

## Aferição da espectroscopia NIR na determinação de alguns parâmetros de qualidade em pêra 'Rocha' e maçã 'Gala'

Maria L. Carvalho<sup>1</sup>, Daniel Almeida<sup>1</sup>, Julieta Cardoso<sup>1</sup> & Delia Fialho<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escola Superior Agrária, Quinta da Srª de Mércules, 6000 Castelo Branco. lurdesc@esa.ipcb.pt

<sup>2</sup> FRUTUS - Estação Fruteira de Montejunto, C.R.L. Cadaval. delia.fialho@frutus.pt

### Resumo

A tecnologia não destrutiva, Near Infrared Spectroscopy (NIRS) – 600 e os 1000 nm, foi usada para a previsão de parâmetros de qualidade de pêra 'Rocha' e maçã 'Gala'. Foram avaliadas 320 peras e 320 maçãs provenientes de pomares da região Oeste, e determinada a dureza da polpa, o teor em sólidos solúveis (TSS) e a matéria seca, pela metodologia NIR CASE e pelos métodos analíticos de referência.

Os valores médios de dureza da polpa para a pêra 'Rocha' variaram entre 5,4 e 5,7 kg/0,5 cm<sup>2</sup>, o TSS variou entre 11,1 e 13,1<sup>º</sup>Brix enquanto a MS variou entre 13,9 e 15,6%. Os valores estimados pelo NIR CASE afastaram-se dos valores determinados analiticamente para a dureza da polpa apresentando muito fraca correlação entre ambos. O TSS apresentou uma correlação elevada - r<sup>2</sup> entre 0,83 e 0,69. A matéria seca (MS) foi o parâmetro que melhor correlação obteve na pêra 'Rocha' apresentando um coeficiente de determinação sempre superior a 0,7.

A maçã 'Gala' apresentou valores médios de dureza da polpa entre 6,1 e 7,4 kg/cm<sup>2</sup>, TSS entre 12,7 e 14,3<sup>º</sup>Brix e MS entre 15,0 e 16,7 %. A correlação entre os valores da dureza da polpa obtidos e estimados para a maçã 'Gala' foi também muito fraca. À semelhança dos resultados obtidos para a pêra 'Rocha', os restantes parâmetros de qualidade determinados na maçã 'Gala' apresentaram valores de coeficiente de determinação superiores aos da dureza da polpa, tendo o coeficiente de determinação variado entre 0,63 e 0,81 para o TSS, e entre 0,70 e 0,74 para a MS.

Os resultados obtidos na campanha de 2009 em pêra 'Rocha' e maçã 'Gala' demonstram que a capacidade de previsão dos respectivos modelos é próxima dos valores determinados analiticamente para o TSS e a MS. Contudo, a dureza da polpa apresentou valores de coeficientes de determinação muito baixos, r<sup>2</sup> = 0,01 para a pêra 'Rocha' e r<sup>2</sup> = 0,18 para a maçã 'Gala'.

**Palavras-chave:** Características físico-químicas de frutos, maturação, técnicas não destrutivas, índices de maturação, pós-colheita.

## Abstract

Title: Near infrared spectroscopy (NIRS) to predict quality parameters of 'Rocha' pear and 'Gala' apple

NIR spectroscopy (600 - 1000 nm) non destructive methodology was tested to predict quality parameters of 'Rocha' pear and 'Gala' apple.

Firmness, soluble solids content (SSC) and dry matter (DM) were determinate in 320 pears and 320 apples from West region orchards using analytical methods to validate NIR CASE predicted values and to calibrate the model.

Pear 'Rocha' registered mean values between 5.4 to 5.7 kg/0.5 cm<sup>2</sup> for firmness, between 11.1 to 13.1°Brix for SSC and between 13.9 to 15.6% of DM. Poor correlations were obtained between NIR CASE measurements and analytical data for firmness. Better correlations of prediction were obtained ( $r^2 = 0.83$  to  $0.69$ ) between SSC predicted and analytical values. Excellent predictions of DM (% fresh weight) were obtained ( $r^2 > 0.7$ ).

'Gala' apple registered mean values between 6.1 to 7.4 kg/cm<sup>2</sup> for firmness, between 12.7 to 14.3°Brix for SSC and between 15.0 to 16.7 % of DM. Poor correlations were obtained between NIR CASE measurements and analytical data for 'Gala' apple firmness. Similar to 'Rocha' pear, both analytical and NIR CASE methods accurately predicted other 'Gala' apple quality parameters -  $r^2 = 0.63$  to  $0.81$  for SSC and  $r^2 = 0.70$  to  $0.74$  for DM.

