



## X Congreso Ibérico de Agroingeniería X Congresso Ibérico de Agroengenharia

Huesca, 3-6 septiembre 2019



# Evaluación metrológica de dos dispositivos comerciales para la estimación espectrofotométrica de la calidad interna en uvas

M. A. Momin<sup>1</sup>, C. Valero<sup>2</sup>, S. Bergman<sup>1</sup> D.C. Slaugther<sup>1</sup>, I.R. Donis-González<sup>1</sup>

<sup>1</sup> BAE Dept. University of California - Davis; irdonisgon@ucdavis.edu

<sup>2</sup> Dept. Ing Agroforestal, Universidad Politécnica de Madrid; constantino.valero@upm.es

**Resumen:** El desarrollo de dispositivos de medida de la calidad interna de frutas de forma no destructiva mediante tecnologías NIR y similares es conocido desde hace varias décadas; sin embargo, su aplicación práctica en la industria es todavía escasa, especialmente mediante dispositivos portátiles cuya estimación sea fiable. En este trabajo se han usado dos equipos comerciales portátiles para la estimación de la calidad interna de frutos: el F-750 (Felix Instruments Inc., Camas, WA, USA) y el SCiO (Consumer Physics, Tel Aviv, Israel), en el rango de 740 a 1070 nm. Se aplicaron a la estimación no destructiva del contenido en materia seca (dry matter, DM) y sólidos solubles totales (total soluble solids, SS). Se emplearon un total de 450 frutos (150 por variedad) incluyendo uvas negras (Var. Autumn Royal), verdes (Var. Timpson) y rojas (Var. Sweet Scarlet) para generar y optimizar modelos de regresión mediante Partial Least-Squares (PLSR). Se tomaron seis espectros por baya en dos posiciones opuestas sobre la piel, manteniendo los frutos a tres temperaturas sucesivas (0, 10, y 20°C). Los mejores modelos de estimación se escogieron teniendo en cuenta su coeficiente de determinación ( $R^2$ ), la 'Ratio of Performance to Deviation' (RPD), y el menor error de predicción de mínimos cuadrados (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP). Los modelos de estimación de DM consiguieron  $R^2$  igual a 0.83 y 0.81, RMSEP de 1.40 y 1.44, y RPD de 2.35 y 2.29, para el equipo F-750 y el equipo SCiO, respectivamente. Por otro lado, los modelos de SS generaron  $R^2$  de 0.98 y 0.97, RPD de 8.03 y 5.43, y RMSEP de 0.39 y 0.58 para el F-750 y el SCiO, respectivamente. En general, los modelos de DM y SS con ambos equipos resultaron prometedores, y los resultados obtenidos indican que ambos equipos pueden detectar de forma rápida y no destructiva la calidad interna de uvas frescas, de forma satisfactoria.

**Palabras clave:** NIR, equipos portátiles, sensor miniaturizado, PLS, preprocessado

## 1. Introducción

Las técnicas de medida no destructiva de la calidad interna de productos frescos y alimentos han estado en continua evolución desde hace décadas [3], incluyendo tecnologías tan diversas como el análisis de imagen, la espectroscopía, las técnicas acústicas, los sensores de aromas, etc. Entre ellas la espectroscopía infrarroja (NIR) ha demostrado su aplicabilidad como técnica rápida, no invasiva y simple para estimar parámetros relacionados con el estado interno de frutos. Combinada con técnicas quimiométricas de análisis de datos ha sido aplicada con éxito para determinar el contenido en diferentes constituyentes químicos de un gran número de especies vegetales [9]. En especial, en el caso de las uvas, tanto de consumo en fresco como para vinificación, existe un interés continuo en el desarrollo de métodos rápidos y fiables para la

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

estimación de su calidad [1, 5, 15]. Sin embargo, los recientes avances en la miniaturización de los equipos espectrofotométricos han dado lugar a nuevos dispositivos comercialmente disponibles, y los potenciales usuarios (técnicos agroalimentarios) demandan estudios con rigor científico que les aporten información sobre la fiabilidad de estos nuevos equipos. Tal es el caso que nos ocupa en este trabajo, en el que se compararon dos equipos portátiles NIR, uno de fabricación norteamericana con cierta trayectoria reconocida, frente a otro de mucho menor tamaño recientemente presentado (2017) por una *start-up* israelí.

## **2. Materiales y métodos**

### *2.1 Muestras vegetales*

Los Frutos fueron directamente cosechados en los campos de cultivo de productores comerciales de uva de mesa (Anthony's), en el sur de California, durante la segunda quincena de julio de 2017. En concreto se recogieron 150 bayas de uvas negras (var. Autumn Royal), verdes (var. Timpson) y rojas (var. Sweet Scarlet). Las bayas fueron seleccionadas en un estado adecuado de madurez comercial, pero buscando a la vez la máxima variabilidad posible. Todos los racimos se mantuvieron en cámara frigorífica (0°C, 80RH%) hasta el momento de las medidas.

