

Mesure non destructive de la qualité des tomates par spectroscopie NIR

Cédric CAMPS, Station de recherche Agroscope Changins-Wädenswil ACW, Centre de recherche Conthey, 1964 Conthey

Renseignements: Cédric Camps, e-mail: cedric.camps@acw.admin.ch, tél. +41 27 345 35 30



Culture de tomates sur substrat dans les serres du Centre de recherche Conthey d'Agroscope ACW.

Introduction

La qualité des tomates se mesure actuellement sur trois paramètres: la teneur en matières solubles (% Brix), l'acidité (% d'équivalent acide citrique) et la fermeté (indice Durofel).

La mesure de fermeté n'est pas destructive mais peut créer des lésions au niveau de l'épiderme. Pour déterminer la teneur en matières solubles et l'acidité, en revanche, le fruit est détruit à l'aide d'un robot centrifugeur afin d'en extraire le jus, ou la purée, servant aux mesures. La nécessité de détruire les fruits im-

plique la sélection d'un échantillonnage représentatif et l'analyse d'un nombre restreint de fruits, avec le risque de ne pas parvenir à une caractérisation homogène du lot. Ces mesures exigent du temps, de la main-d'œuvre et de l'argent.

Depuis près de vingt ans, l'industrie agro-alimentaire et plus récemment l'agronomie s'attellent à développer des mesures de la qualité plus rapides, faciles d'utilisation et non destructives. Dans ce contexte, l'application de la spectroscopie proche infrarouge se développe de manière spectaculaire. Aujourd'hui, cette technique permet de mesurer la qualité de différents

fruits à différents stades, de leur production à leur conservation. Des travaux ont permis de prédire la date optimale de récolte des pommes et d'en déterminer la teneur en matières solubles (McGlone *et al.* 2002; Qing *et al.* 2008), de suivre la qualité des fruits durant le stockage et de détecter certains désordres physiologiques internes (Bobelyn *et al.* 2009; Camps *et al.* 2007).

Sur kiwi et avocat, une méthode a été développée pour mesurer le taux de matière sèche, un critère de qualité pour ces fruits (Clark *et al.* 2003; Lue *et al.* 2010). Enfin, d'autres travaux montrent la possibilité de faire un suivi au verger et en laboratoire de la maturité et de la qualité des abricots, ou encore des mangues (Camps et Christen 2009a et b; Saranwong *et al.* 2003 et 2004; Valente *et al.* 2009).

Concernant la qualité de la tomate, l'utilisation de cette technologie débute, avec des premiers résultats prometteurs: la teneur en matière soluble ou en acide citrique peut être déterminée avec une précision correcte (Jha et Matsuoka 2004; Pedro et Ferreira 2005 et 2007).

La mesure des caractères gustatifs et de la maturité des tomates par spectroscopie NIR est à l'étude (Clement *et al.* 2008a).

Actuellement, l'accent est porté sur la détermination de la qualité nutritionnelle du fruit, en particulier la teneur en lycopes, par spectroscopie NIR (Baranska *et al.* 2006; Clement *et al.* 2008b; De Nardo *et al.* 2009).

Tous ces travaux sur tomate sont effectués avec des spectromètres NIR de laboratoire, très onéreux et peu mobiles. Le développement d'une version portable pour évaluer la qualité des tomates est donc nécessaire. Cette étude présente un travail préliminaire visant à déterminer certains paramètres de qualité de la tomate par spectroscopie NIR portable.

Matériel et méthodes

Mesures de qualité

Trente-huit fruits de la variété Climberley ont été analysés, après avoir été sélectionnés soigneusement pour obtenir la plus grande variation de maturité possible (fruits verts à rouges).

Deux mesures de spectroscopie NIR ont été prises sur la partie équatoriale de chaque fruit. Sur les deux mêmes faces équatoriales, la fermeté (F) a ensuite été mesurée à l'aide d'un appareil Durofel muni d'une sonde métallique de 0,25 cm² (Durofel, COPA-Technologie SA/CTIFL). Les fruits ont été ensuite broyés au robot centrifugeur afin d'en extraire le jus. Le jus de chaque fruit a été alors centrifugé (9000 rpm, deux minutes) et le surnageant récupéré pour mesurer la te-

