

Aplicação da espectroscopia NIR na determinação de alguns parâmetros de qualidade em ameixas

Maria L. Carvalho¹, Daniel Almeida¹, Julieta Cardoso¹ & Delia Fialho²

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

² FRUTUS - Estação Fruteira de Montejunto, CRL. Cadaval. delia.fialho@frutus.pt

Resumo

A espectroscopia NIR é uma técnica não destrutiva de previsão da qualidade de frutos bastante promissora para o sector frutícola, mas que necessita de aferição através das metodologias convencionais destrutivas. No presente trabalho foram analisados 1920 frutos das cultivares de ameixeira japonesa 'Black Amber', 'Black Ruby', 'Fortune', 'Golden Globe', 'Songold' e 'Angeleno', para determinação da dureza da polpa e do teor em sólidos solúveis totais (TSS) através do NIR CASE e calibração/validação pelos respectivos métodos destrutivos de referência.

Relativamente à dureza da polpa a baixa correlação obtida demonstra que a metodologia NIRS é desadequada para a previsão deste parâmetro: o coeficiente de determinação variou entre $r^2=0,05$ na 'Black Amber', $r^2=0,12$ na 'Black Ruby', $r^2=0,18$ na 'Fortune', $r^2=0,82$ na 'Golden Globe', $r^2=0,005$ na 'Songold' e $r^2=0,47$ na 'Angeleno'.

Para o TSS os valores previstos pelos modelos apresentaram correlação mais elevada com os valores determinados destrutivamente, apresentando um coeficiente de determinação superior a 0,77 para todas as cultivares, com excepção da 'Black Amber' que apresentou um coeficiente $r^2=0,29$.

A 'Golden Globe' apresentou os melhores resultados de previsão para a dureza e TSS, com r^2 de 0,82 e 0,78, respectivamente.

Os resultados demonstram que a tecnologia NIRS pode prever com precisão o TSS de ameixas mas não se encontra adequado para prever a dureza da polpa.

Palavras-chave: Características físico-químicas de frutos, maturação, técnicas não destrutivas, cultivares de ameixeira japonesa.

Abstract

Title: Using near infrared spectroscopy (NIRS) to predict quality parameters of plum cultivars

NIR spectroscopy can be a promising non destructive technique to predict fruit quality parameters in fruit industry, but it must be tested using destructive normalized tests.

Firmness and soluble solids content (SSC) were tested in 1920 fruits from 'Black Amber', 'Black Ruby', 'Fortune', 'Golden Globe', 'Songold' and 'Angeleno'. Japanese plum varieties, using destructive methods to validate NIR CASE predicted values and to calibrate the model.

Predicted values for firmness models based on NIRS spectrometry weren't suitable: determination coefficients varied from $r^2=0.05$ in 'Black Amber', $r^2=0.12$ in 'Black Ruby', $r^2=0.18$ in 'Fortune' $r^2=0.82$ in 'Golden Globe', $r^2=0.005$ in 'Songold' and $r^2=0.47$ in 'Angeleno'.

The models for plum cultivars gave good results for the prediction of SSC with determination coefficients superior to 0.77 with exception of 'Black Amber' ($r^2=0.29$). The best predicted values were obtained for 'Golden Globe' both for firmness and SSC, $r^2 = 0.82$ and 0.78 , respectively.

The results show that NIR CASE can predict with high accuracy SSC for plums but it is not suitable to predict firmness.

Key Words: Physical and chemical fruit parameters, fruit maturity, non destructive methods, Japanese plum cultivars.

Introdução

Com a crescente preocupação com a qualidade pós-colheita dos frutos e a sua relação com os parâmetros físicos e químicos aumentou a necessidade de avaliação não destrutiva dos atributos de qualidade. O desenvolvimento de técnicas que avaliem estes parâmetros sem que ocorra a destruição de frutos reveste-se de uma enorme importância.

A NIRS foi utilizada pela primeira vez por Norris em 1965, para medir o teor de humidade em grãos e sementes. A sua utilização tem sido alargada a uma grande variedade de produtos agrícolas para a avaliação do teor de água, da proteína e do teor em gordura (Nicolai et al. 2007).

Esta técnica tem vindo a ser aplicada em frutos de diversas espécies para avaliação da qualidade e do estado de maturação, para estimar a data óptima de colheita (Peirs et al., 2000; Peirs et al., 2005) e para detectar a adulteração em alguns dos seus componentes (Reid et al., 2006). Pode ainda ser utilizada para calibragem de fruta (Walsh, 2005).