Para que el efecto de la temperatura sobre el espectro infrarrojo no afectara los resultados, se decidió medir todas las bayas repetidamente a 0°C, 10°C y 20°C. En otras palabras, todas las muestras fueron mantenidas a 0°C hasta la primera adquisición de espectros, posteriormente estabilizadas a 10°C durante 1 hora y medidas nuevamente, y estabilizadas de nuevo a 20°C para el ultimo registro de espectros y las medidas destructivas de referencia posteriores. La temperatura de las cámaras frigoríficas y de la pulpa de las bayas se monitorizó continuamente mediante sondas (termopares) instaladas en las bandejas demuestras y dentro de algunas uvas, con objeto de asegurar que las muestras alcanzaban las temperaturas deseadas.

### *2.2 Equipos de medida y adquisición de espectros*

Se emplearon dos equipos portátiles para registrar los espectros NIR. Por un lado, el equipo de mano denominado 'F750' fabricado por Felix Instruments Inc. (WA, USA). Sus características técnicas se detallan en la Tabla 1. Se midieron las muestras con el dispositivo Felix F750 a todas las temperaturas (0, 10 y 20°C) realizando las mediciones dentro de las cámaras de frío, para evitar alteraciones en las temperaturas debidas a la manipulación de los frutos. Se registró el espectro en ambas caras de cada baya, y se promedió por baya y por temperatura.

Los espectros registrados fueron transferidos a un PC mediante la tarjeta SD del F750. Los datos se graban en formato csv y se transfirieron a excel para ser preprocesados. El fabricante suministra un software propio que puede ser empleado para procesamiento y modelización de los datos; sin embargo, se prefirió emplear Matlab, como se detalla más adelante

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
 3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

**Tabla 1.** Características técnicas del espectrofotómetro de mano F750  
 (fuente Felix Instruments Inc.)

<b>Sensor:</b>	Carl Zeiss MMS-1 Spectrometer
<b>Rango:</b>	310-1100 nm
<b>Tamaño de muestra espectral</b>	3 nm
<b>Resolución espectral:</b>	8-13 nm
<b>Fuente de luz:</b>	lámpara de Xenon-Tungsteno
<b>Lente:</b>	Silicio fundido, con revestimiento para mejorar NIR
<b>Obturador:</b>	Estándar, pintado de blanco para referencia
<b>Pantalla:</b>	LCD transflectivo, visible a pleno sol
<b>Interfaz PC:</b>	USB y SD
<b>Registro de datos:</b>	Espectro en bruto, reflectancia, absorbancia, primera derivada
<b>Medidas:</b>	Absorbancia, segunda derivada
<b>Alimentación:</b>	Batería extraíble recargable de 3100 miliamperios hora, de ion litio
<b>Duración de la batería:</b>	Más de 1600 medidas
<b>Almacenamiento</b>	Tarjeta SD 32 Gg extraíble
<b>Cuerpo:</b>	Caja de aluminio sólida de alta resistencia, con protecciones de goma
<b>Dimensiones:</b>	18 cm x 12 cm x 4,5 cm
<b>Peso:</b>	1,05 kg

El segundo equipo NIR empleado fue un espectrofotómetro de bolsillo denominado 'SCiO' y que es fabricado por Consumer Physics (Israel). Se trata de un micro-espectrofotómetro diseñado para estar siempre conectado vía Bluetooth a un móvil o tablet, con objeto de transferir automáticamente los datos registrados a la página web del fabricante, donde posteriormente es posible realizar la modelización online. Los detalles técnicos de dicho equipo no son muy abundantes (tabla 2). Debido a la limitada capacidad de su batería interna, sólo fue posible registrar los espectros de las uvas a dos temperaturas (0 y 20°C) pues fue necesario realizar una recarga de la batería durante las dos horas intermedias.

**Tabla 2.** Especificaciones técnicas del espectrofotómetro SCiO (fuente ConsuperPhysics)

<b>Dimensiones</b>	Con cubierta protectora: 67.7 x 40.2 x 18.8mm Sin cubierta: 54 x 36.4 x 15.4mm
<b>Peso</b>	35 gr
<b>Módulo del sensor</b>	27.5 x 9.5 x 3.15mm
<b>Distancia de medida</b>	Desde 0 cm (en contacto) hasta 2 cm
<b>Tiempo de medida</b>	2-5 segundos
<b>Conectividad</b>	Requiere un dispositivo smartphone o Tablet con Bluetooth (de baja energía). Admite registro 'online' (internet) y 'offline' (local)
<b>Rango de temperatura - registro</b>	4-35°C
<b>Rango de temperatura - apagado</b>	-40-85°C
<b>Compatibilidad App</b>	iPhone 5, iOS 9, Android 4.3 y superiores

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

### *2.3 Ensayos de referencia*

Tras el registro de espectros NIR a 20ºC las uvas fueron sometidas a diferentes medidas de referencia en laboratorio. Se registró el color (reflectancia VIS) de ambas caras de cada baya con un colorímetro de sobremesa (Minolta Chroma Meter; Konica Minolta, NJ, USA) guardando las coordenadas 'Lab', promediadas por fruto. Una porción de la pulpa fue pesada y secada en horno según protocolo estándar para la estimación de la materia seca (dry matter DM, %). De forma análoga se realizaron dos medidas de DM por baya, que fueron promediadas.

