

INFRARROJO-CERCANO EN LA AGRICULTURA

Espectroscopía NIRs: evaluación no destructiva de frutas y hortalizas

Dr. Joaquín Pozo Dengra
Centro Tecnológico TECNOVA

Las agroindustrias cada vez dedican más esfuerzos a evaluar y asegurar la calidad de las frutas y hortalizas que comercializan. Las frutas y hortalizas son organismos biológicos vivos, que sufren procesos de deterioro, con la consiguiente pérdida de calidad. Las exigencias del consumidor actual de frutas y hortalizas se orientan cada vez más hacia aspectos cualitativos más que a cuantitativos y éstos prefieren que tengan ciertas características sensoriales que lo satisfagan o, lo que es lo mismo, que tengan calidad. (Proyecto Eclair, 1996).

La palabra “calidad” proviene del latín *qualitas*, que significa atributo, propiedad o naturaleza básica de un objeto. Sin embargo, en la actualidad y en sentido abstracto su significado es “grado de excelencia o superioridad” (Kader y col., 1985).

En productos hortofrutícolas frescos, la calidad, es un compendio de diferentes atributos y propiedades, aunque el concepto y su peso, varía en función de que dicho concepto, sea manejado por un productor, un manipulador o el propio consumidor.

El tamaño, el color y la forma apropiada son algunos de los criterios de calidad más importantes. El color junto con el olor característico, es deseable pues indica madurez adecuada que depende del tipo de producto, al tiempo que refleja la calidad de consumo buscada. En muchos casos, a los productos de mayor tamaño se les asigna mayores precios. Por otro lado, la presencia de cicatrices, rasguños y otras marcas, disminuyen la preferencia del consumidor en términos de calidad (Bruhn, 2007).

La textura y el sabor, son tam-

bién factores de calidad de los productos hortofrutícolas. La firmeza está relacionada con la resistencia al estrés mecánico durante el transporte. La evaluación del sabor implica la percepción compleja y simultánea de diversos gustos y aromas, de las que son responsables multitud de compuestos. La determinación analítica objetiva de componentes críticos del sabor debe estar unida a las evaluaciones subjetivas del panel-test para proporcionar información significativa acerca de la calidad de sabor (Kader, 2007).

MÉTODOS DESTRUCTIVOS PARA EL ANÁLISIS DE LA CALIDAD

Las agroindustrias para poder satisfacer niveles tan exigentes de calidad en sus productos, establecen una serie de sistemas, protocolos y procesos destinados a la evaluación de los principales parámetros que definen la calidad. Los métodos de análisis que actualmente se emplean para este fin, son métodos destructivos basados en el análisis físico-químico, junto con el uso de escalas hedónicas (subjetivas).

El primer momento en el que comienza a evaluarse la calidad de frutas y hortalizas es en campo cuando se decide el momento idóneo de recolección, lo cual se hace en base a criterios que tiendan a maximizar la calidad. El sabor mínimo aceptable para los productos hortofrutícolas es determinado mediante la relación entre el contenido en sólidos solubles y la acidez titulable.

En poscosecha, las frutas y hortalizas se someten a un proceso de clasificación que separa

productos ya sea por color, tamaño, ausencia de defectos, diferentes grados de calidad (Moons y col., 1997). A la vez se realizan, aunque sea sólo con muestras representativas, controles sobre parámetros internos de calidad como el contenido en sólidos solubles, la acidez total, la firmeza, el color y los defectos internos.

Los parámetros internos que determinan la calidad de los productos hortofrutícolas se determinan generalmente mediante el uso de técnicas analíticas destructivas como son la refractometría, la titulación, el uso de penetrómetros y texturómetros en muestras representativas por lote. Estos sistemas de verificación de parámetros internos de calidad, tienen el inconveniente de que la medida se hace en una serie de muestras seleccionadas al azar por lote, como representativas del total y, no en su totalidad. Además se trata de métodos analíticos que requieren la destrucción de la muestra, con la consiguiente pérdida de ésta.

