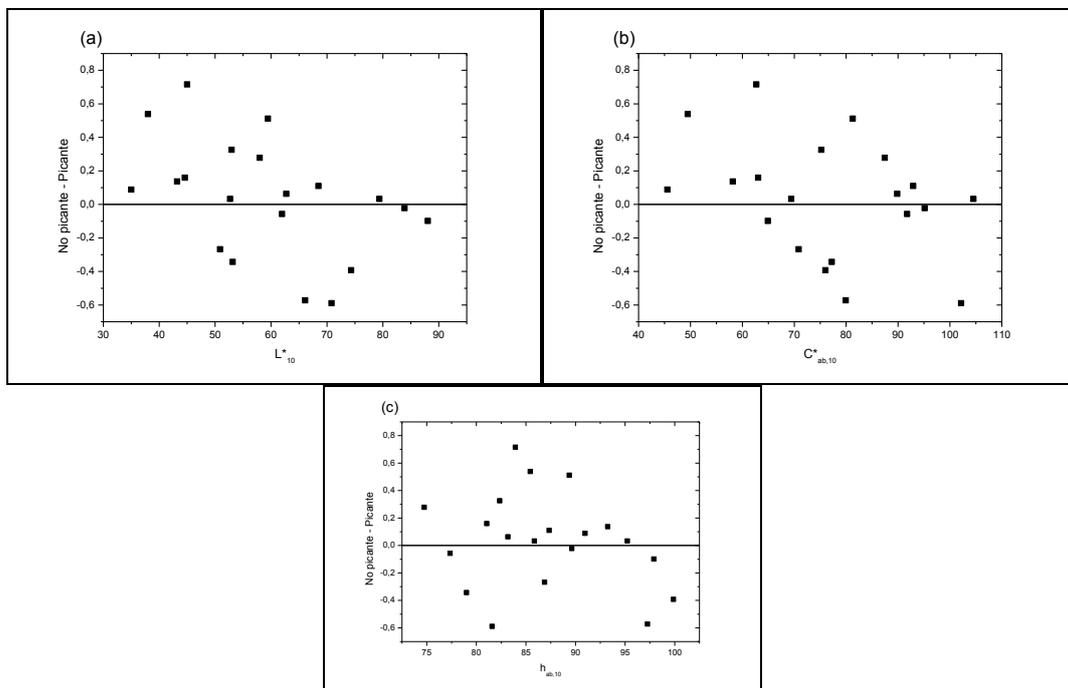


Figura 9.16: Valores z obtenidos en el grupo A para cada muestra en el caso de las emociones Picante-No picante frente a las coordenadas: L^*_{10} (a), $C^*_{ab,10}$ (b), y $h_{ab,10}$ (c).

V.6.- Modelos Predictivos.

Teniendo en cuenta que quizás uno de los objetivos más interesantes de este capítulo es dar respuesta a preguntas como ¿de qué color tiene que ser un aceite para que aparente ser saludable? o ¿cómo debe ser el color de un aceite de oliva para que parezca lo más natural posible?, en este apartado presentamos varios modelos, basándonos en los resultados obtenidos a lo largo del capítulo, que traten de responder a este tipo de preguntas. Para la elaboración de los modelos se ha tratado de mantener un equilibrio entre calidad del modelo (alto coeficiente de correlación de Pearson) y cierta simplicidad que nos permita interpretarlo. Este equilibrio se ha logrado mantener en el grupo B, pero en algunas emociones del grupo A no ha sido posible encontrar dicho equilibrio. Todos los ajustes de los datos han sido realizados por el método de la pseudoinversa [157].

V.6.1.- SALUDABLE-NO SALUDABLE.

En este par de emociones, para el grupo A se ha tomado una dependencia lineal en claridad y croma (Ecuación 9.2).

$$\begin{aligned}z_{saludable-no}^A &= -0.058L_{10}^* + 0.013C_{ab,10}^* + 1.673 \\ r &= 0.821\end{aligned}\tag{9.2}$$

Para el grupo B se tiene una dependencia similar.

$$\begin{aligned}z_{saludable-no}^B &= -0.016L_{10}^* + 0.005C_{ab,10}^* + 1.636 \\ r &= 0.838\end{aligned}\tag{9.3}$$

Viendo que el coeficiente que acompaña al croma en la Ecuación 9.3 tiene un valor muy bajo, es posible eliminar dicha dependencia obteniéndose un modelo lineal sólo con la claridad (Ecuación 9.4), cuyo coeficiente de correlación es muy similar al obtenido para el grupo A y sin una variación significativa en el coeficiente de correlación:

$$\begin{aligned}z_{saludable-no}^B &= -0.020L_{10}^* + 1.471 \\ r &= 0.820\end{aligned}\tag{9.4}$$

Si comparamos las Ecuaciones 9.2 y 9.4 podemos observar que mientras el grupo A tiene en cuenta el croma de los aceites para la emoción Saludable-No saludable, el

grupo B tan sólo tiene en cuenta la claridad. Además la variación (pendiente, y rango de variabilidad) de la emoción Saludable con la claridad es mayor en el grupo A que en el B, como cabría esperar.

V.6.2.- FRESCO-RANCIO.

Para el par de emociones Fresco-Rancio y el grupo A se ha tomado como mejor modelo el que depende linealmente sólo de la claridad y croma, pues eliminar el tono en este caso no suponía una disminución importante en el coeficiente de correlación:

$$\begin{aligned} z_{fresco-rancio}^A &= -0.026L_{10}^* + 0.021C_{ab,10}^* - 0.167 \\ r &= 0.808 \end{aligned} \quad (9.5)$$

En el caso del grupo B elegimos un modelo similar al de la Ecuación 9.4 ya que Fresco-Rancio y Saludable-No saludable están muy próximos en el espacio de emociones de color de este grupo:

$$\begin{aligned} z_{fresco-rancio}^B &= -0.016L_{10}^* + 0.1372 \\ r &= 0.823 \end{aligned} \quad (9.6)$$

Podemos ver en las Ecuaciones 9.5 y 9.6 que ambos modelos predicen que al disminuir la claridad aumenta la percepción de Frescura del aceite (aunque la pendiente es mayor para el grupo A que para el B), pero para el grupo A además hay una dependencia del croma, que es del mismo orden de magnitud que la claridad.

V.6.3.- NATURAL-ARTIFICIAL

En el grupo A para este par de emociones se ha escogido un modelo que sigue la misma tendencia que Aromático-Inodoro y Gusta-No gusta basándonos en los resultados obtenidos en las Figuras 9.7 y 9.8. Para obtener un coeficiente de correlación lo más alto posible se ha elegido un modelo que, además de tener términos lineales en claridad y croma, incorpora términos cruzados de tono (Ecuación 9.7). Aunque el penúltimo coeficiente de esta ecuación parece ser despreciable, hay que tener en cuenta que el producto de claridad, croma y tono es de un orden de magnitud distinto a los anteriores, y por tanto, el valor de este coeficiente debe ser bajo para que z esté entre -2.5 y 2.5 aproximadamente.

$$z_{natural-artificial}^A = 0.185L_{10}^* - 0.109C_{ab,10}^* - 0.002L_{10}^*h_{ab,10}^* + 0.002C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* - 9.235 \times 10^{-6}L_{10}^*C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* - 1.417$$

$$r = 0.771$$

En el caso del grupo B se tiene modelo similar al de la Ecuación 9.4 ya que son emociones muy próximas en el espacio de emociones de color correspondiente a este grupo (Ecuación 9.8).

$$z_{natural-artificial}^B = -0.027L_{10}^* + 1.962$$

$$r = 0.878$$

Se puede observar que ambos modelos son bastante diferentes, tanto en complejidad como en calidad de los ajustes. Esto sugiere dos cosas: en primer lugar, el hecho de conocer mejor lo relativo al aceite de oliva hace que el grupo A tenga en cuenta más atributos del color que el grupo B; en segundo lugar, es posible que el bajo coeficiente de correlación obtenido en la ecuación 9.7 no se deba a que la dependencia funcional sea incorrecta, sino a que los sujetos del grupo A no sólo evalúan el color del aceite de oliva, siendo necesario tener en cuenta otros atributos de apariencia como turbidez o brillo, siendo incluso probable que la información visual sea insuficiente como para obtener una respuesta fiable en lo que a esta emoción se refiere.

V.6.4.- GUSTA-NO GUSTA

Debido a la cercanía a la emoción Natural-Artificial en el espacio de emociones de color del grupo A, el modelo desarrollado para el par de descriptores Gusta-No gusta del grupo A sigue la misma dependencia que la planteada en la ecuación 9.7, una función compleja que depende de claridad, croma y tono.

$$z_{gusta-no\ gusta}^A = 0.418L_{10}^* - 0.298C_{ab,10}^* - 0.0043L_{10}^*h_{ab,10}^* - 0.0035C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* - 6.631 \times 10^{-6}L_{10}^*C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* + 0.025$$

$$r = 0.841$$

En el caso del grupo B se obtiene un modelo similar al de la ecuación 9.4 ya que son emociones muy próximas en el espacio de emociones de color correspondiente a este grupo (Ecuación 9.10):

$$\begin{aligned} z_{gusta-no\ gusta}^B &= -0.027L_{10}^* + 1.779 \\ r &= 0.873 \end{aligned} \quad (9.10)$$

Comparando las ecuaciones 9.8 y 9.10 podemos comprobar que para el grupo B ambos modelos tienen prácticamente los mismos coeficientes, esto quiere decir que a partir de estímulos de color, los sujetos del grupo B tienen prácticamente la misma respuesta emocional para los descriptores Gusta-No gusta que para Natural-Artificial.

En cambio, si comparamos las Ecuaciones 9.7 y 9.9 vemos que las constantes del modelo tienen valores distintos. Cabría decir que para los sujetos del grupo A un aceite puede gustar y ser natural o artificial. Además, la diferencia entre los coeficientes de correlación obtenidos nos muestra que la preferencia Gusta-No gusta queda mejor definida bajo un modelo basado sólo en coordenadas CIELAB que Natural-Artificial.

V.6.5.- AROMÁTICO-INODORO

El modelo planteado en la ecuación 9.11 corresponde a la respuesta emocional de Aromático-Inodoro del grupo A. Aunque por proximidad a Gusta-No gusta y Natural-Artificial debería tener una forma similar a la planteada en las ecuaciones 9.7 y 9.9 se comprobó que incluir términos dependientes del tono no suponían una variación importante en el coeficiente de correlación del ajuste del modelo.

$$\begin{aligned} z_{aromático-inodoro}^A &= -0.038L_{10}^* + 0.014C_{ab,10}^* + 1.347 \\ r &= 0.881 \end{aligned} \quad (9.11)$$

Por otro lado, para el grupo B se vio que un modelo similar, pero con un término de ángulo de tono en lugar de croma (Ecuación 9.12), resulta bastante satisfactorio:

$$\begin{aligned} z_{aromático-inodoro}^B &= -0.040L_{10}^* - 0.040h_{ab,10} + 6.659 \\ r &= 0.954 \end{aligned} \quad (9.12)$$

En ambos modelos los coeficientes que acompañan a la claridad son bastante similares. En cambio es sorprendente que en el grupo A tenga cierta influencia el croma (a mayor croma más aromático), y en el B una dependencia en el tono (menos verdoso, más aromático). El obtener un coeficiente de correlación más bajo para el grupo A no hace más que confirmar lo dicho anteriormente para Gusta-No gusta, que los sujetos de este grupo conocen, de manera indirecta, la complejidad de los atributos organolépticos

de los aceites de oliva. Por tanto, es lógico pensar que en los sujetos del grupo A la información de color es insuficiente como para obtener una respuesta emocional en algunos de los descriptores utilizados en este experimento.

V.6.6.- ÁSPERO-SUAVE

Puesto que el par Áspero-Suave en el grupo A está muy próximo a Fresco-Rancio (Figuras 9.7 y 98) parece lógico utilizar un modelo como el de la Ecuación 9.5, con el que efectivamente se obtiene un alto coeficiente de correlación (Ecuación 9.13). Este modelo además sigue el mismo tipo de dependencia que el planteado para la emoción Aromático-Inodoro.

$$\begin{aligned} z_{\text{áspero-suave}}^A &= -0.017L_{10}^* + 0.006C_{ab,10}^* + 0.9490 \\ r &= 0.848 \end{aligned} \quad (9.13)$$

Para el grupo B la dependencia que se propone es del mismo tipo que la del par Aromático-Inodoro en este grupo; es decir decrecimiento lineal con la claridad y el tono (Ecuación 9.14).

$$\begin{aligned} z_{\text{áspero-suave}}^B &= -0.016L_{10}^* - 0.040h_{ab,10} + 4.140 \\ r &= 0.909 \end{aligned} \quad (9.14)$$

En ambos grupos las respuestas emocionales de este par son, formalmente, similares a las obtenidas en el caso de Aromático-Inodoro. En el caso del grupo A hay influencia de la claridad y del croma pero no del tono; y en el grupo B las variables que influyen son claridad y tono, pero no croma. También se puede observar que el coeficiente de correlación es superior para el caso del grupo B que para el grupo A.

V.6.7.- SABROSO-INSÍPIDO

El modelo planteado para el par Sabroso-Insípido del grupo A se ha obtenido en base a los resultados del apartado anterior, una dependencia lineal en claridad y en tono (Ecuación 9.15):

$$\begin{aligned} z_{\text{sabroso-insípido}}^A &= -0.038L_{10}^* + 0.004h_{ab,10} + 2.438 \\ r &= 0.839 \end{aligned} \quad (9.15)$$

El bajo valor del coeficiente que acompaña al tono hace despreciable, de hecho, eliminar este coeficiente en el ajuste no supone un cambio significativo en el coeficiente de correlación. Esto sugiere que para el grupo A esta emoción sólo depende de la claridad.

En la ecuación 9.15 se ha mantenido el coeficiente del tono para poder comparar con el modelo de la Ecuación 9.16, correspondiente al grupo B. En este caso, el tipo de dependencia es decreciente en claridad y tono. Para el grupo B la influencia del tono en esta emoción es diez veces mayor que para el grupo A, y además, las diferencias entre los valores de los coeficientes de correlación vuelve a mostrar que la información de color da una respuesta emocional más definida en el grupo B que en el grupo A

$$\begin{aligned} z_{\text{sabroso-insípido}}^B &= -0.028L_{10}^* - 0.044h_{ab,10} + 5.970 \\ r &= 0.960 \end{aligned} \quad (9.16)$$

V.6.8.- AMARGO-DULCE

En el caso del grupo A y las emociones Amargo-Dulce fue necesario utilizar un modelo más complejo para tener un coeficiente de correlación superior a 0.8 (Ecuación 9.17). En este modelo hay que tener en cuenta claridad, croma y tono, además de algunos términos de grado 2.

$$\begin{aligned} z_{\text{amargo-dulce}}^A &= 0.418L_{10}^* - 0.335C_{ab,10}^* - 0.654h_{ab,10} - 0.004L_{10}^*h_{ab,10} + \\ &+ 0.003C_{ab,10}^*h_{ab,10} + 0.004h_{ab,10}^2 + 30.337 \\ r &= 0.814 \end{aligned} \quad (9.17)$$

El modelo correspondiente al grupo B (Ecuación 9.18) es más simple, con una dependencia lineal en claridad y en tono. Al añadir un término dependiente del croma no se observa una variación importante en el coeficiente de correlación, con lo que no hay una dependencia importante del croma para este grupo. De igual manera, aunque el coeficiente que acompaña a la claridad es muy bajo, no se puede despreciar, pues ello supone un descenso importante en el valor de coeficiente de correlación.

$$\begin{aligned} z_{\text{amargo-dulce}}^B &= -0.006L_{10}^* + 0.020h_{ab,10} - 1.253 \\ r &= 0.826 \end{aligned} \quad (9.18)$$

De nuevo, como ocurre con Natural-Artificial y con Gusta-No gusta, las diferencias en los modelos del grupo A y B pueden interpretarse teniendo en cuenta las dos ideas siguientes: los sujetos del grupo A evalúan de forma más compleja el color del aceite de oliva; y posiblemente para los sujetos del grupo A la información de color de un aceite de oliva sea insuficiente para dar una respuesta emocional completa. En cambio, los sujetos del grupo B tienden a simplificar su respuesta ante este producto.