Posteriormente se extrajo el jugo de las bayas y se midió su contenido en sólidos solubles (total soluble solids content TSS, °Brix) usando un refractómetro digital de mesa (Atago, Japan); se realizaron dos medidas de °Brix por baya, promediadas posteriormente.

### *2.4 Procesado de los espectros*

Los espectros brutos registrados suelen contener información no relevante, además de información sobre las muestras, que complica su uso en modelos predictivos. Dicha información no relevante puede ser debida a ruido eléctrico, el fondo tras las muestras, la luz dispersada circundante, etc. Es necesario un preprocesado de los datos para disponer de un conjunto de espectros con información fiable para la modelización posterior. [6, 8]. Los métodos quimiométricos proponen diversas rutinas de preprocesado para espectros NIR, como la normalización, el cálculo de derivadas, el método 'standard normal variate' (SNV), la corrección de la dispersión multiplicativa ('multiplicative scattering correction' MSC), el suavizado, etc. En este estudio se han probado los efectos de varias de estas técnicas, incluyendo SNV, la corrección ortogonal ('orthogonal signal correction' OSC), derivadas (primera y segunda) y el suavizado mediante el algoritmo Savitzky–Golay, como pasos previos a la calibración de los modelos de estimación.

Para la creación de los modelos, el método multivariante de regresión por mínimos cuadrados parciales ('partial least squares' PLS) desarrollado por Herman Wold en 1960, requiere menos tiempo de cálculo y proporciona una manera fiable de seleccionar los factores que intervienen en el modelo de entre un grupo de variables altamente correlacionadas, por lo que ha sido empleado frecuentemente en calibración de espectros NIR [4, 8, 14]. En nuestro caso se empleó PLS para crear modelos lineales de estimación de dos parámetros de calidad interna de las uvas (materia seca -DM- y sólidos solubles -TSS-) a partir de la matriz de espectros originales y preprocesados. Se establecieron dos subgrupos de espectros, uno con el 75% de los datos para calibración de los modelos y para validación interna. El otro 25% se empleó para validación posterior externa de los modelos creados. La validación interna se realizó mediante el método de validación cruzada alternando consecutivamente subgrupos de 10 muestras en el set de calibración. La validación interna cruzada ayuda a detectar y evitar problemas de exceso de ajuste en los modelos (overfitting, modelos demasiado adaptados al set de datos, frecuentemente por exceso de variables seleccionadas, muy poco generalizables) o defecto de ajuste (underfitting, modelos con pobre estimación, frecuentemente por escaso número de variables independientes). En el proceso de selección de factores PLS, las variables latentes (LVs) fueron seleccionadas según su valor inferior del error medio cuadrático en la validación cruzada (root mean square error of cross-validation, RMSECV) mediante la aplicación reiterada de la calibración a bloques contiguos de 10 espectros [2, 11].

La capacidad predictiva de los modelos de calibración y validación fue determinada calculando diversos estadísticos, como el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) en los conjuntos de calibración y de validación externa, el error cuadrático medio de calibración (root mean square errors of calibration RMSEC), el error cuadrático medio de validación (root mean square errors of prediction RMSEP), el índice RPD (ratio performance deviation), y la variación (bias) entre el valor real y el estimado de los atributos de calidad de las uvas [7, 13].

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

Idealmente, un buen modelo debe presentar unos valores de RMSEC y RMSEP lo más bajos posibles, lo que indicará un buen ajuste al set de datos [8]. Un valor más alto de RPD indica un mejor modelo: valores de RPD entre 1.4 y 2 son aceptables para modelos de calibración, valores de RPD mayores 2.5 indican una capacidad de estimación excelente, mientras que un RPD inferior a 1.4 se considera insuficiente para una estimación de un parámetro continuo [10, 12]. El preprocesado de los datos, la creación de los modelos y las validaciones fueron realizadas usando Matlab R2018a (versión 9.4 Release March 2018, The Mathworks, Natick, USA) y el software PLS Toolbox (versión 7, Eigenvector Research, Inc. 2012, WA, USA).

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis químicos de las muestras

En la Tabla 3 se muestra un resumen de las medidas de referencia en laboratorio de las uvas, tanto del contenido en materia seca (%) como de los azúcares (sólidos solubles, °Brix). El rango de unos 20 puntos en ambos casos hace que el conjunto de datos sea aceptable para la creación de modelos de estimación de dichos parámetros de calidad interna.