AVANCES TECNOLÓGICOS EN LOS MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS

Como consecuencia del aumento en esfuerzo y recursos que las agroindustrias están destinando a la mejora de la calidad de frutas y hortalizas comercializadas, los avances en las técnicas aplicadas al análisis y monitorización de parámetros de calidad han sido considerables. Las técnicas que están sufriendo un mayor avance son las basadas en métodos no destructivos como la espectroscopía ultravioleta-

MÉTODOS PARA EVALUAR LA CALIDAD

1. Escalas objetivas basadas en instrumentos de medición.
2. Métodos subjetivos basados en el juicio humano (análisis sensorial) (Kader, 1985).

El consumidor final, a la hora de comprar productos frescos, da en general, más importancia a los atributos de calidad relacionados con la apariencia (Kader, 2000).

leta visible, la espectroscopía en el infrarrojo cercano, fluorescencia, rayos X, etc...

En concreto la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRs), por sus características, se postula como una excelente candidata para ocupar un lugar de privilegio entre las técnicas destinadas a la determinación de parámetros de calidad en frutas y hortalizas intactas.

A pesar de las ventajas que presenta esta tecnología, ha de tenerse en cuenta que con este método se obtiene una predicción, y no un valor analítico, luego requiere de un proceso de calibración para el cual hay que utilizar el método establecido como de referencia (Williams, 1991).

Asimismo, teniendo en cuenta todas las ventajas descritas en el **cuadro 1** y además la gran ventaja de no tener que destruir la muestra para su análisis, es una técnica ideal para ser implantada en la industria como control cualitativo, ya que las muestras analizadas se reincorporan a la línea de producción o incluso son analizadas sobre la misma línea de manipulado.

► **El caso de los productos hortofrutícolas**

En este campo se ha comenzado a trabajar relativamente hace poco tiempo. La mayoría de ecuaciones de predicción que se han desarrollado han sido para parámetros de calidad organoléptica como grados brix, acidez titulable y pH, además de licopeno en tomate; vitamina C en pimiento; color interno y grados brix en sandía y melón, etc...

PRINCIPIOS DE LA TECNOLOGÍA NIRs

La espectroscopía Infrarroja se conoce desde hace ya más de dos siglos gracias a Sir Willians Herschel (Herschel, 1800), aunque no fue hasta el año 1930 cuando W. W. Coblentz construyera el primer espectrofotómetro.

CUADRO 1. PRINCIPALES VENTAJAS QUE PRESENTA LA TECNOLOGÍA NIRs (GARRIDO Y COL., 1993)

- Rapidez de análisis, que permite obtener resultados en minutos y a alta velocidad de respuesta para la toma de decisiones.
- Técnica no destructiva, los productos analizados no se alteran.
- Tecnología limpia, no utiliza reactivos ni genera residuos.
- Escasa o nula preparación de muestra, al contrario que otras técnicas la mayoría de los productos se pueden analizar de forma intacta, o en el peor de los casos, simplemente molturándolos, por tanto no se usan reactivos ni se pierde tiempo en la preparación de las muestras con extracciones con diversos disolventes químicos que generan residuos.
- Bajo coste por muestra, una vez calibrado el equipo y funcionando en rutina el coste de analizar una muestra es el de tener el aparato conectado a la corriente, prácticamente costaría lo mismo analizar una muestra que diez.
- Facilidad de uso, una vez calibrado el aparato, la toma de medida consistiría en acercar la muestra a la fuente de luz y pulsar un botón, por tanto, cualquier operario podría usar el aparato de medida en una fábrica, cooperativa, para análisis de rutina de control cualitativo,...etc.
- Análisis multiproducto y multiparámetro, mediante la toma de un solo espectro, una vez calibrado el método para distintos parámetros, se pueden analizar numerosos parámetros físico-químicos en una amplia variedad de productos.
- Alta repetibilidad y reproducibilidad, en la mayoría de los casos se obtiene una precisión en el mismo rango que con el método de referencia.
- Técnica ideal para ser implantada en Sistemas de Aseguramiento de la Calidad debido a sus características globales.
- Implantada de forma real en muchos procesos industriales en distintos sectores, como en el sector harinero-cerealista, farmacéutico, piensos y forrajes animales, petroquímico, químico,... etc, como método de control de procesos y control de subproductos.

