

Project 404.5100

Onderzoek naar de kwaliteit van tuinbouwprodukten (J.J.M. Driessen)

Samenwerkingsproject Sprenger Instituut, project no. 347

Projecttitel: Onderzoek rijpheidscriteria afgeleefd fruit

Projectleider: Drs S.P. Schouten

Rapport 88.58

September 1988

ORIËNTEREND ONDERZOEK NAAR DE MOGELIJKHEDEN
VAN NABIJ INFRAROOD REFLECTIESPECTROSCOPIE
(NIRS) ALS OBJECTIEF MEETINSTRUMENT VOOR
DE BEPALING VAN KWALITEITS- C.Q. RIJPHEIDS-
CRITERIA VAN AFGELEEFD FRUIT

R. Frankhuizen en M.A.H. Tusveld

Afdeling: Algemene Chemie

Goedgekeurd door: dr H. Herstel

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-19110

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

VERZENDLIJST

INTERN:

Herstel

De Jong

Tuinstra

Driessen

Frankhuizen

Tusveld

EXTERN:

Sprenger Instituut: dhrn S.P. Schouten, A.V.R. van Schaik, E.P.H.M.
Schijvens, L.M.M. Tijskens en mw R.G. van de
Vuurst-de Vries.

INHOUD	<u>blz</u>
1 INLEIDING	1
2 MONSTERNAME	2
3 NIRS-ANALYSE	3
4 RESULTATEN	3
5 CONCLUSIES	10
6 SUGGESTIES VOOR VERDER ONDERZOEK	11
LITERATUUR	11
BIJLAGEN	
A SENSORISCH VASTGESTELDE WAARDEN VOOR DE 6 SENSORISCHE ASPECTEN	

1 INLEIDING

In de distributiefase van hard fruit en met name van appelen is afgeleefd overrijp fruit een groot kwaliteitsprobleem. Momenteel bestaat daarvoor geen objectief, instrumenteel meetbaar, betrouwbaar kwaliteitscriterium.

Wenselijk is dat er een criterium wordt gevonden waarmee afgeleefd fruit kan worden gedetecteerd in de fase tussen opslag en verkoop. Tevens is het wenselijk dat dit criterium ook een voorspelling van meligheid en afleving kan geven.

In samenwerking met het Sprenger Instituut is oriënterend onderzoek uitgevoerd om een betrouwbaar criterium te vinden, waarmee afgeleefd fruit kan worden gedetecteerd (SI project no. 347). Hiervoor zijn diverse analysemethoden getoetst in samenhang met smaakkeuringen aan het ras Cox's Orange Pippin afkomstig uit bestaande bewaarproeven. Uit literatuuronderzoek naar niet destructieve metingen bij de kwaliteitscontrole van fruit en groente m.b.v. lichttransmissie blijkt dat deze techniek goede mogelijkheden biedt om objectief, snel en betrouwbaar kwaliteits- en/of rijpheidscriteria van o.a fruit te beoordelen (Frankhuizen en van Munsteren, 1987). Tevens is recent gebleken dat de sensorische meligheid van doperwten goed kan worden geschat met nabij infrarood reflectie spectroscopy (NIRS) (Schijvens et al, 1988).

Mede om die reden is nagegaan wat de mogelijkheden zijn van NIRS bij het vaststellen van rijpheidscriteria voor appels (van het ras Cox's Orange Pippin).