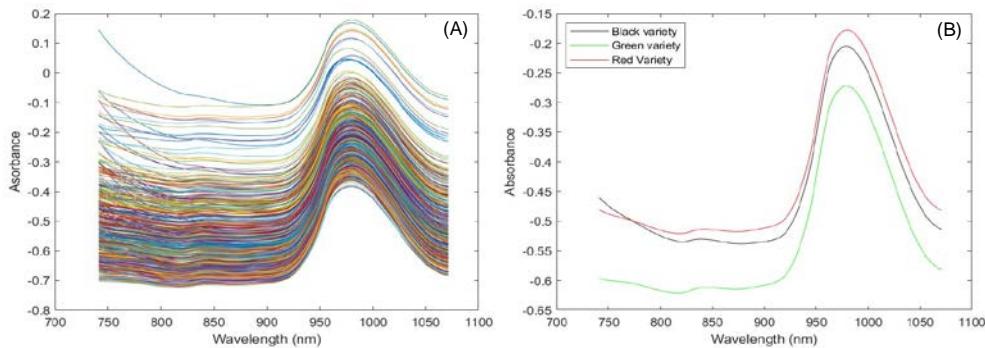
**Tabla 3.** Estadística descriptiva de las muestras de uva medidas

Parámetros	Materia seca (DM, %)	Sólidos solubles (TSS, °Brix)
Número de muestras	450	450
Mínimo	6.1	4.3
Máximo	24.6	21.1
Media	15.8	14.3
Mediana	16.0	14.5
Desviación típica	3.3	3.2
Varianza	11.2	10.3

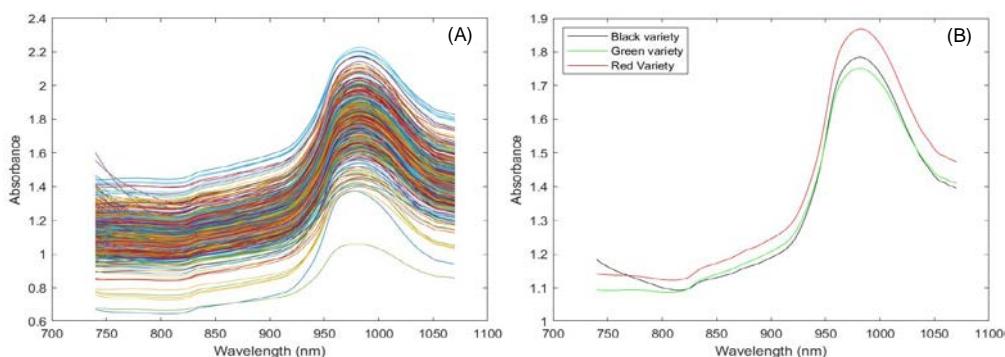
#### 3.2 Descripción de los espectros

En las Figuras 1 y 2 se muestran los espectros brutos de absorción de todas las muestras medidas, registrados tanto con el equipo Felix F750 (Fig. 1) como con el equipo SCiO (Fig. 2). Se observa que la tendencia general de los espectros es similar, pero hay mucha mayor variabilidad en la altura de los mismos (absorbancia media) en los espectros tomados con el SCiO (escala más amplia) que en los tomados con el F750. La diferente geometría óptica de los dos equipos posiblemente influya en una captación distinta de la luz hasta el sensor, y de la dispersión general de los fotones en el interior de la muestra. Igualmente se observa que la primera parte de algunos espectros (desde 750 hasta 825 nm aprox) es diferente en algunos casos, que corresponden a frutos de la variedad tinta. Ello se debe, seguramente, a compuestos químicos presentes sólo en esta variedad que modifican el patrón de absorción en la zona más cercana al visible.

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
 3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España



**Figura 1.** Espectros originales de absorbancia NIR (740 a 1070 nm) de las 450 uvas adquiridos con el equipo F-750 (A). Espectros medios de absorción de las tres variedades (B)



**Figura 2.** Espectros originales de absorbancia NIR (740 a 1070 nm) de las 450 uvas adquiridos con el equipo SCiO (A). Espectros medios de absorción de las tres variedades (B)

### 3.3 Efectos de los diferentes preprocesados

En los cuadros siguientes (Tablas 4, 5 y 6) se muestran los estadísticos calculados para todos los modelos PLS calibrados, realizados a partir de espectros originales o de espectros preprocesados (mediante SNV, OSC, primera derivada, segunda derivada y suavizado, respectivamente) para la estimación del contenido en materia seca (DM) con ambos equipos. Aunque no se observaron diferencias significativas entre los métodos de preprocesado, los modelos obtenidos a partir de datos normalizados mediante SNV y OSC produjeron mejores resultados en general a la hora de estimar materia seca (DM) y sólidos solubles (TSS), en ambos instrumentos.

