

Projekt : 505.6030
Ontwikkeling methoden van onderzoek voor voedings- en
voedermiddelen met behulp van NIRS. (R. Frankhuizen)

Rapport 87.54 augustus 87

Literatuuronderzoek naar niet-
destructieve metingen bij de
kwaliteitscontrole van fruit
en groente m. b. v. lichttrans-
missie.

R. Frankhuizen en A.J. van Munsteren

Afdeling Algemene Chemie

Goedgekeurd door: drs N.G. van der Veen

Dit onderzoek werd mede gefinancierd door het Centraal
Bureau Tuinbouwveilingen

Rijks-Kwaliteits instituut voor land- en tuinbouwprodukten
(RIKILT)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-19110
Telex 75180 RIKIL

1940
 1941
 1942
 1943
 1944
 1945
 1946
 1947
 1948
 1949
 1950
 1951
 1952
 1953
 1954
 1955
 1956
 1957
 1958
 1959
 1960

1961
 1962
 1963
 1964
 1965
 1966
 1967
 1968
 1969
 1970
 1971
 1972
 1973
 1974
 1975
 1976
 1977
 1978
 1979
 1980

()

()

VERZENDLIJST

Intern:
directeur
sectorhoofden
projectbeheer
projectleider
circulatiemappen
bibliotheek
afd. Algemene Chemie (3x)
dr. ir. A.B. Cramwinckel
ir. H. Oortwijn
H.H.M. van der Worp
ing. D. Is. Langerak

Extern:
directie CBT (3x)
directie VKA
directie DLO
directie AT
directie PAGV
directie SI
directie IBVL
ir. M. Miedema (CAD/KD)
Agralin

Literature search on non-destructive measurements for quality control of fruits and vegetables by light transmission

Literatuuronderzoek naar niet-destructieve metingen bij de kwaliteitscontrole van fruit en groente m.b.v. lichttransmissie (in Dutch)

R. Frankhuizen and A.J. van Munsteren
State Institute for Quality Control of Agricultural Products
RIKILT, P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands.

18 figures, 51 references.

The increase in quality control of agricultural products, especially of fruits and vegetables requires the development of instruments for objective, fast, accurate and non-destructive determinations of quality-defining parameters.

Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) practically gives only information about the surface of a sample but no information about internal quality.

The use of transmission spectroscopy in the visible or very near infrared region can be a solution for non-destructive determination of internal quality-defining parameters.

In this report an overview is given about the methods found in the literature concerning transmittance spectroscopy for the determination of internal quality-defining parameters of fruits and vegetables. For that purpose about 50 articles from 1957 to 1987 are collected and studied.

It is concluded that Infrared Transmittance Spectroscopy (NITS) in the wavelength region between 500 and 1000 nm has the possibility of measuring non-destructive quality-defining parameters of fruits and vegetables. The technique is objective, fast and accurate and measurements can be made without any sample preparation. Dependent on the size, shape and composition of the product different optical configurations in apparatus have to be used.

Keywords: Quality of fruit, Non-destructive optical methods, Near-Infrared Transmittance Spectroscopy, NITS.

ABSTRACT (REFERAAT)

SAMENVATTING

1. INLEIDING 1

2. TECHNISCHE ASPECTEN 4

2.1 THEORIE SPECTROMETRIE 5

2.2 OPBOUW EN WERKING VAN EEN NABIJ INFRAROED REFLECTIE INSTRUMENT 5

2.3 HET IJKEN VAN HET INSTRUMENT 6

3. LITERATUURONDERZOEK 7

3.1 INLEIDING 7

3.2 TRANSMISSIETECHNIEK EN -INSTRUMENTEN 8

3.3 DE BEPALING VAN RIJPHEID EN ANDERE KWALITEITSPARAMETERS 9

3.3.1 ALGEMEEN 9

3.3.2 TOMATEN 9

3.3.3 APPELS/PEREN 12

3.3.4 PITVRUCHTEN 13

3.3.5 UIEN 14

3.3.6 AARDAPPELS 15

3.3.7 DIVERSE PRODUKTEN 17

3.3.8 KERSEN 18

3.3.9 GRAAN 18

4. CONCLUSIE / AANBEVELINGEN 19

5. LITERATUUR 20

SAMENVATTING

Er is een toenemende behoefte ontstaan aan methoden waarmee kwaliteitskenmerkende parameters van fruit en groente objectief, snel, betrouwbaar en niet-destructief bepaald kunnen worden. Nabij-Infrarood Reflectie Spectroscopie (NIRS) geeft vrijwel alleen informatie over het buitenste laagje van het monster en niet over het inwendige. Doorstralen met licht in het zichtbare en het zeer nabij-infrarood golflengtegebied kan de oplossing zijn voor het niet-destructief meten van inwendige kwaliteitskenmerkende parameters van deze produkten.

In dit verslag wordt een overzicht gegeven van de in de literatuur beschreven methoden om met behulp van transmissie spectroscopie inwendige kwaliteitskenmerkende parameters van o.a. fruit te bepalen. Hiervoor zijn ca. 50 relevante publicaties vanaf 1957 verzameld en bestudeerd. Dit heeft geleid tot de conclusie dat Nabij-Infrarood Transmissie Spectroscopie (NITS) -in het golflengtegebied van 500 - 1000 nm- goede mogelijkheden biedt om niet-destructief de kwaliteit en/of rijpheid van o.a. fruit te beoordelen. De methode is objectief, snel en betrouwbaar en kan zonder enige vorm van monstervoorbereiding worden toegepast. Afhankelijk van de grootte, vorm en de samenstelling van het te meten produkt moet gebruik worden gemaakt van een of verschillende meetopstellingen en/of "fiber optics".

1. INLEIDING

In de Verenigde Staten ontstond met de introductie van de machinale oogst van perziken, waarbij alle perziken in een keer van de boom worden geplukt, behoefte aan een machine die de perziken in rijpheidsklassen kon sorteren. Hiervoor is een sorteermachine ontwikkeld, waarin het fruit m.b.v. een lopende band door een lichtsluis wordt gevoerd. In deze lichtsluis wordt het fruit bestraald met licht. Het door het fruit gereflecteerde licht wordt via fiber-optics (glasvezels) en filters geleid naar een detector. Op basis van de hoeveelheid chlorofyl in de schil worden de perziken ingedeeld in rijpheidsklassen.

Ook in Nederland zijn dergelijke machines in gebruik voor diverse produkten, vaak sorteren deze ook op gewicht (b.v. kleur/gewicht sorteermachine's voor tomaten en appels). Deze machines zijn computergestuurd en bij overschakeling op een ander produkt is de machine zeer snel om te zetten.