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é um método expedito e não destrutivo mas que necessita de aferição através das metodologias convencionais destrutivas (Carlini et al., 2000; Abu-Khalaf & Bennedsen, 2002; Lin & Ying, 2009). A adequabilidade de um modelo de predição pode ser avaliada de acordo com os seguintes critérios (Abu-Khalaf & Bennedsen, 2002; De Melo e Abreu et al., 2004; Roggo et al., 2007): baixo SEP (Erro padrão de validação), baixo RMSEP (Erro médio quadrático da validação), alto r^2 (coeficiente de determinação) entre os valores estimados e os valores medidos, baixo viés e alto ME (Eficiência de Modelação).

O presente trabalho decorreu durante a campanha de 2009 e testou a utilização da técnica não destrutiva NIRS utilizando um aparelho comercial o

NIR CASE (SCAMI) na previsão dos parâmetros de qualidade de ameixas produzidas na zona do Oeste através da validação das equações dos respectivos modelos, utilizando o valor de r^2 como adequação ao modelo.

Material e métodos

Neste estudo utilizaram-se 1920 frutos de seis cultivares de ameixeira do grupo das Japonesas (*Prunus salicina* L.) - 'Black Amber', 'Black Ruby', 'Angeleno', 'Fortune', 'Golden Globe' e 'Songold', provenientes de pomares localizados nos concelhos do Cadaval e Caldas da Rainha, representando os produtores da central fruteira FRUTUS.

Todas as amostras foram conservadas em câmaras de atmosfera normal a temperatura entre os 0 e os 2°C, ou em câmara de exportação a temperatura entre os 2 e os 5°C, e analisadas no laboratório da central fruteira FRUTUS, com diferentes tempos de conservação.

A avaliação não destrutiva da dureza da polpa e do teor em sólidos solúveis totais (TSS) efectuou-se utilizando o espectrofotómetro NIR CASE (SACMI), Imola, com leituras em modo de transmitância e num comprimento de onda entre os 600 e os 1000 nm. Os frutos são iluminados por lâmpadas de halogéneo numa leitura que pode durar entre os 6 mili-segundos e os 2 segundos, sendo a luz transmitida monitorizada pelo sensor do aparelho. As medições foram efectuadas na zona equatorial do fruto, em dois dos lados diametralmente opostos.

Nos mesmos frutos foi determinada a dureza da polpa por penetrometria, utilizando um penetrómetro Fruit Pressure Tester mod. (FT 327, 3-27 Lbs.), com a ponteira de 8 mm de diâmetro, efectuando a medição no mesmo local da leitura pelo espectrofotómetro.

Para a determinação confirmativa do TSS efectuaram-se cortes de fatias em lados diametralmente opostos do fruto procedendo-se à obtenção do sumo necessário para a determinação deste parâmetro, utilizando um refractómetro digital HANNA (HI96801).

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

Com os dados obtidos, pelos métodos de referência e pelo NIR CASE, ao longo da colheita e conservação, é feita a calibração das respectivas equações, com recurso ao software de calibração NIR CASE da SACMI, que não está acessível ao utilizador.

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 valores médios relativos à dureza da polpa e TSS obtidos pelos métodos analíticos convencionais e os valores previstos pelo espectrofotómetro NIR CASE, em cada ensaio, constam do Quadro 1.

Constata-se variação nos resultados obtidos entre cultivares relativos aos parâmetros analisados. A dureza da polpa variou entre 2,44 e 3,73 kg/0,5 cm² na 'Black Amber', 'Black Ruby' e 'Angeleno' e entre 2,53 e 4,08 kg/0,5 cm² na 'Fortune'. A 'Golden Globe' foi a que apresentou os valores de dureza mais elevados entre 3,59 - 4,76 kg/0,5 cm² e a 'Songold' os menores (0,96 - 1,32 kg/0,5 cm²).

As ameixas devem apresentar um valor de dureza da polpa próximo dos 2,7 kg/0,5 cm² (26 N) para evitar lesões durante o percurso pós-colheita (Crisosto et al., 2001), o que se verificou neste trabalho com excepção da 'Songold'.