V.6.9.- PICANTE-NO PICANTE

Para este par de emociones, el modelo propuesto en el caso del grupo A depende de croma, tono y claridad (Ecuación 9.19) y, aunque es un modelo que también tiene términos cruzados en el tono, el coeficiente de correlación obtenido es bastante bajo.

$$z_{\text{picante-nopicante}}^A = 0.225L_{10}^* - 0.200C_{ab,10}^* - 0.051h_{ab,10} - 0.002L_{10}^*h_{ab,10} + 0.002C_{ab,10}^*h_{ab,10} + 5.311 \quad (9.19)$$

$$r = 0.616$$

Sin embargo, esta emoción para el grupo B sigue una tendencia bastante sencilla. Como se ve en la Figura 9.11 parece haber una dependencia importante en tono de tipo decreciente que se refleja en el modelo que proponemos en la Ecuación 9.20.

$$z_{\text{picante-nopicante}}^B = -0.053h_{ab,10} + 4.305 \quad (9.20)$$

$$r = 0.891$$

Observamos que el grupo A necesita un modelo más completo y complejo para explicar (y con menor fiabilidad) la misma emoción que el grupo B. Este resultado no sorprende, pues el par de emociones Picante-No picante para el grupo A es uno de los más alejados de la esfera de radio unidad (Figura 9.8) y el grupo que conoce los aceites de oliva constata, de forma indirecta, que este atributo es difícil de percibir. En cambio, al desconocer los aceites de oliva, los sujetos del grupo B posiblemente siguen el estereotipo en el que lo más rojizo (menor tono) es lo más picante.

En la Tabla 9.6 tenemos los modelos planteados para ambos grupos y los 9 pares de emociones estudiadas. Se puede comprobar que, en general, los modelos del grupo A o son más complejos o tienen un coeficiente de correlación más bajo que en el grupo B. Esto confirma lo que se ha dicho a lo largo de todo el capítulo, las emociones de color

en aceite de oliva son más complejas para los sujetos del grupo A. Los sujetos de este grupo necesitan más información para tener la misma respuesta emocional que los sujetos del grupo B.

Tabla 9.6
Resumen de los modelos desarrollados.

| Emoción | Grupo | Modelo Predictivo | r |
|-------------------------------|-------|---|-------|
| Saludable- No Saludable | A | $-0.058L_{10}^* + 0.013C_{ab,10}^* + 1.673$ | 0.821 |
| | B | $-0.020L_{10}^* + 1.471$ | 0.820 |
| Fresco- Rancio | A | $-0.026L_{10}^* + 0.021C_{ab,10}^* - 0.167$ | 0.808 |
| | B | $-0.016L_{10}^* + 0.1372$ | 0.823 |
| Natural- Artificial | A | $0.185L_{10}^* - 0.109C_{ab,10}^* - 0.002L_{10}^*h_{ab,10}^* +$ $+0.002C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* - 9.235 \times 10^{-6} L_{10}^*C_{ab,10}^*h_{ab,10}^* - 1.417$ | 0.771 |
| | B | $-0.027L_{10}^* + 1.962$ | 0.878 |
| Gusta-No Gusta | A | $0.418L_{10}^* - 0.298C_{ab,10}^* - 0.0043L_{10}^*h_{ab,10} -$ $-0.0035C_{ab,10}^*h_{ab,10} - 6.631 \times 10^{-6} L_{10}^*C_{ab,10}^*h_{ab,10} + 0.025$ | 0.841 |
| | B | $-0.027L_{10}^* + 1.779$ | 0.873 |
| Aromático- Inodoro | A | $-0.038L_{10}^* + 0.014C_{ab,10}^* + 1.347$ | 0.881 |
| | B | $-0.040L_{10}^* - 0.040h_{ab,10} + 6.659$ | 0.954 |
| Áspero- Suave | A | $-0.017L_{10}^* + 0.006C_{ab,10}^* + 0.9490$ | 0.848 |
| | B | $-0.016L_{10}^* - 0.040h_{ab,10} + 4.140$ | 0.909 |
| Sabroso- Insípido | A | $-0.038L_{10}^* + 0.004h_{ab,10} + 2.438$ | 0.839 |
| | B | $-0.028L_{10}^* - 0.044h_{ab,10} + 5.970$ | 0.960 |
| Amargo- Dulce | A | $0.418L_{10}^* - 0.335C_{ab,10}^* - 0.654h_{ab,10} - 0.004L_{10}^*h_{ab,10} +$ $+0.003C_{ab,10}^*h_{ab,10} + 0.004h_{ab,10}^2 + 30.337$ | 0.814 |
| | B | $-0.006L_{10}^* + 0.020h_{ab,10} - 1.253$ | 0.826 |
| Picante- No Picante | A | $0.225L_{10}^* - 0.200C_{ab,10}^* - 0.051h_{ab,10} -$ $-0.002L_{10}^*h_{ab,10} + 0.002C_{ab,10}^*h_{ab,10} + 5.311$ | 0.616 |
| | B | $-0.053h_{ab,10} + 4.305$ | 0.891 |

REFERENCIAS

112. Plutchik R: **Emotion, a psychoevolutionary synthesis**. New York; 1980.
113. Birren F: **Color & human response: Aspects of light and color bearing on the reactions of living things and the welfare of human beings**. New York; 1978.
114. Adams FM, Osgood CE: **A Cross-Cultural Study of the Affective Meanings of Color**. *Journal of Cross-Cultural Psychology* 1973, **4**(2):135-156.
115. Johnson A, Johnson O, Baksh M: **The Colors of Emotions in Machiguenga**. *American Anthropologist* 1986, **88**(3):674-681.
116. Sato T, Kajiwara K, Hoshino H, Nakamura T: **Quantitative evaluation and categorising of human emotion induced by colour**. *Adv Colour Sci Technol* 2000, **3**:53-59.
117. Xin JH, Cheng KM, Taylor G, Sato T, Hansuebsai A: **Cross-regional comparison of colour emotions Part II: Quantitative analysis**. *Color Research & Application* 2004, **29**(6):451-457.
118. Ou LC, Luo MR, Woodcock A, Wright A: **A study of colour emotion and colour preference. Part I: Colour emotions for single colours**. *Color Research & Application* 2004, **29**(3):232-240.
119. Osgood C, Suci G, Tannnbaum P: **The measurement of meaning**; 1957.
120. Norman R, Scott W: **Color and Affect: A review and semantic evaluation**. *The Journal of General Psychology* 1952, **46**:185-223.
121. Kwallek N, Lewis CM, Lin-Hsiao JWD, Woodson H: **Effects of nine monochromatic office interior colors on clerical tasks and worker mood**. *Color Research & Application* 1996, **21**(6):448-458.
122. Ou LC: **Quantification of Colour Emotion and Colour Harmony**. Leeds, UK.: Universitu of Leeds; 2004.
123. Ou LC, Luo MR, Woodcock A, Wright A: **A study of colour emotion and colour preference. Part II: Colour emotions for two-colour combinations**. *Color Research & Application* 2004, **29**(4):292-298.
124. Ou LC, Luo MR, Woodcock A, Wright A: **A study of colour emotion and colour preference. Part III: Colour preference modeling**. *Color Research & Application* 2004, **29**(5):381-389.
125. Thurstone L: **A Law of Comparative Judgment (reprint of the original)**. *Psychological Review* 1994, **101**(2):266-270.
126. Torgerson W: **Theory and Methods of Scaling**. New York; 1958.
127. Nemcsics A: **Colour Dynamics: Environmental Colour Design**; 1993.
128. Crozier WR: **The meanings of colour: preferences among hues**. *Pigment & Resin Technology* 1999, **28**:6-14.
129. Cohn J: **Experimentelle Untersuchugen Über die Gefühlston und der Farben, Helligkeiten, und Ihrer Combinationen**. *Philosophische Studien* 1894, **10**:562-603.
130. Roa JM, Moreno MP, Vacas MC, Melgosa M: **Color preferences in personal and social settings for Spanish teenagers**. *Atti Fondazione Giorgio Ronchi* 2001, **56**:29-43.
131. Roa JM, Moreno MP, Vacas MC, Melgosa M: **Preferencias de color y modos de reacción y adaptación en adolescentes**. *Scntia* 2001, **7**:29-45.
132. Dorcus RN: **Colour preferences and colour associations**. *J Genet Psychol* 1926, **33**:399-434.

-
133. Child IL, Hansen JA, Hornbeck FW: **Age and sex differences in children's color preferences.** *Child Dev* 1968, **39**:237-247.
 134. Garth TR: **A Color Preference Scale for One Thousand White Children.** *Journal of Experimental Psychology* 1924, **7**(3):233-241.
 135. Shen NC: **The Color Preference of 1368 Chinese Students, with Special Reference to the Most Preferred Color.** *The Journal of Social Psychology* 1937, **8**(2):185 - 204.
 136. Eysenck HJ: **A critical and experimental study of color preferences.** *Am J Psychol* 1941, **54**:385-391.
 137. Camgöz N, Yener C, Güvenç D: **Effects of hue, saturation, and brightness on preference.** *Color Research & Application* 2002, **27**(3):199-207.
 138. Garth TR: **The Color Preferences of Five Hundred and Fifty-Nine Full-Blood Indians.** *Journal of Experimental Psychology* 1922, **5**(6):392-418.
 139. Choungorian A: **Color preference and cultural variation.** *Perceptual and Motor Skills* 1968, **26**:1203-1206.
 140. Gescheider GA: **The Measurement of Sensory Attributes.** In: *Psychophysics Method and Theory.* Edited by Wiley. New Jersey; 1976: 84-124.
 141. Gao XP, Xin JH, Sato T, Hansuebsai A, Scalzo M, Kajiwara K, Guan SS, Valldeperas J, Lis MJ, Billger M: **Analysis of cross-cultural color emotion.** *Color Research & Application* 2007, **32**(3):223-229.
 142. Moyano M: **Estudio del color de aceites de oliva vírgenes de Andalucía.** Sevilla: Universidad de Sevilla; 2002.
 143. Gutierrez R, Gutierrez F: **Método rápido para definir y clasificar el color de los aceites de oliva vírgenes.** *Grasas y Aceites* 1986, **37**:2.
 144. Melgosa M, Huertas R, Hita E, Roa J, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Performance of two color scales for virgin olive oils: Influence of ripeness, variety, and harvest season.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2005, **82**(1):21-25-25.
 145. Solé MA: **Algunas observaciones sobre la evolución del color del aceite de la variedad 'Arbequina' en la Comarca de Les Garrigues durante el periodo de recolección.** In: *I Simposi de l'olivera 'Arbequina' en Catalunya.* Lérida; 1995: 163-166.
 146. Olías JM, Gutierrez F: **Sobre el envasado del aceite de oliva en recipientes de uso comercial. IV. La conservación en recipientes de vidrio, hojalata, PVC y polietileno. Evolucion de la prueba de Kreis y del color de los aceites.** *Grasas y Aceites* 1971, **22**(2):4.
 147. Melgosa M, Perez M, Hita E, Moyano M, Alba J, Heredia F: **Precision and accuracy in the color specification of virgin olive oils from the bromthymol blue method.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2000, **77**(10):1093-1100-1100.
 148. Melgosa M, Perez M, Hita E, Heredia F, Alba J, Moyano M: **Reproducibility of the bromthymol blue standards used for color specification of virgin olive oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2001, **78**(3):265-270.
 149. AENOR: **Índice de color ABT. UNE 55021-63.** In. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación.; 1997.
 150. **Asociación Española de la Industria y el Comercio Exportador del Aceite de Oliva**
 151. Santosa M, Abdi H, Guinard J-X: **A modified sorting task to investigate consumer perceptions of extra virgin olive oils.** *Food Quality and Preference* 2010, **21**(7):881-892.

152. Ishihara S: **Test for colour-blindness**. Tokyo; 1973.
153. Pietarinen J: **The law of categorical judgment and the measurement of color constancy**. *Scandinavian Journal of Psychology* 1966, **7**(1):197-200.
154. García PA, Huertas R, Melgosa M, Cui G: **Measurement of the relationship between perceived and computed color differences**. *J Opt Soc Am A* 2007, **24**(7):1823-1829.
155. Jolliffe I: **Principal Component Analysis**. In. Edited by Springer. New York; 2002.
156. **Análisis Sensorial de Aceite Virgen de Oliva**
[http://www.percepnet.com/cien12_03.htm]
157. Penrose R: **A generalized inverse for matrices**. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1955, **51**(3).

CAPÍTULO 8

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE MADUREZ DE LA ACEITUNA POR ANÁLISIS DE IMAGEN

Aceituna, una por San Juan y ciento en Navidad
Refrán popular.

CAPÍTULO 8: DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE MADUREZ DE LA ACEITUNA POR ANÁLISIS DE IMAGEN

El aceite, que se ha formado en la aceituna, se acumula en el fruto a lo largo del tiempo de su maduración, esta acumulación de aceite se da en tres fases [158]:

- *Biosíntesis lenta*: El fruto prácticamente no acumula lípidos.
- *Biosíntesis acelerada*: Es el periodo de máxima actividad, aumenta rápidamente el contenido graso del fruto. Puede situarse, en principio, cuando hay viraje en el color de la aceituna del verde intenso al verde-amarillento.
- *Estacionaria*: Correspondiente a los frutos maduros, en que la cantidad total de aceite no varía.

Paralelamente a esta acumulación de aceite se producen otros cambios en la aceituna (sobre todo disminución de humedad). Es importante señalar que el contenido graso expresado sobre materia seca no varía una vez la aceituna ha alcanzado la madurez.