Nadeel van het gebruikte systeem is dat de rijpingsgraad bepaald wordt aan de hand van de kleur van de schil, terwijl de rijpheid zoals de consument deze ervaart in grote mate bepaald wordt door het inwendige van de vrucht. Niet alleen de rijpheid is belangrijk voor de kwaliteit van fruit, maar ook andere parameters zijn belangrijk, zoals: uiterlijk (kleur, vorm, grootte), structuur (hardheid, mondgevoel, droge stof) en smaak/geur (zoetheid, zuurheid, aroma). Deze parameters zijn veelal afhankelijk van de rijpheid.

Omdat kwaliteit zich niet door een enkele parameter laat bepalen is het meten van meerdere noodzakelijk. Dit wordt geïllustreerd met een aantal voorbeelden:

Voorbeeld 1: Een onrijpe perzik wordt tijdens opslag wel minder groen, maar zal niet dezelfde hoeveelheid suikers gaan bevatten als de perzik die aan de boom mocht rijpen tot dezelfde uitwendige kleur. De kleur van de schil zegt dus niet alles over de rijpheid en de kwaliteit van de perzik.

Voorbeeld 2: Appels worden per ras in de handel gebracht. De consument kent in de regel van een appelras een aantal kwaliteitskenmerken. De keuze van het appelras wordt mede gebaseerd op een verwachtingspatroon. Bij aardbeien worden de verschillende rassen door elkaar verkocht. Het is dan voor de consument nog moeilijker de kwaliteit te beoordelen. Hij kan, wegens het ontbreken van een rasgebonden verwachtingspatroon, alleen afgaan op het uiterlijk van de vrucht.

Voorbeeld 3: Tomaten worden geplukt als ze nog groen zijn, ze rijpen verder tijdens de opslag. De uiteindelijke rijpingsgraad is o.a. afhankelijk van hoe vroeg de tomaat geplukt is. Een echt onrijpe tomaat wordt niet of nauwelijks rijp tijdens opslag. De kunst is de tomaat te plukken als zij inwendig begint te verkleuren naar geel-oranje. Omdat

niet alle tomaten in hetzelfde stadium worden geplukt, dienen de tomaten te worden gesorteerd op rijpingsgraad. De gangbare sorteermachines delen de tomaten in op basis van uiterlijke kleur.

Uit de voorbeelden blijkt tevens dat de consument bij de aankoop op het uiterlijk van het produkt moet afgaan, maar zijn verwachtingspatroon voornamelijk baseert op inwendige kwaliteitskenmerken. Om beter te voldoen aan de verwachting van de consument is een indeling van het fruit in kwaliteitsklassen gebaseerd op zowel uitwendige als inwendige kenmerken noodzakelijk.

Onderzoek van het inwendige van de vrucht is met het gangbare meetsysteem in de sorteermachine niet mogelijk. De andere methoden die tot nu gebruikt worden (chemisch, fysisch en/of sensorisch) hebben elk hun eigen nadelen:

- Chemische methoden (voorbeeld: bepaling suikergehalte) zijn destructief, tijdrovend, duur en vragen speciaal opgeleid personeel.
- Fysische methoden (voorbeeld : meten hardheid) zijn meestal destructief, niet gemakkelijk uitvoerbaar en geven weinig informatie over het inwendige.
- Sensorische methoden (voorbeeld: smaak/geur) zijn het meest betrouwbaar als een redelijk groot panel (dat representatief is voor de consument die het fruit moet kopen) wordt gebruikt en in het algemeen destructief.

Via chemisch, fysisch of sensorisch onderzoek kan slechts een klein gedeelte uit een partij worden onderzocht, hetgeen problemen op kan leveren bij de representativiteit van de monsternamen.

Uit bovenstaande volgt dat er behoefte bestaat aan een methode waarmee de kwaliteit objectief, snel, betrouwbaar, goedkoop en nondestructief gemeten kan worden en waarbij de resultaten zo veel mogelijk representatief zijn voor de onderzochte partij.

Deze voorwaarden leveren een sorteermachine op die niet "naar" maar "in" het fruit kijkt.

Doorstralen van fruit met zichtbaar licht geeft wel informatie over de interne kleur, maar niet over parameters als zoet en zuur. Licht met iets langere golflengte zoals nabij-infrarood licht kan wel informatie geven over die parameters. Nabij-infrarood spectroscopie heeft bewezen een analysetechniek te zijn die snel, betrouwbaar en goedkoop is. Tot nu toe is (o.a. door het RIKILT) veel onderzoek gedaan naar de toepassing van Nabij Infra-rood Reflectie Spectroscopie (NIRS) voor de bepaling van diverse componenten in allerlei produkten. Het gaat dan echter om meting van het door het monster gereflecteerde licht. Het monster wordt daartoe in een (open of met een glaasje afgesloten) monsterbakje in het instrument gebracht en met NIR-licht bestraald. Het gereflecteerde licht geeft echter alleen informatie over het bovenste laagje van het monster, zodat malen van het monster meestal noodzakelijk is.

Zo geeft een reflectiemeting aan een hele tomaat vrijwel alleen informatie over de schil en niet over het vlees van de tomaat.

Doorstralen van fruit met licht in het zichtbare en in het nabij-infrarode golflengtegebied kan de oplossing zijn voor het nondestructief meten van de inwendige kwaliteit.

In de afgelopen 30 jaar zijn diverse onderzoeken naar non-destructieve metingen van de inwendige kwaliteit van land- en tuinbouwproducten uitgevoerd en beschreven. Dit rapport geeft in hoofdstuk 3 een overzicht van de in literatuur beschreven methoden om met behulp van transmissiemetingen de inwendige kwaliteit van met name fruit te bepalen. In het hieraan voorafgaande hoofdstuk 2 wordt een inleiding gegeven over de NIR-meettechniek.

2. TECHNISCHE ASPECTEN

2.1 THEORIE SPECTROMETRIE

Wit licht, zoals zonlicht, is een mengsel van alle kleuren licht. Gras vertoont bij bestraling met wit licht een groene kleur omdat de complementaire kleur rood in sterke mate wordt geabsorbeerd. Zo absorbeert een groengekleurde oplossing bij doorstralen met wit licht de complementaire kleur rood. De mate van absorptie is afhankelijk van de concentratie van de stof in oplossing en de gekozen lichtweglengte door die oplossing. Voor voldoende verdunde oplossingen en bij gebruik van monochromatisch licht is dit verband tussen absorptie en concentratie lineair (wet van Lambert-Beer).

