

Dentro del campo de la Tecnología Agroalimentaria destinada a la cuantificación de componentes nutricionales ha sido de obligado cumplimiento la utilización de un método único para cada análisis realizado.

Introducción a la espectroscopia de infrarrojo cercano en la horticultura

GLORIA BERGERA, CARMEN JARÉN¹ Y SILVIA ARAZURI.

*Dpto de Proyectos e Ingeniería Rural.
Universidad Pública de Navarra.
¹cjaren@unavarra.es*

Introducción

Dentro del campo de la Tecnología Agroalimentaria destinada a la cuantificación de componentes nutricionales, como las grasas, las proteínas, los hidratos de carbono y de parámetros como la humedad y las cenizas, ha sido de obligado cumplimiento la utilización de un método único para cada análisis realizado. Debido a las necesidades demandadas por la gran mayoría de las industrias, como rapidez, exactitud, sencillez, trazabilidad, precio, mantenimiento mínimo e integrabilidad, las nuevas tecnologías estudian la posibilidad de encontrar una metodología, que sea capaz de dar la máxima información del producto estudiado en el menor tiempo posible. Asimismo se buscan técnicas no destructivas, rápidas y fiables que permitan evitar la preparación de muestras y metodologías complejas, integrando el sistema en su proceso, para agilizar los análisis y rentabilizar las inversiones. El método de Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIRS) es el más adecuado para el control de calidad del producto final elaborado y de las materias primas utilizadas en la empresa agroalimentaria.

Este método sustituye a los métodos de análisis tradicionales, ofreciendo la mayor información posible de manera rápida y fiable, aunque, en un principio, requiere del auxilio de un método de referencia.

Técnicas de análisis

En la actualidad existen multitud de métodos y equipos destinados al análisis de componentes, fundamentales para el control de calidad del producto. De todos ellos destacamos (Integra, 2003):

- Ultrasonidos.
- Calorimetría diferencial de barrido.
- Análisis de imagen.
- Espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS).

Ultrasonidos

A través del análisis ultrasónico de un determinado medio o muestra, pueden ser estudiados una gran cantidad de parámetros físicos. Es inviable dar una visión completa de la cantidad de aplicaciones posibles. Por ello, se nombran únicamente aquellas aplicaciones de más relevancia:

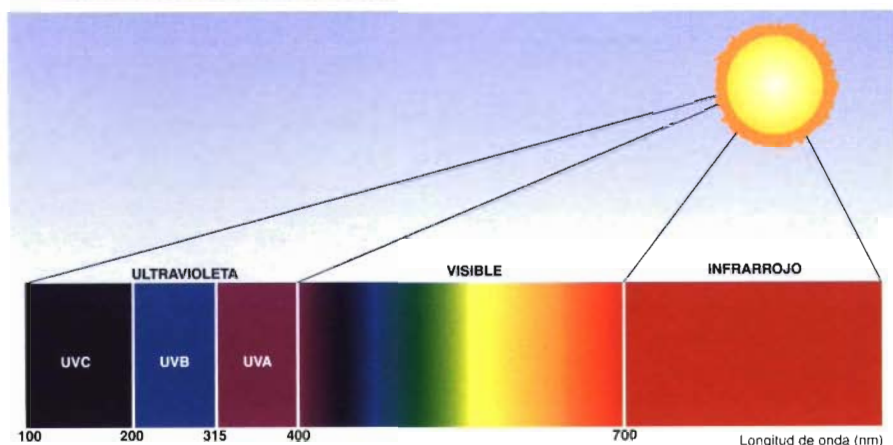
- Velocidad de flujo.
- Temperatura.
- Densidad.
- Detección de interfases.
- Dispersiones en medios multifásicos: partículas, burbujas, aerosoles, emulsiones.

Existen dispositivos ultrasónicos comerciales para abordar diferentes tareas, existiendo actualmente un continuo desarrollo de los mismos. En la industria alimentaria se están comenzando a utilizar dispositivos de este tipo para medir el espesor de láminas de chocolate y tejidos grasos en carnes. Otro de los aspectos importantes en la aplicación de los ultrasonidos es la detección de materiales extraños, como piezas de metal, cristales o maderas en ciertos alimentos, para ello se utiliza el mismo principio que para la detección de grietas en materiales sólidos.