Résumé La Station de recherche Agroscope ACW teste actuellement le développement d'une méthode de mesure non destructive de la qualité des tomates basée sur le principe de la spectroscopie proche infrarouge portable (NIR). La teneur en matières solubles, la fermeté et deux composantes L* et a* de la couleur, correspondant respectivement à la clarté et à l'axe de couleur vert-rouge, ont été mesurées sur 38 fruits choisis pour leur différence de maturité. Pour chaque paramètre de qualité, un modèle statistique basé sur la méthode des moindres carrés partiels a été élaboré, permettant de mettre en corrélation la mesure NIR et la qualité des fruits. Les résultats montrent qu'il est possible de déterminer la teneur en matières solubles et la fermeté avec une précision de 0,4 % Brix et cinq indices Durofel. Concernant la détermination des composantes de la couleur, les modèles établis ont été particulièrement précis avec des valeurs de coefficient de corrélation de 0,95 et 0,92 pour L* et a*, équivalant à des erreurs respectives de 2,26 et 3,05.

neur en matières solubles (TMS) avec un réfractomètre digital (ATAGO C.O., LTD, Model PR-1). La fermeté est exprimée en indices Durofel (ID) et la teneur en matières solubles en % Brix.

Enfin, deux paramètres caractérisant la couleur de fond des tomates ont été mesurés au spectrophotomètre (Minolta C.O., LTD, Chromameter CR-400): la combinaison L* décrivant la clarté avec des valeurs de 0 (noir) à 100 (blanc) et la composante a* représentant la gamme de l'axe rouge (valeur positive) à vert (négative) en passant par le blanc (0).

Mesures de spectroscopie NIR

Les deux mesures non destructives sur chaque fruit ont été prises avec un spectromètre portable PHAZIR 09-17 (Analyticon Instruments, Germany), permettant de mesurer l'absorbance dans le proche infrarouge de 900 à 1700 nm. La mesure s'effectue en réflexion diffuse, c'est-à-dire que le rayonnement de la lumière infrarouge pénètre de quelques millimètres dans la chair du fruit avant de ressortir. L'intensité du rayonnement sortant dépend de la composition chimique de l'échantillon analysé. Une signature spectrale infrarouge peut alors être liée à la teneur en eau, en matières solubles ou encore en protéines du fruit.

Les spectres subissent un pré-traitement afin qu'une ligne de base soit établie. Ce pré-traitement correspond à une SNV (Barnes *et al.* 1989). La correction des spectres est alors effectuée d'après l'équation 1:

$$x_{ij}(\text{corrigé}) = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{SD}; \text{ avec } j = 1, 2, \dots, p \quad \text{Eq.1}$$

Avec $i = 1, 2, \dots, p$, où x_{ij} est l'absorbance du spectre i mesurée à la longueur d'onde j , \bar{x}_i la valeur moyenne de l'absorbance du spectre non corrigé et SD la déviation standard du spectre (éq. 2):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{p-1}}; \quad \text{Eq.2}$$

Statistiques

Le logiciel Matlab 7.0 R2009a (The Mathworks, Inc., Natick, MA USA) met en relation les mesures de référence (TMS, fermeté, L* et a*) et les spectres NIR. Il s'agit d'établir des modèles de prédiction des teneurs en matières solubles, de fermeté et de couleur en fonction de l'absorbance à certaines longueurs d'ondes du spectre proche infrarouge.

La relation est opérée par la méthode de régression des moindres carrés partiels (PLS). Dans un premier temps, les modèles ont été calibrés, puis soumis à une validation croisée. Les résultats sont alors évalués d'après le coefficient de corrélation (R) et l'erreur résiduelle commise sur la validation croisée des modèles (ERVC, éq. 3):

$$ERVC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}; \quad \text{Eq.3}$$

où n est le nombre de mesures de spectres, y_i les valeurs de paramètres de qualité mesurées (sucre, fermeté ou couleur), \hat{y}_i les valeurs prédites des paramètres de qualité.

Résultats et discussion

Prédiction de la qualité par spectroscopie NIR

Les valeurs des différents modèles de prédiction PLS sont compilées dans le tableau 1.