Deze wet ligt ten grondslag aan de klassieke spectrometrie, waarbij metingen in het ultraviolet (UV) en zichtbaar (VIS) golflengtegebied plaats vinden. Naast deze kwantitatieve toepassing wordt spectrometrie ook gebruikt voor kwalitatieve toepassing (identificatie). Deze vindt met name plaats in het infrarood (IR) golflengtegebied en is gebaseerd op absorpties van staling bij karakteristieke golflengten door voornamelijk organische verbindingen. Beide technieken hebben voor- en nadelen; zo moet voor concentratiemetingen in het UV- of VIS-gebied de stof worden opgeost en voor kwalitatieve metingen in het IR-gebied moet de stof vrij zuiver zijn.

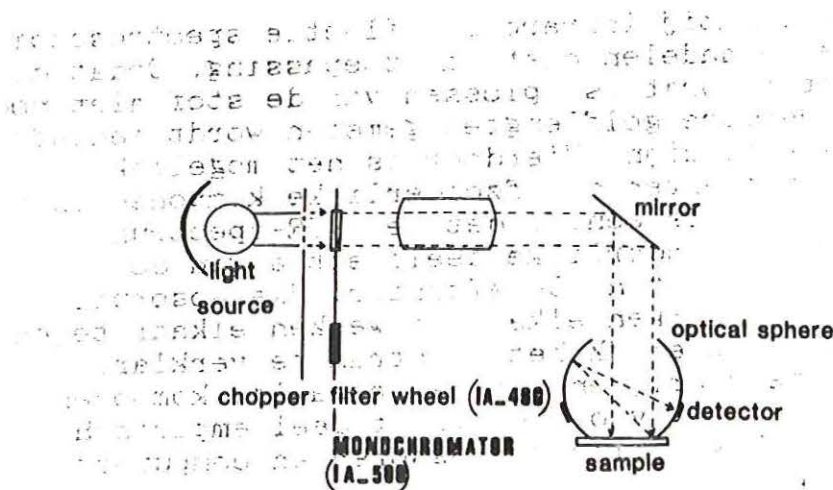
Bij metingen met nabij infrarood reflectie spectroscopie (NIRS) zijn beide nadelen niet van toepassing. Omdat de reflectie gemeten wordt is oplossen van de stof niet nodig en omdat bij meerdere golflengten gemeten wordt behoeft de stof niet zuiver te zijn. Hierdoor is het mogelijk in samengestelde produkten de afzonderlijke componenten te bepalen. Een nadeel is echter dat het NIR-spectrum is opgebouwd uit de afzonderlijke deelspectra van de verschillende componenten. De afzonderlijke absorpties van de componenten versterken elkaar of werken elkaar tegen. Het is daarom haast onmogelijk het spectrum te verklaren en de absorpties toe te schrijven aan een bepaalde component. De techniek is dan ook voor een groot deel empirisch en zou zonder het gebruik van microprocessors en computers niet toegepast kunnen worden.

2.2 OPBOUW EN WERKING VAN EEN NABIJ INFRAROOD REFLECTIE INSTRUMENT.

In figuur 1 is schematisch de opbouw van een NIRS-instrument (Infra Alyzer) weergegeven.

Licht, afkomstig van een energierijke bron valt via een chopper, een golflengteselektor en een lenzensysteem op het monster. Het monster bevindt zich in een houder, al dan niet voorzien van een kwartsvenster, en wordt voor de meting onder een optische bol geplaatst. Tijdens de meting dringt nabij infrarood licht (1100 - 2500 nm) ondiep (1 a 2 mm) door in het monster, waarbij bij bepaalde golflengten absorptie plaats vindt. Het overige door het monster diffuus gereflecteerde licht wordt door twee in de optische bol geplaatste detectors opgevangen. De detectors geven een signaal af, dat door een interne microprocessor of een computer verwerkt wordt tot een analyseresultaat. De hele meting duurt, afhankelijk van het aantal geselecteerde golflengten, niet langer dan 20 tot 60 seconden.

Opgemerkt dient te worden dat met de huidige apparatuur ook transreflectie en transmissie van vloeistoffen gemeten kunnen worden. Transmissiemetingen aan produkten zoals tomaten is met de huidige apparatuur bij gebruikmaking van het golflengtegebied van 1100 - 2500 nm door een tekort aan energie niet mogelijk (doordringbaarheid is 1 a 2 mm). Gebruik van kortere golflengten kan misschien meer mogelijkheden bieden.



FIGUUR 1: Schematische voorstelling van het optisch systeem van een NIRS-instrument (Infra Alyzer).

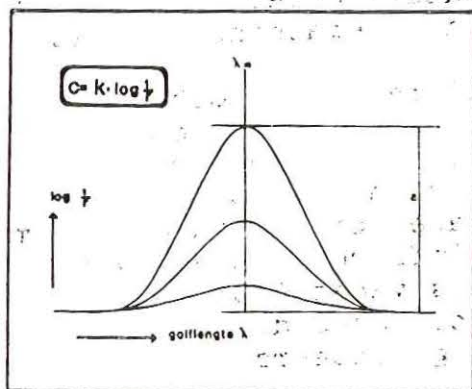
2.3 HET IJKEN VAN HET INSTRUMENT

Het uitgangspunt van alle toepassingen van NIRS is de keuze van de golflengten waarbij gemeten wordt en het berekenen van z.g. regressiefactoren. Dit ijken van de methode gebeurt m.b.v een set standaardmonsters waarmee het verband wordt vastgesteld tussen de op het laboratorium volgens referentiemethoden vastgestelde gehalten of andere parameters en de bij de gekozen golflengten gemeten absorpties.

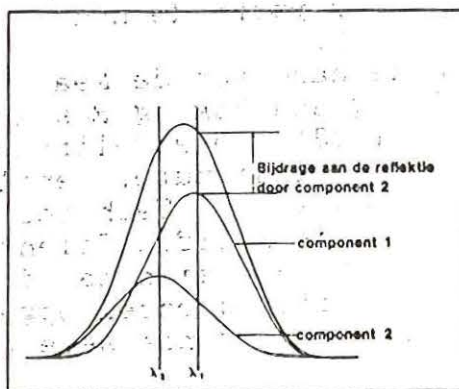
Hoewel de mate van absorptie - en dus ook van reflectie - afhankelijk is van de concentratie (fig 2) zal in het algemeen bij een bepaalde golflengte niet alleen die component die bepaald moet worden een absorptie vertonen maar ook een of meer van de andere samenstellende componenten (fig 3). Hierdoor wordt de keuze van de juiste meetgolflengte in een samengesteld spectrum een kritische zaak. De invloed van de storende componenten veroorzaakt een meetprobleem, dat echter met behulp van de standaardset, het doen van meerdere metingen bij andere golflengten in het spectrum en het toepassen van meervoudige regressieberekeningen kan worden opgelost.