'Rocha' pear and 'Gala' apple data from 2009 season confirm accurate prediction of NIR CASE models for SSC and DM. However, predicted values for firmness demonstrate models based on NIRS spectrometry weren't suitable as determination coefficients varied from  $r^2 = 0.01$  in 'Rocha' pear and  $r^2 = 0.18$  in 'Gala' apple.

**Keywords:** Physical and chemical fruit parameters, fruit maturity, non destructive methods, maturity indices, post-harvest quality.

## Introdução

Actualmente está aceite que a tecnologia NIRS pode prever com bastante precisão parâmetros físicos e químicos associados à qualidade dos frutos e cuja variação no período pós-colheita pode influenciar a fidelização do consumidor (MGlone *et al.*, 2002; 2003). A avaliação não destrutiva de frutos permite acompanhar a evolução em tempo de prateleira e detectar danos e acidentes fisiológicos que podem comprometer a qualidade dos frutos (Fu *et al.*, 2007).

Uma outra aplicação para a tecnologia NIRS será a previsão da data óptima de colheita em função da evolução dos parâmetros físicos e químicos do fruto (Peirs *et al.*, 2005).

Contudo, cada espécie e cultivar necessita de um modelo adequado às propriedades intrínsecas que, mesmo depois de validado para uma dada campanha, terá de manter a precisão em amostragens futuras (Peirs *et al.*,

2003). Como tal, é necessário aferir e validar o modelo em sucessivas campanhas usando amostras representativas e com uma grande variabilidade. Este aumento de variabilidade, se excessiva, pode contudo, introduzir erro no modelo tornando-o desadequado.

O amolecimento da polpa dos frutos coincide com o pico do climatérico e resulta de alterações na parede celular que conduzem à solubilização e despolimerização de pectinas e hemiceluloses, diminuindo a opacidade e aumentando a profundidade de penetração da radiação, alterando o espectro de reflexão, absorção e transmissão. O teor em água dos frutos também influencia a absorção da radiação, havendo uma correlação elevada entre este teor e a estimativa da dureza. Vários trabalhos têm testado diferentes intervalos de comprimento de onda para a modelação da dureza (Cavaco *et al.*, 2008) devendo haver algum cuidado na comparação entre modelos, muito em particular em relação ao intervalo de comprimento de onda utilizado. Tal como no trabalho de Santos (2009) em pêra 'Rocha' e maçã 'Gala', neste trabalho utilizou-se o NIR CASE, um aparelho utilizado comercialmente, para se obter dados espectrais e valores de referência, de forma a avaliar a capacidade de precisão deste aparelho na medição não destrutiva de parâmetros de qualidade destes frutos.

### Material e métodos

Neste estudo utilizaram-se 320 peras 'Rocha' colhidas de 4 a 31 de Agosto e 320 maçãs 'Gala', compreendendo os clones 'Royal Gala' e 'Galaxy', colhidas entre final de Agosto e princípio de Setembro em pomares pertencentes aos produtores sócios da FRUTUS, central fruteira de Montejunto, CRL e localizados nos concelhos do Cadaval e Caldas da Rainha.

Algumas amostras foram analisadas na data de colheita, permanecendo à temperatura ambiente, enquanto as restantes amostras foram mantidas em câmaras de atmosfera normal entre os 0 e 2°C até serem analisadas. Todas as determinações foram efectuadas à temperatura ambiente, realizando-se a leitura pelo NIR CASE no laboratório da central fruteira FRUTUS e as restantes análises no Laboratório de Tecnologia e Segurança Alimentar da ESACB.

O número total de frutos analisados em cada ensaio para a obtenção das equações foi variável. Foram avaliados frutos colhidos em diferentes datas e pomares, com diferentes calibres e estado de maturação para aumentar a heterogeneidade da amostra em cada ensaio de validação/calibração.

Antes de qualquer avaliação destrutiva os frutos foram submetidos à leitura do aparelho NIR CASE, o procedimento repetido duas vezes por fruto em lados diametralmente opostos, os mesmos em que serão efectuadas as avaliações destrutivas dos parâmetros de qualidade. O espectrofotómetro NIR CASE (SACMI, Imola), funciona num comprimento de onda entre os 600 e os 1000 nm, numa leitura que pode durar entre os 6 mili-segundos e os 2 segundos.