De manera simultánea el color externo del fruto varía desde un verde intenso a una piel negra y, posteriormente, el interior de la aceituna evoluciona de blanco a un tono violáceo. Por tanto es muy conveniente seleccionar el momento óptimo de recogida, al igual que ocurre por ejemplo en la vendimia de la uva [159]. Para este propósito se utiliza el índice de madurez de la aceituna. Para calcularlo se sigue el siguiente procedimiento: se toman 2 kg de aceitunas situadas a la altura del operador y

en las cuatro orientaciones del árbol, se homogeniza la muestra, de la cual se separan 100 frutos al azar que se clasifican según las siguientes categorías [158]:

- 0-Piel verde intenso.
- 1-Piel verde amarillento.
- 2-Piel verde con manchas rojizas en menos de la mitad del fruto. Inicio de envero.
- 3-Piel rojiza o morada en más de la mitad del fruto. Final de envero.
- 4-Piel negra y pulpa blanca.
- 5-Piel negra y pulpa morada sin llegar a la mitad de la pulpa.
- 6-Piel negra y pulpa morada sin llegar al hueso.
- 7-Piel negra y pulpa morada totalmente hasta el hueso.

Se llama Índice de Madurez al sumatorio del número de frutos de cada categoría, por el valor numérico de su categoría, dividido por 100, es decir, siendo A,B,C,D,E,F,G,H el número de frutos de cada categoría 0,1,2,3,4,5,6,7 respectivamente, el índice de madurez es el valor promedio de cada categoría:

$$IM = \frac{A \times 0 + B \times 1 + C \times 2 + D \times 3 + E \times 4 + F \times 5 + G \times 6 + H \times 7}{N^{\circ} \text{ total de aceitunas}} \quad (8.1)$$

Hay algunas aceitunas, como la manzanilla, que no llegan a tener la piel completamente negra, pero para las variedades cuyo color varía desde el índice 0 al 7 (Picual, Hojiblanca, Lechín, Cornicabra, etc.), el momento óptimo de recolección para obtener un mayor rendimiento de la aceituna es cuando el Índice de Madurez alcanza valores comprendidos entre 3 y 4 [160]. Por tanto, en función del tamaño de la finca y del periodo estimado de recolección, se debe adelantar la fecha de inicio de la recolección para que la mayor parte de la cosecha se haga con un índice igual a 3.5 aproximadamente si se desea obtener la mayor cantidad de aceite. En cambio, en olivar de mesa, es más recomendable efectuar la recolección cuando las aceitunas están como máximo con índice 1 [159].

Hay otros métodos que ofrecen una mejor estimación del momento ideal de la recolección de la aceituna, como el rendimiento graso sobre muestra húmeda y sobre muestra seca y la humedad de la aceituna, pero para poder conocer estos parámetros es necesario disponer de las instalaciones, el equipo necesario y unos conocimientos específicos de análisis químico [158].

I.- SEGMENTACIÓN DE IMÁGENES

Cuando se habla de segmentación de imagen nos referimos a la técnica que seguimos para dividir la imagen en partes distintas. Normalmente la segmentación de imágenes se utiliza para trabajar únicamente con las regiones de la imagen que tienen la información que son de interés [161]. En general, la segmentación automática es una de las tareas más complicadas y costosas computacionalmente dentro de todo el procesamiento de las imágenes, y de ella depende que el resultado final sea exitoso o fallido. Por tanto, la segmentación automática de la imagen es uno de los apartados en los que hay que ser más cuidadosos dentro del análisis de la imagen [162].

Los algoritmos de segmentación se basan en dos propiedades básicas: discontinuidad y similitud. Con los algoritmos basados en discontinuidad se intenta dividir la imagen en base a los cambios bruscos en algún atributo. Por ejemplo en el caso de una imagen RGB estaríamos hablando de un cambio brusco en alguno de los canales de color o en los tres simultáneamente entre píxeles cercanos. Este tipo de métodos se utilizan para detectar puntos, líneas y bordes de la imagen. Los algoritmos dentro de la segunda categoría, similitud, están basados en las técnicas de umbrales, crecimiento de regiones, y técnicas de división y fusión [163].

Puesto que nuestro interés está en obtener la información de color de los frutos del olivo explicaremos en qué consisten las técnicas de umbrales y, en concreto, nos centraremos en la técnica de agrupamiento de puntos (*clustering*) por el método de *K-means* [164, 165]. Aunque vamos a explicar este método en el nivel de grises, en la mayor parte de los casos, estas técnicas se pueden generalizar de forma directa a los tres canales de color RGB de una imagen, ya que es posible tratarlos de forma independiente.

I.1.- Técnicas de umbrales y K-means.

Si representamos el número de puntos que tienen un cierto valor de gris frente a dicho valor de gris para los distintos niveles de gris posibles obtendremos el histograma de una imagen [166]. Supongamos que nuestra imagen tiene el fondo blanco y el resto de la imagen es oscura, como la de la Figura 8.1, visualmente se puede ver que el fondo tiene un valor de gris alto (es blanco) y las aceitunas un valor de gris bajo. Esto se puede reconocer en un el histograma adyacente, en el que está representado el número de

pixeles con un valor de intensidad de gris determinado. En este caso, a mayor nivel de gris mayor es la intensidad del blanco. Podemos filtrar la imagen imponiendo que tan sólo poseen información útil los pixeles cuyo valor de intensidad de gris están dentro de unos valores umbral, por encima o por debajo (en el caso de la Figura del ejemplo nos estamos quedando por debajo de un cierto umbral T).

$$I(x, y) \leq T \quad \text{ó} \quad I(x, y) \geq T$$

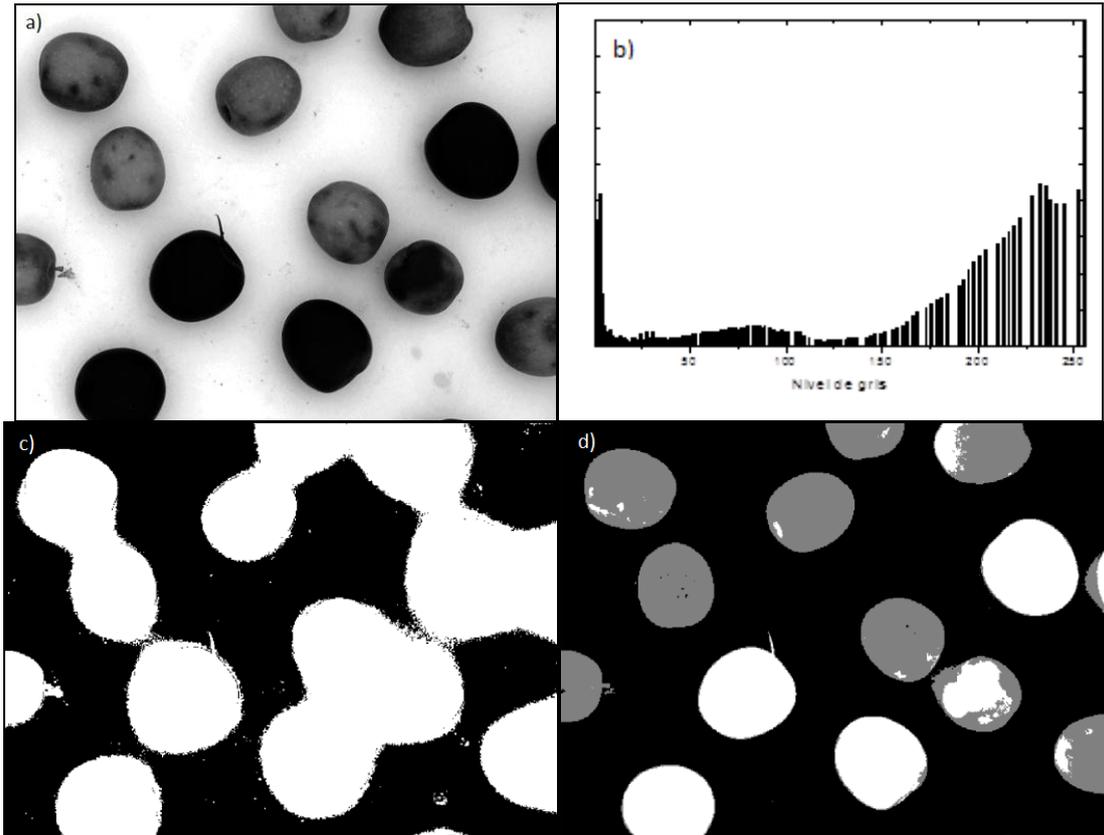


Figura 8.1: a) Fotografía en blanco y negro; b) histograma de la fotografía en la que se indica el número de puntos en cada nivel de gris; c) imagen segmentada por la técnica del umbral igual a un valor de intensidad 200 d) imagen segmentada con dos umbrales, uno a 25 y otro a 120.

Con el método de umbral se consigue una copia de la imagen, en la que los valores que están fuera del umbral tienen un valor 0 y los que están dentro del umbral tienen un valor igual a 1. Si fijamos el umbral de nuestra imagen en un valor igual a 200 tendríamos como resultado la imagen de la Figura 8.1.c y sabríamos con alguna certeza que las coordenadas con una intensidad igual a 0 corresponden al fondo. Como se puede comprobar en el ejemplo, este método tiene sus inconvenientes, pues el utilizar un criterio tan restrictivo como un umbral fijo hace extremadamente complicado distinguir el fondo de los brillos y de las sombras. También es posible utilizar dos umbrales para

identificar los dos tipos de aceitunas de la foto, las negras corresponden a las que tienen una intensidad inferior a 25 (en la máscara de la Figura 8.1.d están marcadas con color blanco), y las grises las que tienen una intensidad entre 25 y 120 y el fondo una intensidad superior a 200. Haciendo la segmentación de esta forma se tendría como resultado el que se muestra en la Figura 8.1.d.

Esta última idea de plantear varios umbrales distintos en una imagen nos lleva a las llamadas técnicas de clasificación o clustering, que se pueden utilizar si conocemos, en un principio, el número de unidades a diferenciar y clasificar. En nuestro ejemplo, si separamos fondo de aceituna tenemos dos *clusters* distintos, si además queremos separar fondo, aceitunas negras y aceitunas grises tendremos tres clusters. En el caso de buscar K clusters significativos dentro de nuestras variables, la imagen se puede segmentar asignando a cada pixel una de las K *etiquetas-cluster*. La complejidad de esta clasificación va a depender del número de variables y del número de *clusters*. En el caso particular que de conocer el número de clusters se puede emplear el algoritmo *LBG* o *K-means* [165].

Este algoritmo permite determinar iterativamente el centroide de cada uno de los K clusters y la partición del espacio de los parámetros en K zonas, una para cada cluster. Partiendo de una estimación inicial para los centroides, se clasifica los datos según esos centroides. A partir de los datos clasificados para cada cluster se vuelve a determinar el centroide para ese cluster. Esto se repite hasta que la posición de los centroides de los clusters y la clasificación de los datos no cambia apreciablemente. La imagen segmentada viene dada entonces por las etiquetas correspondientes a la última clasificación. El proceso se puede esquematizar de la siguiente forma y se resume en la Figura 8.2 [165]:

- 1- Inicialmente se seleccionan K los centroides iniciales de los K -grupos, lo más usual es hacer varias inicializaciones aleatorias dentro de los intervalos de trabajo y se eligen los centroides que menores distancias promedio den.
- 2- Se calculan las distancias de los objetos a cada uno de los centroides. Se agrupa en función a la mínima distancia con respecto a todos los centroides.
- 3- Se actualizan los centroides como el valor medio de todos los objetos asignados a ese grupo.

4- Se repite el paso 2 y 3 hasta que se llega a una cierta convergencia.

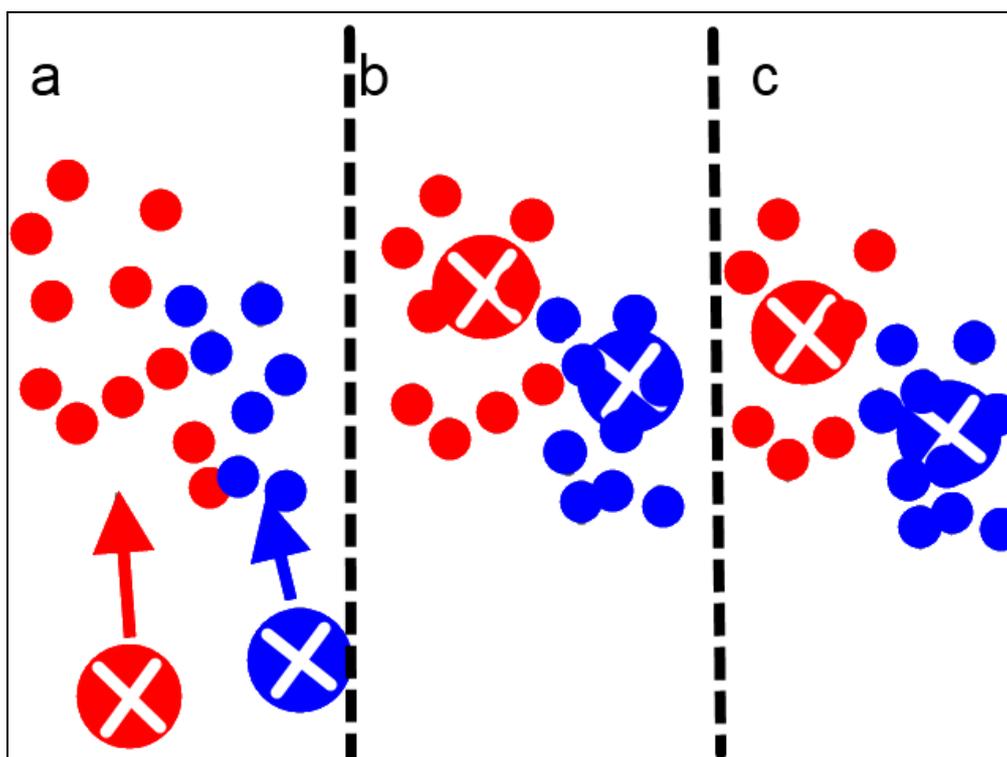


Figura 8.2: Esquema de la técnica K-means: a) Los centroides de los clusters son situados de forma aleatoria y se seleccionan los puntos más cercanos. b) Los centroides se mueven al centro de cada agrupación y se vuelven a seleccionar los puntos más cercanos. c) Se repite este proceso hasta lograr convergencia

II.- MATERIAL Y MÉTODO

II.1.- Material

Durante la cosecha de la temporada 2009-2010 fueron seleccionados 5 grupos de aproximadamente 100 aceitunas en perfecto estado que fuesen de índice de madurez claramente 0, 1, 2, 3 y 4 (o mayor) respectivamente, a estos cinco conjuntos de muestras los llamaremos muestras de “calibración”. Además de estas muestras también se eligieron al azar 14 grupos de 100 aceitunas cada uno correspondientes a distintas recolectas y en diversos grados de maduración. Estos últimos grupos serán llamados los “grupos test” para comprobar la fiabilidad del método. Los grupos test están formados por aceitunas tal y como son procesadas en la almazara. Es importante señalar que, aunque fueron lavadas todas las aceitunas, estas tienen los característicos golpes e imperfecciones consecuencia de la recolección de las mismas. Tanto las muestras de calibración como las muestras test fueron seleccionadas por miembros de la Almazara

Experimental del Instituto de la Grasa (CSIC, Sevilla). Debido a que este método tan solo obtiene imágenes del exterior de la aceituna, no se pueden distinguir aceitunas que están entre los índices 4, 5, 6 y 7 ya que para conocer su estado de maduración es necesario tomar una imagen del interior de la misma para estudiar la pulpa.