Belangrijk bij de ijking is dat de standaardset representatief is voor alle te onderzoeken monsters. Bij het samenstellen van de standaardset moet dan ook gelet worden op een zo groot mogelijke spreiding in chemische samenstelling en fysische structuur. Dit betekent dat de standaardset monsters van diverse herkomst en produktieprocessen moet bevatten. Afhankelijk van het produkt zijn ca. 50 tot 200 monsters nodig voor het opstellen van een goede ijklijn.

Nadat met behulp van meervoudige regressieberekeningen de meest karakteristieke golflengten zijn geselecteerd en de regressiefactoren berekend, kunnen onbekende monsters snel en veelal zonder noemenswaardige monstervoorbereiding geanalyseerd worden.



FIGUUR 2: Reflectie is afhankelijk van concentratie.



FIGUUR 3: De invloed van een tweede component in het monster.

3. LITERATUURONDERZOEK

3.1 INLEIDING

Dull (1986.1) geeft een overzicht van alle technieken om nondestructief de kwaliteit en/of rijpheid van groente en fruit te bepalen. Technieken die op laboratoriumschaal goede resultaten geven, maar in de praktijk (nog) niet toegepast (zullen) worden, zijn:

- Deformatie/compressie
Het uitoefenen van een kracht op de vrucht om de stevigheid te meten.
- Geluid: akoestische impuls
Het tikken tegen een meloen geeft een geluid dat afhankelijk is van de inwendige structuur welke weer afhankelijk is van de rijpheid.
- Geluid: De frequentie van het geluid waarbij resonantie optreedt zegt iets over de inwendige structuur.
- Ultrasonische trillingen
- Di-electrische eigenschappen
- Röntgenstraling
- Fluorescentie
Met name chlorofyl fluoresceert bij bestraling met licht van de juiste golflengte.

Een techniek die in de praktijk toepasbaar lijkt is "delayed light emission" vooral gezien de eenvoud van de te gebruiken apparatuur. Het monster wordt heel even bestraald met licht. Na het doven van het licht straalt (emitteert) het monster nog even licht uit dat wordt gemeten.

Dull besteedt echter in zijn publicatie de meeste aandacht aan transmissie. Hij verwacht dan ook in de komende jaren een zeer uitgebreide toepassing van transmissiemetingen van groente en fruit.

Gezien de hoeveelheid artikelen waarin goede resultaten met transmissie worden gemeld voor non-destructief onderzoek is in dit rapport de nadruk gelegd op de toepassing van deze techniek.

Aan de hand van de Near-Infrared library van Osborn (Flour Milling and Baking Research Association, Chorleywood, UK juli 1983), de NIR-library van Cowe (Scottish Crop Research Institute, Pentlandsfield Roslin Midlothian, UK augustus 1985), Technicon Near Infrared bibliography van mei 1981 en de Pacific Scientific Near Infrared library van februari 1987 zijn ca. 50 publicaties vanaf 1956 betreffende transmissieonderzoek opgevraagd en bestudeerd. Hierbij werden de volgende selectiecriteria gehanteerd:

- Nondestructief
- Transmissie
- Groente en fruit
- Kwaliteit en/of rijpheid

Van de in de literatuurlijst opgenomen artikelen worden in dit rapport alleen die met relevante informatie besproken. De artikelen in de lijst gemerkt met * zijn in overdruk op het RIKILT aanwezig. De tekst behandelt de artikelen zoveel mogelijk chronologisch, zodat de ontwikkelingen goed te volgen zijn.

3.2 TRANSMISSIETECHNIEK EN -INSTRUMENTEN

De principes van de transmissietechniek en de mogelijkheden voor het gebruik hiervan in de kwaliteitscontrole zijn reeds in 1956 door Karl H. Norris aangegeven (1956.1). Een jaar later ging Birth (1957.1) hierop door en nog in datzelfde jaar is het eerste artikel (1957.2) verschenen waarin Birth, Norris en Yeatman een eigengebouwd apparaat beschrijven en resultaten melden. De afgelopen 30 jaar zijn veel artikelen over transmissie-meetmethoden in de literatuur verschenen. Vaak wordt een zelfgebouwd of een omgebouwd instrument beschreven. De, met name in de eerste jaren, commercieel leverbare apparatuur was niet geschikt om 'grote' monsters als bijv. tomaten te meten. De laatste jaren worden steeds vaker resultaten met commercieel leverbare instrumenten vermeld.

3.3 DE BEPALING VAN RIJPHEID EN ANDERE KWALITEITSPARAMETERS

3.3.1 ALGEMEEN

De rijpheid van een vrucht is te beschouwen als een van de kwaliteitskenmerken. Bij het rijpen kunnen, al naar gelang de vrucht, de volgende verschijnselen worden waargenomen:

- Grootte neemt toe
- Het suikergehalte neemt toe
- Het zetmeelgehalte (appels) neemt af
- Het zuurgehalte neemt af
- De stevigheid neemt af
- Het gebonden water gaat over in vrij water, de structuur wordt lossler
- De kleur verandert: Het gehalte aan chlorofyl neemt af, de gehalten aan gele en rode kleurstoffen nemen toe. (lycopeen, caroteen, anthocyanine)

Het spectrum, dat bij transmissiemeting wordt verkregen, is opgebouwd uit de diverse deelspectra van de afzonderlijke componenten.

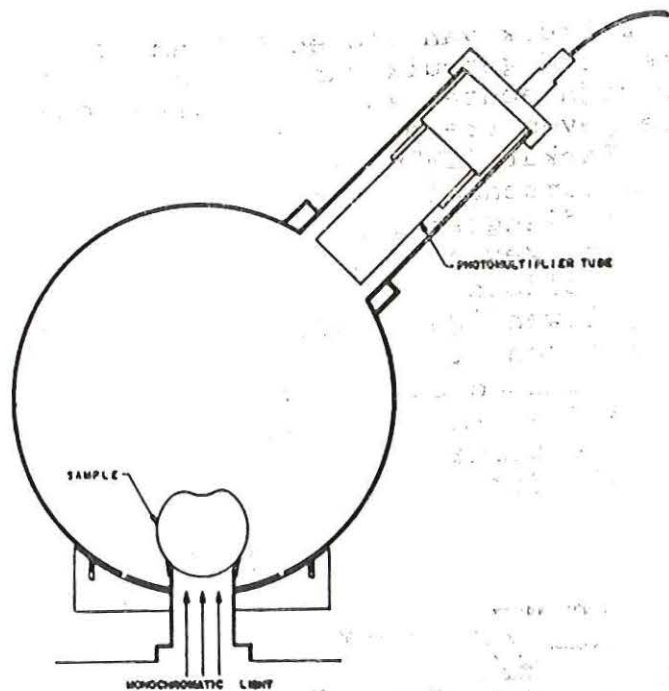
Hoewel meestal een correlatie is te vinden tussen absorpties (of absorptieverschillen) bij bepaalde golflengten en de gehalten of waarden van een parameter is het niet of nauwelijks mogelijk aan te geven of die parameter die absorptie veroorzaakt. Het betreft vrijwel altijd een combinatie van absorpties door meerdere parameters.