Os parâmetros avaliados foram a dureza da polpa, o teor de sólidos solúveis (TSS) e a matéria seca (MS).

Para a determinação da dureza da polpa foi utilizado o PENEDEL da AGRO-TECHNOLOGIE, com ponteira de 8 mm de diâmetro para as peras e de 11 mm de diâmetro para as maçãs. A leitura efectuou-se em dois lados diametralmente opostos.

Para a determinação do TSS utilizou-se o refractómetro digital ATAGO, efectuando-se o corte de fatias em lados diametralmente opostos do fruto procedendo-se à obtenção do sumo necessário para a determinação deste parâmetro. Foi ainda determinada a matéria seca (MS) a 65°C em duas fatias (10 mm de espessura) cortadas em lados opostos do fruto.

A calibração das equações é feita pelos técnicos da SACMI, recorrendo a software por eles desenvolvido e não acessível ao utilizador. Utilizaram para esse efeito os dados obtidos pelos métodos de referência e pelo NIR CASE. Foi feita a análise de regressão dos resultados obtidos em cada ensaio pelos dois métodos estudados, utilizando o valor do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) para a determinação da precisão do modelo.

### Resultados e discussão

Os dados obtidos pelos métodos analíticos destrutivos e pelo espectrofotómetro NIR CASE, correspondentes a cada ensaio encontram-se no quadro 1.

Nos 2 ensaios realizados para a pêra 'Rocha' os valores médios de dureza da polpa variaram entre 5,4 e 5,7 kg/0,5 cm<sup>2</sup>, o TSS variou entre 11,1 e 13,1°Brix enquanto a MS variou entre 13,9 e 15,6%.

Os valores para os mesmos parâmetros estimados pelo NIR CASE afastaram-se destes valores determinados analiticamente diminuindo a capacidade de precisão do 1º para o 2º ensaio.

Em particular a dureza da polpa apresentou muito fraca correlação entre valores estimados e determinados analiticamente -  $r^2$  de 0,01 e de 0,08 no primeiro (1P) e segundo ensaios (2P) respectivamente (fig. 1).

Os valores médios do TSS obtidos no primeiro ensaio foram inferiores a 12°Brix valor considerado aceitável em termos comerciais para a pêra 'Rocha'. No segundo ensaio a média foi superior a esse valor mínimo.

O TSS apresentou uma correlação elevada entre valores estimados e medidos no 1º ensaio ( $r^2 = 0,83$ ) mas no 2º ensaio esteve no limiar de validação dos resultados ( $r^2 = 0,69$ ) sendo considerado o valor de 0,7 o mínimo abaixo do qual um modelo não apresenta capacidade de previsão (Scariotorn *et al.*, 2008).

A MS foi o parâmetro que melhor correlação obteve entre valores medidos e estimados na pêra 'Rocha' apresentando um coeficiente de determinação sempre superior a 0,7.

Estes resultados confirmam os resultados em pêra 'Rocha', Santos (2009) no qual se obtiveram correlações elevadas para o TSS ( $r^2 = 0,87$ ), excelentes correlações para a MS ( $r^2 = 0,96$ ) mas não para a dureza ( $r^2 = 0,16$ ).

A maçã 'Gala' apresentou valores médios de dureza da polpa entre 6,1 e 7,4 kg/cm<sup>2</sup>, TSS entre 12,7 e 14,3 °Brix e MS entre 15,0 e 16,7 %.

A colheita, no caso da maçã 'Gala', é aconselhável quando a dureza está entre os 7 e os 9 kg/cm<sup>2</sup> (Cavaco et al., 2006), o TSS entre 12 a 14 °Brix, e a acidez entre os 3 a 5 g de ácido málico por L de sumo (Trillot et al., 1995).

A correlação entre os valores da dureza da polpa obtidos e estimados para a maçã 'Gala' foi também muito fraca ao longo dos três ensaios realizados ( $r^2$  de 0,3; 0,1 e 0,18 - fig. 1), embora superior à verificada para a pêra 'Rocha'. Contudo, Scariotorn et al. (2008), obtiveram bons resultados de correlação na previsão em maçã 'Fuji' usando NIRS mas funcionando com comprimento de onda entre 1000 a 2500 nm. Lovász et al. (1994), verificaram diminuição do valor do coeficiente de determinação e aumento do coeficiente de variação ao longo do tempo de conservação em maçãs.