A cada uno de los 19 grupos (5 de calibración y 14 grupos test) se les tomo el índice de madurez de forma visual por expertos siguiendo el método especificado anteriormente el mismo día de su recolección. Siempre menos de 3h después de haberle tomado el índice de madurez se le tomo una fotografía a cada grupo de aceitunas. Para que la segmentación tuviese éxito se tuvo especial cuidado de que todas las aceitunas estuviesen ligeramente separadas unas de otras en las fotografías (ver Figura 8.3). Para la adquisición de imágenes se usó el sistema DigiEye. El equipo consta de una cabina de iluminación, una cámara digital y un ordenador. La cámara digital usada para la captura de las imágenes de objetos está colocada en la parte superior de la cabina de iluminación, fabricada por VeriVide Ltd., diseñada para que la iluminación de la muestra sea indirecta con una cámara digital calibrada Nikon D80 de 10.2 megapíxeles y un objetivo Nikkor 35 mm f/2D..



Figura 8.3: fotografía de una de las muestras.

Es importante señalar que el DigiEye no es un colorímetro propiamente dicho, para poder usarlo como tal antes de cada medida es necesario realizar una calibración

previa tomando una imagen de una carta de color Gretag Macbeth de 140 chips de reflectancia conocida. A continuación se correlacionan los valores RGB de la imagen con los valores triestímulo XYZ que se obtienen a partir de las reflectancias conocidas de la carta. Esta correlación se hace por medio de tres polinomios de 35 términos de la forma [167]:

$$\begin{aligned}
 X = & a_{i1} + a_{i2}R + a_{i3}G + a_{i4}B + a_{i5}RG + a_{i6}RB + a_{i7}GB + a_{i8}R^2 + a_{i9}G^2 + a_{i10}B^2 + a_{i11}RGB \\
 & + a_{i12}R^3 + a_{i13}R^2G + a_{i14}R^2B + a_{i15}G^3 + a_{i16}G^2R + a_{i17}G^2B + a_{i18}B^3 + a_{i19}B^2R + a_{i20}B^2G + \\
 & a_{i21}R^4 + a_{i22}G^4 + a_{i23}B^4 + a_{i24}R^3G + a_{i25}R^3B + a_{i26}G^3R + a_{i27}G^3B + a_{i28}B^3R + a_{i29}B^3G + \\
 & a_{i30}R^2B^2 + a_{i31}R^2G^2 + a_{i32}B^2G^2 + a_{i33}R^2GB + a_{i34}B^2RG + a_{i35}G^2RB
 \end{aligned}$$

Variando i de 1 a 3 para X , para Y o para Z . Estos ajustes fueron realizados por medio del método de la pseudoinversa [168], que permite hacer ajustes lineales en varias dimensiones. En todos los casos el coeficiente de correlación para los ajustes fue siempre superior a 0.998 tomando como correcta la correlación entre RGB obtenidos por la cámara y los valores XYZ para los 140 chips de la carta de color.

Al triplete RGB de cada pixel se le aplicó esta transformación para obtener las coordenadas XYZ y, así poder calcular las coordenadas CIELAB de cada pixel de la imagen. Para minimizar los efectos de ruido espacial en la foto se promediaron cada grupo de 5x5 pixeles contiguos que no estuviesen en el borde de cada una de las regiones segmentadas, estos 25 pixeles fueron tratados como un único pixel sin perder prácticamente información de la imagen debido a la alta resolución de cada una de las fotografías (1936x1296).

II.2.- Método de identificación de índice de madurez de las aceitunas.

II.2.a-Tratamiento de la imagen y segmentación

Para poder obtener sólo la información de las aceitunas cada una de las imágenes fue segmentada por el método de *K-Means* en el espacio RGB, imponiendo la existencia de dos clusters, uno de ellos corresponde con el fondo (de valores RGB muy altos) y el otro clúster corresponde a las aceitunas (de valores R y G variables pero valores de B bajos). También se realizó la segmentación en los espacios XYZ y CIELab, pero los resultados obtenidos no fueron tan buenos como los obtenidos en RGB.

Hacer únicamente la segmentación no es suficiente, pues en muchos casos las regiones más claras de la aceituna o los brillos son identificadas como “fondo blanco”. Para solucionarlo se eliminaron de la máscara obtenida tras el clústering los mínimos que se encontraban rodeados de máximos y se cambiaron a máximos [169]. En otras palabras, los agujeros en cada una de las aceitunas fueron eliminados y se identificaron como una sola aceituna. Además con el método de segmentación empleado las manchas en el papel quedan agrupadas en el cluster que corresponde a las aceitunas y no al fondo, lo cual también falsea la medida. Para evitar este problema se tomó el área de cada una de las regiones identificadas y se eliminaron las de área inferior a 40 píxeles. Finalmente se etiqueta cada una de las regiones independientes, es decir cada aceituna de la imagen, escaneando uno a uno los píxeles de la imagen y asignándole el mismo número a los píxeles identificados como no-fondo y que sean contiguos. Finalmente queda una máscara que nos da información de la posición de cada una de las aceitunas, lo que nos permite identificar de forma independiente cada una de ellas.

II.2.b-. Estimación del índice de madurez a través del análisis de la imagen

Puesto que los grupos de calibración tienen el mismo índice de madurez, se obtuvo el centro de gravedad de las coordenadas de color de todos los píxeles. Tomaremos cada uno de estos centroides como los correspondientes al color característico de las aceitunas en cada una de las etapas de su maduración. Sin embargo la apariencia de la aceituna depende de la variedad de aceituna que se trate. Para tener en cuenta esta variabilidad definiremos un elipsoide en torno a los centroides anteriormente definidos cuyos semiejes corresponden con la desviación estándar en L_{10}^* en a_{10}^* y en b_{10}^* .

En el caso de las muestras test, también se definió el elipsoide centrado en el valor promedio y de semiejes iguales a las desviaciones estándar, pero en este caso en lugar de definir el elipsoide para el grupo entero se definió un elipsoide para cada una de las aceitunas de cada grupo.

- 1- Para conocer el índice de madurez de la aceituna se ha seguido el siguiente razonamiento: Si su elipsoide asociado hace intersección con alguno de los elipsoides de calibración entonces la aceituna tiene el mismo índice de madurez que el elipsoide con el que intersecciona (ver Figura 8.4.b).

- 2- Si intersecta con más de un esferoide de calibración entonces se le asigna al que corresponda la mínima distancia de la superficie del elipsoide problema al centro de cada uno de los elipsoides de calibración(ver Figura 8.4.c).
- 3- En el caso de no hacer intersección con ninguno de los elipsoides de calibración se busca la mínima distancia desde la superficie del elipsoide problema al centro de los elipsoides de calibración y se asigna el índice de madurez del elipsoide de calibración con menor distancia(ver Figura 8.4.a).

Estos tres casos están representados en la Figura 8.4. Se ha incluido el criterio 2 porque, como se verá en el apartado de resultados, los elipsoides de calibración del índice de madurez 2 y del 3 están muy cercanos entre sí en el espacio CIELAB y con este criterio podemos discernir a que estado pertenece el elipsoide de las aceitunas test.

Finalmente, siguiendo la filosofía del método tradicional, para obtener el índice de madurez de todo un conjunto de aceitunas se calcula la media aritmética de cada uno de los índices de madurez de las aceitunas.

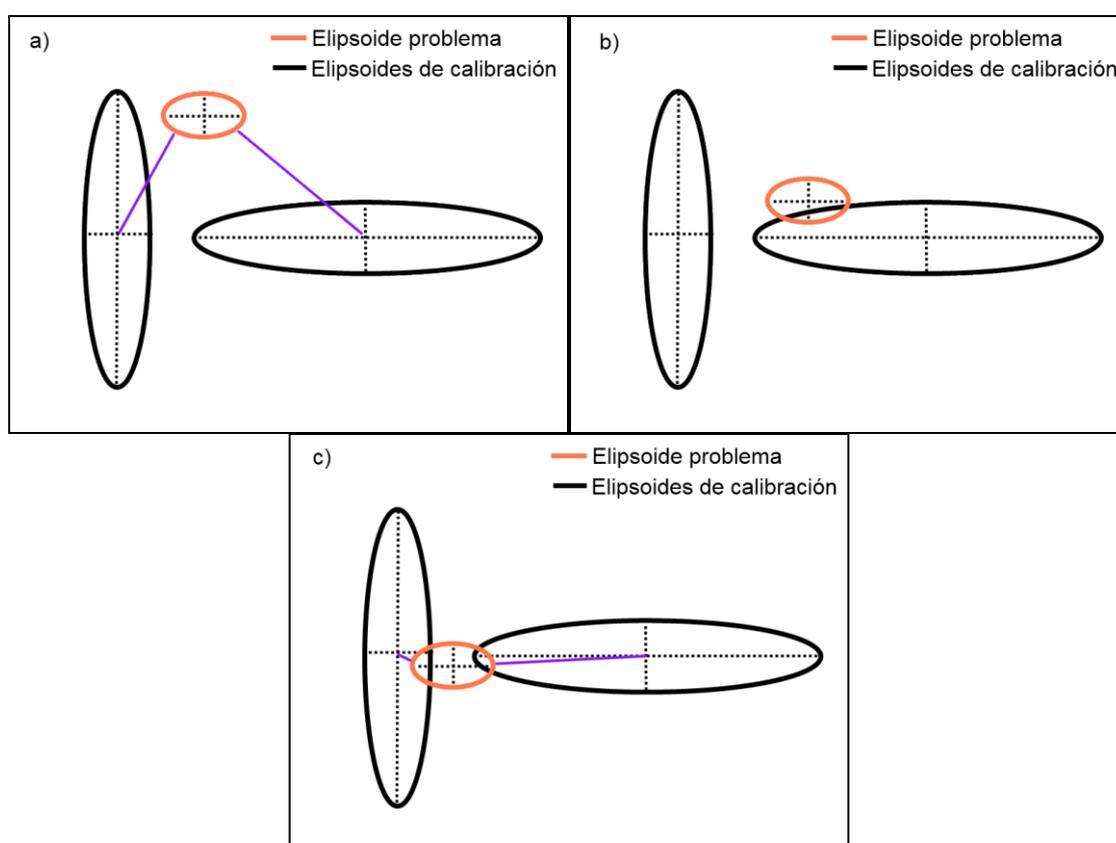


Figura 8.4: Los tres posibles casos que se pueden dar entre aceituna “problema” (verde) y los elipsoides de calibración (negro). En cada uno de los casos el criterio de similitud a un índice de madurez u otro cambia.

III.- RESULTADOS

En la Figura 8.5 se observan las distintas etapas en el proceso de segmentación de la imagen. En la Figura 8.5.a tenemos la imagen tal y como se tomó donde se ha eliminado un círculo central que correspondía al blanco de referencia. El siguiente paso es distinguir el fondo del no-fondo, eliminar brillos en la máscara. La Figura 8.5.b muestra el resultado con el fondo en negro y el no-fondo en blanco. El último paso es etiquetar cada una de las regiones cerradas como una aceituna independiente, como se observa en la Figura 8.5.c. En este último paso se muestra la importancia de tener una buena imagen para poder discernir unas aceitunas de otras, por ejemplo, en la imagen mostrada en la mitad izquierda hay varias parejas de aceitunas muy cercanas y el algoritmo las trata como un solo objeto y esto tiene como consecuencia el que la dispersión del elipsoide asociado a esa “aceituna” será mayor y el índice de madurez que estime estará comprendido entre los índices de ambas aceitunas.

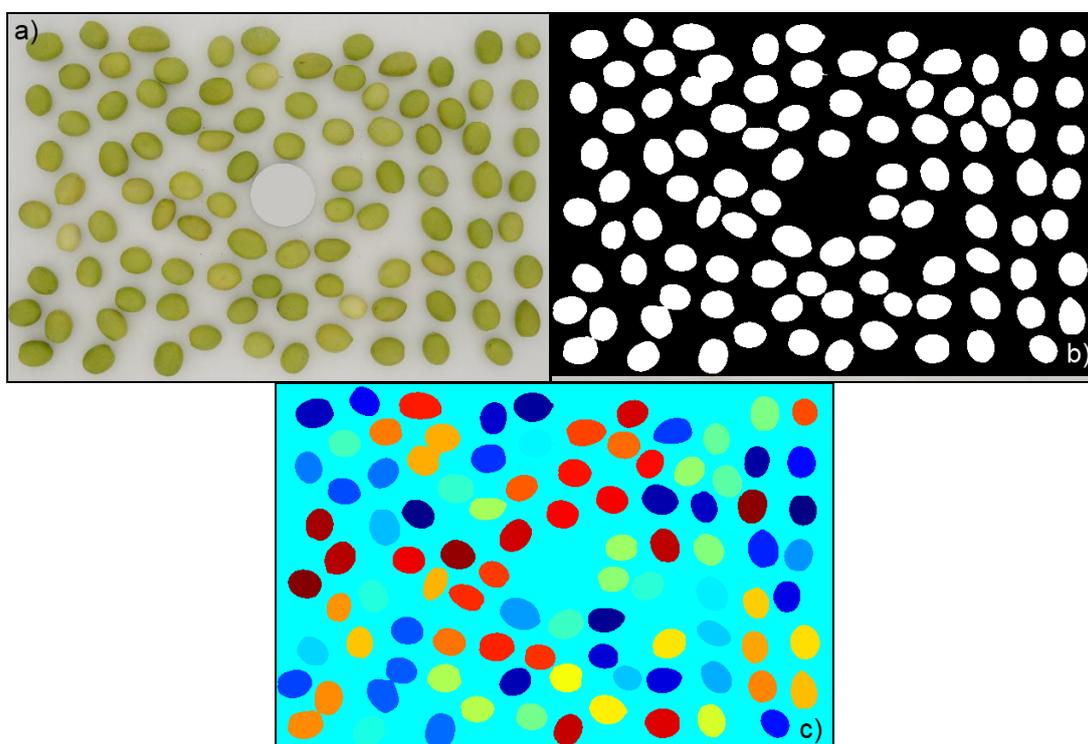


Figura 8.5: Proceso de segmentación automática de la imagen a) Fotografía de una de las muestras. b) Segmentación de la fotografía c) Identificación y etiquetado de cada una de las aceitunas.

La Figura 8.6 muestra las coordenadas CIELAB obtenidas de los cinco grupos de calibración. Se puede observar cómo evoluciona el color de las aceitunas a lo largo de

todo el proceso de su maduración. Con un índice de madurez igual a 0 la aceituna tiene un color muy homogéneo, donde todos los píxeles se encuentran muy agrupados en una región de a_{10}^* negativa (entre -16 y -10 aproximadamente) en una zona que se podría describir como una región de un “verde intenso”. Las aceitunas de índice de madurez igual a 1 se encuentran en una zona muy próxima a la anterior, con todos sus puntos muy agrupados en una región de a_{10}^* más cercano a 0 y tanto L_{10}^* como b_{10}^* son ligeramente más altos, dando una apariencia más de “verde amarillento”.

