

## Einsatz der Nahinfrarotspektroskopie zur Qualitätskontrolle ökologischer Produkte am Beispiel von Möhren

### Application of near-infrared spectroscopy for a quality assessment of organically grown products considering carrots as example

T. Terhoeven-Urselmans<sup>1</sup>, M. Fleck<sup>2</sup>, K. Michel<sup>1</sup>, B. Ludwig<sup>1</sup>

**Key words:** carrots, NIRS, content of sugars, quality assessment, total nitrogen

**Schlüsselwörter:** Möhren, NIRS, Zuckergehalte, Qualitätskontrolle, Gesamtstickstoff

#### Abstract:

Near-infrared reflectance spectroscopy is known for its inexpensiveness, rapidity and accuracy and may become a useful tool for the quality assessment of products of the growing organic food market. The objective of this study was to evaluate the ability of visible and near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict several quality parameters (total nitrogen content and the content of different sugars) of organically grown carrots. Spectra of the VIS-NIR region (400-2500 nm) from 120 dried and milled carrot samples were recorded and transformed in the form of  $(\log[1/\text{reflectance}])$  values. The samples were randomly separated into two groups for calibration ( $n=60$ ) and validation ( $n=60$ ). A modified partial least square method was used to develop an equation over the whole spectrum ( $1^{\text{st}}$  to  $3^{\text{rd}}$  derivation) from the spectra and the laboratory results for total nitrogen and the contents of D-glucose, D-fructose, sucrose and the sum of these three sugars.

Calibrations were successful for all constituents. The validation, however, gave differing results: The total nitrogen content was predicted well by NIRS - the regression coefficient ( $a$ ) of the linear regression (measured against predicted values) was 1.0, the correlation coefficient ( $r$ ) was 0.9 and the ratio of standard deviation of the laboratory results to standard error of prediction (RDP) was 2.5. A satisfactory prediction was obtained for D-glucose ( $a=0.8$ ,  $r=0.8$ ,  $RDP=1.5$ ) and D-fructose ( $a=0.8$ ,  $r=0.8$ ,  $RDP=1.5$ ). In contrast, the contents of sucrose ( $a=0.8$ ,  $r=0.7$ ,  $RPD=1.4$ ) and the sum of sugars ( $a=1.2$ ,  $r=0.6$ ,  $RPD=1.3$ ) were predicted less satisfactorily. The good and satisfactory results for total nitrogen, glucose and fructose indicate that there is marked potential of NIRS for the quality assessment of organic food products. Studies are now required for a wider spectrum of food products and more constituents.

#### Einleitung und Zielsetzung:

In der Landwirtschaft und besonders im Ökologischen Landbau, der durch die Agrarwende mehr in den Fokus der Verbraucher und somit auch der Verarbeiter gerückt ist, tritt eine qualitätsbezogene Produktion, Verarbeitung und Bezahlung immer mehr in den Vordergrund. Um dies sicherzustellen, sind leistungsstarke Analysemethoden notwendig.

Nahinfrarotspektroskopie ist aufgrund ihrer Schnelligkeit, Genauigkeit, Zuverlässigkeit und der geringen Kosten in der Untersuchung von Agrarprodukten, Lebensmitteln und Futtermitteln seit Jahrzehnten eine Standardmethode (FAHEY und HUSSEIN, 1999 und NORRIS et al., 1976). Der Einsatz umfasst insbesondere qualitätsbestimmende Faktoren wie Protein- oder Zuckergehalte bei Massenwaren wie Getreide, Rapskörnern oder Silagen. Für konventionell erzeugte Agrarprodukte liegen bereits einige

<sup>1</sup> Fachgebiet Umweltchemie, Ökologische Agrarwissenschaften, Universität Kassel, Nordbahnhofstr. 1a, 37213 Witzenhausen, [ttu@uni-kassel.de](mailto:ttu@uni-kassel.de), [kerstin.michel@uni-kassel.de](mailto:kerstin.michel@uni-kassel.de), [bludwig@uni-kassel.de](mailto:bludwig@uni-kassel.de)

<sup>2</sup> Fachgebiet Ökologischer Land- und Pflanzenbau, Ökologische Agrarwissenschaften, Universität Kassel, Nordbahnhofstr. 1a, 37213 Witzenhausen, [mfleck@wiz.uni-kassel.de](mailto:mfleck@wiz.uni-kassel.de)

Erkenntnisse vor: MEHRUBEOGLU und COTE (1997) zeigten für Kartoffeln, dass NIRS, getrennt nach Kartoffelsorten, fähig war, den Gehalt an reduzierenden Zuckern (Glukose und Fruktose) ausreichend genau vorherzusagen. MING et al. (1997) haben sehr gute Ergebnisse bei der Gesamtzuckerbestimmung in intakten Äpfeln erzielt. Der Korrelationskoeffizient einer linearen Regression ( $r$ ) lag bei 1,0.