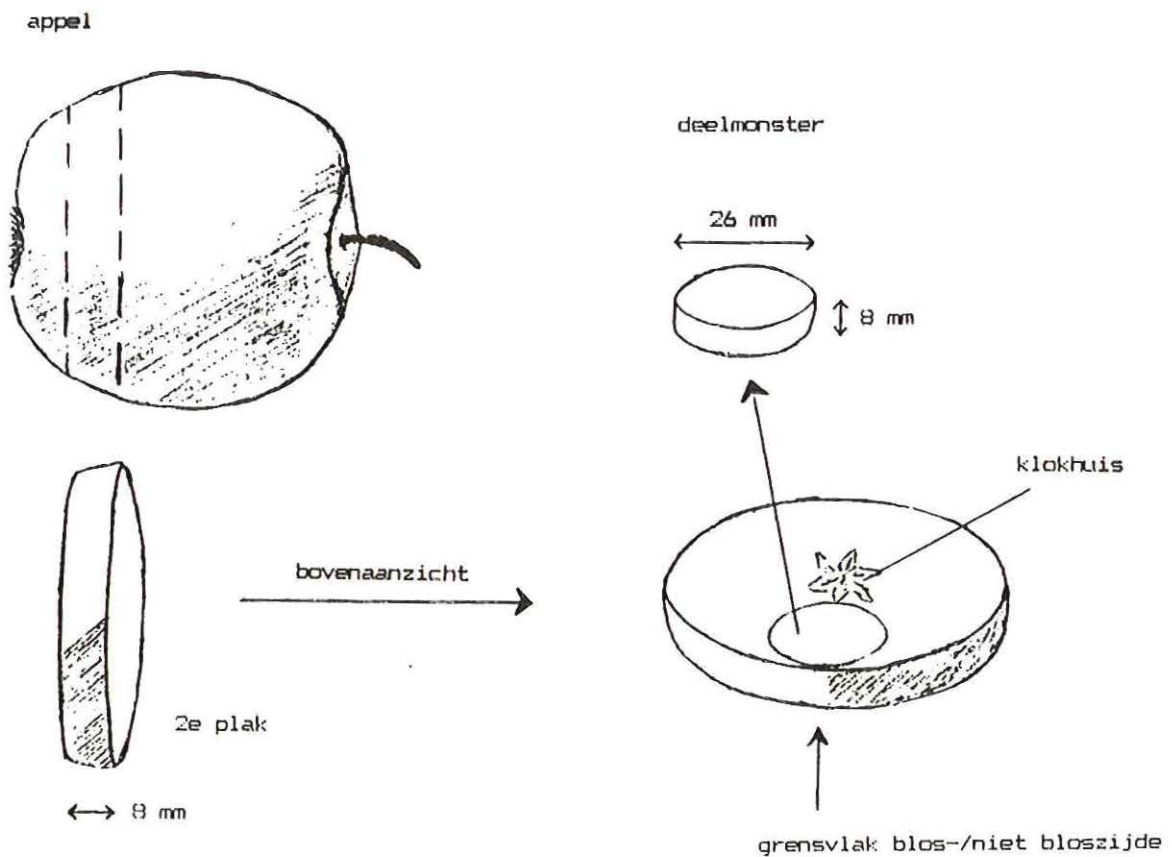
2 MONSTERNAME

Op 4 tijdstippen werden resp. 8, 8, 8 en 6 monsters appels aangeboden. Ieder monster bestond uit 15 appels. Van elke appel werden m.b.v. een huishoudsnijmachine twee plakken van 8 mm afgesneden. De eerste plak werd weggegooid en van de tweede plak werd vervolgens m.b.v. een kurkeboor een deelmonster genomen met een doorsnede van 26 mm (zie figuur 1).

Bij de monsters van het eerste meettijdstip werden per monster van 5 appels twee deelmonsters genomen: één aan de bloszijde van de appel en één aan de niet-bloszijde van de appel.

Bij de monsters van de overige meettijdstippen werd van alle 15 appels één deelmonster genomen op het grensvlak van de blos- /niet bloszijde.

Figuur 1: Schematische voorstelling van het nemen van een deelmonster uit een hele appel.



3 NIRS ANALYSE

De gebruikte NIRS-apparatuur is een Technicon InfraAlyzer-500 (IA-500), gekoppeld aan een HP-1000 minicomputer.