Omdat de genoemde verschijnselen ook onderling met elkaar correleren is het mogelijk dat bij (bijna) gelijke golflengte(n) zowel een goede correlatie voor bijv. suiker als voor stevigheid wordt gevonden.

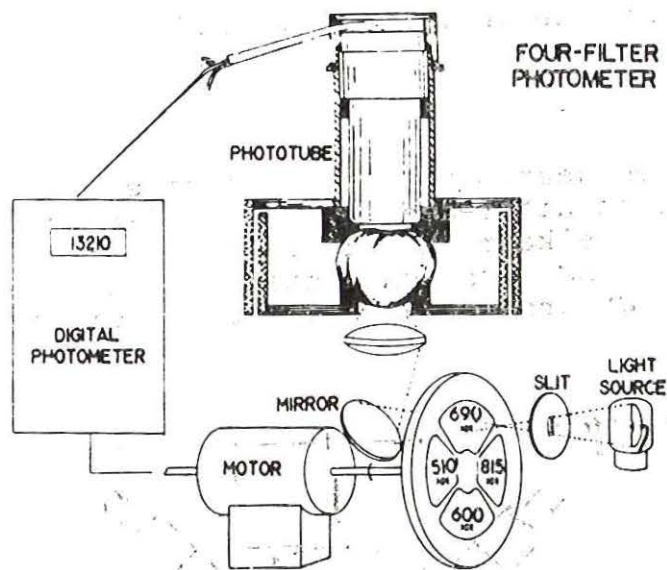
3.3.2 TOMATEN

Birth, Norris en Yeatman (1957.2) geven een uitvoerige beschrijving van een door hen ontwikkeld meetinstrument. Het meetgedeelte (fig. 4) bestaat uit een reflecterende bol waarin de tomaat wordt geplaatst. De tomaat wordt doorstraald met licht in het golflengtegebied van 500-950 nm. In het verkregen transmissiespectrum zijn golflengten aan te wijzen waarbij de absorptie de inwendige kleur aangeeft. Een combinatie van vier golflengten geeft informatie over de inwendige (groene of oranje) kleur van uitwendig groene tomaten.

Birth en Norris hebben later (1958.1) een draagbare versie gemaakt en hiermee perziken en tomaten gemeten. Ook met dit instrument bleek het mogelijk betrouwbare informatie te verkrijgen over de inwendige kleur van perziken en tomaten. In plaats van de absorptie te meten bij verschillende golflengten werd de golflengte bepaald waarbij de transmissie optimaal is.



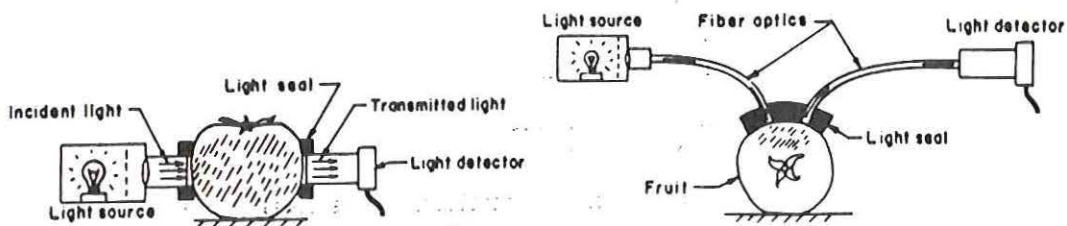
FIGUUR 4: Schematische voorstelling van de tomaat in de meeteenheid met reflecterende bal.



FIGUUR 5: Schemaa van een instruaent voor het aeten van de inwendige kleur van tomaten.

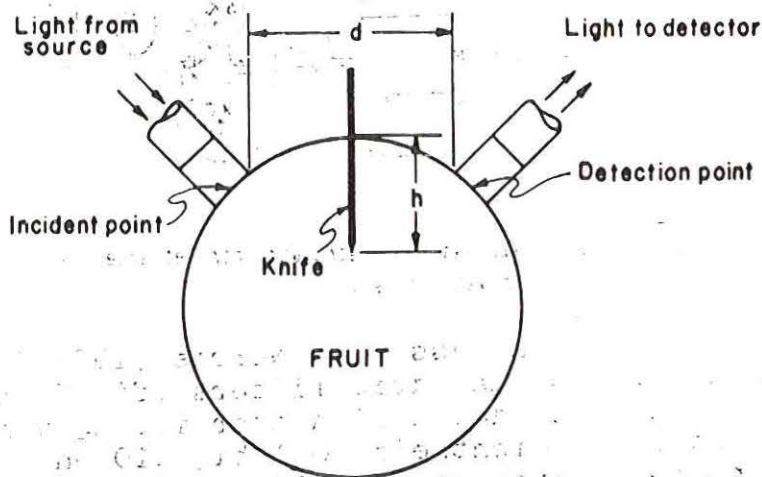
Worthington (1974.2) en Massie en Norris (1976.5) geven aan dat met een instrument met drie filters (fig 5) tomaten in rijpheidsklassen in te delen zijn door meting van het verschil in optische dichtheid (OD) bij 510 en 600 nm voor uitwendig groene tomaten en bij 600 en 690 nm voor uitwendig oranje-groene tot rode tomaten. Naar aanleiding van het hierboven beschreven onderzoek is door Watada, Norris, Worthington en Massie (1976.8) een vervolgonderzoek gedaan naar de correlatie tussen de kleurstoffen en de rijpheid. Chlorofyl correleert inderdaad

goed bij gebruik van 510 en 600 nm (rijpheidsklassen 1-5) en lycopen bij gebruik van 600 en 690 nm (rijpheidsklassen 6-10). Er zijn echter golflengteparen die een nog betere correlatie geven (resp. 710 en 780 nm en 570 en 780 nm). O'Brien en Sarkar (1976.4) ontwikkelden een sorteermachine op laboratoriumschaal die tomaten sorteert op inwendige kleur. De golflengten van 640 en 700 nm geven voldoende informatie, ze geven echter ook aan dat transmissiemeting alleen niet voldoende is voor een rijpheidsbepaling. Ook reflectie (uitwendige kleur) is van waarde voor de rijpheid. Omdat Worthington (1974.2) tevens aangaf dat 60 % van de zeer groene tomaten een te sterke absorptie van het licht gaf, stelden Chen en Natuvetty (1977.2) voor het licht niet door de gehele tomaat (fig 6) te laten gaan maar slechts door een deel (fig 7).