Excepto para el caso de estimación de materia seca en uvas verdes (Tabla 5) todos los demás modelos incluyen más variables (LVs) en el caso de espectros tomados con el equipo SCiO que los modelos construidos con datos tomados con el equipo F750. Aun así, los valores del coeficiente de determinación de los primeros no suelen superar al de los segundos, si bien las diferencias son mínimas.

En las Tablas 7, 8 y 9 se muestran los modelos análogos, en este caso para la estimación del contenido en sólidos solubles (TSS) con ambos equipos de medida. Los resultados son, de nuevo, similares en ambos equipos, si bien el grado de ajuste de los modelos es bastante mayor ( $R^2$  en torno a 0,95) para la estimación de TSS que para la de DM (cercano a 0,7).

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
 3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

**Tabla 4.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de DM en uvas negras

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	7	11	0.61	0.71	1.74	1.49	1.60	1.87	0.73	0.69	1.37	1.57	1.92	1.68	-0.20	0.05
SNV	6	13	0.60	0.70	1.74	1.52	1.59	1.83	0.76	0.67	1.29	1.64	2.04	1.60	-0.13	0.16
OSC	6	13	0.63	0.77	1.68	1.33	1.65	2.09	0.74	0.65	1.37	1.76	1.93	1.50	-0.28	-0.12
FD	6	13	0.62	0.75	1.70	1.40	1.63	1.98	0.89	0.14	2.62	3.44	1.00	0.77	-0.40	1.46
SD	6	13	0.61	0.71	1.73	1.49	1.60	1.86	0.74	0.69	1.32	1.64	1.99	1.60	-0.09	0.05
Smoothing	6	13	0.58	0.67	1.78	1.58	1.56	1.76	0.79	0.65	1.20	1.69	2.19	1.56	-0.13	-0.09

SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

**Tabla 5.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de DM en uvas verdes

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	8	11	0.79	0.77	1.77	1.86	2.22	2.11	0.81	0.84	1.62	1.51	2.32	2.50	-0.22	-0.12
SNV	8	6	0.80	0.70	1.74	2.16	2.26	1.82	0.82	0.84	1.59	1.51	2.37	2.50	-0.28	-0.11
OSC	8	6	0.80	0.71	1.75	2.11	2.25	1.86	0.81	0.81	1.62	1.62	2.34	2.34	-0.14	-0.02
FD	8	6	0.66	0.48	2.27	2.85	1.73	1.38	0.70	0.58	2.36	5.69	1.60	0.67	0.53	3.14
SD	8	6	0.76	0.75	1.91	1.97	2.05	2.0	0.86	0.86	1.42	1.42	2.67	2.67	-0.21	-0.18
Smoothing	8	6	0.76	0.69	1.89	2.19	2.07	1.80	0.84	0.83	1.51	1.53	2.50	2.48	-0.31	0.00

SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

**Tabla 6.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de DM en uvas rojas

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	8	13	0.93	0.92	0.70	0.75	3.89	3.64	0.53	0.44	1.72	1.91	1.39	1.25	-0.19	-0.09
SNV	8	11	0.94	0.93	0.66	0.74	4.14	3.68	0.47	0.32	1.87	2.20	1.27	1.08	-0.21	-0.07
OSC	8	11	0.95	0.93	0.64	0.74	4.30	3.67	0.53	0.47	1.73	1.83	1.38	1.30	-0.22	-0.03
FD	8	11	0.70	0.66	1.48	1.59	1.84	1.72	0.26	0.04	2.51	2.45	0.95	0.97	0.71	-0.14
SD	8	11	0.94	0.93	0.67	0.74	4.05	3.70	0.50	0.45	1.79	1.88	1.33	1.27	-0.20	-0.09
Smoothing	8	11	0.93	0.92	0.72	0.81	3.82	3.38	0.49	0.43	1.81	1.92	1.32	1.24	-0.15	-0.07

SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
 3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

**Tabla 7.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de TSS en uvas negras

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	14	17	0.98	0.95	0.31	0.46	7.04	4.73	0.94	0.95	0.50	0.52	4.20	4.02	0.01	-0.00
SNV	14	14	0.99	0.96	0.26	0.41	8.35	5.25	0.96	0.94	0.43	0.54	4.95	3.91	-0.03	0.05
OSC	14	14	0.99	0.95	0.25	0.47	8.81	4.64	0.96	0.95	0.44	0.49	4.81	4.22	-0.02	0.02
FD	14	14	0.83	0.79	0.88	0.98	2.45	2.21	0.72	0.29	4.16	2.00	0.51	1.05	-0.29	0.97
SD	14	14	0.98	0.96	0.30	0.46	7.24	4.76	0.97	0.94	0.37	0.55	5.77	3.85	-0.04	0.08
Smoothing	14	14	0.98	0.94	0.28	0.54	7.62	4.04	0.96	0.94	0.41	0.53	5.17	3.99	-0.04	0.07

SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

**Tabla 8.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de TSS en uvas verdes

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	9	16	0.97	0.98	0.61	0.46	6.01	8.01	0.97	0.94	0.57	0.87	6.15	4.02	-0.12	-0.08
SNV	9	15	0.99	0.99	0.39	0.42	9.48	8.60	0.99	0.97	0.37	0.62	9.58	5.65	-0.15	-0.04
OSC	9	15	0.99	0.98	0.41	0.44	9.01	8.20	0.98	0.94	0.45	0.87	7.83	4.05	-0.12	-0.10
FD	9	15	0.72	0.76	1.94	1.77	1.88	2.06	0.90	0.59	3.10	2.71	1.13	1.29	-0.23	1.12
SD	9	15	0.98	0.99	0.45	0.43	8.11	8.43	0.98	0.94	0.48	0.89	7.30	3.95	-0.12	-0.09
Smoothing	9	15	0.96	0.98	0.44	0.51	8.30	7.12	0.98	0.96	0.47	0.75	7.43	4.68	-0.14	-0.02

SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

**Tabla 9.** Resultados de los modelos PLS de calibración y validación externa para la estimación de TSS en uvas rojas

Tipo de espectros	N. de LVs		Calibración						Validación							
			R <sup>2</sup>		RMSEC		RPD		R <sup>2</sup>		RMSEP		RPD		Bias	
	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S
Original	8	14	0.98	0.95	0.32	0.55	8.02	4.68	0.96	0.88	0.46	0.80	4.85	2.80	0.03	-0.03
SNV	8	12	0.99	0.97	0.25	0.44	10.1	5.80	0.97	0.94	0.36	0.54	6.22	4.10	0.02	0.01
OSC	8	12	0.99	0.96	0.26	0.51	9.83	5.03	0.97	0.90	0.38	0.73	5.91	3.08	0.05	0.04
FD	8	12	0.62	0.71	1.59	1.38	1.62	1.86	0.32	0.60	3.60	4.63	0.62	0.48	1.90	3.14
SD	8	12	0.99	0.96	0.30	0.50	8.45	5.13	0.97	0.89	0.39	0.76	5.79	2.94	0.03	0.03
Smoothing	8	12	0.98	0.95	0.32	0.56	8.08	4.56	0.97	0.92	0.40	0.92	5.56	3.48	0.04	0.05

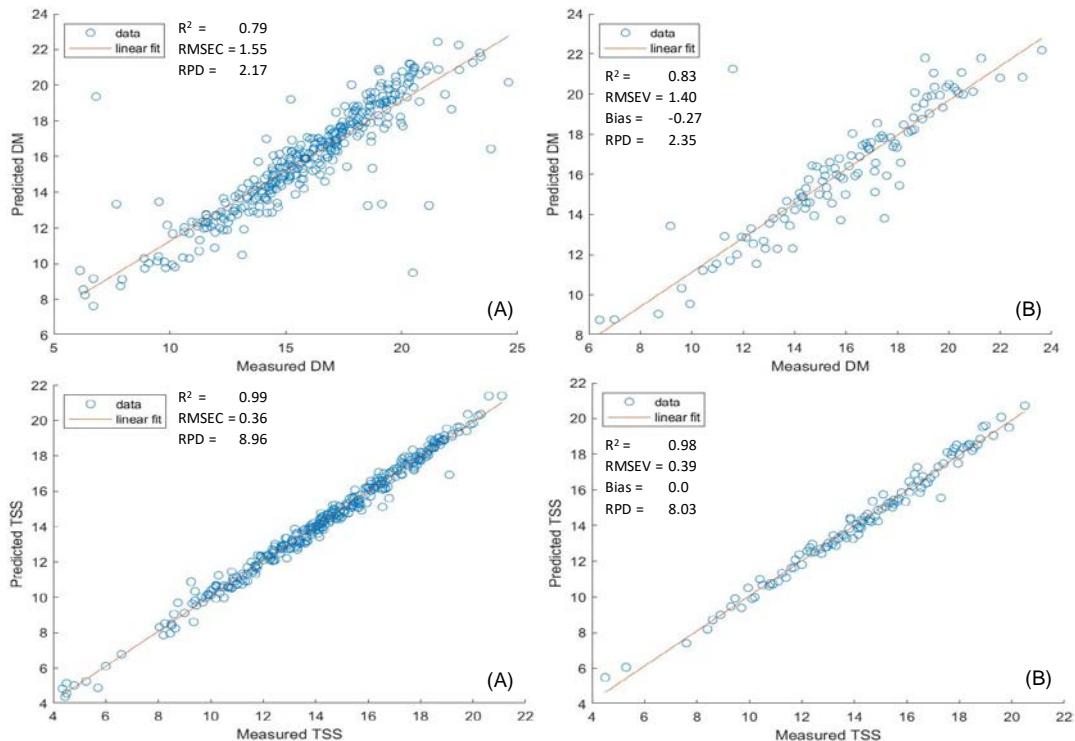
SNV = Standard Normal Variate, OSC = Orthogonal Signal Correction, FD = First Derivative, SD = Second Derivative, F = F-750 meter, S = SCiO meter

A modo de ejemplo, en las figuras siguientes (Fig 3 y 4) se muestran los gráficos de los mejores modelos de regresión lineal realizados con espectros registrados con el equipo F-750 (Figura 3) para la estimación de DM (arriba) y de TSS (abajo), tanto para el modelo de calibración (izquierda) como para la validación final (derecha). Igualmente la Figura 4 muestra modelos análogos, en este caso construidos a partir de espectros tomados con el equipo SCiO.