À semelhança dos resultados obtidos para a pêra 'Rocha', os restantes parâmetros de qualidade determinados na maçã 'Gala' apresentaram valores de correlação superiores aos da dureza da polpa, tendo o coeficiente de determinação variado entre 0,63 e 0,81 para o TSS, e entre 0,70 e 0,74 para a MS. Santos (2009), também obteve para a maçã 'Gala', elevadas correlações para o TSS ( $r^2 = 0,77$ ) e muito baixas para a dureza ( $r^2 = 0,10$ ).

### Considerações finais

A tecnologia NIR apresenta-se como uma alternativa rápida para determinação simultânea de parâmetros relevantes na avaliação da qualidade de frutos, tais como a dureza da polpa, o teor em sólidos solúveis (TSS) e a matéria seca (MS).

Os resultados obtidos na campanha de 2009 em pêra 'Rocha' e maçã 'Gala' demonstram que a capacidade de previsão dos respectivos modelos é próxima dos valores determinados analiticamente para o TSS e a MS.

Contudo, a dureza da polpa apresentou valores de coeficientes de determinação muito baixos,  $r^2 = 0,01$  para a pêra 'Rocha' e  $r^2 = 0,18$  para a maçã 'Gala'.

A fraca correlação encontrada em relação à dureza pode ser parcialmente explicada devido ao uso de técnicas de determinação distintas. O método de referência determina a dureza através de um teste mecânico por penetrometria em que há aplicação de uma força na polpa do fruto por um operador, podendo variar o valor obtido em função deste.

Uma alternativa para melhorar o desempenho do modelo seria a utilização de diferentes equações em função do estado de maturação do fruto e do tempo e tipo de conservação. Cavaco et al. (2009) confirmam que a utilização de modelos segmentados melhora a previsão da dureza da polpa em pêra 'Rocha'.

A calibração deste tipo de aparelhos nunca se poderá dar como concluída, pois as características dos frutos tendem a alterar-se de ano para ano, devido a factores ambientais e culturais (Santos, 2009), entre outros, que

podem levar a alterações ao nível do complexo celular e das características microestruturais (Cavaco *et al.*, 2009).

Por isso é fundamental manter um acompanhamento minucioso ao longo das várias campanhas para que esta tecnologia seja considerada uma ferramenta fundamental na determinação da qualidade dos frutos.

### Referências

- Cavaco, M., Jordão, P. & Sousa, R. 2006. Produção Integrada da Cultura de Pomóideas. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Direção-Geral de Protecção das Culturas, Oeiras.
- Cavaco, A. M., Antunes MD, Silva J M & Guerra R.2008. Preliminary Results on the Non-destructive Determination of Pear (*Pyrus communis* L.) cv. Rocha Ripeness by Visible/Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Acta horticultrae*. 800: 441-448.
- Cavaco AM, Pinto P, Antunes MD, Silva J M & Guerra R.2009. 'Rocha' pear firmness predicted by a Vis/NIR segmented model. *Postharvest Biology and Technology* 51: 311-319.
- Fu X, Ying, Y, Lu H & Xu H. 2007. Comparison of diffuse reflectance and transmission mode of visible-near infrared spectroscopy for detecting brown heart of pear. *Journal of Food Engineering* 83: 317-323.
- Lovász T, Merész P, & Salgó A. (1994). Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples. *J. Near Infrared Spectrosc.* 2: 213-221.
- McGlone VA, Jordan RB & Martinsen PJ. 2002. Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for 'Royal Gala' apple. *Postharvest Biology and Technology* 25: 135-144.
- McGlone VA, Jordan RB, Seeleye J, Clark CJ. 2003. Dry-matter –a better predictor of the post-storage soluble solids in apples?. *Postharvest Biology and Technology* 28 431-435.
- Peirs A, Tirry J, Verlinden B, Darius P & Nicolai BM. 2003. Effect of biological variability on the robustness of NIR models for soluble solids content of apples. *Postharvest Biology and Technology* 28: 269-280.
- Peirs, A., Schenk, A. & Nicolai, B. M., 2005. Effect of natural variability among apples on the accuracy of VIS-NIR calibration models for optimal harvest date predictions. *Postharvest Biology and Technology* 35: 1-13.
- Santos, P. S., 2009. Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Avaliação de alguns atributos de qualidade em pêra 'Rocha' e maçã 'Gala'. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Agronómica – Hortofruticultura e Viticultura, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Saritporn V, Zhao J, Chen Q & Rachata C. 2008. Application of FT-NIR spectroscopy to the measurement of fruit firmness of "Fuji" apples. *Maejo international Journal of Science and Technology*, 02(1), 13-23.