Für Möhren, die in Deutschland beim Verbrauch von Gemüse zu den wichtigsten Verkaufsfrüchten zählen, fehlen hingegen noch verlässliche NIRS-Ergebnisse wichtiger Qualitätsparameter. Bisher liegen lediglich Ergebnisse einer Kreuzvalidierung für konventionell erzeugte Möhren vor. Hier wurde von befriedigenden Kalibrierungsergebnissen für die Gehalte an Carotinoiden ( $r=0,9-1,0$ ) und Gesamtzuckern ( $r=0,8-0,9$ ) berichtet (SCHULZ et al., 2000). Unabhängige Validierungen an einem größeren Datensatz wurden aber nicht durchgeführt.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob die Qualitätsparameter Stickstoff-, Mono- und Disaccharide und Gesamtzucker Gehalte von ökologisch erzeugten Möhren mit NIRS bei Auftrennung in Kalibrierungs- und Validierungsdatensätze ausreichend genau vorausgesagt werden können.

### Methoden:

Probenherkunft und chemische Analysen:

Im Januar 1997 sind insgesamt 120 Proben von 57 biologisch-dynamischen und 18 konventionellen landwirtschaftlichen Betrieben in Hessen und Baden-Württemberg gezogen worden. Die Möhren stammen aus dem Anbaujahr 1996. Für jede der 120 Proben wurden je ca. drei Kilogramm Möhren in einem Cutter zu einer Mischprobe zerkleinert. Ein Teil dieser Mischprobe wurde nasschemisch nach Kjeldal auf Gesamtstickstoff untersucht. Die Zuckerbestimmung (D-Glukose, D-Fruktose und Saccharose) wurde ebenfalls an einem Teil dieser Mischprobe mit einem Enzymtest vorgenommen. Der Rest der Mischprobe wurde bei 105 Grad Celsius getrocknet und staubfein ( $<0,12\text{mm}$ ) vermahlen.

NIRS-Messungen:

Die Nahinfrarotreflexionsspektroskopie-Messungen sind mit einem Foss-NIRSystem Spektrometer (Silver Spring, USA) an den getrockneten und vermahlenden Proben durchgeführt worden. Die Spektren sind mit einer Wellenlängenauflösung von zwei nm im sichtbaren und Nahinfrarot-Bereich (VIS-NIR 400-2500 nm) aufgenommen und die Reflexionswerte in Absorptionsspektren ( $\log[1/\text{Reflexion}]$ ) transformiert worden. Die Absorptionsspektren sind nach Zufallsauswahl je zur Hälfte in eine Kalibrierungs- ( $n=60$  für die Zucker und  $n=52$  für  $N_t$ ) und eine Validierungsgruppe ( $n=60$  bzw.  $n=52$ ) aufgeteilt worden. In der Kalibrierung ist mit Hilfe der „modifizierten partiellen kleinste Quadrate“-Methode (SHENK und WESTERHAUS, 1991) und der Streulichtkorrektur „SNV and detrend“ (BARNES et al., 1989) eine Gleichung erstellt worden. Dabei sind die erste bis dritte Ableitung, verschiedene Schrittweiten der Ableitung und verschiedene Spektrenglättungen mit dem Ziel, das beste mathematische Modell zu erhalten, berechnet worden. Als Kriterien zur Bestimmung der besten mathematischen Behandlung sind der Standardfehler der Kreuzvalidierung (SECV) und der Korrelationskoeffizient ( $r$ ) herangezogen worden. Als Ausreißer in der Kalibrierung sind Proben definiert worden, deren Differenz zwischen Referenz- und Vorhersagewert größer als das 2,5fache des Standardfehlers der Kreuzvalidierung ( $t$ -Ausreißer) war. Die Anzahl der Ausreißer war fünf (Saccharose) und vier (Summe Zucker). Gute Vorhersagen der Kalibrierung hatten einen Regressionskoeffizienten ( $a$ ) einer linearen Regression (gemessen gegen vorhergesagte Werte) im Bereich zwischen 0,9 und 1,1 und einen Korrelationskoeffizient ( $r$ ) von größer 0,9. Befriedigende Vorhersagen lagen in den Bereichen  $0,8 \leq a \leq 1,1$  und  $r \geq 0,8$ . Unbefriedigende Ergebnisse lagen vor, wenn  $r < 0,8$  war. Die so erhaltene Kalibrationsgleichung wurde abschließend anhand der

restlichen Proben in der Validierung überprüft. Die Güteparameter waren neben denen der Kalibrierung noch das Verhältnis von Standardabweichung der Laborwerte zu Standardfehler der Vorhersage (RDP). Die Grenzen dieser Vorhersagequalitätskategorien lagen bei:  $RDP > 2,0$ ,  $1,4 \leq RDP \leq 2,0$  und  $RDP < 1,4$ .