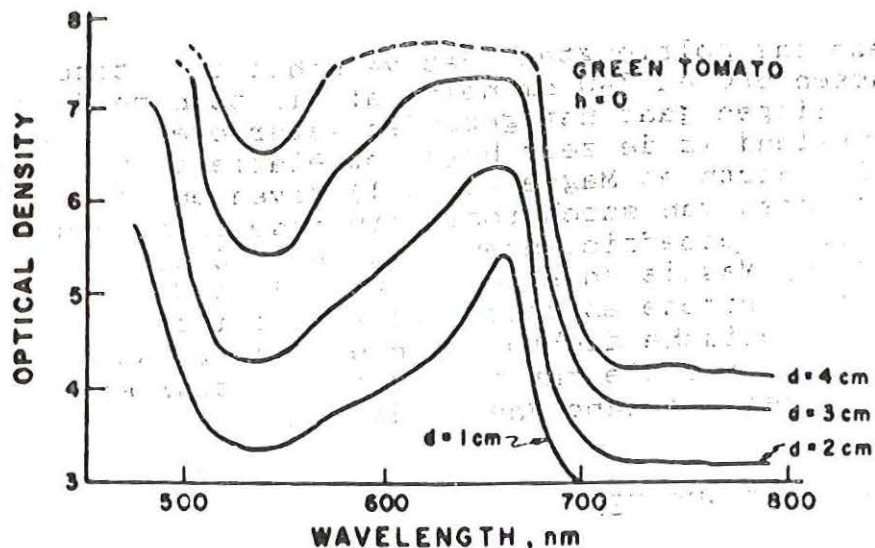


FIGUUR 6: Schema transmissiemeting gehele tomaat. FIGUUR 7: Schema transmissiemeting van een gedeelte van de tomaat, door gebruikmaking van Fiber-optics.

Ze plaatsten daarvoor de fiber-optics (glasvezels) voor de invallende en uitredende lichtstralen in een hoek ten opzichte van elkaar. Met de in figuur 8 afgebeelde proefopstelling zijn een aantal experimenten uitgevoerd om de doordringbaarheid van licht bij fruit te bepalen.



FIGUUR 8: Schema proefopstelling om de doordringbaarheid van licht in fruit te meten.



FIGUUR 9: Transmissiespectra van een tomat bij verschillende lichtweglengten (d = afstand tussen de inkomende en uitgaande lichtstraal).

Zoals in 2.1 is aangegeven is de absorptie afhankelijk van de lichtweglengte (Wet Lambert-Beer). Een toename van 1.0 OD betekent een toename van absorptie van 90 %. In figuur 9 is de absorptie grafisch uitgezet tegen de lichtweglengte (afstand tussen de fiber-optics). Hieruit is af te lezen dat bij een lichtweglengte van 3 cm een OD van ca. 7.5 wordt gevonden, hetgeen voor de bij deze proeven gebruikte detector de maximaal registreerbare waarde is. Voor het doorstralen van groene tomaten met een doorsnede groter dan 3 cm zijn derhalve nog gevoeliger detectoren nodig. Meten van de inwendige kleur is ook belangrijk bij verdere verwerking van de tomaten tot sap of puree. Horvath en Horvath-Mosonyi (1981.2) beschrijven een experiment waarbij verschillende sapsmengsels van gedeeltelijk rijpe en volledig rijpe tomaten werden gemeten. Ze kunnen met grote nauwkeurigheid (correlatiecoëfficiënt $R = 0,99$) de verhouding tussen rijp en onrijp in het sap voorspellen.

3.3.3 APPELS/PEREN

Birth en Olsen (1964.1) beschrijven een instrument dat beurse plekken in appels kan ontdekken. De aanwezigheid hiervan en het overrijp zijn van de appel is goed aan te tonen door het verschil in absorptie te meten bij twee golflengten (760 en 810 nm). Rosenthal en Webster (1973.1) ontwikkelden een machine die twee appels per seconde sorteert op inwendige kwaliteit (inwendige kleur en bruinrot). Door vier filters te laten roteren in de lichtstraal is een snelle meting mogelijk. De inwendige kleur (chlorofyl) wordt gemeten bij 692 nm met 740 nm als referentie en de waterigheid bij 810 nm met 760 nm als referentie.

Een methode om de rijpheid van 'Barlett' peren te meten, zoals door Wang en Northington (1979.1) beschreven, gebruikt

dezelfde golflengten. Het verschil in optische dichtheid tussen 690 en 740 nm neemt af bij toenemende rijpheid. Bij het rijpen gaat het gebonden water over in vrij water. Opvallend is de zeer hoge correlatiecoëfficiënt van 0,996. Dull, Birth en Magee (1980.1) geven enkele resultaten voor het meten van saccharose, fructose en glucose in appels. De correlatiecoëfficiënten zijn resp. 0,894 en 0,802 en 0,807. Watada, Massie en Abbott (1985.3) leggen een relatie tussen de sensorische en chemische kwaliteitsparameters van appels en de optische dichtheid. Hoewel de relatie significant is, is de correlatie matig voor (o.a.) zuurheid, zoetheid, stevigheid en sappigheid ($R = \text{ca. } 0.5$).