De meting berust op de reflectiewaarde van het op het monster aange-straalde monochromatisch licht van 1100 tot 2500 nm. Dit golflengtegebied wordt in stappen van 4 nm doorlopen, zodat er bij 350 golflengten een reflectiewaarde wordt gemeten.

De NIRS-metingen werden uitgevoerd in een open monstercup, bij een monstertemperatuur van 17 ± 1 °C.

Van de monsters van het eerste meettijdstip werden per monster de 10 metingen (5 appels, 2 deelmonsters per appel) gemiddeld.

Van de overige monsters werden de 15 metingen per monster (15 appels, 1 deelmonster per appel) niet gemiddeld.

4 RESULTATEN

Met behulp van een stepwise multiple linear regression programma zijn golflengten geselecteerd en calibratiefactoren berekend die in combinatie de hoogste multiple correlatiecoëfficiënt (R) en de kleinste standaardafwijking van de verschillen (SEC = Standard Error of Calibration) geven tussen de met NIRS voorspelde waarden en de 6 sensorisch bepaalde aspecten.

De 6 sensorische aspecten zijn:	Knapperigheid	Korreligheid
	Sappigheid	Meligheid
	Hardheid	Taaigheid

Bijlage A toont de door een panel bepaalde waarden voor de sensorische aspecten. Om rekentechnische redenen zijn deze waarden omgerekend m.b.v. de formule: $x \cdot 25 + 50$
waarin: x = panelwaarde.

In tabel 1 zijn voor de verschillende aspecten de belangrijkste resultaten van de calibratieberekeningen en hun chemische en/of fysische relaties vermeld. Deze veronderstelde relaties komen voort uit de plaats van de hoogst correlerende golflengte in het NIR-spectrum, de plaats en de bijdrage van de overige geselecteerde golflengten en de vorm van correlatiediagrammen.

In tabel 2 zijn de onderlinge correlaties tussen de verschillende sensorische aspecten weergegeven, terwijl in figuur 2 de sensorisch vastgestelde waarden van een aspect (als voorbeeld knapperigheid) zijn uitgezet tegen de met NIRS voorspelde waarden.

Tabel 1. De geselecteerde golflengten uit de NIRS-metingen (van 331 monsters) en de relatie met andere kenmerken na multiple lineaire regressie.

Kenmerk met min. en max. waarde	golfl./R	R (4 λ)	SEC (4 λ)	Chemische en Fysische relatie
Knapperigheid 28.75 - 82.00	1936/0.10	0.59	8	water en "droge stof"
Sappigheid 19.50 - 72.75	1984/0.22	0.49	10	water, "droge stof" en suikers/zetmeel
Hardheid 27.00 - 85.25	1456/0.11	0.49	8	water, textuur en suikers/zetmeel
Korreligheid 21.75 - 71.50	2464/0.17	0.36	8	suikers/zetmeel en textuur
Meligheid 21.75 - 79.25	2484/0.20	0.36	10	zetmeel/suikers
Taatheid 4.75 - 92.25	1100/0.09	0.46	13	textuur en "droge stof"

Waarin:

Golflengte/R = de hoogst correlerende golflengte met bijbehorende R.