Os valores estimados pelo modelo NIR CASE para cada cultivar, genericamente, afastaram-se dos valores determinados analiticamente. O coeficiente de determinação apresentou assim valores baixos e díspares, variando ao longo dos ensaios de validação/calibração (fig. 1).

De um modo geral, as equações iniciais utilizadas para cada cultivar, apresentaram maior capacidade de previsão da dureza da polpa e as sucessivas equações obtidas ao longo da calibração efectuada foram perdendo precisão.

A dureza da polpa é um parâmetro de enorme importância no que respeita à aceitação do consumidor. Os valores estimados de dureza da polpa de frutos da 'Golden Globe' no último ensaio de validação apresentaram a melhor correlação, com um $r^2 = 0,82$. Contudo, inicialmente, a equação utilizada pelo modelo (*YellowPlums00.cal*), apresentava baixa precisão ($r^2 = 0,02$) tendo ocorrido aproximação entre os valores medidos e estimados nos 2 últimos ensaios de calibração.

A 'Black Amber' também apresentou um valor elevado de r^2 (entre 0,05 - 0,78). O coeficiente de determinação na 'Black Ruby' variou entre 0,12 e 0,52 e na 'Angeleno' entre os 0,00 e os 0,47. A cultivar 'Fortune' apresentou valores de r^2 que variaram entre 0,14 e 0,58 e na 'Songold' os valores de r^2 variaram entre 0,0 e 0,54.

Com excepção da cultivar 'Golden Globe', com uma evolução positiva ao longo dos ensaios de calibração, nas restantes cultivares o modelo apresentou grande desajuste inviabilizando a sua aplicação na estimativa não destrutiva da dureza da polpa.

Resultados de dureza da polpa obtidos com frutos de outras espécies não têm sido satisfatórios (Cho et al., 1992; Nicolai et al., 2008). Scariptorn et al. (2008) afirmam que a precisão dos resultados de medição não é satisfatória, quando o coeficiente de determinação é frequentemente inferior a 0,7.

A evolução da composição interna do fruto resultante do avanço do estado de maturação ao longo dos ensaios poderá influenciar a alteração dos valores previstos pelo modelo. As alterações internas que ocorrem ao longo da

maturação são bastante complexas tornando difícil a construção de modelos de previsão adequados.

Xiaping et al. (2007) afirmam que a dureza de um fruto é praticamente dependente da água e pectinas, bem como do arranjo físico das próprias células. A emissão de radiação é um fenómeno físico e as suas propriedades ópticas apenas se podem relacionar parcialmente com esses factores.

O TSS é outro factor bastante importante na caracterização comercial de uma fruta. Crisosto et al. (2004) apresenta um valor mínimo aceitável de TSS de 12ºBrix à colheita.

Na campanha de 2009 os valores mais elevados de TSS foram registados na 'Angeleno' (14,6 - 15,6 ºBrix) e os mais baixos na 'Black Amber' e na 'Golden Globe' (10 - 13,5 ºBrix e 10,4 - 14,4 ºBrix, respectivamente). As restantes cultivares analisadas apresentaram um valor médio de TSS entre 12,1 - 15,7 ºBrix na 'Black Ruby', 12,7 - 15 ºBrix na 'Fortune', e 13,9 - 14,6 ºBrix na 'Songold'.

Os valores estimados pelo modelo apresentaram, em geral, menor desvio relativamente aos determinados - todas as cultivares apresentaram valores de r^2 acima de 0,5 no último ensaio de validação, com excepção da 'Black Amber'. As outras cultivares apresentaram valores de r^2 que variaram entre, 0,80 e 0,92 para a 'Black Ruby', 0,51 e 0,82 para a 'Fortune', 0,51 e 0,84 para a 'Golden Globe' e 0,60 e 0,91 para a 'Songold'. A cultivar Angeleno foi a que apresentou melhores resultados, apresentando um r^2 de 0,96.

A calibração do espectrofotómetro NIR CASE para este parâmetro revelou-se mais satisfatória e os modelos revelaram suficiente precisão.

A determinação do TSS pelos métodos de referência utiliza o refractómetro, cujo fundamento consiste na refração da radiação resultando a leitura do teor em sólidos solúveis. A aproximação do princípio de funcionamento dos dois equipamentos de avaliação - interacção da radiação com a matéria, parece simplificar a construção de modelos de calibração. A espectroscopia NIR parece ser uma técnica bastante promissora para estimar o TSS em ameixas.