Las nubes de puntos correspondientes a las aceitunas con índices de madurez 2 y 3 se muestran bastante superpuestas una sobre la otra, pues ambos tipos de aceitunas tienen una parte del mismo color verde amarillento, la cual está superpuesta a la región de las aceitunas de índice 1, y la otra parte con un color rojizo. Finalmente, las aceitunas de índice de madurez 4 son las de L_{10}^* más bajo y las que muestran una menor dispersión, pues su color es bastante homogéneo y prácticamente negro.

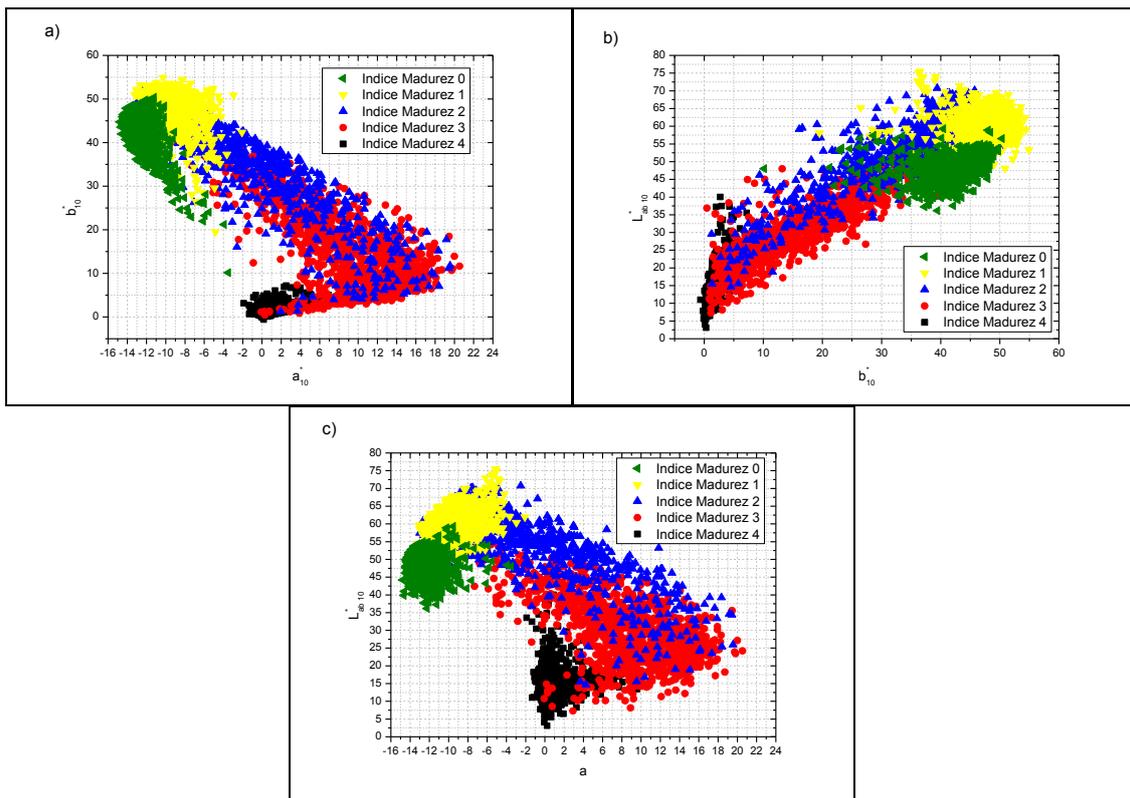


Figura 8.6: Planos L_{10}^* , a_{10}^* y b_{10}^* de los cuatro grupos de aceitunas de calibración, muestran toda la variabilidad de colores de color de una aceituna en los cinco estadios iniciales de maduración (entre índice 5 y 7 los cambios se dan en el interior de la aceituna)

En la Figura 8.7 se representa en abscisas el índice de madurez obtenido de las aceitunas y en ordenadas el tono promedio obtenido para cada muestra, este tono se ha obtenido promediando el tono de cada una de las aceitunas y posteriormente se ha

promediado a todas las aceitunas de una muestra. Se observa que cuanto más maduro sea el fruto menor es su tono, esta disminución se hace de forma proporcional con un alto grado de confianza ($r^2=0.915$), este resultado confirma que evaluar el tono es una forma bastante fiable para conocer el estado de madurez de las aceitunas.

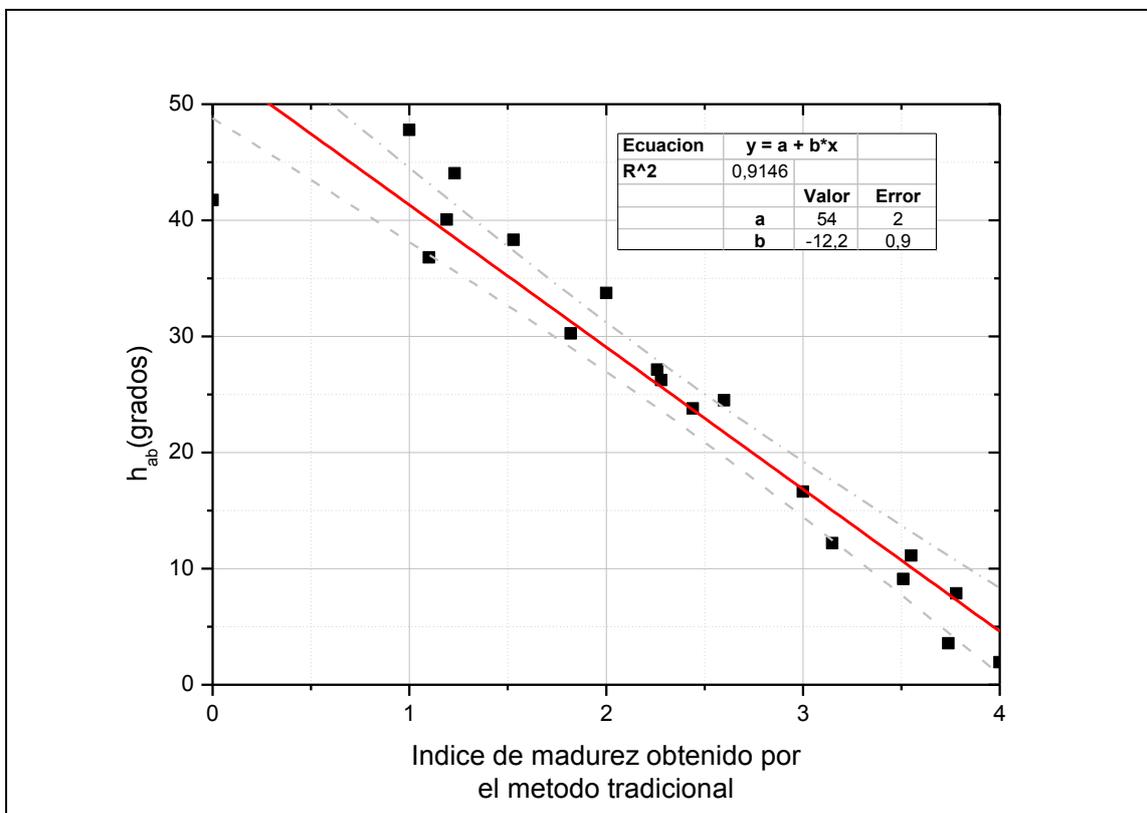


Figura 8.7: Tono promedio de cada una de las muestras frente a su índice de madurez

Utilizando la representación en elipsoides que se ha comentado en el apartado anterior, en la que el centro del elipsoide es el “centro de masas” de cada grupo de calibración y cada uno de los semiejes es igual a la desviación estándar en cada uno de los ejes L^*_{10} , a^*_{10} , b^*_{10} , se obtienen los elipsoides que están representados en la Figura 8.8. Estos elipsoides pueden ayudar a la identificación de las aceitunas ya que, Como se puede observar en la Figura 8.6, analizar los resultados con un número tan grande de puntos superpuestos hace complicado distinguir un grupo de aceitunas del otro,

En la Figura 8.8, se observa que los elipsoides correspondientes a las aceitunas en estados de maduración más tempranos tienen formas muy similares. Ambos grupos muestran una gran variabilidad en b^*_{10} y poca variabilidad en a^*_{10} y en $L^*_{ab,10}$. La diferencia más destacable entre estos grupos es que en índice de madurez 0 la aceituna

es algo más verdosa y con una claridad inferior al compararse con las aceitunas de índice de madurez 1.

El elipsoide de las aceitunas con índice de madurez 2 es el que más variabilidad de color muestra en todos los ejes del espacio CIELAB. Por un lado, su proximidad al elipsoide de las aceitunas de índice 1 nos indica que una gran parte de las aceitunas en este estado de madurez tiene muchas zonas con un color similar a las de índice 1. Por otro lado, el que este centrado cerca de $a_{10}^* = 0$ nos dice que va a tener regiones de color rojizo y regiones de color verdoso pero con la mayor parte de sus puntos cercanos al verde amarillento característico de la aceitunas de índice 1.

Algo similar ocurre con el elipsoide correspondiente a las aceitunas con índice 3. En este caso al estar centrado el elipsoide en la zona de a_{10}^* positivo con una claridad baja podemos deducir que la mayor parte de los puntos que representa son de un color rojizo muy oscuro. Sin embargo, su gran desviación estándar en los tres ejes nos indica que también es posible encontrar zonas en aceitunas que se encuentre en este punto de madurez cuyo color sea distinto.

Finalmente la región menos dispersa de todos los corresponde al de índice de maduración 4. En este grado de madurez la aceituna es prácticamente negra y la posición de este elipsoide nos lo indica como tal.

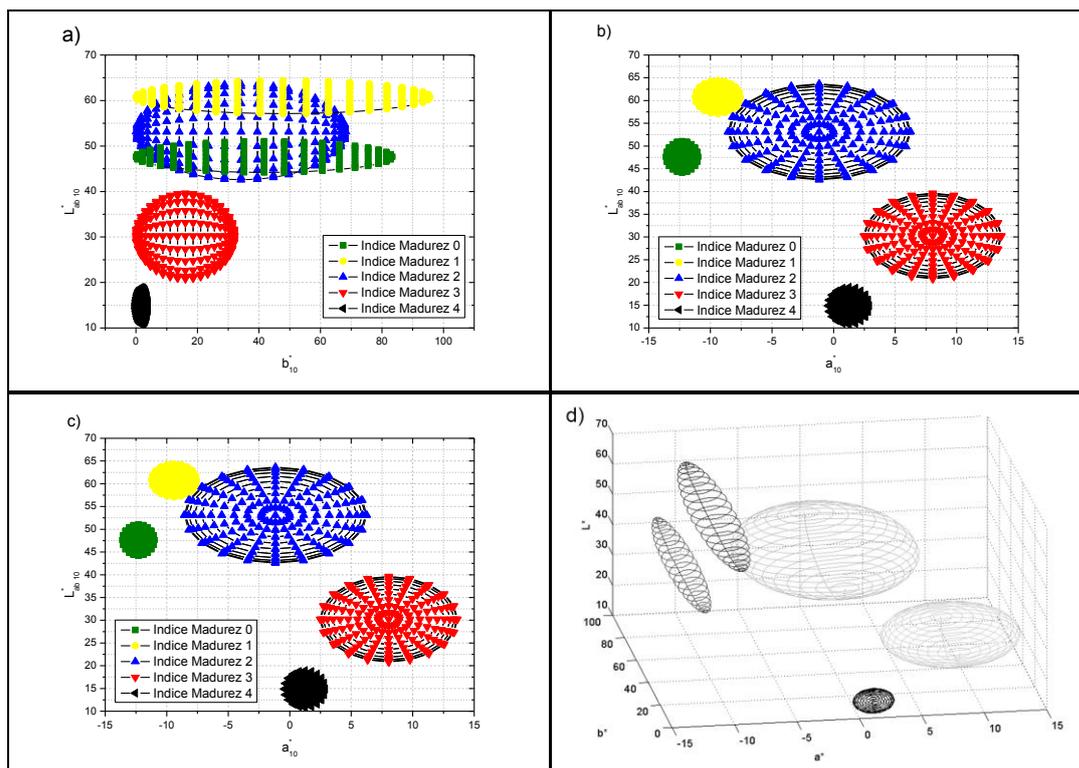


Figura 8.8: Representación en el espacio CIELAB de los elipsoides correspondientes a los grupos de aceitunas todos con índices de madurez 0 (verde), 1 (amarillo), 2 (azul), 3 (rojo) y 4 (negro). El centro de cada elipsoide corresponde con el promedio de las coordenadas de cada grupo de calibración, el semieje en cada uno de los ejes es igual a la desviación estándar en cada uno de los ejes.

La Figura 8.9 muestra el índice de madurez estimado por el algoritmo propuesto a partir de las imágenes de cada grupo de aceitunas en el eje de ordenadas frente al índice de madurez, de cada grupo de aceitunas, obtenido por el método tradicional en el eje de abscisas. El índice de madurez estimado es el resultado de estimar el índice de madurez de cada una de las aceitunas test de forma independiente y promediar su valor. La Figura 8.9 también muestra la recta de regresión correspondiente a esos datos y los intervalos de error de la misma. Puede observarse que con ese método hay una correlación muy alta (coeficiente de correlación $R^2=0.947$) entre la obtención del índice de madurez en estados tempranos de maduración por el método tradicional y su obtención por análisis de imagen por medio de nuestro algoritmo, lo que le da una alta validez al método de análisis de imagen.

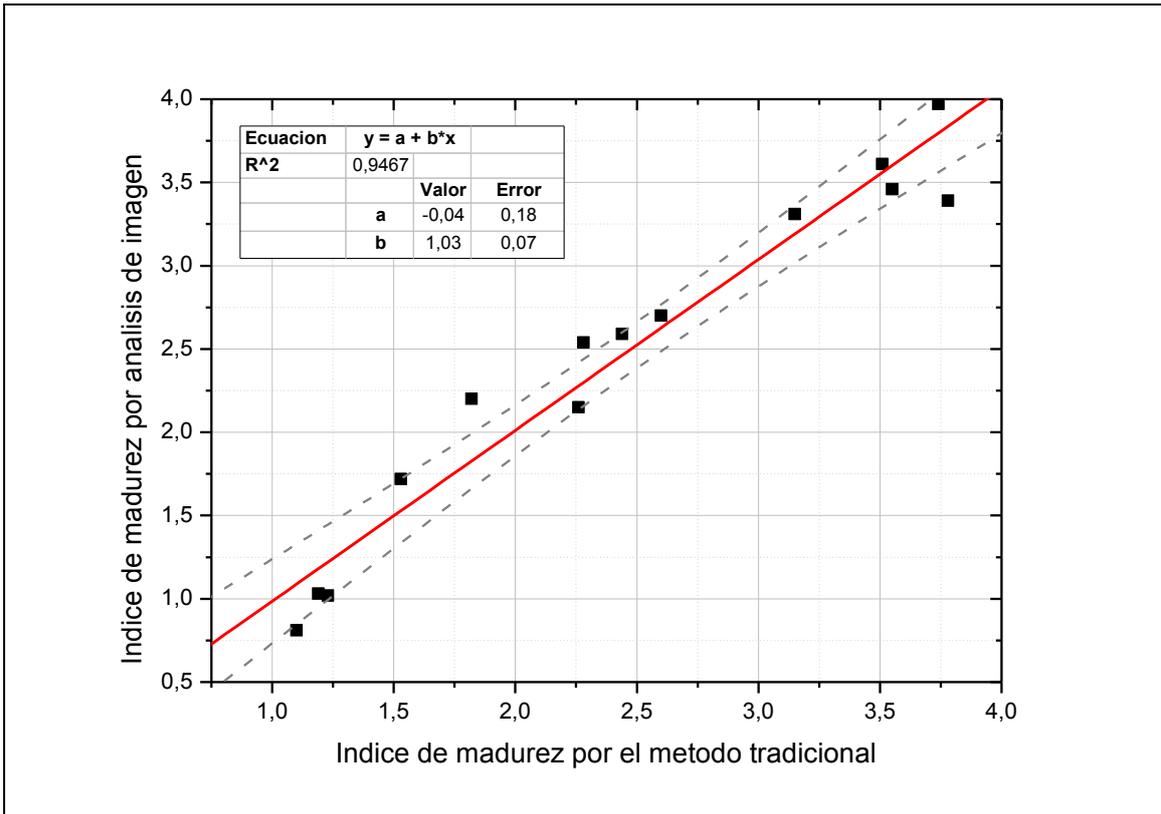


Figura 8.9: Índice de madurez obtenido por el algoritmo propuesto frente al Índice de madurez obtenido por los miembros del Instituto de la Grasa (CSIC).