Robustesse des modèles: un pré-requis de l'étude

Quelle que soit la prédiction réalisée, un accent particulier a été mis sur la solidité des modèles. En effet, un modèle robuste permet une application fiable de la méthode à d'autres fruits. La robustesse se caractérise

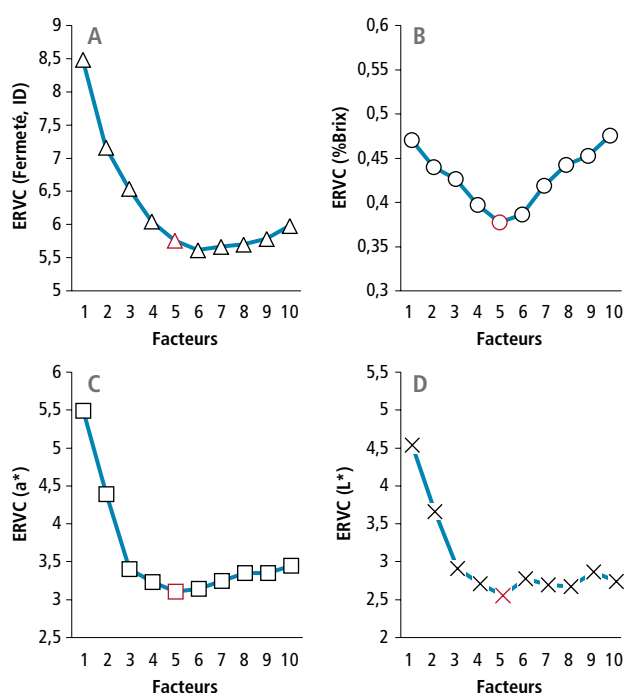


Figure 1 | Valeurs de l'erreur résiduelle de validation croisée (ERVC) en fonction du nombre de facteurs introduits dans le modèle PLS. Prédiction de la fermeté (A), de la teneur en matières solubles (B), des composantes a* et L* de la couleur (C et D). Le nombre de facteurs optimal est signalé par un symbole rouge.

Tableau 1 | Valeurs des paramètres de qualité et de la prédiction par PLS

Paramètre de qualité	Minimum	Maximum	Moyenne	Longueur d'onde (nm)	R	ERC	ERVC	Facteur
TMS	4,7	6,6	5,42	890–1471	0,70	0,35	0,40	5
F	51	100	76,74	1154–1660	0,88	5,1	5,9	5
L*	35,35	58,62	45,72	923–1629	0,95	1,96	2,26	5
a*	0,24	23,62	13,06	989–1503	0,92	2,91	3,02	5

TMS: teneur en matières solubles. F: fermeté. L* et a*: paramètres de spectrophotométrie. Minimum: valeur minimale du paramètre mesuré. Maximum: valeur maximale du paramètre mesuré. Moyenne: valeur moyenne du paramètre mesuré. Longueur d'onde: gamme spectrale utilisée pour la prédiction PLS. R: coefficient de corrélation du modèle PLS. ERC: erreur résiduelle de calibration du modèle PLS. ERVC: erreur résiduelle de la validation croisée du modèle PLS. Facteur: nombre de facteurs utilisés dans le modèle PLS.

par le faible nombre de facteurs (ou variables latentes) utilisés afin de modéliser les valeurs de qualité. Seuls cinq facteurs sont mobilisés dans notre étude, quel que soit le paramètre de qualité. Ce choix de cinq facteurs a été déterminé afin de minimiser la valeur de ERVC (fig. 1). A titre de comparaison, dans certains travaux, le nombre de facteurs peut dépasser dix pour la modélisation de la TMS (Liu and Ying 2005; Walsh *et al.* 2004).

Dans le cas du modèle de prédiction de la TMS, du fait de la gamme de valeurs relativement restreinte (4,7–6,6 % Brix), une collection spectrale comprenant des fruits avec des teneurs en matières solubles plus faibles (<4,7 % Brix) et plus élevées (>6,6 % Brix) serait nécessaire afin d'accroître la robustesse du modèle.

Etalonnage des modèles

L'étalonnage des modèles a permis d'obtenir des valeurs d'erreur résiduelle de calibration (ERC) relativement faibles. Ainsi, la TMS est donnée à 0,35 % Brix près, tandis que la fermeté est prédite à plus ou moins 5 ID.

L'étalonnage des modèles de prédiction de la couleur est particulièrement précis. La prédiction des valeurs de clarté est à 1,96 près sur une échelle de 0 à 100. Pour la composante a^* (axe rouge-vert), la prédiction est à 2,91 près. Pour ces deux modèles, les coefficients de corrélation sont particulièrement élevés, 0,95 pour la composante L^* et 0,92 pour la composante a^* .