Existen también sistemas de ultrasonidos que permiten determinar la composición de ciertos alimentos, mediante las diferencias en la propagación del sonido (atenuación, velocidad) entre los diferentes componentes. De esta misma manera, es posible detectar cambios sucedidos en los alimentos, ya sean cambios durante el proceso de producción (fermentación alcohólica, coagulación en quesos) o bien, cambios producidos en el deterioro de alimentos (aparición de contaminación microbiológica).

La aplicación de ultrasonidos como método no invasivo para el análisis y control de los productos alimentarios, presenta interesantes posibilidades a corto y medio plazo. De esta manera se abre un campo muy amplio para el desarrollo de tecnologías ultrasónicas

■ El método de Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIRS) es el más adecuado para el control de calidad del producto final elaborado y de las materias primas utilizadas en la empresa agroalimentaria

Figura 1:**Espectro electromagnético.**

Fuente: Australian Government - Australian Radiation Protection and Nuclear Safety Agency. (www.arpansa.gov.au).

aplicadas al control del procesado en todas sus fases productivas.

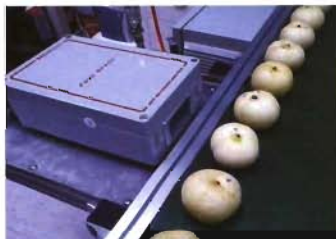
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una de las técnicas de análisis térmico más utilizadas en alimentos. El análisis térmico incluye todas aquellas técnicas que miden algún parámetro que cambia en una sustancia, en función de la temperatura, mientras dicha sustancia es sometida a un programa de temperatura controlada.

El parámetro que se mide en este tipo de análisis es una diferencia de flujo de calor, medida que permite obtener información de la capacidad calorífica de una sustancia e identificar las transiciones de fase de la misma. La interpretación del resultado analítico se realiza a través de un termograma.

Las aplicaciones de esta información en el campo de las tecnologías de los alimentos, están en relación con la caracterización de productos (propiedades térmicas, composición) y optimización de procesos (fabricación y almacenamiento), especialmente los que puedan implicar cambios de fases.

Algunos de los componentes que se pueden identificar, debido a las transiciones de fases ocurridas en sus estructuras son, los lípidos, las proteínas y los carbohidratos (almidón, azúcares).



Aplicación en la línea de procesado.

Fuente: Brimrose Corporation of America. (www.brimrose.com).

Análisis de imagen

La técnica de análisis de imagen es un procedimiento que se viene utilizando desde hace años, para reconocer, contar y medir tamaños y formas, posición, densidad u otro tipo de propiedades similares.

Desde las últimas décadas del siglo pasado, los avances en hardware y software de proceso y análisis de imagen ha propiciado el desarrollo de sistemas para la evaluación de calidad en los alimentos. La mayoría de ellos se centran en la utilización de técnicas de análisis de imagen para realizar clasificaciones basadas en parámetros de forma, tamaño y color.

Espectroscopia de Infrarrojo cercano (NIRS)

De las cuatro tecnologías mencionadas, el método que actualmente se encuentra más desarrollado, comercializado y utilizado en el ámbito industrial y de labo-

tierras y
substratos

calidad
y



GRAMOFLO

calidad desde el principio

Gestión
de calidad



c / saelles nº 3
46700 gandía
teléfono: 96 295 40 05
fax: 96 295 45 45
info@gramoflor.de
www.gramoflor.de

ratorio es el método NIRS, acrónimo de las siglas en inglés de Espectroscopia en el Infrarrojo cercano.

La región del infrarrojo cercano, conocida habitualmente como NIRS (del inglés Near-Infrared), fue descubierta por Sir William Herschel en 1800. Sin embargo, hasta casi un siglo más tarde no fue aplicada como técnica analítica cuando Abney y Festing registraron, a finales del siglo XIX, el espectro de líquidos orgánicos en la región espectral comprendida entre 700 y 1200 nm. Durante la primera mitad del siglo XX, la atención prestada a la zona NIRS era más bien escasa debido a las características del espectro: bandas anchas, solapadas y de poca intensidad, que dificultaban la asignación visual de bandas a estructuras o grupos funcionales. A lo largo de ese periodo, la zona del infrarrojo medio acaparó el interés de los espectroscopistas. A finales de los años cincuenta, se desarrollaron las primeras aplicaciones analíticas de esta técnica, con la determinación de la humedad, las proteínas y las grasas en productos agrícolas. A partir de ese momento, el interés del NIRS como técnica analítica ha ido en aumento. Los avances tecnológicos y un mayor conocimiento de las herramientas matemáticas (quimiométricas) necesarias para el tratamiento de señales complejas, han hecho posible que en las dos últimas décadas de este siglo se hayan desarrollado múltiples aplicaciones en los más diversos campos industriales: alimentario, bioquímico, farmacéutico, petroquímico, polímeros y textil.

