Predicción de firmeza en melocotón “cv Calrico” mediante espectroscopia de infrarrojo cercano

Victoria Lafuente Rosales^{1,2*}, Jesús Val Falcón¹, Ángel Ignacio Negueruela Suberviola²

¹Estación Experimental de Aula Dei (CSIC). Departamento de Nutrición Vegetal. Avda. Montañana, 1005 C.P. 50059, Zaragoza

²Departamento de Física Aplicada. Facultad de Veterinaria. Universidad de Zaragoza. Calle Miguel Servet 177, C.P. 50013, Zaragoza

negueruela@unizar.es

Resumen: La aplicación de la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) nos ha permitido obtener correlaciones entre el espectro de reflectancia visible-infrarrojo (310-1145 nm) y las medidas convencionales de firmeza en melocotón tardío de Calanda de la variedad “Calrico”. Dividiendo la muestra en dos grupos aleatorios, hemos realizado, previamente a la aplicación de PLS, dos tratamientos matemáticos distintos, de los que uno da mejores resultados que el otro. La ecuación de calibración obtenida permite una determinación muy rápida de la firmeza a partir del espectro, sin destrucción de la muestra.

1. Introducción

Actualmente los consumidores seleccionan la fruta no sólo por la apariencia externa sino por sus características de calidad interna. Por esta razón es necesario desarrollar sistemas que permitan determinar distintos parámetros internos de la fruta sin necesidad de destruirla. Una de estas técnicas no destructivas, es la espectroscopia de reflectancia en la zona visible-infrarrojo cercano (Vis/NIR).

Esta luz reflejada depende del estado de los tejidos intra y extracelulares. Generalmente, la luz absorbida da información acerca de la estructura química y la luz reflejada de propiedades físicas del fruto, como es la firmeza. Algunos autores han obtenido correlaciones entre el espectro y distintos parámetros de calidad de la fruta, utilizando para ello técnicas estadísticas de análisis multivariante como el análisis de componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Utilizando estas técnicas McGlone et al¹ (2002) predijeron un índice de calidad en manzana “*Royal Gala*”, Sánchez et al² (2011) el calibre y el peso en nectarinas “*Prunus Persica*”, y Shao et al (2009) los azúcares y el pH en melocotón.

El objetivo de este estudio ha sido construir modelos de predicción de firmeza en la variedad de Melocotón Tardío de Calanda “Calrico” mediante el uso de datos espectrales visible-infrarrojo cercano y medidas destructivas de firmeza. Los resultados obtenidos indican que es posible predecir el momento óptimo de recolección de la fruta sin destruir las muestras.

2. Material y métodos

El ensayo se realizó en las campañas 2010 y 2011, en la finca experimental AFRUCAS situada en el área de Badilla del Corral de Dolader, perteneciente al término municipal de Caspe, provincia de Zaragoza (Consortio entre el Gobierno de Aragón, Ayuntamiento de Caspe y Fruticultores). El experimento se realizó sobre la variedad de melocotón Calrico sobre patrón híbrido. Los árboles fueron plantados en el año 2000 en un marco de

plantación de 5x3 metros. El riego fue por goteo con un caudal de 25.000 L/ha/h, con los tratamientos fitosanitarios habituales de la finca. Se recolectaron un total de 260 muestras: 150 en 2010 y 110 en 2011.

A cada uno de los frutos se les midió el espectro Vis/NIR de reflectancia mediante un equipo modular Multispec (AG Tec5, AM Frankfurt, Alemania) formado por un espectrómetro SC - NEM I (Zeiss, Jena, Alemania) y una fuente de luz halógena (12 V y 20 W). El intervalo de longitudes de onda medido fue de 310-1145 nm con una resolución de 1 nm. Las medidas se realizaron con una geometría de iluminación/recepción de 45°/0°, utilizando dos sondas independientes de fibra óptica. Además, a cada fruto se le midió el índice de firmeza (Magness-Taylor, kgf) mediante un penetrómetro manual 'Fruit Penetrometer Tester', con escala de 0-13 kg, en los mismos puntos en los que se midió el espectro. La medida se realizó retirando, en primer lugar, la piel con una cuchilla en las zonas de medida, a continuación se introdujo el puntal de 8 mm de diámetro hasta la marca indicada por el fabricante.

Para realizar todo el estudio estadístico hemos utilizado el software The Unscrambler 9.7 (CAMO).

La detección de posibles anómalos espectrales se realizó mediante un análisis de componentes principales (PCA) aplicado a toda la muestra (n = 260), pero no se detectó ninguno.

Dado que los espectros medidos presentan pequeñas fluctuaciones que pueden influir en el tratamiento estadístico, fue necesario suavizar las curvas. Este suavizado de los espectros se realizó de dos modos diferentes, lo que nos ha permitido obtener dos modelos. Para el primer modelo se realizó un suavizado de los espectros por corrección de "scatter" y a estos espectros se aplicó el análisis PLS, después de dividir la muestra en dos subgrupos, elegidos al azar por el programa en una ratio de 2:1, que sirvieron como grupo del modelo y grupo de validación. Esta división aleatoria se realizó dos veces, en los subgrupos que denominamos A y B.

El segundo modelo se obtuvo aplicando el análisis PLS a la primera derivada (1,5,5) de los espectros originales. Los subgrupos de los espectros A y B son los mismos que para los del primer modelo.