Validation croisée

Une première validation croisée des différents modèles a été effectuée, à l'aide d'une procédure appelée «*leave-one-out*» (Camps *et al.* 2009a). Sur 76 spectres NIR constituant la collection spectrale, 75 ont été utilisés pour l'étalonnage et un pour la validation croisée, cette procédure se répétant autant de fois qu'il y a de spectres dans le jeu de données (ici 76 fois).

L'erreur résiduelle (ERCV) obtenue pour chaque modèle à l'issue des validations croisées est compilée dans le tableau 1. La TMS est prédite à 0,4 % Brix près et la fermeté (F) à 5,9 ID près. Concernant les composantes de la couleur, les valeurs de L^* et a^* sont respectivement prédites avec une erreur résiduelle de validation croisée de 2,26 et 3,02.

La figure 2 permet de visualiser les valeurs de F et L^* réellement mesurées par les méthodes de référence par rapport aux mesures prédites par modélisation PLS. La prédiction est d'autant plus précise que le nuage de points est étiré et resserré autour de la diagonale $x = y$.

D'une manière générale, la précision des modèles de prédiction de la qualité des tomates obtenue dans cette étude est conforme aux études publiées dans la littérature.

Concernant la fermeté, les travaux de Clément *et al.* (2008b) présentent un coefficient R^2 de 0,75; dans nos travaux, la prédiction de la fermeté s'accompagne d'un R^2 de 0,77. Dans la première étude, des valeurs respectives de $R^2 = 0,92$ et 0,98 sont annoncées pour la prédiction de L^* et a^* . Dans notre étude, une valeur relativement similaire est obtenue pour la prédiction de L^* ($R^2 = 0,90$) et légèrement inférieure pour a^* ($R^2 = 0,85$). ➤

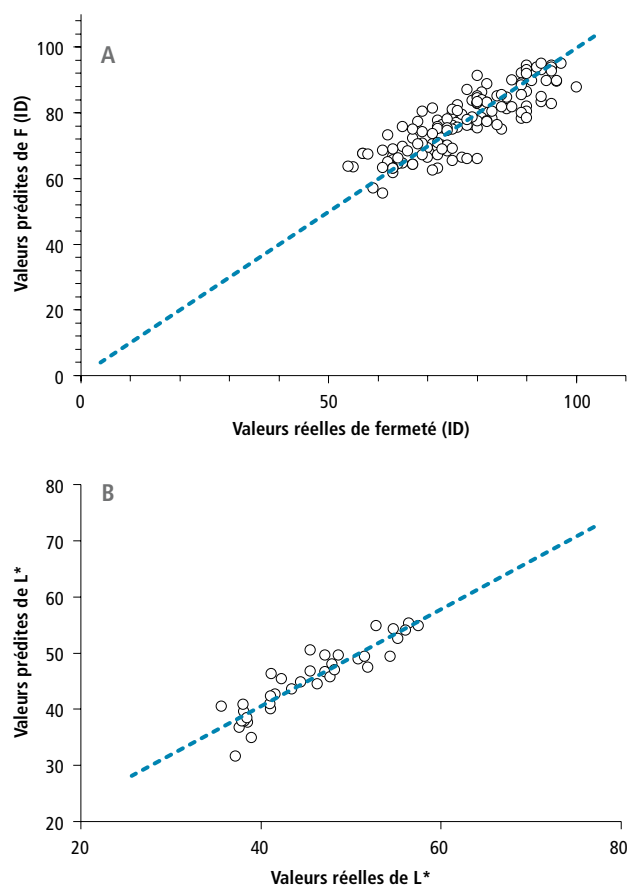


Figure 2 | Confrontation des valeurs mesurées par les méthodes de référence et des valeurs prédites par modélisation PLS des données NIR. Valeurs de fermeté (A) et de la composante L^* de la couleur (B).

D'autres études ont tenté de modéliser la prédiction de la teneur en matières solubles de la tomate entière ou de produits transformés de tomates (concentré, jus, etc.). Les travaux de Pedro et Ferreira (2005) ont permis de construire un modèle de prédiction pour la TMS avec une erreur de l'ordre de 0,63 % Brix. Notre étude montre qu'il serait possible de diminuer encore cette erreur aux environs de 0,4 % Brix. Toutefois, les travaux de Clément *et al.* (2008b) soulèvent le même problème que nous avons rencontré pour la prédiction de la TMS: les modèles de prédiction de TMS restent relativement peu précis à cause de la faible variabilité des teneurs en TMS des fruits. C'est ainsi que, malgré la faible erreur obtenue (ERVC = 0,4% Brix), le modèle doit être pris avec précaution du fait de la faible gamme de valeurs de TMS ayant servi à l'étalonnage (4,7–6,6 % Brix). Pour remédier à ce problème, la solution pourrait être de disposer d'un jeu de fruits de différentes variétés, ou avec une qualité partiellement modifiée par un traitement post-récolte.