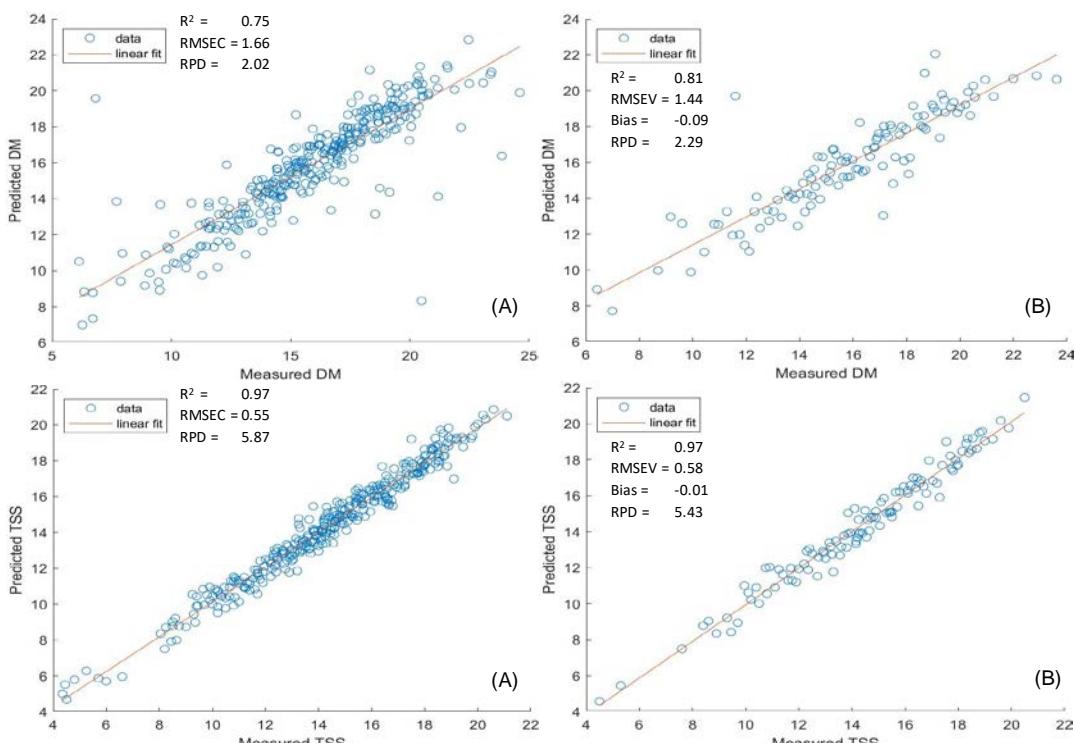
En ambos casos se confirma la mejor estimación del contenido en azúcares que el de materia seca. Los dos equipos ofrecen errores de estimación bajos y valores de RPD aceptables,

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
 3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

especialmente en el caso del dispositivo Felix F750 y el modelo de estimación de azúcares solubles. Los modelos construidos con el equipo SCiO, en general, presentan mayor variabilidad.



**Figura 3.** Equipo Felix F750: mejores modelos PLS de calibración (A) y validación (B) para la estimación de materia seca (DM, arriba) y sólidos solubles (TSS, abajo)



**Figura 4.** Equipo SCiO: mejores modelos PLS de calibración (A) y validación (B) para la estimación de materia seca (DM, arriba) y sólidos solubles (TSS, abajo)

**X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA**  
**X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA**  
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

#### **4. Conclusiones**

Se ha comprobado el funcionamiento de dos equipos comerciales de espectrofotometría NIR, el Felix F750 y el SCiO, sobre muestras de uvas de mesa, de tres variedades. Si bien difieren en su construcción y funcionamiento, los resultados obtenidos son comparables y satisfactorios. Se ha aplicado una variedad de técnicas de preprocesamiento de los espectros infrarrojos (sin procesado, SNV, OSC, 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup> derivadas, suavizado) y se han desarrollado numerosos modelos de calibración para la estimación del contenido en materia seca y de sólidos solubles. Todos los modelos fueron validados tanto internamente (validación cruzada mediante bloques) y externamente (usando el 25% de la base de datos). Los resultados obtenidos muestran que ambos equipos tienen un desempeño correcto en la estimación del contenido en sólidos solubles, con valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,9 en la mayoría de los casos; en cambio los modelos de estimación de la materia seca se obtuvieron valores de R<sup>2</sup> cercanos a 0,6-0,7 en muchos casos. El ajuste y errores de los modelos creados a partir del equipo Felix F750 son ligeramente mejores, si bien no hay grandes diferencias.