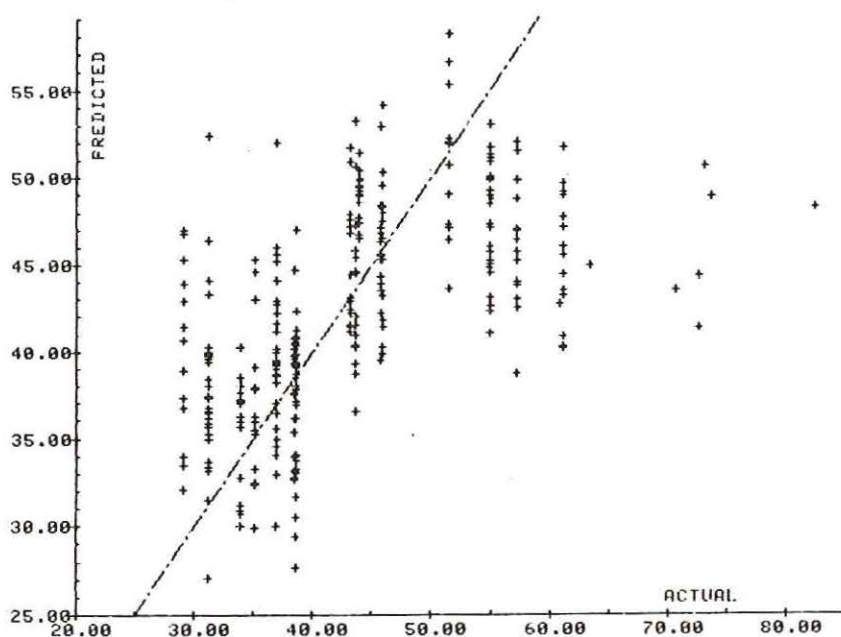
R = multiple correlatie coëfficiënt bij gebruik van 4 golflengten.

SEC = Standard Error of Calibration bij gebruik van 4 golflengten.

Tabel 2: Onderlinge correlaties van de verschillende sensorische aspecten m.b.t. de afleving van appelen (n=331).

Knapperigheid	Sappigheid	Hardheid	Korreligheid	Meligheid	Taaigheid	
1.00	0.65	0.94	-0.28	-0.70	-0.34	Knapperigheid
	1.00	0.56	-0.25	-0.69	-0.30	Sappigheid
		1.00	-0.43	-0.62	-0.26	Hardheid
			1.00	0.53	0.21	Korreligheid
				1.00	0.42	Meligheid
					1.00	Taaigheid

Figuur 2: Sensorisch vastgestelde knapperigheid ten opzichte van de voorspelde knapperigheid op grond van de meetresultaten met NIRS.



Uit figuur 2 blijkt dat de spreiding binnen één monster (15 appels) erg groot is. Met de toekenning van de sensorische waarden wordt hier echter geen rekening mee gehouden. Hierdoor is de selectie van golflengten weinig specifiek. Voorspelling van onbekende monsters met een ijklijn gebaseerd op een dergelijke monsterset zal dan ook leiden tot onbetrouwbare resultaten; van discriminatie zal geen sprake zijn. Om de invloed van de spreiding en de golflengtekeuze te bekijken, zijn berekeningen uitgevoerd aan de 8 monsters waarvan een gemiddeld spectrum is opgenomen (Tabel 3 en Figuur 3).

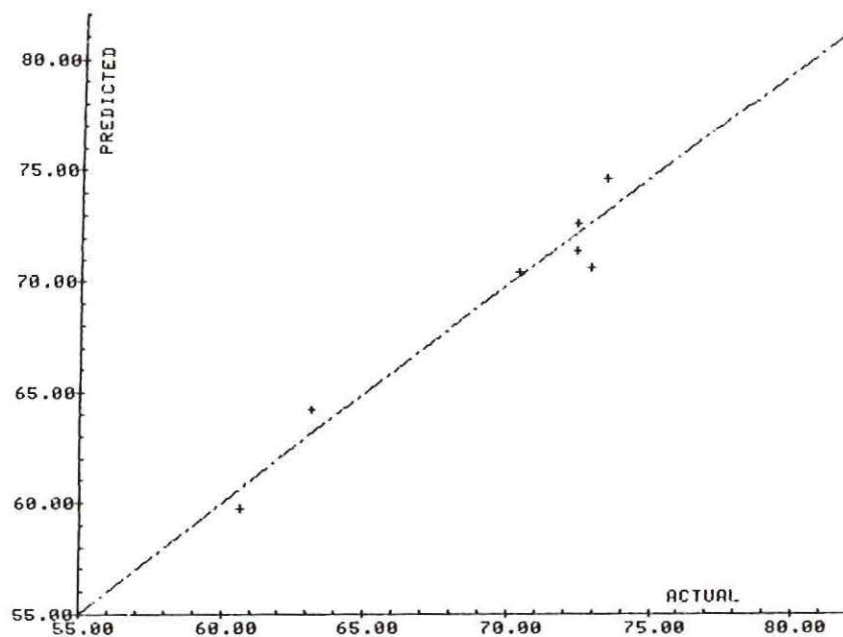
Tabel 3. De geselecteerde golflengten uit de NIRS-metingen (van 8 monsters) en de relatie met andere kenmerken na multiple lineaire regressie.