Conclusions

- Les premiers essais de mesure de la qualité des tomates par spectroscopie NIR portable sont prometteurs.
- La détermination des composantes de la couleur et de la fermeté comporte des erreurs résiduelles satisfaisantes.
- Le modèle de prédiction de la teneur en matières solubles doit être amélioré. La collection de spectres NIR doit être enrichie afin de disposer d'une plus grande variabilité de la TMS.
- Enfin, la mesure par spectroscopie NIR doit être étendue à d'autres paramètres de qualité, comme l'acidité et la teneur en certaines biomolécules antioxydantes (lycopènes). ■

Bibliographie

- Baranska M., Schutz W. & Schulz H., 2006. Determination of lycopene and beta-carotene content in tomato fruits and related products: Comparison of FT-Raman, ATR-IR and NIR spectroscopy. *Analytical Chemistry* **78**, 8456–8461.
- Barnes R. J., Dhanoa M. S. & Lister S. J., 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy* **43**, 772–777.
- Bobelyn E., Serban A. S., Nicu M., Lammertyn J., Nicolai B. M. & Saeys W., 2009. Postharvest quality of apple predicted by NIR-spectroscopy: Study of the effect of biological variability on spectra and model performance. *Postharvest Biology and Technology* **55**, 133–143.
- Camps C. & Christen D., 2009a. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy. *Lwt-Food Science and Technology* **42**, 1125–1131.
- Camps C. & Christen D., 2009b. On-tree follow-up of apricot fruit development using a hand-held NIR instrument. *Journal of Food Agric. & Env.* **7**, 394–400.
- Camps C., Guillermin P., Mauget J. C. & Bertrand D., 2007. Discrimination of storage duration of apples stored in a cooled room and shelf-life by visible-near infrared spectroscopy. *Journal of near Infrared Spectroscopy* **15**, 169–177.
- Clark C. J., McGlone V. A., Requejo C., White A. & Woolf A. B., 2003. Dry matter determination in 'Hass' avocado by NIR spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology* **29**, 301–308.
- Clement A., Dorais M. & Vernon M., 2008a. Multivariate approach to the measurement of tomato maturity and gustatory attributes and their rapid assessment by Vis-NIR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**, 1538–1544.
- Clement A., Dorais M. & Vernon M., 2008b. Nondestructive Measurement of Fresh Tomato Lycopene Content and Other Physicochemical Characteristics Using Visible-NIR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**, 9813–9818.
- De Nardo T., Shiroma-Kian C., Halim Y., Francis D. & Rodriguez-Saona L. E., 2009. Rapid and Simultaneous Determination of Lycopene and beta-Carotene Contents in Tomato Juice by Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**, 1105–1112.
- Jha S. N. & Matsuoka T., 2004. Non-destructive determination of acid-brix ratio of tomato juice using near infrared spectroscopy. *International Journal of Food Science and Technology* **39**, 425–430.
- Liu Y. D. & Ying Y. B., 2005. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples. *Postharvest Biology and Technology* **37**, 65–71.
- Lue Q., Tang M. J., Cai J. R., Lu H. Z. & Sumpun C., 2010. Selection of efficient wavelengths in NIR spectrum for determination of dry matter in kiwi fruit. *Maejo International Journal of Science and Technology* **4**, 113–124.

Summary ■ **Non destructive measurement of tomato quality by portable near infrared spectroscopy**

The research station of Agroscope ACW initiates the development of a non-destructive method for measuring tomato quality by portable near infrared spectroscopy (NIR). The soluble solids content, firmness and two components of the background color L^* and a^* corresponding to the lightness and to the «red/magenta and green» axis were measured on 38 fruits chosen for their difference in maturity. Statistical models based on partial least squares regression method were developed to correlate NIR measurement with fruit quality. The results show that soluble solids content and firmness can be determined with an accuracy of 0.4 % Brix and 5 Durofel units. Regarding the determination of color components, models present particularly precise results with correlation coefficient values of 0.95 and 0.92 for L^* and a^* , respectively.