// EL PRIMER MOMENTO EN EL QUE COMIENZA A EVALUARSE LA CALIDAD DE FRUTAS Y HORTALIZAS ES EN CAMPO CUANDO SE DECIDE EL MOMENTO IDÓNEO DE RECOLECCIÓN, LO CUAL SE HACE EN BASE A CRITERIOS QUE TIENDAN A MAXIMIZAR LA CALIDAD //

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, en concreto, la espectroscopía NIRs es una técnica que usa la región infrarroja del espectro electro-

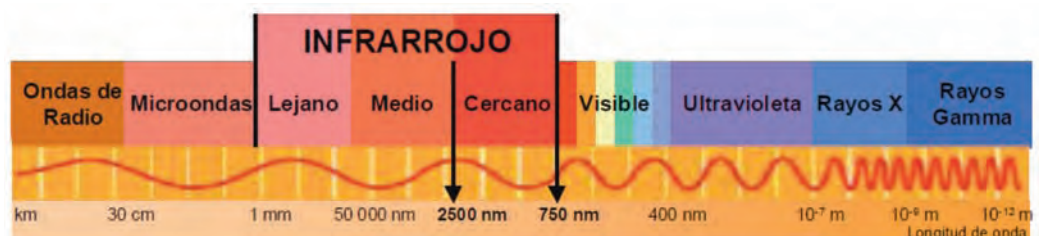
magnético, que va desde los 750 nm hasta los 2500 nm (**Figura 1**).

La tecnología NIRs se basa en la emisión de un haz de luz sobre la muestra a analizar, la cual en

función de la naturaleza de los enlaces presentes en sus moléculas, fundamentalmente de aquellos de tipo -CH, -NH y -OH, interaccionará con ellos absorbiendo una determinada cantidad de radiación electromagnética en el rango del infrarrojo cercano, de 785 a 2500 nm (Shenk *et al.*, 2001).

El espectro NIRs está basado en los valores de absorbancia a las diferentes longitudes de onda en el rango espectral considerado, siendo los cambios en la respuesta del espectro NIR proporcionales a los cambios en la

FIGURA 1 / Espectro electromagnético



concentración de componentes químicos, o en las características físicas de la muestra a analizar, siendo este espectro único y característico para cada muestra (Workman y Shenk, 2004). Por lo tanto, la relación de la energía absorbida con la composición analítica o características conocidas de las muestras de calibración, permite obtener modelos de predicción para el análisis automático e instantáneo de miles de muestras que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. En función de la naturaleza de la muestra, los equipos irán equipados con un tipo de sonda u otro.

La Espectroscopía NIR es una técnica ampliamente usada como método de análisis cuantitativo y cualitativo, para lo cual es necesario el desarrollo de modelos de predicción.