Aunque no hay anómalos espectrales, como ya se ha dicho, aparecen algunos anómalos debido al parámetro firmeza, que son los que presentan diferencias significativas respecto al resto del subgrupo, y que hacen que sea diferente el número de muestras de los conjuntos tanto de calibración como de validación.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados estadísticos de las ecuaciones de calibración para los dos subgrupos seleccionados. Se utilizó una validación cruzada, en segmentos de 20, para garantizar la robustez y evitar la sobreestimación. Los criterios estadísticos usados para la selección de las mejores ecuaciones fueron los valores de SECV (error típico de validación cruzada) y %CV (cociente entre SECV y media del grupo de calibración, expresado en porcentaje) más bajos y los valores de RPD (relación entre la desviación estándar de los valores de referencia de la población con respecto al error típico de la validación cruzada) y r^2 más altos. Puede observarse que los valores obtenidos son muy similares para los dos subgrupos y para los dos tratamientos.

Tabla 1. Estadísticos de las ecuaciones de calibración para la predicción de la firmeza

Grupo	n	Tratamiento matemático ¹	media	DE	SEC	R ²	SECV	r ²	RPD	%CV
A	171	MSC	2.69	1.68	0.92	0.69	0.95	0.68	1.76	25.77
B	172	MSC	3.76	1.75	0.92	0.72	0.95	0.71	1.84	25.3
A	185	1,5,5	3.68	1.67	0.8	0.77	0.9	0.72	1.85	24.49
B	170	1,5,5	3.70	1.68	0.92	0.69	0.95	0.68	1.77	25.68

MSC: corrección de scatter; 1,5,5: orden de la derivada, segmento y espacio intersegmentos; n: número de muestras; DE: desviación estándar; SEC: error típico de calibración; SECV: error típico de validación cruzada; R²: coeficiente de determinación para la calibración; r²: coeficiente de determinación para la validación cruzada; RPD: desviación predictiva residual (relación entre la desviación estándar de los valores de referencia de la población con respecto al error típico de la validación cruzada); %CV: coeficiente de variación.

En la Tabla 2 se muestran los resultados estadísticos de las ecuaciones de validación para los dos subgrupos seleccionados. Comparando los valores RMSEP de la Tabla 2 con los valores de SECV de la Tabla 1 se puede observar que son muy similares, lo que sugiere que los modelos obtenidos son robustos no sólo para las muestras de calibración sino también para muestras externas. Además, los resultados obtenidos con ambos pretratamientos están dentro de los límites de confianza propuestos por Shenk et al. (RMSEP=1.17 y bias=±0.54 para grupo A con tratamiento 1,5,5; RMSEP=1.23 y bias=±0.57 para grupo B con tratamiento 1,5,5; RMSEP=1.23 y bias=±0.57 para grupo A con tratamiento MSC; RMSEP=1.23 y bias=±0.57 para grupo B con tratamiento MSC). Esto garantiza la bondad de la predicción es suficiente para cada caso (r² ≥ 0.85).

No obstante, a pesar de los resultados estadísticos similares entre los modelos calculados, hay que destacar que los modelos obtenidos con pretratamiento “derivada 1,5,5” presentan un número de componentes principales diferente, lo que indica que este pretratamiento no da modelos tan consistentes como el MSC, y, por tanto, hay que descartarlo.

Tabla 2. Estadísticos de validación de las ecuaciones de calibración para la obtención de la firmeza

Grupo	n	Tratamiento matemático ¹	PLS	RMSEP	SEP	bias	r ²
A	84	MSC	2	0.83	0.83	0.02	0.89
B	84	MSC	2	0.9	0.89	0.16	0.86
A	75	1,5,5	7	0.81	0.8	-0.16	0.89
B	84	1,5,5	2	0.93	0.93	0.09	0.85

MSC: corrección de scatter; 1,5,5: orden de la derivada, segmento y espacio intersegmentos; n: número de muestras; PLS: número de componentes principales del modelo; RMSEP: error típico medio de predicción; SEP: error típico de predicción; r²: coeficiente de determinación para la predicción; bias: valor promedio de las diferencias entre los valores medidos y predichos.

4. Conclusiones.

La utilización de la espectroscopia de reflectancia Vis/NIR como método no destructivo puede sustituir al método de estudio de la firmeza mediante penetrometría en

muestras de melocotón de la variedad “Calrico”, lo que permitiría al agricultor establecer el momento óptimo de cosecha de esta fruta.

Por otro lado, se observa que el pretratamiento de los espectros mediante MSC da mejores resultados que la utilización de la primera derivada de los mismos para obtener el modelo de predicción. En consecuencia, podemos concluir que es necesario aplicar a los espectros brutos un pretratamiento adecuado, seleccionado entre los que aparecen en la literatura,

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación: AGL2009-08501/AGR (Programa Nacional de Proyectos de Investigación Fundamental).

Bibliografía

- [1] V. A. McGlone, R. B. Jordan, P. J. Martinsen. “Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post- storage quality indices for “Royal Gala” apple”. *Postharvest Biology and Technology* 25 (2002) 135-144.
- [2] M. T. Sánchez, M.J de la Haba, J. E. Guerrero, A. Garrido-Varo and D. Pérez-Marín. “Testing of a local approach for the prediction of quality parameters in intact nectarines using a portable NIRS instrument” *Postharvest Biology and Technology* 60 (2011) 130-135.
- [3] Y. Shao, Y. Bao, Y. He. “Visible/Near infrared spectra for linear and non-linear calibrations: A case to predict soluble solids contents and pH value in peach”. *Food Bioprocess Technol* (2011) 4:1376-1383.
- [4] J. S. Shenk, M.O. Westerhaus and S.Mm Abrams, “Protocol for NIRS calibration: monitoring analysis results and recalibration”, in *Near infrared spectroscopy (NIRS): analysis of forage quality*, Ed by G:C: Martens, J. S. Shenk and F.E. Barton II, *Agriculture Handbook*, n° 643, USDA-ARS, US Government Printing Office, Washington, DC, USA, p.104 (1989).