Trillot M, Masseron A, Tronel C & Mathieu V. 1995. Gala. Centre technique interprofessionnel des fruits et legumes, Paris.

### Quadros e Figuras

Quadro 3 – Dados espectrais e de referência obtidos pelos métodos utilizados na aferição do aparelho NIR CASE para a pêra Rocha e maçã Gala

		Pêra Rocha		Maçã Gala		
		1P	2P	1M	2M	3M
Dureza da polpa (kg/0,5 cm <sup>2</sup> )	M1	6,4	5,8	6,8	6,5	6,1
	M2	5,4	5,7	7,4	6,7	6,1
	DP1	0,8	0,5	0,9	0,9	0,6
	DP2	0,7	0,5	1,2	1,0	0,6
	r <sup>2</sup>	0,08	<b>0,01</b>	0,30	0,1	<b>0,18</b>
TSS (°Brix)	M1	12,6	11,3	13,5	13,4	12,6
	M2	13,1	11,1	14,3	14,0	12,7
	DP1	1,2	0,6	1,29	1,3	0,7
	DP2	1,6	0,8	1,52	1,4	0,8
	r <sup>2</sup>	0,8	<b>0,7</b>	0,8	0,7	<b>0,63</b>
MS (%)	M1	15,6	14	x	15,6	14,8
	M2	15,6	13,9	x	15,0	16,7
	DP1	1,34	0,7	x	1,2	0,7
	DP2	1,61	0,8	x	1,5	3,28
	r <sup>2</sup>	0,76	<b>0,75</b>	x	0,74	<b>0,70</b>

M1 - média dos valores obtidos pelo NIR CASE; M2 - média dos valores obtidos pelos métodos destrutivos de referência; DP1 - desvio-padrão dos dados obtidos pelo NIR CASE; DP2 - desvio-padrão dos dados obtidos pelos métodos destrutivos de referência; r<sup>2</sup> - coeficiente de determinação. 1P - 1º ensaio de pêra 'Rocha'; 2P - 2º ensaio de pêra 'Rocha'; 1M - 1º ensaio de maçã 'Gala'; 2M - 2º ensaio de maçã 'Gala'; 3M - 3º ensaio de maçã 'Gala'

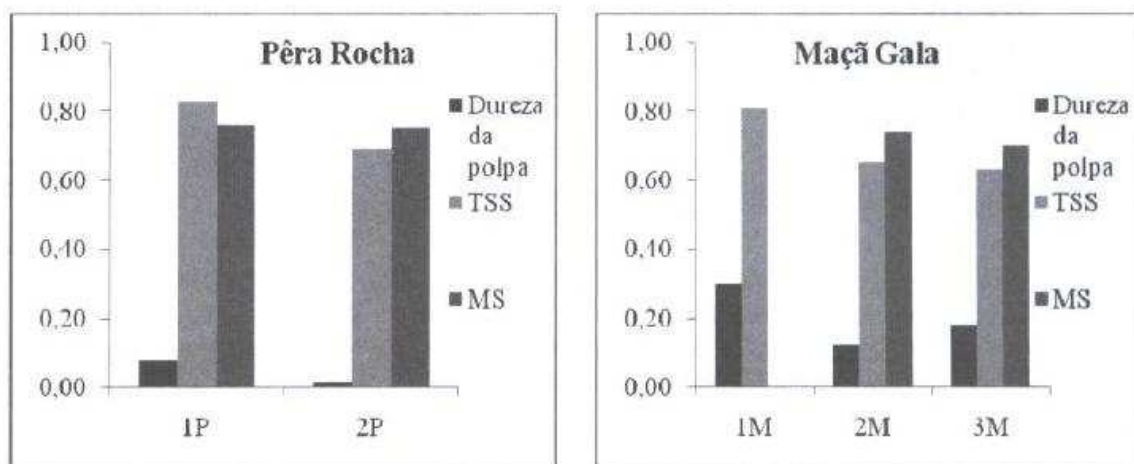


Figura 1 – Coeficientes de determinação entre os valores obtidos pelo NIR CASE e métodos destrutivos de referência em pêra Rocha e maçã 'Gala' para os parâmetros de qualidade avaliados: dureza da polpa, teor de sólidos solúveis (TSS) e matéria seca (MS).