Las diferencias observadas entre el método tradicional y el método que proponemos pueden ser debidas a varios factores: En primer lugar, el método tradicional está basado en un juicio absolutamente subjetivo, y hay que tener en cuenta que a veces es muy difícil decidir si una aceituna está en índice 0 o 1 ya que distinguir el “verde” del “verde-amarillento” en muchos casos es difícil. Lo mismo ocurre al discernir entre los índices 2 y 3. En segundo lugar, el algoritmo de segmentación no tiene en cuenta que hay casos en los cuales las imperfecciones pueden inducir a error: De todas formas a no ser que el grupo de aceitunas sea excesivamente defectuoso este efecto queda minimizado al promediar entre 100 aceitunas. Y en tercer y último lugar, la imagen no muestra toda la superficie de la aceituna sino solamente la mitad de ellas. Sin embargo, a la vista de la bondad del ajuste creemos que este efecto se ve minimizado al promediar entre todas las aceitunas del grupo.

Cabe la posibilidad de tener en cuenta una medida de distancias entre elipsoides de mejores resultados que CIELAB, como puede ser CIEDE2000 [170, 171]. En la Tabla 8.1 se pueden comparar los resultados obtenidos implementando en el algoritmo la fórmula de diferencia de color CIELAB y CIEDE2000. Se puede comprobar que el

uso de ambas fórmulas no varía los resultados obtenidos, esto se debe principalmente a que el método propuesto da un valor entero al grado de madurez de cada una de las aceitunas (0, 1, 2, 3 ó 4) perdiéndose de esta forma las diferencias entre ambas fórmulas. Por otro lado, también influye que las distancias entre cada uno de los centroides de calibración superan las 5 unidades CIELAB y por encima de este umbral no está recomendado el uso de CIEDE2000.

Hemos de subrayar que se ha omitido intencionadamente el uso de la desviación típica como barras de error en la Figura 8.9. En este caso la desviación típica no nos da una cota de error, sino que nos da una idea de cómo es de la variabilidad de las aceitunas dentro de cada grupo. Esta variabilidad resulta bastante alta al ser muestras reales seleccionadas de forma aleatoria de distintos campos de cultivo, como muestra la Tabla.8.1 Las muestras marcadas con asterisco corresponden a aplicar el algoritmo a los grupos de calibración, como es de esperar, la desviación de estándar en este caso es igual a 0 salvo para los índices de madurez 2 y 3, que debido a las fuentes de error antes mencionadas algunas aceitunas son reconocidas como del grupo 2 y algunas del 3.

Tabla 8.1:
Índices de madurez obtenidos tanto por el método tradicional (primera columna)
como por el análisis de imagen (segunda columna). La tercera columna representa la
variabilidad en el estado de madurez de las aceitunas de cada muestra

| Método tradicional | Análisis de imagen (CIELAB) | Análisis de imagen (CIEDE2000) | Desviación estándar |
|---------------------------|--|---|----------------------------|
| 0.00* | 0.00* | 0.00* | 0.00* |
| 1.00* | 1.00* | 1.00* | 0.00* |
| 2.00* | 1.86* | 1.86* | 0.55* |
| 3.00* | 3.02* | 3.02* | 0.41* |
| 4.00* | 4.00* | 4.00* | 0.00* |
| 1.10 | 0.81 | 0.81 | 1.36 |
| 1.19 | 1.03 | 1.03 | 0.86 |
| 1.23 | 1.02 | 1.02 | 0.48 |
| 1.53 | 1.72 | 1.72 | 0.66 |
| 1.82 | 2.20 | 2.20 | 0.88 |
| 2.26 | 2.15 | 2.15 | 1.10 |
| 2.28 | 2.54 | 2.54 | 0.71 |
| 2.44 | 2.59 | 2.59 | 1.09 |
| 2.60 | 2.70 | 2.70 | 0.76 |
| 3.15 | 3.31 | 3.31 | 0.63 |
| 3.51 | 3.61 | 3.61 | 0.61 |
| 3.55 | 3.46 | 3.46 | 0.68 |
| 3.74 | 3.97 | 3.97 | 0.17 |
| 3.78 | 3.39 | 3.39 | 0.51 |

REFERENCIAS

158. Frías Ruiz L, García-Ortíz Rodríguez A, Hermoso Fernández M, Jiménez Márquez A, Llaveró del Pozo MP, Bernardio Morales J, Ruano Ayuso MT, Uceda Ojeda M: **Analista de Laboratorio de Almazara**; 1999.
159. Aparicio R, Harwood J: **Manual del Aceite de Oliva**; 2003.
160. Yousfi K, Cert R, García J: **Changes in quality and phenolic compounds of virgin olive oils during objectively described fruit maturation**. *European Food Research and Technology* 2006, **223**(1):117-124.
161. Trussell H, Vrhel M: **Fundamentals of Digital Imaging**. New York: Cambridge University Press; 2008.
162. Russ JC: **The Image Processing Handbook**, 2nd edn: CRC Press; 1994.
163. Gonzalez R, Wintz P, Woods R: **Digital Image Processing**, 3rd edition edn. New York: Addison-Wesley Pub; 1992.
164. Seber GAF: **Multivariate Observations**; 1984.
165. Theodoridis S, Koutroumbas K: **Pattern Recognition**, 4th edn: Elsevier; 2009.
166. Wall RJ, Klinger A, Castleman KR: **Analysis of image histograms**. In: *Second Internat Joint Conference on Pattern RecognitionIEEE: 1974; Copenhagen*; 1974.
167. Westland S, Ripamonti C: **Computational Colour Science using Matlab**, 1st edn. New York: Wiley; 2004.
168. Penrose R: **A generalized inverse for matrices**. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1955, **51**(3).
169. Haralick RM, Shapiro LG: **Computer and Robot Vision**, vol. 2: Prentice Hall; 2002.
170. CIE: **Improvement to Industrial Colour-Difference Evaluation (CIEDE2000)**. In. Edited by Bureau CC, vol. 142. Vienna; 2001.
171. Melgosa M, Perez MM, Yebra A, Huertas R, Hita E: **Some reflections and recent international recommendations con color-difference evaluation**. *Opt Pur Apl* 2001, **34**:10.



CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

La verdad como el aceite, siempre queda por encima.
Refrán popular.

CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES.

A lo largo de esta Tesis Doctoral hemos realizado diversos trabajos en torno a la caracterización colorimétrica del aceite de oliva. También hemos estudiado las respuestas emocionales de diferentes grupos de sujetos ante el color de aceites de oliva. De los resultados obtenidos destacamos las siguientes conclusiones:

1. Saber si el color de un aceite "Gusta" o "No Gusta" es muy importante por su influencia en la comercialización del aceite. El par de emociones "Gusta- No Gusta" decrece con la claridad para los sujetos provenientes de países sin tradición de aceite de oliva. Es decir, los aceites más oscuros gustan más a estos sujetos. En el caso de los sujetos de países con tradición de aceite de oliva la dependencia de esta emoción es más compleja y depende de más variables.
2. La respuesta emocional al color de aceites de oliva en el grupo de sujetos provenientes de países con tradición de aceite de oliva es considerablemente más compleja que para el grupo de sujetos provenientes de países sin tradición de aceite de oliva. Los sujetos del segundo grupo muestran altas correlaciones entre ciertas emociones ("Gusta-No Gusta", "Fresco-Rancio", "Natural- Artificial" y "Saludable-No Saludable") que no se encuentran en las respuestas del primero. Para el grupo de sujetos de países con tradición de aceite de oliva es posible que solamente la información de color sea insuficiente para tener una respuesta emocional completa. Aunque los sujetos de este grupo no sean expertos, son consumidores habituales de aceite de oliva y, por tanto, conscientes de la complejidad sensorial de este producto.

-
3. En el grupo de sujetos de países sin tradición de aceite de oliva algunas de las respuestas emocionales se pueden agrupar de la forma siguiente: un grupo que llamamos de preferencias con las emociones “Gusta-No gusta”, “Saludable-No saludable”, “Natural-Artificial” y “Fresco-Rancio” y otro grupo con las emociones relacionadas con el tacto, gusto y olfato “Áspero-Suave”, “Sabroso-Insípido” y “Aromático-Inodoro”. Las emociones relacionadas con el sabor: “Amargo-Dulce” y “Picante-No picante” quedan sin agrupar.
 4. Hemos desarrollado una escala uniforme de color de aceites en el espacio de color DIN99d. Esta escala sigue la geometría de cuboctaedros del OSA-UCS, y la denominamos *Modified Uniform Oil Colour Scale* (MUOCS). Los patrones de esta escala MUOCS reproducen mejor el color de los aceites de oliva, pues la diferencia de color promedio entre aceites y su patrón más cercano es más pequeña que para las otras escalas. Además, los patrones MUOCS disciernen mejor los aceites de oliva, puesto que todos los patrones clasifican un mayor número de aceites. Por otro lado, hemos asignado a cada uno de los patrones MUOCS un código de tres números enteros que facilita la especificación e interpretación de su color. Concretamente ese código da una idea de lo “Claro”, “Verde” y “Amarillo” que es un aceite.
 5. Para simplificar el uso de las escalas ABT y MUOCS, hemos diseñado y construido un dispositivo optoelectrónico que mide el patrón ABT y MUOCS más cercano a una muestra de aceite. La caracterización del dispositivo, realizada con los patrones ABT, ha mostrado muy buenos resultados ($r > 0.98$). Al testear el dispositivo con aceites reales, algunos aceites no fueron bien clasificados, lo que deja espacio a realizar futuras modificaciones de este primer prototipo.
 6. Hemos planteado un método basado en el análisis de imagen que mediante elipsoides de color cuantifica el índice de madurez de aceitunas en las primeras etapas de su maduración. Este método muestra una correlación alta con el método tradicional, con la notable ventaja de ser un método totalmente objetivo y extrapolable a otros productos.

7. El color medido de una muestra de aceite de oliva no depende sólo del espesor de la misma y del fondo, en el caso de medidas por transreflectancia, sino que también influye el método de medida. Hemos encontrado diferencias de color importantes entre la medida directa de aceites de oliva y las predicciones que dan la Ley de Lambert-Beer y la teoría de Kubelka-Munk. Por tanto, no recomendamos usar los anteriores modelos teóricos para el caso del color de aceites de oliva y es necesario estandarizar el espesor y el método utilizados al medir. Proponemos medir el aceite de oliva por transmisión a un espesor de 5mm, de esta forma se minimiza el gasto de aceite y se elimina el efecto del fondo.

8. Las copas de cata de aceite de oliva que existen en la actualidad reducen considerablemente la percepción del color de los aceites, como se pretende. Sin embargo las diferencias de color entre aceites en dichas copas no son despreciables. Sería deseable que las copas de cata de aceite de oliva se fabricasen con un material opaco para evitar completamente la percepción visual del aceite. Por otro lado, las dimensiones geométricas de las copas de cata no cumplen la normativa establecida por el Comité Oleícola Internacional, por lo que recomendamos un mayor control en su fabricación.

9. Hemos puesto de manifiesto que existe una relación entre las medidas de la claridad a diferentes ángulos y la medida de la turbidez por nefelometría. Esta relación no se ha encontrado con el croma y el tono. Aunque la medida de la turbidez percibida para líquidos no está del todo desarrollada, la goniocolorimetría parece una técnica útil en este campo.



CHAPTER 9: CONCLUSIONS.

Along this Doctoral Thesis we have realized several works about the colorimetric characterization of olive oil. We have also studied emotional responses to olive oil colour in different groups of people.

We remark from the obtained results the following conclusions:

1. To have knowledge about which oil colour “Likes” or “Dislikes” is very important because of its influence in the oil exportation. The pair of emotions “Like- Dislike” decreases with lightness for subjects coming from non-olive oil tradition countries. That means that these subjects prefer darker oils. In the case of subjects coming from olive oil tradition countries, the dependence of this emotion is more complex and depends on more variables.
2. The emotional responses to olive oil colour in the group coming from non-tradition olive oil countries is remarkably less complex than for the group coming from tradition olive oil countries. Subjects from the first group show high correlations between certain emotions (“Like-Dislike”, “Fresh-Rancid”, “Natural- Artificial” and “Healthy-Unhealthy”). On the other hand, the observers coming from tradition olive oil countries do not show these correlations or they are remarkably lower. Actually, it is possible that just using colour information might be insufficient to get and complete emotional feedback from the subjects of this last group. Although the subjects of this group are not professional, they are daily olive oil consumers and, therefore, they are conscious of the sensorial complexity of this product. For the observers from the first group the emotional responses are easier to understand.