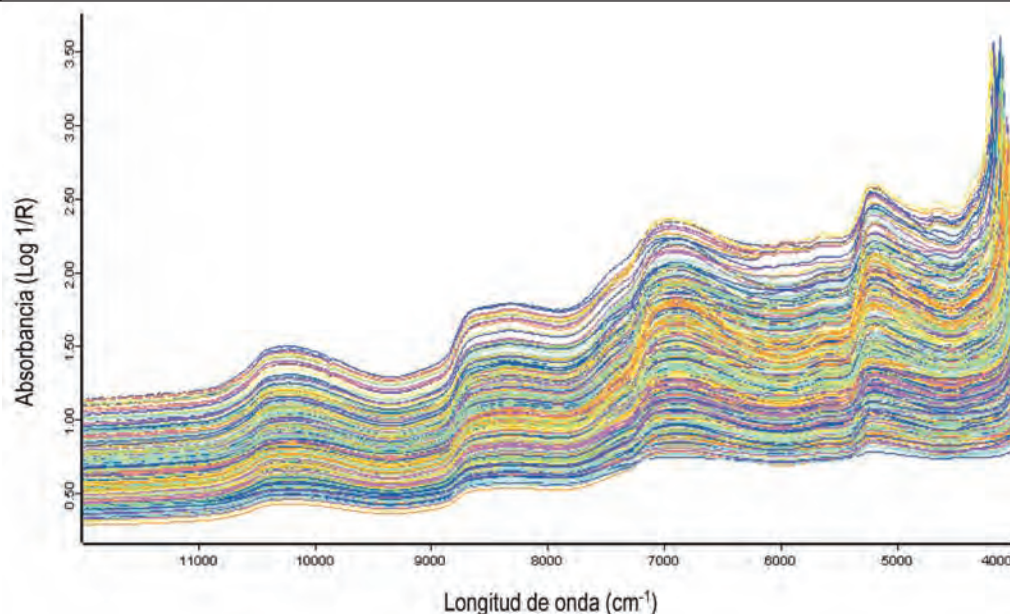
PAUTAS DE TRABAJO A SEGUIR

Para desarrollar un modelo de predicción hay que seguir inicialmente un proceso de calibración, a partir del cual obtendremos el modelo matemático que nos permita predecir el parámetro o parámetros que pretendamos analizar, ya que esta tecnología tiene la ventaja de ser multiparamétrica, pudiéndose obtener en un solo análisis para tomate por ejemplo información de su valor de grados brix, su pH y contenido en licopeno, por ejemplo y, todo ello sin destruir la muestra como ya comentamos anteriormente.

En primer lugar hay que seleccionar las muestras a partir de las cuales vamos a desarrollar el modelo. Nos interesa que estas sean lo más representativas posibles de toda la variabilidad que podamos encontrar.

En segundo lugar adquiriremos el espectro NIR de cada una de las muestras, para a continuación analizar el parámetro o parámetros, para los que queramos obtener la ecuación de calibración, mediante el análisis de

FIGURA 2 / Librería de espectros de tomate intacto recogidos con el Matrix-F, de Bruker



// LA TECNOLOGÍA NIRS ES IDEAL PARA SER IMPLANTADA EN LA INDUSTRIA COMO CONTROL CUALITATIVO, YA QUE LAS MUESTRAS ANALIZADAS SE REINCORPORAN A LA LÍNEA DE PRODUCCIÓN O INCLUSO SON ANALIZADAS SOBRE LA MISMA LÍNEA DE MANIPULADO //



FOTO 1. Análisis de tomate realizado por el C.T. TECNOVA con un equipo Matrix-F de Broker

referencia, ya sea una refractometría, cromatografía, una titulación, etc..

En tercer lugar, una vez se haya emparejado cada espectro con un dato analítico se obtienen modelos quimiométricos que mediante métodos estadísticos y métodos químicos dan lugar a ecuaciones de correlación de los distintos parámetros de interés relacionados con los espectros que nos predigan estos parámetros en muestras problema (Figura 2).

En último lugar y, antes de poder trabajar en rutina, el método hay que validarlo comprobando la validez del modelo y la precisión de los resultados.

Una vez se consigue el modelo matemático y se comienza a trabajar en rutina, se aconseja chequear el método cada cierto tiempo así como, robustecer la ecuación de calibración mediante la incorporación de nuevos datos. En productos naturales, es muy difícil que con unas pocas muestras de calibración se abarque la totalidad de la variabilidad espectral que podríamos encontrarnos en futuro, sobre todo en muestras de diferentes campañas, sometidas a diferentes tratamien-