**Ergebnisse und Diskussion:**

Das Probenkollektiv der Möhren deckt einen breiten Bereich bezüglich der Inhaltsstoffe ab (Abb. 1): die Gehalte (in % TM) betragen 0,6–1,8 (N), 5,6–22,6 (D-Glukose), 3,1–22,3 (D-Fruktose), 19,3–54,7 (Saccharose) und 34,3–73,7 (Summe der Zucker). In Tabelle 1 und Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Kalibrierung und Validierung aufgeführt. Die Kalibrierung war für Gesamtstickstoff-, D-Glukose-, D-Fruktose- und Saccharosegehalt erfolgreich: der Regressionskoeffizient (a) einer linearen Regression lag zwischen 0,9 und 1,1 und (r) war größer/gleich 0,9. Die Kalibrierung der Summe Zucker war zufriedenstellend, da (a) gleich 1,1 und (r) gleich 0,7 war. SCHULZ et al. (2000) fanden ebenfalls befriedigende Kalibrierungsergebnisse für den Gesamtzuckergehalt in Möhren ( $r > 0,8$ ).

Tab. 1: Kalibrierungs- und Validierungsstatistik für Gesamtstickstoff und Zuckergehalte. Die Einheit des Verhältnisses von Standardabweichung der Laborergebnisse zu Standardfehler der Vorhersage (RDP) und des Achsenabschnitts (b) einer linearen Regression ist Prozent Trockenmasse. Die mathematische Behandlungen für die Kalibrierung, die Regressionskoeffizienten (a) und die Korrelationskoeffizienten (r) sind ebenfalls gezeigt.

Konstituenten	Mathem. Behandlung	Kalibrierung			Validierung			
		r	a	b	RPD	r	a	b
N <sub>t</sub>	3, 10, 1	0,99	1,0	0,00	2,54	0,92	1,04	-0,04
D-Glukose	2, 20, 15	0,97	1,0	-0,00	1,49	0,78	0,77	3,12
D-Fruktose	2, 15, 15	0,97	1,0	0,00	1,53	0,78	0,79	2,37
Saccharose	2, 15, 10	0,85	1,0	-0,20	1,35	0,68	0,84	5,48
Σ Zucker	3, 10, 1	0,73	1,1	-5,84	1,31	0,64	1,17	-10,1

In der Validierung zeigte sich, dass der Gesamtstickstoffgehalt mit NIRS unter der Annahme der erwähnten Kriterien gut vorhergesagt werden kann (Abb. 1, Tab. 1). Dieses konnte ebenfalls für Sojabohnen von TSOU und HONG (1991) gezeigt werden. Hier war (r) einer linearen Regression immer nahe 1,0.