Key words: NIR spectroscopy, tomato, quality, soluble solids content, firmness, background color.

Zusammenfassung ■ **Nicht destruktive Messung der Qualität von Tomaten mittels Nahinfrarotspektroskopie**

Das Ziel dieser Studie von Agroscope ACW war die Möglichkeiten der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS), eine nicht destruktive Analyseverfahren, zur Bestimmung der Qualität von Tomaten mit einem mobilen Gerät zu testen. Dabei wurde der Brix-Gehalt, die Festigkeit und die beiden Farbqualitäten L^* (Helligkeit) und a^* (Achse grün-rot) von 38 Tomatenfrüchten, die sich in ihrem Reifegrad unterschieden, gemessen. Für jeden Qualitätsparameter wurde ein statistisches Modell basierend auf Verfahren der Regressionsanalyse erstellt, um die NIRS-Messungen und die Fruchtqualitätsmessungen gegenüberzustellen. Die Resultate zeigten, dass es möglich ist, die Brix-Gehalte und die Festigkeit der Tomaten mit einer Genauigkeit von 0,4 % Brix und 5 Durofel-Indices vorauszusagen. Für die Farbqualitätsparameter waren die Korrelationskoeffizienten von 0,95 für L^* und 0,92 für a^* , was einer Genauigkeit von 2,26, respektive 3,05 Einheiten entspricht, sehr hoch.

Riassunto ■ **La spettroscopia NIR applicata per la misurazione della qualità dei pomodori**

Il presente studio ha come obiettivo l'inizio dello sviluppo di un metodo di misurazione non distruttivo della qualità dei pomodori, basato sul principio della spettroscopia vicino infrarosso portatile (NIR). Su 38 frutti, scelti per la loro differenza a livello di maturazione, è stato misurato il tenore in materie solubili, la consistenza e due componenti della colorazione corrispondenti, L^* e a^* del colore che corrispondono rispettivamente alla chiarezza e l'asse di colore verde-rosso. Per ogni parametro di qualità è stato elaborato un modello statistico basato sul metodo quadrati minimi parziali, con lo scopo di mettere in correlazione la misurazione NIR e la qualità dei frutti. I risultati mostrano che è possibile determinare il tenore in materia solubile e la consistenza con una precisione del 0,4 % Brix e 5 indici Durofel. Per quel che concerne la determinazione dei componenti della colorazione, i modelli stabiliti sono stati particolarmente precisi con dei valori di coefficiente di correlazione rispettivamente del 0,95 e del 0,92 per L^* e a^* . Ciò equivale a errori di 2,26 rispettivamente 3,05 (senza unità).

- McGlone V. A., Jordan R. B. & Martinsen P. J., 2002. Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for 'Royal Gala' apple. *Postharvest Biology and Technology* **25**, 135–144.
- Pedro A. M. K. & Ferreira M. M. C., 2005. Nondestructive determination of solids and carotenoids in tomato products by near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Analytical Chemistry* **77**, 2505–2511.
- Pedro A. M. K. & Ferreira M. M. C., 2007. Simultaneously calibrating solids, sugars and acidity of tomato products using PLS2 and NIR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* **595**, 221–227.
- Qing Z. S., Ji B. P., Shi B. L., Zhu D. Z., Tu Z. H. & Zude M., 2008. Improving apple fruit quality predictions by effective correction of vis-NIR laser diffuse reflecting images. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **28**, 1273–1277.
- Saranwong S., Sornsrivichai J. & Kawano S., 2003. On-tree evaluation of harvesting quality of mango fruit using a hand-held NIR instrument. *Journal of near Infrared Spectroscopy* **11**, 283–293.
- Saranwong S., Sornsrivichai J. & Kawano S., 2004. Prediction of ripe-stage eating quality of mango fruit from its harvest quality measured nondestructively by near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology* **31**, 137–145.
- Valente M., Leardi R., Self G., Luciano G. & Pain J. P., 2009. Multivariate calibration of mango firmness using vis/NIR spectroscopy and acoustic impulse method. *Journal of Food Engineering* **94**, 7–13.
- Walsh K. B., Golic M. & Greensill C. V., 2004. Sorting of fruit using near infrared spectroscopy: application to a range of fruit and vegetables for soluble solids and dry matter content. *Journal of near Infrared Spectroscopy* **12**, 141–148.