-
3. For the subjects from non-tradition olive oil countries the emotional responses can be grouped as follows: a group that we called of emotional preferences “Likes-Dislikes”, “Healthy-Unhealthy”, “Natural-Artificial” and “Fresh-Rancid”; another group of emotions related to touch, taste and smell (“Textured-Smooth”, “Tasty-Insipid” and “Aromatic-Odorless”) and in an independent way, the emotions related to tasting: “Bitter-Sweet” and “Spicy-Non spicy”.
 4. We have developed a uniform oil colour scale in DIN99d colour space. This scale follows the cuboctahedric geometry of OSA-UCS, and we call it *Modified Uniform Oil Colour Scale* (MUOCS). The patterns of this MUOCS scale reproduce the olive oil colour in a better way, because the average colour difference between oils and their nearest pattern is smaller than for the other scales. Besides, the MUOCS patterns distinguish better the olive oils, because all the patterns classify an important number of oil samples. We have assigned to each of the MUOCS patterns a code of three integers to make the specification and interpretation of its colour easier. Specifically this code gives us an idea about the “Lightness”, “Green” and “Yellow” of any oil.
 5. To simplify the use of ABT and MUOCS scale, we have designed and built an optoelectronic device that measures ABT and MUOCS nearest pattern to any oil sample. The characterization of this device, by using the ABT patterns, has shown very good results ($r > 0.98$). Some oils were not well classified when we tested the device with real oils, which will probably oblige to make modifications in this first prototype in the future.
 6. We have proposed a method based on image analysis, which quantifies the ripeness index of the olives during their first seasons of growing by using colour ellipsoids. This method shows a high correlation with the traditional method, adding the remarkable advantage of being a totally objective and it can be extrapolated to other products.
 7. The measured colour of an olive oil sample does not depend only on its thickness and its background, in the case of the transreflectance

measurements; it is also affected by the measurement method. The colour differences between the direct measurement of olive oils and the predictions of Lambert-Beer Law and the Kubelka-Munk theory are high. Therefore, it is necessary to set and specify the thickness to measure the oil colour besides its measurement method. It is essential to standardize these conditions in order to compare the oil colours measured in different laboratories. We propose to measure the olive oil by transmission in a 5mm thickness cell, to minimize the oil spending and to remove the background effect.

8. The tasting olive oil cups that we can find reduce the perception of the oil colours. However the colour differences between oils in such cups are not unnoticeable. It will be reasonably better to manufacture these tasting olive oil cups using an opaque material to avoid the complete visual perception of the oil. On the other hand, the geometrical dimensions of the tasting cups do not follow the established rules of the International Oil Council, that is why we recommend a bigger manufacturing control.
9. We have highlighted a relationship between the lightness measurements in different angles and the turbidity measurement by nephelometry. We could not find any relationship in chroma and tone. Although the turbidity measurement in liquids is not fully developed, the goniocolorimetry seems a useful technique in this field.



CAPÍTULO 10

APÉNDICES

APÉNDICE A: COORDENADAS DE COLOR Y NOMENCLATURA DE CADA UNO DE LOS PATRONES MUOCS.

En los Capítulos 4 y 5 se ha descrito cómo se ha elaborado y cómo se utiliza la escala MUOCS. En este Apéndice describiremos cómo se han elegido los códigos que designan a cada uno de sus 60 patrones.

Puesto que la geometría de la escala está basada en la geometría del espacio de la OSA parece lógico seguir una ordenación similar a la de los ejes L , g y j de este espacio de color. Pero hay que tener en cuenta que la escala MUOCS lo único que imita es la geometría, ya que en realidad la escala ha sido desarrollada en el espacio DIN99d con coordenadas L_{99d} (claridad), a_{99d} (rojo-verde) y b_{99d} (amarillo-azul).

También hemos de pensar que el código de cada patrón debería tener un significado que sea fácil de entender e interpretar por personas sin conocimientos de Colorimetría. Ante esto surgen dos posibilidades, una de ellas es ordenar y numerar por Claridad, Croma y Tono, como en los atlas de color más convencionales (Munsell, NCS, etc.), y la otra por Claridad, Rojo-Verde y Amarillo-Azul. La primera opción fue desechada debido a que se tenían más de 21 cromas distintos, lo cual nos pareció un número muy alto teniendo en cuenta que sólo tenemos 60 patrones distintos. Además a esto hay que añadir que el usuario de la escala debe tener claro el significado de estos tres atributos perceptuales, lo que no siempre sucede [18].

Clasificar según los ejes L_{99d} , a_{99d} y b_{99d} nos permitiría obtener designaciones con un significado intuitivo y sencillo de interpretar. Por tanto, se eligió esta opción y a cada patrón se le asocian tres números enteros, cada uno de ellos con un significado independiente. El primer número está comprendido entre 1 y 14, donde 1 corresponde a los patrones más oscuros y el 14 a los patrones más claros. El segundo número está comprendido entre 1 y 8 ordenando los valores de a_{99d} de mayor a menor, de forma que

1 corresponde al color “menos verde” y 8 al "más verde". Finalmente el tercer número está comprendido entre 1 y 14 ordenando los valores de b_{99d} de menor a mayor, de forma que los patrones están ordenados de “menos amarillo” a “más amarillo”. De esta forma ordenamos los patrones por un triplete, donde el primer número indica lo claro que es, el segundo lo verde que es y el tercero lo amarillo que es.

Tabla A.1a: Coordenadas DIN99d de los patrones MUOCS obtenidos en el capítulo 4.

| <i>Nombre del patrón</i> | L_{99d} | <i>Claridad</i> | a_{99d} | <i>Verde</i> | b_{99d} | <i>Amarillo</i> |
|--------------------------|-----------|-----------------|-----------|--------------|-----------|-----------------|
| 1-1-12 | 78.39 | 1 | 6.14 | 1 | 41.21 | 12 |
| 2-2-14 | 79.89 | 2 | 5.27 | 2 | 46.11 | 14 |
| 3-1-12 | 81.39 | 3 | 6.14 | 1 | 41.21 | 12 |
| 3-3-13 | 81.39 | 3 | 4.41 | 3 | 43.66 | 13 |
| 4-2-14 | 82.89 | 4 | 5.27 | 2 | 46.11 | 14 |
| 5-1-12 | 84.39 | 5 | 6.14 | 1 | 41.21 | 12 |
| 5-3-10 | 84.39 | 5 | 4.41 | 3 | 36.31 | 10 |
| 5-3-13 | 84.39 | 5 | 4.41 | 3 | 43.66 | 13 |
| 5-5-14 | 84.39 | 5 | 2.67 | 5 | 46.11 | 14 |
| 6-2-11 | 85.89 | 6 | 5.27 | 2 | 38.76 | 11 |
| 6-2-14 | 85.89 | 6 | 5.27 | 2 | 46.11 | 14 |
| 6-4-9 | 85.89 | 6 | 3.54 | 4 | 33.86 | 9 |
| 6-4-12 | 85.89 | 6 | 3.54 | 4 | 41.21 | 12 |
| 6-6-13 | 85.89 | 6 | 1.81 | 6 | 43.66 | 13 |
| 7-1-12 | 87.39 | 7 | 6.14 | 1 | 41.21 | 12 |
| 7-3-7 | 87.39 | 7 | 4.41 | 3 | 28.96 | 7 |
| 7-3-10 | 87.39 | 7 | 4.41 | 3 | 36.31 | 10 |
| 7-3-13 | 87.39 | 7 | 4.41 | 3 | 43.66 | 13 |
| 7-5-14 | 87.39 | 7 | 2.67 | 5 | 46.11 | 14 |
| 8-2-11 | 88.89 | 8 | 5.27 | 2 | 38.76 | 11 |
| 8-2-14 | 88.89 | 8 | 5.27 | 2 | 46.11 | 14 |
| 8-4-6 | 88.89 | 8 | 3.54 | 4 | 26.51 | 6 |
| 8-4-9 | 88.89 | 8 | 3.54 | 4 | 33.86 | 9 |
| 8-4-12 | 88.89 | 8 | 3.54 | 4 | 41.21 | 12 |
| 8-6-13 | 88.89 | 8 | 1.81 | 6 | 43.66 | 13 |
| 9-1-12 | 90.39 | 9 | 6.14 | 1 | 41.21 | 12 |
| 9-3-7 | 90.39 | 9 | 4.41 | 3 | 28.96 | 7 |
| 9-3-10 | 90.39 | 9 | 4.41 | 3 | 36.31 | 10 |
| 9-3-13 | 90.39 | 9 | 4.41 | 3 | 43.66 | 13 |
| 9-5-5 | 90.39 | 9 | 2.67 | 5 | 24.06 | 5 |
| 9-5-8 | 90.39 | 9 | 2.67 | 5 | 31.41 | 8 |
| 9-5-11 | 90.39 | 9 | 2.67 | 5 | 38.76 | 11 |
| 9-7-12 | 90.39 | 9 | 0.94 | 7 | 41.21 | 12 |

TablaA.1b: Coordenadas DIN99d de los patrones MUOCS obtenidos en el capítulo 4.

| <i>Nombre del patrón</i> | L_{99d} | <i>Claridad</i> | a_{99d} | <i>Verde</i> | b_{99d} | <i>Amarillo</i> |
|--------------------------|-----------|-----------------|-----------|--------------|-----------|-----------------|
| 10-2-8 | 91.89 | 10 | 5.27 | 2 | 31.41 | 8 |
| 10-2-11 | 91.89 | 10 | 5.27 | 2 | 38.76 | 11 |
| 10-4-6 | 91.89 | 10 | 3.54 | 4 | 26.51 | 6 |
| 10-4-9 | 91.89 | 10 | 3.54 | 4 | 33.86 | 9 |
| 10-4-12 | 91.89 | 10 | 3.54 | 4 | 41.21 | 12 |
| 10-6-4 | 91.89 | 10 | 1.81 | 6 | 21.61 | 4 |
| 10-6-7 | 91.89 | 10 | 1.81 | 6 | 28.96 | 7 |
| 10-6-10 | 91.89 | 10 | 1.81 | 6 | 36.31 | 10 |
| 10-8-11 | 91.89 | 10 | 0.08 | 8 | 38.76 | 11 |
| 11-3-7 | 93.39 | 11 | 4.41 | 3 | 28.96 | 7 |
| 11-3-10 | 93.39 | 11 | 4.41 | 3 | 36.31 | 10 |
| 11-5-5 | 93.39 | 11 | 2.67 | 5 | 24.06 | 5 |
| 11-5-8 | 93.39 | 11 | 2.67 | 5 | 31.41 | 8 |
| 11-5-11 | 93.39 | 11 | 2.67 | 5 | 38.76 | 11 |
| 11-7-9 | 93.39 | 11 | 0.94 | 7 | 33.86 | 9 |
| 12-4-3 | 94.89 | 12 | 3.54 | 4 | 19.16 | 3 |
| 12-4-6 | 94.89 | 12 | 3.54 | 4 | 26.51 | 6 |
| 12-4-9 | 94.89 | 12 | 3.54 | 4 | 33.86 | 9 |
| 12-6-1 | 94.89 | 12 | 1.81 | 6 | 14.26 | 1 |
| 12-6-4 | 94.89 | 12 | 1.81 | 6 | 21.61 | 4 |
| 12-6-7 | 94.89 | 12 | 1.81 | 6 | 28.96 | 7 |
| 13-5-2 | 96.39 | 13 | 2.67 | 5 | 16.71 | 2 |
| 13-5-5 | 96.39 | 13 | 2.67 | 5 | 24.06 | 5 |
| 13-5-8 | 96.39 | 13 | 2.67 | 5 | 31.41 | 8 |
| 13-7-3 | 96.39 | 13 | 0.94 | 7 | 19.16 | 3 |
| 14-4-3 | 97.89 | 14 | 3.54 | 4 | 19.16 | 3 |
| 14-6-4 | 97.89 | 14 | 1.81 | 6 | 21.61 | 4 |

Es importante señalar que al estar los patrones ordenados siguiendo una red cuboctahédrica y no cúbica, la distancia entre vecinos más próximos siempre es constante, pero no es constante la distancia entre planos. Los planos de L_{99d} distan 1.5 unidades DIN99d, los planos de a_{99d} distan 0.86 unidades DIN99d y los de b_{99d} 2.45 unidades DIN99d. Aunque se pueden de la Tabla A.1 se pueden deducir los valores de L_{99d} , a_{99d} y b_{99d} de cada plano se muestran resumidos en la Tabla A.2.

Tabla A.2a: Coordenadas DIN99d de los planos en los que se encuentra contenida la escala MUOCS.

| <i>Claridad</i> | <i>L99d</i> | <i>Verde</i> | <i>a99d</i> | <i>Amarillo</i> | <i>b99d</i> |
|-----------------|-------------|--------------|-------------|-----------------|-------------|
| 1 | 78.39 | 1 | 6.14 | 1 | 14.26 |
| 2 | 79.89 | 2 | 5.27 | 2 | 16.71 |
| 3 | 81.39 | 3 | 4.41 | 3 | 19.16 |
| 5 | 84.39 | 4 | 3.54 | 4 | 21.61 |
| 4 | 82.89 | 5 | 2.67 | 5 | 24.06 |
| 6 | 85.89 | 6 | 1.81 | 6 | 26.51 |
| 7 | 87.39 | 7 | 0.94 | 7 | 28.96 |
| 8 | 88.89 | 8 | 0.08 | 8 | 31.41 |
| 9 | 90.39 | - | - | 9 | 33.86 |
| 10 | 91.89 | - | - | 10 | 36.31 |
| 11 | 93.39 | - | - | 11 | 38.76 |
| 12 | 94.89 | - | - | 12 | 41.21 |
| 13 | 96.39 | - | - | 13 | 43.66 |
| 14 | 97.89 | - | - | 14 | 46.11 |

APÉNDICE B: MÉTODO DE LA PSEUDOINVERSA.

Este método fue desarrollado independientemente por E.H. Moore y R. Penrose y permite obtener un ajuste por mínimos cuadrados multidimensional (Moore 1920; Penrose 1955). A continuación explicaremos en detalle su deducción y aplicación.

Un sistema de ecuaciones lineales se expresa en la forma de la Ecuación B.1:

$$\begin{aligned}
 a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n &= b_1 \\
 a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n &= b_2 \\
 a_{31}X_1 + a_{32}X_2 + a_{33}X_3 + \dots + a_{3n}X_n &= b_3 \\
 &\vdots \\
 a_{m1}X_1 + a_{m2}X_2 + a_{m3}X_3 + \dots + a_{mn}X_n &= b_m
 \end{aligned}
 \tag{B.1}$$

donde los términos a_{ij} ($i=1, \dots, m; j=1, \dots, n$) representan a los coeficientes que acompañan a la j -ésima incógnita de la ecuación i -ésima, X_j indica cada una de las incógnitas y b_i cada uno de los términos independientes del sistema. Expresando la Ecuación B.1 en forma vectorial tenemos la Ecuación B.2

$$aX = b \tag{B.2}$$

Si el sistema de ecuaciones es determinado la solución del problema anterior es:

$$X = a^{-1}b \tag{B.3}$$

Pero el problema numérico va mucho más allá. La inversa de una matriz sólo existe cuando ésta es regular. Hay casos en los que puede que la ecuación no tenga solución. En el caso de no existir inversa de la matriz a , el sistema de ecuaciones no tiene solución, lo único que se puede hacer es recurrir a buscar la solución más cercana posible. Esta idea se ilustra en la Figura B.1: como no podemos expresar el valor del vector b como combinación lineal de los vectores a_1 y a_2 , buscamos la combinación lineal de estos vectores que nos de la distancia mínima a b . Nuestra solución aproximada debe cumplir que el error r sea mínimo, es decir:

$$\|r\| = \|aX - b\| \tag{B.4}$$

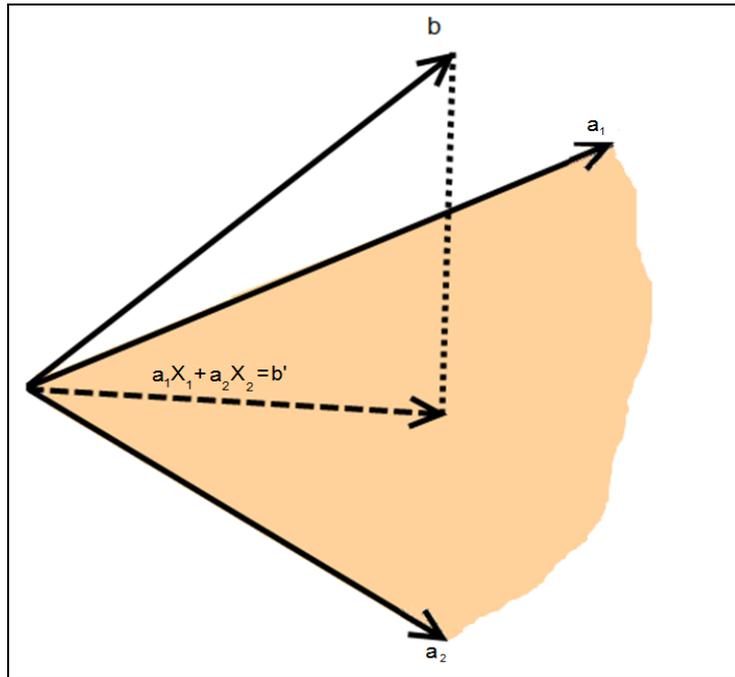


Figura B.1: Si el problema está sobredimensionado, el vector b no puede expresarse como combinación lineal de los vectores a_1 y a_2 . El método de la pseudoinversa busca una combinación lineal entre a_1 y a_2 que dé la mínima distancia a b .