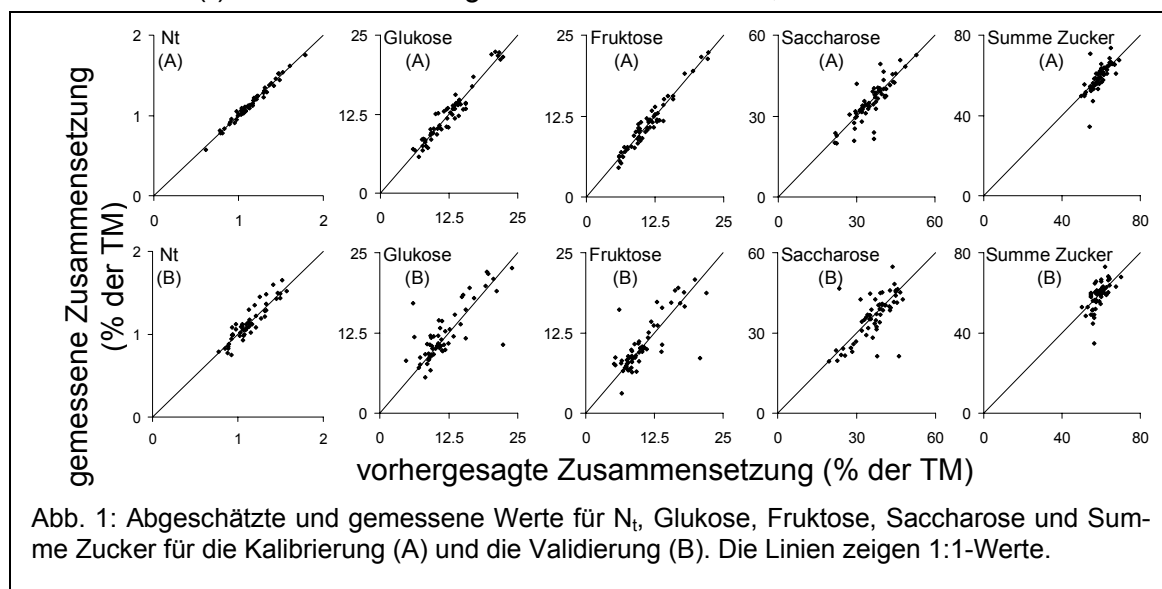


Abb. 1: Abgeschätzte und gemessene Werte für N<sub>t</sub>, Glukose, Fruktose, Saccharose und Summe Zucker für die Kalibrierung (A) und die Validierung (B). Die Linien zeigen 1:1-Werte.

D-Glukose und D-Fruktose ließen sich in der Validierung befriedigend vorhersagen: (a) lag zwischen 0,8 und 1,2 und (r) war größer/gleich 0,8 (Tab. 1). Ähnlich erfolgreiche Validierungsergebnisse berichteten MING et al. (1996) für den Gehalt an reduzierenden Zuckern bei Gurken.

Saccharose und die Summe der Zucker waren hingegen nur unbefriedigend vorher-sagbar. Die Vorhersagequalität lag bei (a) gleich 0,8 und (r) gleich 0,7 bzw. (a) gleich 1,2 und (r) gleich 0,6 für die beiden Konstituenten (Tab. 1). Ein Erklärungsansatz für das schwächere Abschneiden der Zuckervorhersagen könnte darin liegen, dass die Möhren aufgrund von Sorten- und Standortschwankungen stark unterschiedliche Farben aufwiesen. Für eine abschließende Beurteilung der Saccharose- und Gesamt-zuckervorhersage sind weitere Untersuchungen notwendig. Der Probenpool sollte hinsichtlich der Sorten bzw. der Standorte größer oder homogener sein.

### **Schlussfolgerungen:**

NIRS ist gut geeignet, den Gesamtstickstoffgehalt in Möhren vorherzusagen. Bei den einzelnen Zuckern ist die Vorhersagegenauigkeit differenzierter zu betrachten: D-Glukose und D-Fruktose können befriedigend vorhergesagt werden, wogegen Saccharose und die Summe der Zucker weniger befriedigend vorher-sagbar sind. Diese Ergebnisse zeigen das Potential von NIRS zur Qualitätskontrolle von ökologisch erzeugten Produkten auf. Jetzt sind weitere Studien für eine größere Bandbreite an Lebensmitteln und Qualitätsmerkmalen notwendig.

### **Literatur:**

Barnes RJ, Dhanoa MS, Lister SJ (1989) Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy* 43(5):772-777

Fahey GCJr, Hussein HS (1999) Forage quality symposium. Forty years of forage quality research: Accomplishments and impact from an animal nutrition perspective. *Crop Science* 39:4-12

Mehrubeoglu M, Cote GL (1997) Determination of total reducing sugars in potato samples using near-infrared spectroscopy. *Cereal Foods World* 42(5):409-413

Ming JT, Chang CH, Jin TM, Cui HC (1997) Non-destructive determination of sucrose, glucose, fructose and malic acid in apple. *Acta Agriculturae Boreali Sinica* 12:91-96

Ming JT, Liu-Lin, Wie TX, Jin TM, Tang XW (1996) Non-destructive evaluation of the nutritional composition of cucumber. *Acta Agriculturae Boreali Sinica* 11(1):103-108

Norris KH, Barnes RF, Moore JE, Shenk JS (1976) Predicting forage quality by infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Animal Science* 43(4):889-897

Schulz H, Quilitzsch R, Drews HH, Kruger H (2000) Estimation of minor components in caraway, fennel and carrots by NIRS-comparison of results from dispersive and fourier-transform instruments. *International-Agrophysics* 14(2):249-253

Shenk JS, Westerhaus MO (1991) Population definition, sample selection, and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy. *Crop Science* 31:469-474

Tsou SCS, Hong TL (1991) Compositional analysis of vegetable soyabean by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society* 29(1):26-32