Kenmerk met min. en max. waarde	golfl./R	R (2λ)	SEC (2λ)	Chemische en Fysische relatie
Knapperigheid 60.50 - 82.00	1100/0.86	0.98	3.7	textuur en water
Sappigheid 60.75 - 72.75	1940/0.79	0.97	1.3	water en suikers
Hardheid 59.75 - 85.25	1100/0.88	0.99	1.6	textuur en water
Korreligheid 21.75 - 33.75	1528/0.59	0.90	2.3	"droge stof" en cellulose/zetmeel
Meligheid 21.75 - 35.50	1872/0.56	0.91	2.2	"droge stof" (cellulose/zetmeel)
Taatheid 21.75 - 46.00	1100/0.78	0.99	1.4	textuur en water

Waarin:

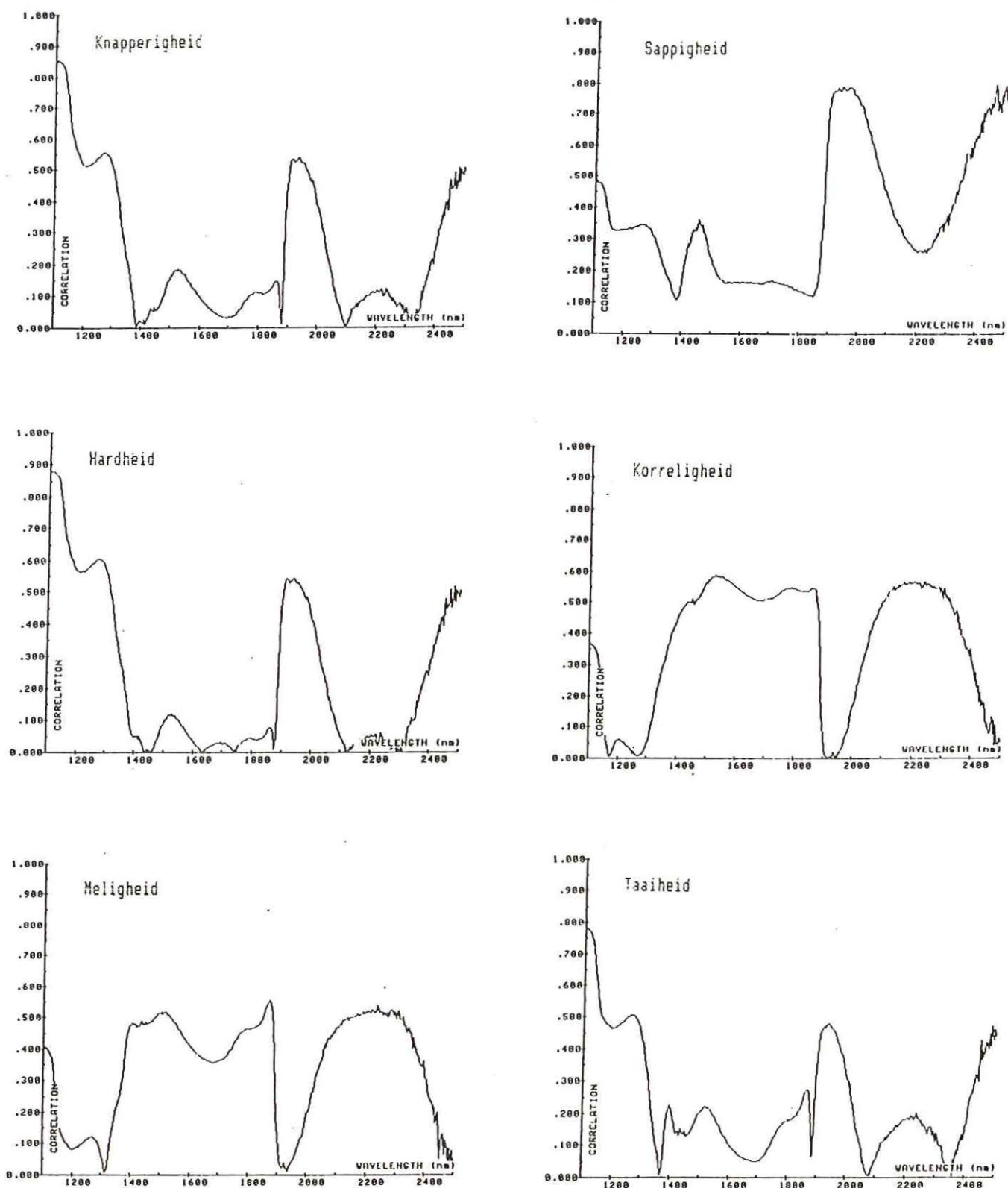
Golflengte/R = de hoogst correlerende golflengte met bijbehorende R.
R en SEC-waarden zijn gegeven bij gebruik van 2 golflengten.