Si la distancia $aX-b$ es euclídea, entonces

$$r^2 = X^t a^t aX - 2b^t aX + b^t b \quad (\text{B.5})$$

Imponiendo que el gradiente de r^2 sea igual a 0 tendremos

$$\nabla_x r^2 = 2a^t aX - 2a^t b = 0 \quad (\text{B.6})$$

Ya que el producto de una matriz por su traspuesta siempre tiene inversa podemos despejar el valor de la solución más cercana al sistema:

$$X = (a^t a)^{-1} a^t b \quad (\text{B.7})$$

Observaciones:

- La solución depende linealmente de b .
- Si a es una matriz regular (o sea cuadrada e invertible) $X = a^{-1}b$ y la solución es exacta.
- Si $b = aX$ es decir $b \in \text{Im}(a)$ entonces X es solución exacta.
- La matriz $A^+ = (A^t A)^{-1} A^t$ que resuelve el problema aproximado se llama **pseudo-inversa** de A .
- Si el problema es unidimensional, este método es equivalente al método de ajuste por mínimos cuadrados, pues lo que se hace es buscar la solución que minimiza la distancia a los términos independientes.

**APÉNDICE C: COSTE DE LOS ELEMENTOS QUE
 COMPONEN EL DISPOSITIVO PARA DETERMINAR EL
 COLOR DE ACEITES DE OLIVA VIRGEN EXTRA EN LAS
 ESCALAS ABT Y MUOCS.**

| Componente | Precio (€) |
|--------------------------|-------------------|
| Placa fotosensible | 14.81 |
| Conector USB | 2.52 |
| Pantalla LCD | 15.35 |
| Diodos Schottky | 1.00 |
| LED Blanco | 1.97 |
| Amplificador operacional | 1.37 |
| Sensor RGB | 15.97 |
| Memoria RGB | 5.17 |
| Microcontrolador | 4.75 |
| Convensor DC-DC | 3.34 |
| Otros componentes | 2.71 |
| Total | 68.96 |



APÉNDICE D: EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA LEY DE TORGERSON

- 1- Establecer una matriz de frecuencias, en la que se ordenan los m estímulos a lo largo de los n intervalos distintos. Cada valor indica el número de veces que un estímulo dado se ha incluido dentro de la categoría m (Tabla D.1). En el continuo matemático que representa cada una de las emociones el valor que pasa de una categoría a otra lo marcaremos con B_i (última fila de Tabla D.1).

Tabla D.1: Frecuencias

| | <i>Categoría 1</i> | <i>Categoría 2</i> | <i>Categoría 3</i> | <i>Categoría 4</i> | <i>Categoría 5</i> |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <i>Estímulo 1</i> | 0 | 0 | 0 | 8 | 2 |
| <i>Estímulo 2</i> | 0 | 1 | 5 | 4 | 0 |
| <i>Estímulo 3</i> | 1 | 4 | 4 | 1 | 0 |
| | <i>B1</i> | <i>B2</i> | <i>B3</i> | <i>B4</i> | |

- 2- En nuestra aplicación de la ley de Torgerson, buscamos el número de veces que un estímulo ha sido clasificado por debajo de una categoría. En nuestro ejemplo el estímulo 2 se ha incluido 6 veces por debajo de la categoría 3. Para ver esto transformamos nuestra matriz $m \times n$ en una matriz de frecuencias acumuladas. (Tabla D.2)

Tabla D.2: Frecuencias acumuladas

| | <i>Por debajo de la Categoría 2</i> | <i>Por debajo de la Categoría 3</i> | <i>Por debajo de la Categoría 4</i> | <i>Por debajo de la Categoría 5</i> | |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----|
| <i>Estímulo 1</i> | 0 | 0 | 0 | 8 | 10 |
| <i>Estímulo 2</i> | 0 | 1 | 6 | 10 | 10 |
| <i>Estímulo 3</i> | 1 | 5 | 9 | 10 | 10 |
| | <i>B1</i> | <i>B2</i> | <i>B3</i> | <i>B4</i> | |

- 3- Puesto que la información de la última columna es obvia (número total de sujetos que realizan el experimento), se elimina esta información y se genera una matriz de frecuencias acumuladas relativas. Si el número total de respuestas es lo suficientemente alto podemos interpretar esta frecuencia relativa como una medida de probabilidad p (Tabla D.3).

Tabla D.3: Probabilidad p

| | <i>Por debajo de la Categoría 2</i> | <i>Por debajo de la Categoría 3</i> | <i>Por debajo de la Categoría 4</i> | <i>Por debajo de la Categoría 5</i> |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Estímulo 1</i> | 0 | 0 | 0 | 0.8 |
| <i>Estímulo 2</i> | 0 | 0.1 | 0.6 | 1 |
| <i>Estímulo 3</i> | 0.1 | 0.5 | 0.9 | 1 |
| | B1 | B2 | B3 | B4 |

4- La ley del Juicio Categórico supone que estas probabilidades (mostradas en la Tabla D.3) siguen una distribución normal f . Cada valor w mostrado en la Tabla D.4 es el valor para el cual $p=f(w)$. Los valores w corresponden a obtener $w=f^{-1}(p)$.

Otra de las hipótesis de Torgerson, es que cada valor w de la Tabla D.4 es igual a la distancia de cada estímulo a su contorno superior, (ver Figura D.1).

Tabla D.4: Valores w

| | <i>w1</i> | <i>w2</i> | <i>w3</i> | <i>w4</i> |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Estímulo 1</i> | -2.11 | -2.11 | -2.11 | 0.85 |
| <i>Estímulo 2</i> | -2.11 | -1.28 | 0.25 | 2.11 |
| <i>Estímulo 3</i> | -1.28 | 0.00 | 1.28 | 2.11 |

5- Prestando atención a Figura D.1, es fácil ver que, para cada estímulo j , la distancia de cada valor w_i y el siguiente w_{i+1} es igual a la distancia entre dos fronteras consecutivas para cada estímulo. La Tabla D.5 muestra estas distancias para los valores de la Tabla #.4. Si el número de estímulos es suficientemente alto, podemos decir que la distancia entre dos categorías es el promedio de cada una de las columnas de la Tabla D.5.

Tabla #.5: Tamaños de los intervalos emocionales

| | B_2-B_1 | B_2-B_3 | B_3-B_4 |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Estímulo 1 | 0 | 0 | 2.96 |
| Estímulo 2 | 0.83 | 1.53 | 1.86 |
| Estímulo 3 | 1.28 | 1.28 | 0.83 |
| Promedio | 0.70 | 0.94 | 1.88 |

6- Como las distancias entre estos valores de contorno son relativas podemos situar el 0 donde convenga. A partir de ahí podemos referenciar las distancias de cada uno de los valores de contorno a ese 0, que en este ejemplo se ha situado en el valor B_1 (ver Tabla D.6).

Tabla #.6: Valores de contorno promediados y referenciados al más bajo

| B_1 | B_2 | B_3 | B_4 |
|-------|-------|-------|-------|
| 0.00 | 0.70 | 1.64 | 3.52 |

7- Finalmente, puesto que conocemos las distancias de cada estímulo a los valores de contorno, podemos obtener las distancias de cada uno de los estímulos al 0, el promedio de estas distancias sería el valor z en el cual cada estímulo se sitúa en un continuo psicológico (sin referente físico), que promediadas dan el valor z (Tabla D.7).

Tabla D.7

| Distancias w referenciadas al nuevo 0 | | | | | Valor z |
|---|------|------|------|------|-------------|
| Estímulo 1 | 2.11 | 2.82 | 3.75 | 2.68 | 2.84 |
| Estímulo 2 | 2.11 | 1.99 | 1.39 | 1.41 | 1.73 |
| Estímulo 3 | 1.28 | 0.71 | 0.36 | 1.41 | 0.94 |

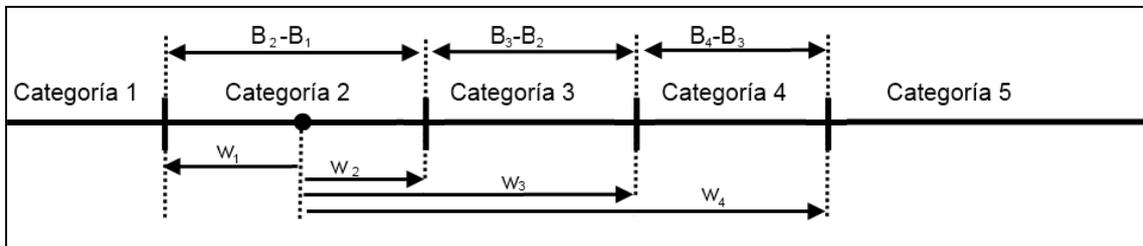


Figura #.1: Ejemplo gráfico de los datos mostrados en las tablas #.4 y #.5. Dado un estímulo cualquiera, este se sitúa dentro del continuo matemático a cierta distancia (w_i) de cada uno de los contornos



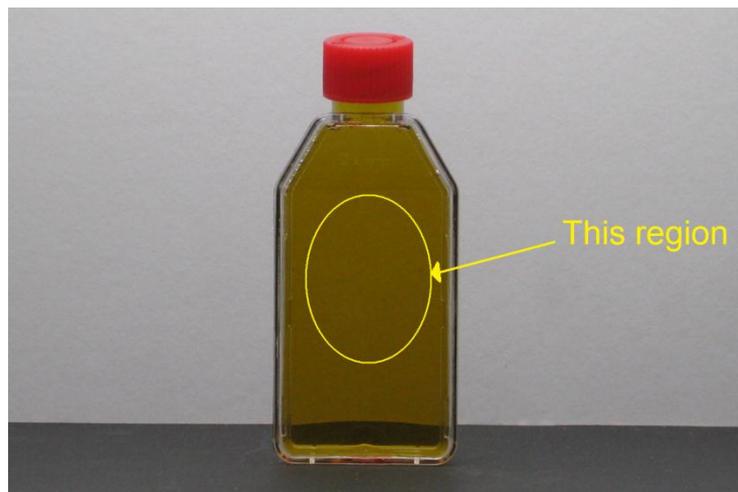
APÉNDICE E: INSTRUCCIONES MOSTRADAS A LOS SUJETOS DEL EXPERIMENTO DE RESPUESTAS EMOCIONALES DE ACEITES DE OLIVA.

COLOUR EMOTION IN OLIVE OILS

Thank you for participating in this experiment. We would like you to describe 30 olive oils (see the photo below) each using the 9 word pairs shown in the following:

fresh-rancid
like-dislike
bitter-sweet
aromatic-odourless
textured-smooth
natural-artificial
spicy-non spicy
tasty-insipid
healthy-unhealthy

Please do this by looking at the homogeneous region, as shown by the marked area:



For each word pair, first you will need to decide which word from the word pair best describes the olive oil that you are looking at. Taking “fresh-rancid” as an example, you will decide whether the olive oil feels “fresh” or it feels “rancid”. After you have selected the word, you will then need to use numbers 1, 2 or 3 to express how strong the feeling was – 1 meaning “a little”, 2 meaning “moderately”, and 3 meaning “a lot”. For example, “fresh 3” means “a lot fresh”, and “rancid 1” means “a little rancid”.

A little

Moderately

A lot

1

2

3

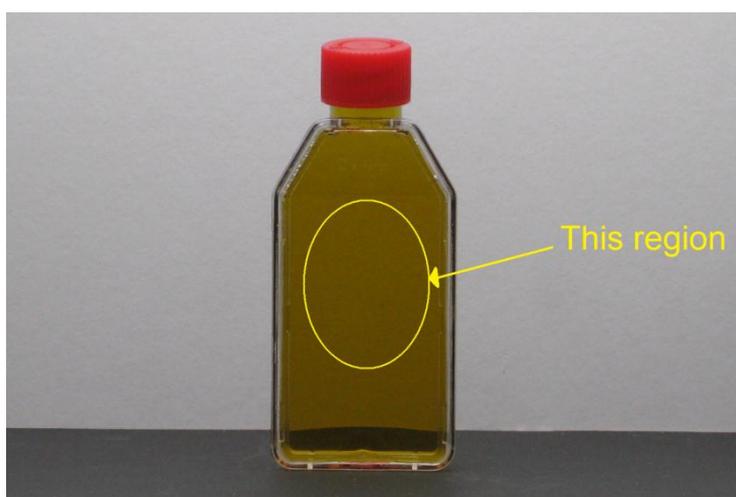
This experiment will take about 40 minutes to complete. Thank you very much for your time.

EMOCIONES DE COLOR EN ACEITES DE OLIVA

Gracias por participar en este experimento. Nos gustaría que describiese 30 aceites de olive diferentes (ver foto) utilizando los siguientes 9 pares de palabras.

fresco-rancio
gusta-no gusta
amargo-dulce
aromático-inodoro
áspero-suave
natural-artificial
picante-no picante
sabroso-insípido
saludable-no saludable

Por favor, haga esta descripción prestando atención a la región homogénea marcada en la imagen:



Para cada pareja de palabras en primer lugar será necesario decidir cuál describe mejor el aceite observado. Por ejemplo, para el par “fresco-rancio”, decidirá si ese aceite le parece “fresco” o “rancio”. Después de haber elegido la palabra deberá puntuar la intensidad de dicha palabra usando los números 1, 2 o 3. 1 significa “un poco”, 2 significa “moderadamente” y 3 significa “muy” (o mucho). Por ejemplo “fresco 3” significa “muy fresco” y “rancio 1” significa “un poco rancio”.

Un poco

Moderadamente

Mucho

1

2

3

Este experimento dura aproximadamente 40 minutos. Muchas gracias por su tiempo.