#### **5. Agradecimientos**

A todo el personal de la Universidad de California – Davis, por la sincera acogida y enorme disponibilidad para la realización de la estancia de C. Valero durante el verano de 2017, y a la financiación recibida para la misma desde el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte del Gobierno de España, en la Modalidad A del Programa de estancias de movilidad de profesores e investigadores españoles en centros extranjeros (becas Salvador de Madariaga).

#### **Referencias**

1. Barnaba FE, Bellincontro A, Mencarelli F. Portable NIR-AOTF spectroscopy combined with winery FTIR spectroscopy for an easy, rapid, in-field monitoring of Sangiovese grape quality. *J Sci Food Agric.* 2014 Apr;94(6):1071-7. doi: 10.1002/jsfa.6391
2. Bona, E., Marçò, P.H., Valderrama, P., 2018. Chemometrics Applied to Food Control, in: Alexandru, G., Holban, A.-M. (Eds.), *Food Control and Biosecurity*. Elsevier Inc., London, pp. 105–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811445-2/00004-0>
3. Chauhan, Om & Lakshmi, S & Pandey, Arun & Ravi, N & Gopalan, Natarajan & K. Sharma, R. (2017). Non-destructive Quality Monitoring of Fresh Fruits and Vegetables. *Defence Life Science Journal.* 2. 103. 10.14429/dlsj.2.11379.
4. Dale, L.M., Thewis, A., Rotar, I., Pierna, J.A.F., Boudry, C., Vidican, R.M., Baeten, V., 2012. Chemometric tools for NIRS and NIR hyperspectral imaging. *Bull. UASVM Agric.* 69, 70–76.
5. Fernández-Novales J, López MI, Sánchez MT, García-Mesa JA, González-Caballero V. Assessment of quality parameters in grapes during ripening using a miniature fiber-optic near-infrared spectrometer. *Int J Food Sci Nutr.* 2009;60 Suppl 7:265-77. doi: 10.1080/09637480903093116Fluvia Sabio, S., 2015. NIR techniques and chemometric data analysis applied to food adulteration detection. Universitat Politècnica de Catalunya.
6. Gupta, S.D., Ibaraki, Y., 2015. Plant image analysis. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/b17441>
7. Gutierrez Daniel, 2014. Ask a data scientist: the bias vs variance tradeoff. Retrieved on 2019-03-25 [WWW Document]. <https://doi.org/https://insidebigdata.com/2014/10/22/ask-data-scientist-bias-vs-variance-tradeoff/>
8. Khodabakhshian, R., Emadi, B., Khojastehpour, M., Golzarian, R., Sazgarnia, A., 2017. Non-destructive evaluation of maturity and quality parameters of pomegranate fruit by visible / near infrared spectroscopy. *Int. J. Food Prop.* 20, 41–52. <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1126725>
9. Nicolai B.M., Beullensa K, Bobelyna E, Peirsa A, Saeysa W, Theronb K, Lammertyn J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable qualityby means of NIR spectroscopy: A Review. *Postharvest Biology and Technology* 46 (2007) 99–118

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA  
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA  
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

10. Santos, L.R. dos, Zangirolami, M. de S., Silva, N.O., Valderrama, P., Março, P.H., 2018. Rapid non-invasive assessment of quality parameters in ground soybean using near-infrared spectroscopy. Pesqui. Agropecuária Bras. 53, 97–104. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2018000100011>
11. Santos, P.M., Colnago, L.A., 2018. Comparison Among MIR, NIR, and LF-NMR Techniques for Quality Control of Jam Using Chemometrics. Food Anal. Methods 11, 2029–2034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12161-018-1195-0>
12. Suhandy, D., Yulia, M., 2017. The Use of Partial Least Square Regression and Spectral Data in UV-Visible Region for Quantification of Adulteration in Indonesian Palm Civet Coffee 2017.
13. Walther, B.A., Moore, J.L., 2005. The concepts of bias, precision and accuracy, and their use in testing the performance of species richness estimators, with a literature review of estimator performance 6.
14. Yeniay, O., Goktas, A., 2002. A comparison of partial least squares regression with other prediction methods. J. Math. Stat. 31, 99–111.
15. Urraca R, Sanz-Garcia A, Tardaguila J, Diago MP. Estimation of total soluble solids in grape berries using a hand-held NIR spectrometer under field conditions. J Sci Food Agric. 2016 Jul;96(9):3007-16. doi: 10.1002/jsfa.7470.