Figuur 3: Sensorisch vastgestelde knapperigheid ten opzichte van de met NIRS voorspelde knapperigheid (van 8 gemiddelde spectra).



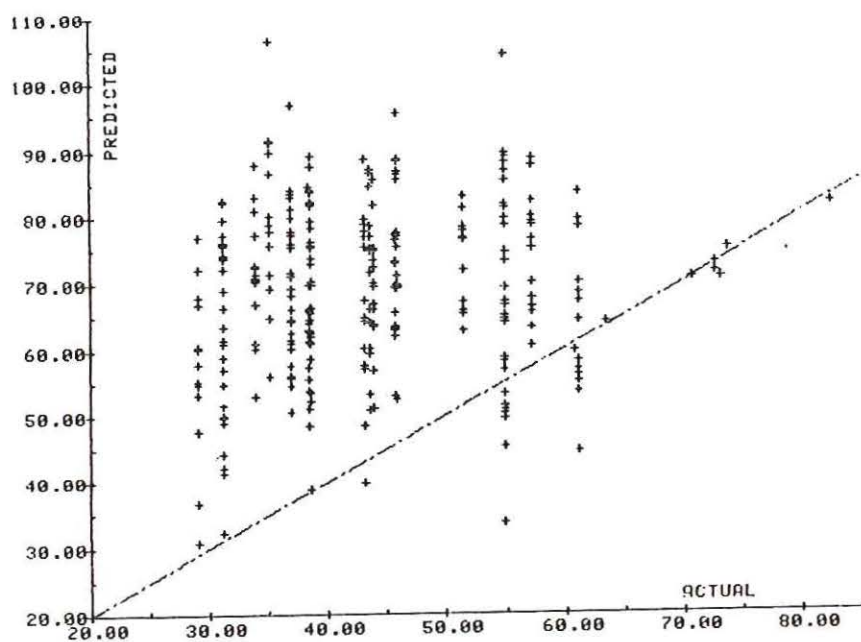
Figuur 4 geeft lineaire correlaties weer van alle sensorische aspecten versus de absorptie bij 350 golflengten (van de 8 gemiddelde spectra). Hieruit, en uit figuur 3, blijkt dat indien er gerekend wordt met spectra die een gemiddelde zijn van een aantal appels binnen één monster, er in tegenstelling met de berekeningen aan de gehele monsterset (tabel 1) verschillende golflengtegebieden zijn waar een relatief hoge, lineaire relatie bestaat met de sensorische aspecten. Uit deze correlatiediagrammen kan afgeleid worden door welke chemische en/of fysische "kenmerken" de keurders tot hun oordeel komen. Verrassend is dat een aantal diagrammen onderling grote overeenkomsten vertoont, n.l. knapperigheid en hardheid (en in mindere mate taaiheid) resp. meligheid en korreligheid. Uit het diagram van sappigheid blijkt dat de sensorische sappigheid voor een groot gedeelte (ca. 80%) verklaard wordt door het verschil in watergehalte (zie ook tabel 3).