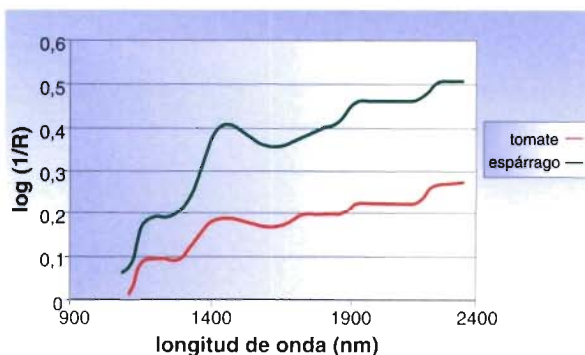
El éxito del NIRS puede atribuirse en gran parte a su habilidad para realizar análisis rápidos cuantitativos y cualitativos de muchos componentes de una muestra, con un mínimo de preparación.

Por NIRS, entendemos la zona del infrarrojo cercano, es decir, la zona del espectro electromagnético situada al final de la zona visible y al comienzo de la zona infrarroja media (figura 1).

El espectro de infrarrojo cercano se caracteriza por presentar

Figura 2:

Espectro de absorbancia de espárrago y tomate fresco ($\log(1/R)$ frente a λ en nm).



bandas o absorciones en la región de 700 nm a 2500 nm, las cuales son el resultado de armónicos o combinación de bandas originadas en la región del infrarrojo medio. Los espectros infrarrojos están constituidos por la representación gráfica de la energía absorbida en función de la longitud de onda.

El análisis del infrarrojo cercano es una técnica que forma parte, junto con otras técnicas espectroscópicas como el ultravioleta-visible y el infrarrojo convencional, del campo de la espectroscopia molecular, la cual estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

En una molécula, los átomos no ocupan posiciones fijas sino que vibran dentro de un determinado espacio. Para la realización de estos cambios de posición de los elementos de una molécula se requiere la absorción de cierta cantidad de energía que oscila alrededor de una frecuencia de 1013 Hz, la cual corresponde a la región espectral del infrarrojo cercano (NIRS). Con la tecnología NIRS se irradia una muestra, con una o varias bandas de longitud de onda comprendidas entre 780 y 2500 nm, la radiación penetra en la muestra, se excitan los modos de vibración de las moléculas y posteriormente es reflejada en todas las direcciones produciéndose un espectro de reflectancia que depende de la composición de la muestra (Skoog y Leary, 1996).

En la figura 2 se pueden observar la representación gráfica de dos espectros de reflectancia entre 1100 y 2300 nm correspondientes a espárrago en conserva y tomate.

Aplicaciones

Las aplicaciones más recientes de la tecnología NIRS han tenido lugar en los sectores relacionados con medio ambiente, farmacia, cosmética, biología, medicina, industrias químicas, petroquímicas, textiles y últimamente en la industria agroalimentaria. Esto es así porque la espectroscopia NIRS está prácticamente orientada a la determinación y cuantificación de compuestos orgánicos, los cuales se caracterizan por la presencia de grupos funcionales como -OH, -NH, -CO y -CH en las muestras que se analizan.

Cuando un compuesto orgánico es sometido a energía infrarroja los grupos funcionales (-OH, -CO, -NH y -CH) sufren una serie de vibraciones y proporcionan bandas características a determinada longitud de onda. La energía que se absorbe, se recoge en forma de espectros que son la representación gráfica de esta absorción. Para llevar a cabo el análisis cuantitativo, es necesario tener un conjunto de espectros con sus respectivos datos de laboratorio y relacionarlos mediante un tratamiento matemático y estadístico para obtener una curva y crear una ecuación de calibración. Cuando se tiene una muestra cuya composición se quiere determinar, ésta se escanea para obtener el espectro y mediante la ecuación de calibración se obtiene el dato deseado. El NIRS permite hacer calibraciones para muchos productos y componentes, siempre que se disponga de análisis físico-químicos de referencia precisos y confiables.