Considerações finais

A tecnologia NIR apresenta-se como uma técnica capaz de determinar com rapidez e em simultâneo, os atributos de qualidade mais relevantes para uma estação fruteira, como é o caso do TSS e da dureza da polpa.

Dos resultados obtidos pode-se constatar que a espectroscopia NIR parece ser uma técnica com uma capacidade preditiva em relação ao TSS com um grau de confiança elevado para algumas variedades. Poderá vir a ser considerada como uma técnica substituta dos métodos analíticos destrutivos actualmente utilizados.

A previsão do NIR CASE para a dureza da polpa revelou-se pouco rigorosa, com fraca correlação com os valores determinados pelos métodos de referência, com coeficientes quase sempre inferiores a 0,7. O que parece

apontar para a conclusão que esta técnica não se encontra suficientemente expedita, e que provavelmente os modelos de calibração estabelecidos não estejam adequados para a determinação deste parâmetro.

Apesar de ser muito interessante e de a sua aplicação se poder alargar a outros aspectos, não menos importantes da qualidade dos frutos, como a evolução de diferentes estados de maturação ao longo da conservação do fruto e na determinação da data de colheita, os resultados obtidos apontam para a necessidade de continuar este trabalho de calibração para que a técnica possa ser utilizada em pleno.

Referências

- Abu-Khalaf, N. & Bennedsen, B. S. 2002. Plum-tasting using near infra-red (NIR) technology. *Int. Agrophysics*, 16: 83-89.
- Carlini, P., Massantini, R. & Mencarelli, F. 2000. Vis-NIR Measurement of Soluble Solids in Cherry and Apricot by PLS Regression and Wavelength Selection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (11): 5236-5242.
- Cho RK, Lee KH & Iwamoto M. 1992. Determination of firmness of intact apple fruits by near infrared reflectance spectroscopy. In: Talyor, RA (Ed.), *Proc. 6th Int. Diffuse Reflect. Spectr. Conf. Coun. for Near IR Spectr.*, Chambersburg, PA., 71-76.
- Crisosto CH, Garner D, Crisosto GM & Bowerman E. 2004. Increasing 'Blackamber' plum (*Prunus salicina* Lindell) consumer acceptance. *Postharvest Biol. Technol.*, 34: 237-244.
- De Melo-Abreu JP, Barranco D, Cordeiro AM, Tous J, Rogado BM & Villalobos FJ. 2004. Modelling olive flowering date using chilling for dormancy release and thermal time. *Agricultural and Forest Meteorology* 125: 117-127.
- Lin H & Ying Y. 2009. Theory and application of near infrared spectroscopy in assessment of fruit quality: a review. *Sens. & Instrumen. Food Qual.* 3: 130-141.
- Nicolai BM, Beullens K, Bobelyn E, Peirs A, Saeys W, Theron KI & Lammertyn J. 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology* 46: 99-118.
- Nicolai BM, Verlinden BE, Desmet M, Saevels S, Saeys W, Theron K, Cubeddu R, Pifferi A & Torricelli A. 2008. Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict soluble solids content and firmness of pear. *Postharvest Biology and Technology* 47: 68-74.
- Peirs A, Lammertyn J, Ooms K & Nicolai BM. 2000. Prediction of the optimal picking date of different apple cultivars by means of VIS/NIR-spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology* 21: 189-199.
- Peirs A, Schenk A & Nicolai BM. 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.

- Reid MS. 2002. Maturation and Maturity Indices. In: Postharvest Technology of Horticultural Crops, 3rd edition Kader AA (ed.), University of California, Agriculture and Natural Resources, California. 55-62
- Roggo Y, Chalou P, Maurer L, Lema-Martinez C, Edmond A & Jent N. 2007. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies – Review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 44: 683–700.
- Saritporn V, Zhao J, Chen Q & Rachata C. 2008. Application of FT-NIR spectroscopy to the measurement of fruit firmness of “Fuji” apples. *International Journal of Science and Technology*, 02(1), 13-23.
- Walsh KB. 2005. Commercial adoption of technologies for fruit grading, with emphasis on NIR. Information and technology for Sustainable Fruit and Vegetable Production. FRUTIC 05, Montpellier, France, 399-407.
- Xiaping F, Yibin Y, Huishan L, Huirong X, Haiyan Y. 2007. FT-NIR diffuse reflectance spectroscopy for Kiwifruit firmness detection. *Sens. & Instrument. Food Qual.* 1: 29-35.