Figuur 4: Lineaire correlatiediagrammen van de 6 sensorische aspecten versus de absorptie bij 350 golflengten, berekend van monsters (n=8) waarvan de individuele spectra zijn gemiddeld.



Voorspelling van 300 individuele monsters op deze ijklijnen blijkt echter nog slecht te gaan (zie figuur 5). Dit wordt niet alleen veroorzaakt door een afwijkende range, maar ook doordat de golflengtekeuzes nog steeds weinig specifiek zijn. Mogelijk is er ook een absoluut verschil in beoordeling tussen de verschillende beoordelingstijdstippen.

Figuur 5: Sensorisch vastgestelde knapperigheid ten opzichte van de met NIRS voorspelde knapperigheid op basis van de meetresultaten van 8 gemiddelde monsters.



5 CONCLUSIES

Er moet geconcludeerd worden dat het met de huidige proefopzet (zie proefschema SI d.d. 29-01-1988 / projectnr. 347) niet mogelijk is om m.b.v. NIRS kwaliteits- c.q. rijpheidscriteria van afgeleefde appels te bepalen; de correlaties zijn laag, de SEC's zijn groot en de geselecteerde golflengten zijn weinig specifiek.

Mogelijke oorzaken hiervan zijn:

- NIRS-meting heeft plaatsgevonden aan individuele appels en de referentiewaarden zijn verkregen door de resultaten van meerdere appels (binnen één monster) te middelen. Aangezien de variatie tussen appels, deelsluitmakend van één monster, erg groot is zullen ook gemiddelde waarden voorspeld worden; van discriminatie zal dan geen sprake zijn.
- Resultaten van de sensorische aspecten zijn gemiddeld, waardoor wellicht specifieke informatie verloren is gegaan (voor wat betreft individuele appels).
- NIRS-meting heeft plaats gevonden aan andere appels dan de keurders hebben beoordeeld.
- Naast de variatie tussen appels, deelsluitmakend van één monster, is er ook nog de keurdersvariatie. Mogelijk zijn de verschillende aspecten niet voor iedereen duidelijk en/of zijn de verschillen te klein.
- Om afleving te realiseren zijn vergelijkbare appelmonsters meerdere keren in de tijd gemeten. Bepaalde relaties tussen de sensorische aspecten en chemische en/of fysische parameters kunnen dan ook veroorzaakt zijn door het tijdsaspect.

Correlatieberekeningen tussen de NIRS-spectra van gemiddelde monsters en de sensorische aspecten zijn wel hoog in tegenstelling tot de NIRS spectra van individuele appels.

Correlatiediagrammen van de aspecten knapperigheid en hardheid (en in mindere mate taaiheid), resp. meligheid en korreligheid, van monsters (n=8) waarvan de individuele spectra zijn gemiddeld, vertonen grote overeenkomsten.

De meest belangrijke aspecten van het sensorisch onderzoek lijken te zijn: al dan niet gebonden water, suikers/zetmeel, droge stof en textuur. Dit zal in een eventueel vervolgonderzoek zeker nog eens bevestigd moeten worden.