En general, las etapas básicas en la aplicación de la técnica NIRS incluyen:

- Adquisición de datos: selección del proyecto, el instrumento y el rango de trabajo (nm), lectura de muestras y almacenamiento de espectros.

- Calibración: introducción de datos obtenidos por un método primario, selección de un conjunto de longitudes de onda, selección del método de calibración, correlación de los valores obtenidos por método primario y NIRS.

- Validación: análisis estadísticos de datos, comparando los métodos convencionales y las lecturas NIRS. Entrada de muestras y análisis en el infrarrojo cercano, correlación NIRS comparado con un método primario.

- Análisis de rutina: creación de un modelo de calibración

Dentro de todos los pasos para la aplicación de la tecnología NIRS, el más importante y complicado es la calibración del equipo. Los softwares proporcionados por los equipos NIRS, disponen de herramientas esenciales para el desarrollo de Modelos de calibración. Algunas de las más importantes son:

A) Para los tratamientos previos a la selección de la muestra:

a.1) Derivación: Utilización de derivadas para aumentar la resolución espectral, apareciendo nuevas bandas que se encontraban ocultas o semi-ocultas. Las derivadas son una herramienta fundamental para el tratamiento de espectros NIRS.

a.2) Suavizado espectral: Para eliminación de ruido.

a.3) Corrección de la línea base: Actúa como la segunda derivada, corrigiendo desviaciones de la línea base.

B) Selección de muestras:

b.1) Conjunto de calibración: Muestras que forman parte del desarrollo de la calibración.

b.2) Conjunto de validación: Muestras redundantes que no aportan variabilidad.

b.3) Conjunto de anómalos o atípicos: Muestras que se apartan del promedio global del conjunto total.

■ **El NIRS sustituye a los métodos de análisis tradicionales, ofreciendo la mayor información posible de manera rápida y fiable, aunque, en un principio, requiere del auxilio de un método de referencia**



agricultura inteligente

Riego por goteo, aspersión y pivot • Fertirrigación **XILEMA**

• Redes de riego • Sistemas de humedad: Fog System; sistemas de baja presión; cooling • Carros de riego para semilleros • Riego de jardines y piscina • Embalses de PVC y PE • Plantas de ósmosis **OSMAQUA** • Control climático de invernaderos: **CLIMATEC**, **INTEGRO** • Calefacción por agua y aire caliente • CO₂ • Ventilación forzada • Sistema de tratamientos fitosanitarios: **HUMIFITO** • Sistema de desinfección recirculado: **ECOHIDRO** / **VIALUX** • Invernaderos: multicapilla **APR** • Pantallas térmicas y de sombreado • Sustratos e hidroponía • Iluminación • Gestión de personal: **PrivAssist** • Carros de trabajo • Clips: tomate, pimiento, clips para injerto • Microelementos y Ac. Húmicos • Asesoramiento agronómico • Formación y capacitación

NOVEDADES AGRICOLAS



Riego por goteo y fertirrigación

Mazarrón MURCIA Tel. 968 59 01 51
Vicar ALMERÍA Tel. 950 34 19 47
Torre Pacheco MURCIA Tel. 968 57 81 82
Tomelloso CIUDAD REAL Tel. 926 51 48 95
Campovermoso ALMERÍA Tel. 950 38 59 71
Águilas MURCIA Tel. 968 44 85 40
División distribución MURCIA Tel. 968 57 91 38
Export Department Tel. +34 968 57 91 38
www.novedades-agricolas.com

C) Datos de laboratorio:

Para desarrollar un modelo de calibración, debemos entrenar al equipo NIRS mediante la adquisición y almacenamiento de una serie de espectros de muestras cuyos datos analíticos sean conocidos, al haber sido analizados, previa o posteriormente al NIRS, por métodos analíticos tradicionales de referencia. Se ha de tener muy en cuenta el denominado error de laboratorio, el cual proporcionará una idea de la precisión y exactitud del proceso analítico utilizado para entrenar al NIRS.

D) Recta de regresión:

d.1) MRL: Regresión lineal múltiple.

d.2) PLS: Análisis por mínimos cuadrados.