3.3.4 PITVRUCHTEN

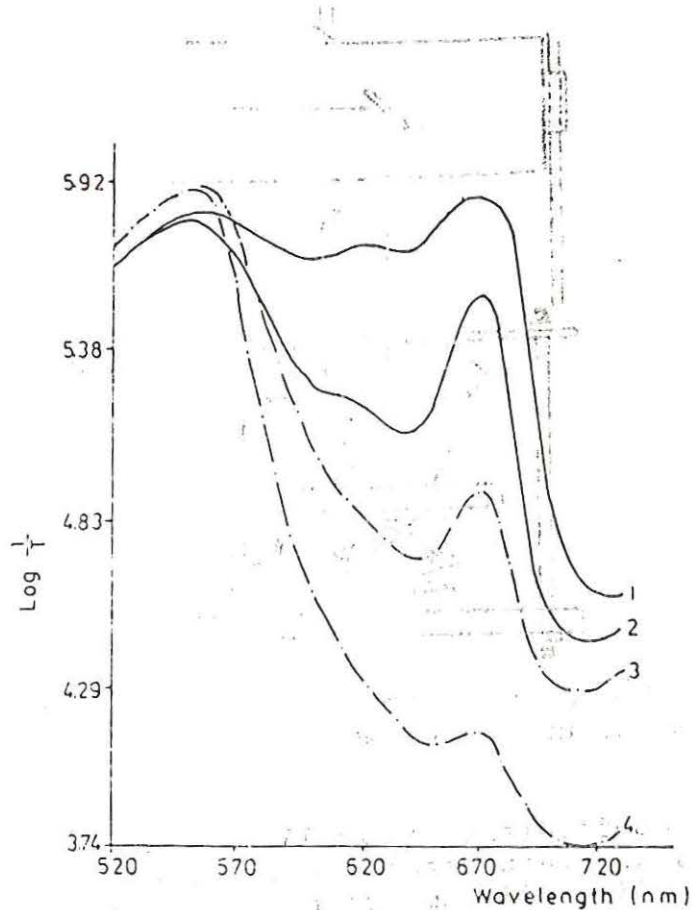
Door Sidwell, Birth, Ernest en Golumbic zijn de resultaten gegeven van transmissieonderzoek van pruimen (1958.2). De golflengte waarbij de transmissie maximaal is correleert sterk met de suikers, zuur en de inwendige kleur. Dezelfde auteurs leggen in een andere publicatie (1961.1) een verband tussen de sensorische beoordeling van perziken door een panel en transmissiemetingen. Ze kunnen de vruchten indelen in 11 rijpheidsklassen. Ze geven ook aan dat het gehalte aan chlorofyl een goede graadmeter is voor de rijpheid.

De stevigheid van perziken is te meten met een penetrometer. Het fruit gaat dan echter verloren voor consumptie. Watada, Abbott en Finney (1976.9) voorspelden de stevigheid van vier cultivars door meting van de optische dichtheid (OD) bij 690 en 740 nm. De correlatie is, hoewel significant, matig ($R = 0.47 - 0.77$).

Kersen worden op rijpheid ingedeeld naar het gehalte aan anthocyanine (de paarse kleurstof). Yeatman, Birth, Ernest, Bender en Sidwell (1961.2) stellen voor door meting van de OD bij 780 en 695 nm de beurse kersen uit te selecteren en de goede kersen op kleur te sorteren door meting van de OD bij 540 en 612 nm.

Kaffka en Czabaffy (1981.1) geven de resultaten van metingen aan verschillende pitvruchten met als parameters rijpheid (door een deskundige bepaald), het droge stofgehalte, het zuurgehalte en de refractometerwaarde (suikers). Ze geven aan dat meting van het verschil in optische dichtheid bij twee golflengten voldoende is voor de bepaling van deze parameters.

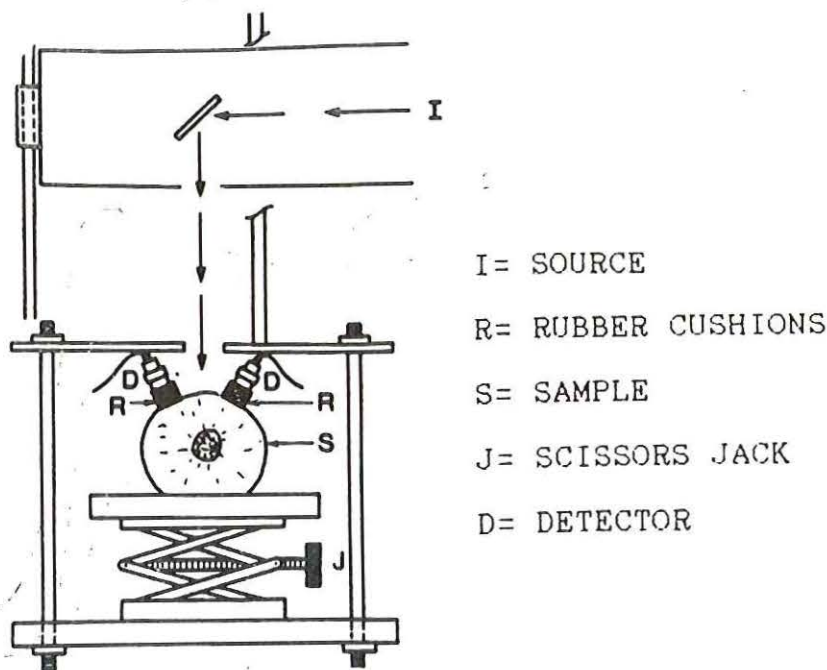
Czabaffy (1985.1) gebruikt een commercieel leverbaar instrument (Neotec 6450) om de rijpheid van abrikozen te voorspellen. Hij ijkt daarvoor het instrument met door een panel op rijpheid beoordeelde vruchten (fig 10).



FIGUUR 10: Transmissiespectra van abrikozen. 1=onrijp (70%), 2=halfrijp (80%), 3=bijna rijp (94%), 4=licht overrijp (104%).

3.3.5 UIEN

Een kwaliteitskenmerk voor uien is het suikergehalte. Birth, Dull en Renfroe (1985.5) beschrijven een NIR-instrument, waarmee het droge stofgehalte van uien kan worden gemeten als maat voor het suikergehalte. Met behulp van Fiber-optics (fig 11) wordt het in de ui verstrooide licht naar twee detectoren geleid.



FIGUR 111 Opstelling voor het meten van kwaliteitskenmerken van uien met behulp van fiber-optics.