6 SUGGESTIES VOOR VERVOLG ONDERZOEK

Nagegaan dient te worden wat de mogelijkheden van NIRS zijn indien:

- De keurder(s) en NIRS "meten" aan dezelfde appels; iedere appel is dan een monster zodat er niet met gemiddelden wordt gewerkt.
- Er gemeten wordt op één tijdstip, zodat er geen tijdsaspect meer aanwezig is.
- De gradatie van het proefmateriaal zo groot mogelijk is.

LITERATUUR

Frankhuizen, R. en A.J. van Munsteren (1987), Literatuuronderzoek naar niet-destructieve metingen bij de kwaliteitscontrole van fruit en groente m.b.v. lichttransmissie. Rapport nr. 87.54, RIKILT, Wageningen.

Schijvens, E.P.H.M., R. Frankhuizen en R.G. van de Vuurst de Vries (1988), De sensorische meligheid van doperwten geschat met instrumentele methoden. Rapport nr. 2340, Sprenger Instituut, Wageningen.

CONSISTENTIE COX FEB-MAART88 (Z-values)

TLJDSTIP	MONSTERNUMMER	KNAPPERIGHEID	SAPPIGHEID	HARDHEID	KORRELIËGHEID	MELIGHEID	TAAIHEID
1	115	0.89	0.66	0.94	-1.13	-0.89	-0.77
1	125	0.81	0.84	0.85	-0.94	-0.99	-0.97
1	135	0.42	0.85	0.39	-0.65	-0.58	-0.16
1	145	0.52	0.91	0.45	-0.71	-0.85	-0.71
1	415	0.89	0.56	0.98	-1.07	-1.05	-1.06
1	425	1.28	0.86	1.41	-1.03	-1.13	-1.13
1	435	0.91	0.43	0.93	-0.86	-0.85	-0.94
1	445	0.93	0.55	1.04	-0.79	-0.70	-0.96
2	1119	-0.27	0.25	-0.21	0.13	0.19	0.18
2	1219	-0.19	0.05	-0.25	0.03	-0.17	-0.06
2	1319	-0.85	-0.06	-0.67	0.43	0.56	0.15
2	1419	-0.77	-0.15	-0.92	0.75	0.24	-0.18
2	4119	0.18	0.04	-0.02	0.45	-0.18	-0.02
2	4219	0.18	0.41	-0.05	0.17	-0.14	-0.09
2	4319	0.04	-0.36	0.10	0.30	0.42	0.12
2	4419	-0.26	-0.38	-0.32	0.46	0.43	0.37
3	5	0.33	0.63	0.59	-0.99	-0.39	0.74
3	1307	-0.47	-0.03	-0.43	0.23	0.59	-0.03
3	1309	-0.54	-0.08	-0.62	0.70	1.01	1.69
3	1408	-0.54	-0.67	-0.56	0.65	0.67	-0.09
3	1409	-0.48	-0.41	-0.71	0.52	0.46	0.06
3	4307	0.43	-0.13	0.26	0.70	0.15	0.15
3	4309	-0.29	-0.20	-0.27	0.32	0.38	0.95
3	4407	-0.18	-0.25	-0.08	0.43	0.68	0.78
3	4409	0.27	0.13	0.10	0.45	-0.02	0.04
4	1107	-0.61	-0.99	-0.58	-0.09	0.45	0.10
4	1109	-0.66	-1.01	-0.49	0.58	0.42	1.32
4	1207	-0.47	-0.28	-0.48	-0.07	-0.07	1.55
4	1209	-0.77	-1.14	-0.92	0.86	1.03	0.32
4	4107	-0.66	-0.81	-0.50	-0.13	0.44	0.01
4	4209	-0.72	-1.22	-0.44	0.27	1.17	0.90

ten.
Sensorisch vastgestelde waarden voor de 6 verschillende aspecten.