Agradecimentos

Agradecemos à FRUTUS na pessoa do Eng. Torres Paulo e toda a equipa técnica que colaborou no presente trabalho.

Quadros e Figuras

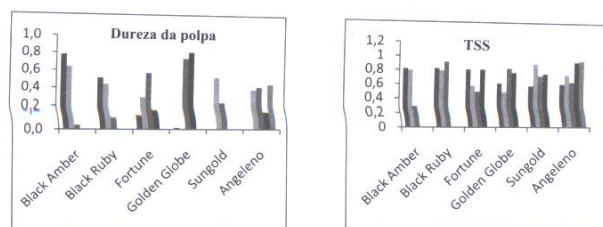


Figura 1 - Coeficientes de determinação entre os valores obtidos pelo NIR CASE e os métodos destrutivos de referência relativamente à Dureza da polpa e Teor de sólidos solúveis (TSS) em cultivares de ameixeira.

Quadro 2 – Dados espectrais e de referência dos ensaios efectuados nas diferentes cultivares

Cultivar	Ensaio	Dureza da polpa (kg/0,5 cm ²)					TSS (°Brix)				
		M1	M2	DP1	DP2	R ²	M1	M2	DP1	DP2	r ²
Black Amber	1BA	2,30	2,85	0,96	1,39	0,78	11,76	11,00	1,77	1,46	0,82
	2BA	2,19	2,44	1,27	1,28	0,64	10,41	10,00	1,51	1,42	0,80
	3BA	1,88	3,07	0,50	1,03	0,05	13,54	13,50	1,43	1,71	0,29
Black Ruby	1BR	3,75	3,25	0,55	0,89	0,52	16,17	14,90	2,11	1,93	0,83
	2BR	2,69	3,32	1,02	0,88	0,45	15,70	15,70	3,58	1,87	0,80
	3BR	2,93	3,14	0,44	0,55	0,12	11,92	12,10	2,25	2,43	0,92
Fortune	1F	2,45	2,98	1,21	0,89	0,14	13,17	12,70	1,80	1,57	0,82
	2F	3,47	4,08	0,65	1,05	0,31	14,95	14,70	0,97	1,03	0,59
	3F	2,91	2,53	0,78	1,24	0,58	14,74	15,00	0,78	0,96	0,51
	4F	3,62	2,87	0,45	0,92	0,18	13,98	14,00	0,86	0,94	0,82
Golden Globe	1G	4,83	4,76	0,79	0,89	0,02	10,21	10,40	1,15	1,22	0,63
	2G	5,60	4,10	0,82	1,08	0,01	11,72	12,50	0,93	1,42	0,51
	3G	4,41	3,72	1,13	1,76	0,75	11,98	11,70	1,41	1,59	0,84
	4G	3,58	3,59	1,29	1,62	0,82	14,40	14,40	1,34	1,40	0,78
Sungold	1S	1,44	1,32	0,86	0,72	0,01	15,69	14,60	1,21	1,10	0,60
	2S	1,24	1,03	0,58	0,85	0,54	15,04	13,90	1,33	1,14	0,91
	3S	1,03	0,96	0,40	0,48	0,26	14,03	14,00	0,82	0,84	0,74
	4S	0,80	1,04	0,36	0,62	0,01	13,90	14,40	0,73	0,74	0,77
Angeleno	1A	1,07	3,17	0,46	0,66	0,00	15,88	15,30	1,05	1,12	0,63
	2A	2,39	3,03	0,41	0,83	0,41	15,34	14,60	1,24	1,25	0,76
	3A	2,96	3,61	0,55	0,86	0,44	14,89	15,00	0,95	0,89	0,66
	4A	3,38	3,73	0,56	0,72	0,18	15,50	15,60	1,45	1,65	0,94
	5A	3,06	2,46	0,43	0,79	0,47	15,03	14,60	1,21	1,27	0,96

M1 – média dos valores obtidos pelo NIR CASE; M2 – média dos valores obtidos por métodos destrutivos de referência; DP1 – desvio-padrão dos dados obtidos pelo NIR CASE; DP2 – desvio-padrão dos dados obtidos pelos métodos destrutivos de referência; r² – coeficiente de determinação