A pesar de la complicación y laboriosidad de la tarea de calibrar, la tecnología del Infrarrojo Cercano está siendo de gran aplicación en el campo la hortofruticultura como método no destructivo para determinar la composición química o algunas propiedades de los productos, tales como acidez en uva, kiwi y manzanas, azúcares en uva, capsicina en pimiento, piruvato en cebolla, fibrosidad en espárrago... Son muchos los estudios que se vienen realizando en este campo, tanto a nivel de laboratorio como en aplicaciones en la industria agroalimentaria. Dentro de los primeros podemos destacar a continuación los siguientes:

- Empleo de la Reflectancia de Infrarrojo Cercano en la medición de la capsicina en pimiento (Tsou, et al., 1997).

- Utilización de la técnica NIRS para el seguimiento de la maduración del kiwi durante la poscosecha (Sánchez et al., 2003).

- NIRS aplicado al control de calidad en espárragos (Garrido, et al., 2000).

- Determinación de nitrógeno en tejido foliar de caña de azúcar mediante NIRS (Eliecer, et al., 2001).

- Determinación de sólidos solubles en tomate (Slaughter, et al., 1996), en melón y piña (Guthrie, 1998), en uva (Jarén et al. 2001), en kiwi (Arazuri et al. 2005).

- Evaluación de los cambios sensoriales de textura y dulzor de la zanahoria durante el tratamiento térmico (De Belie, et al. 2003).

mico (De Belie, et al. 2003).

Una de las aplicaciones de la metodología NIRS, más demandada por la industria en los últimos tiempos, es incorporar el quipo a la línea de procesado, aplicación on-line (foto) debido a:

- Obtención de resultados analíticos inmediatos.

- La muestra analizada es más reproducible.

- Posibilidad de retroalimentación automática en el proceso de control.

- Precisa menos personal operador.

- Mejora la calidad del producto.

- Calidad del producto más homogénea.

- Costo de procesado más eficiente.

Dentro de estas aplicaciones en la industria agroalimentaria destacamos:

- La empresa de Aweta de tecnología de clasificación de productos agrarios emplea la tecnología NIRS en su equipo "IQA (Internal Quality Analyzer)" para determinar el contenido de azúcar (° Brix) en frutas.

- La empresa Compac, dedicada también a sistemas de clasificación de frutas emplea esta tecnología para clasificar según el contenido de azúcar en su "Taste Technologies Ltd"

También son muchas las aplicaciones en otros campos del sector agroalimentario, tales como:

- Aplicaciones para piensos y forrajes: piensos en pellets, maíz entero, etc.

- Aplicaciones en grano: trigo, cebada, harina de trigo, etc.

- Aplicaciones en lácteos: queso duro, queso fundido, leche en polvo, mantequilla, etc.

- Aplicaciones para oleaginosas: colza, habas de soja, semillas de girasol, etc.

- Aplicaciones en cárnica: carne cruda, salchichas, etc.

- Aplicaciones en la industria azucarera: análisis de jugos de caña, mieles, masas, bagazo, caña desfibrada, azúcar, etc.

- Otras aplicaciones en sector: clasificación de frutas, análisis de almidón modificado, arroz, etc.

Conclusiones

La tecnología NIRS presenta un amplio abanico de aplicaciones en los más diversos campos y se muestra como una importante herramienta analítica en la industria agroalimentaria, debido a que es una técnica no destructiva, rápida y de fácil ejecución, que posibilita determinar varias propiedades tanto cualitativas como cuantitativas a la vez para la misma muestra.

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones

Se puede decir que la aplicación de la tecnología NIRS en el control de calidad y procesado de alimentos ha supuesto una mejora importante en muchos niveles, entre ellos el ahorro de tiempo en la metodología analítica y a largo plazo, un menor coste. El mayor inconveniente, es la reticencia de las empresas en la aplicación de nuevos métodos, por el desconocimiento de la aplicación, sus ventajas y el alto coste que supone al principio la adquisición del equipo.

Se puede decir que la aplicación de la tecnología NIRS en el control de calidad y procesado de alimentos ha supuesto una mejora importante en muchos niveles, entre ellos el ahorro de tiempo en la metodología analítica y a largo plazo, un menor coste

Para saber más...

El artículo y la bibliografía completa pueden consultarse en www.horticom.com?62967.