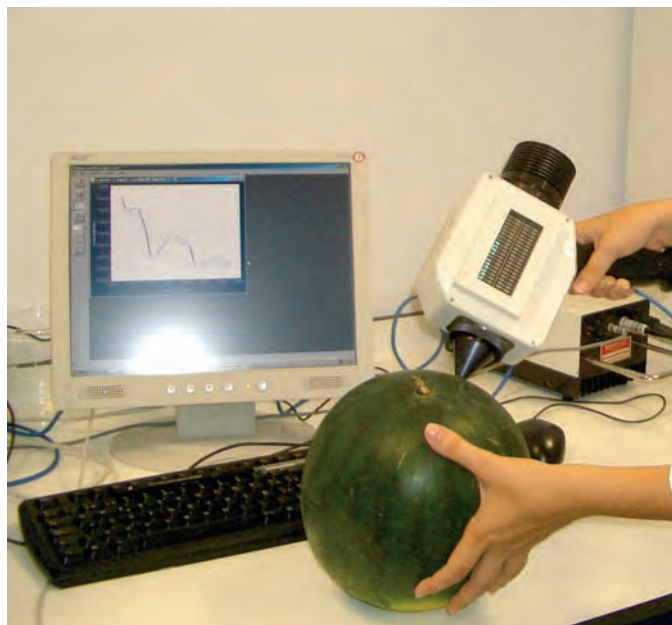


FOTO 2. Análisis de sandía con equipo NIRs portátil Brimrose realizado por el C.T. TECNOVA

tos, climatología, etc., por tanto, sobre todo en las primeras etapas de análisis NIR habría que ir introduciendo en el algoritmo de calibración nuevas muestras que a priori el aparato las detectará como anómalas ya que no las ha "visto" anteriormente. Conforme vayamos introduciendo nuevas muestras y mayor variabilidad al algoritmo nuestra calibración será más robusta y la presencia de anómalos será más escasa (Flores, 2009).

TIPOS DE EQUIPOS NIRs

Ha día de hoy, los equipos que están más desarrollados son los de bancada, los cuales permiten trabajar tanto "at line" como "on line" (Foto 1). Este tipo de equipos permite identificar infinidad de parámetros de interés en frutas y hortalizas, aunque sin lugar a dudas los equipos que a priori mayor aplicabilidad puedan tener en el sector agrícola son los equipos de tecnología NIRs portátiles (Foto 2).

CENTRO TECNOLÓGICO TECNOVA

Ubicado en Almería, trabaja desarrollando aplicaciones NIRs para el sector hortofrutícola. A día de hoy se han desarrollado aplicaciones que permiten diferenciar entre variedades de tomate, incluso entre diferentes variedades de tomate RAF. Se han estudiado aplicaciones que permiten medir en tomate licopeno, grados brix, acidez titulable y pH.

En pimiento se ha evaluado la medida del contenido en vitamina C, en berenjena se ha evaluado la posibilidad de detectar defectos internos, en sandía color interno y grados brix, etc...

Los esfuerzos, ahora mismo, se centran en implementar esta tecnología en las líneas de manipulado de tal forma que éstas sean directamente gestionadas por los valores de predicción que arroje el equipo NIRs, el cual estará conectado con el sistema de clasificación de la línea.

Sirva de ejemplo, la aplicación que se está poniendo a punto en el Centro Tecnológico Tecnova para la determinación de parámetros de calidad en sandía en campo mediante equipos NIRs portátiles. El disponer de un equipo NIRs con el que se pueda trabajar directamente en el campo facilita y estandariza las condiciones de trabajo, de modo que los frutos se pueden recolectar en base a una medida objetiva, como puedan ser los grados brix en la sandía, sin tener que hacerlo en base al criterio subjetivo de un operario. El desarrollo de aplicaciones NIRs en equipos portáti-

les permitirá poder recolectar en función de los intereses comerciales del momento y de las exigencias del mercado, pudiendo hacer una medida directa en el campo de parámetros como el color interno, grados brix, pH, acidez titulable, firmeza, así como todos aquellos parámetros que se quieran incorporar al algoritmo de calibración de un determinado producto hortofrutícola.

REFERENCIAS

Quedan a disposición del lector en el correo electrónico de comunicacion@fundaciontecnova.com



Síguenos
en twitter



twitter.com/edit_agricola