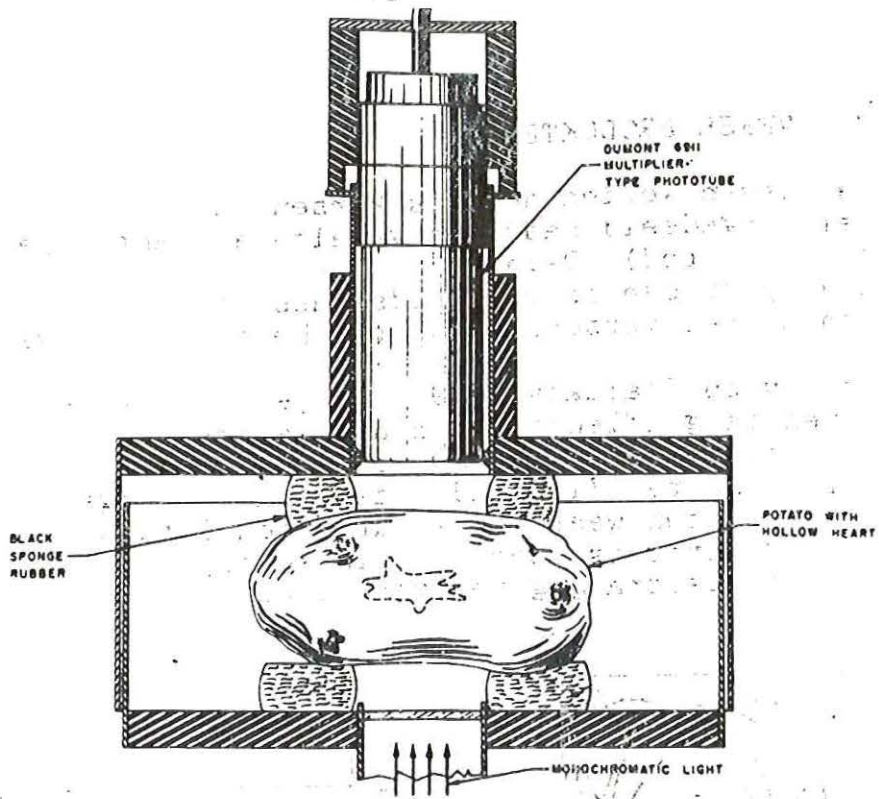
De correlatiecoëfficiënt is 0.996 voor droge stof en 0.970 voor de oplosbare vaste stof (vnl. suikers). De gebruikte golflengten (906 en 868 nm) zijn min of meer specifiek voor koolhydraten (suikers).

3.3.6 AARDAPPELS

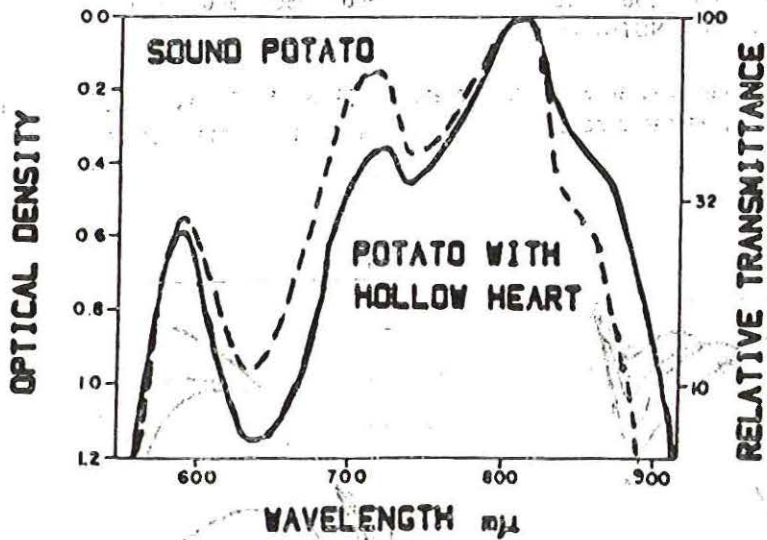
Interne bruinkleuring ("bruin hart") is een van de negatieve kwaliteitskenmerken voor aardappels. Met behulp van rontgenstraling is dit te ontdekken, men verkrijgt dan op een beeldscherm een afbeelding van het bruine hart. Nadelen van onderzoek met rontgenstraling zijn de kosten van de apparatuur en het gevaar voor het bedieningspersoneel. Birth (1960.1) beschrijft een meetmethode met NIR-licht, die uiteraard veel veiliger is (fig. 12 en 13). In twee tests bleek dat resp. 98 en 81 % van de aardappels met interne verkleuring met deze methode te achterhalen zijn. Het bleek echter ook dat ca. 10 % van de aardappels er ten onrechte uit waren gehaald. Volgens Watts en Russell (1985.4) treden de volgende problemen bij deze methode op:

- De bruine kleur van de schil heeft hetzelfde effect op de meting als de interne verkleuring. De grootte van de aardappel (lees: de verhouding tussen schildikte en aardappeldikte) is van invloed op de meting.
- Beschadiging van de schil en de aanwezigheid van aarde op de schil is ook van invloed op de meting.

Een voordeel van de methode is dat ook andere verkleuringen te meten zijn, zoals groene en zwarte plekken.



FIGUUR 12: Schematische voorstelling van de aardappel in de meeteenheid, uitgevoerd met schuimrubber ringen.

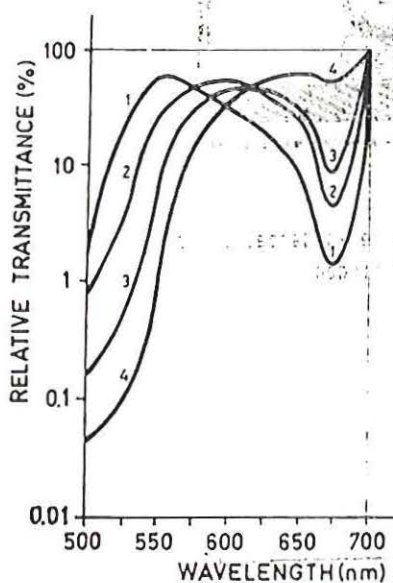


FIGUUR 13: Transmissiespectra van aardappels met en zonder een bruin hart

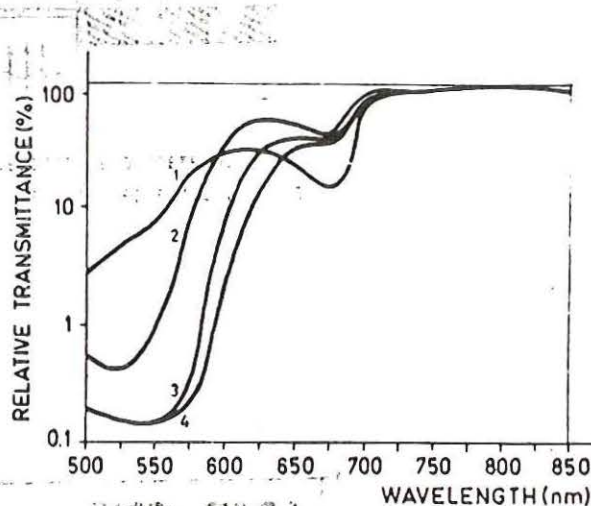
3.3.7 DIVERSE PRODUKTEN

Zwarte bessen worden net als kersen en (blauwe) druiven op rijpheid ingedeeld naar het gehalte aan anthocyanine (de paarse kleurstof). Dekazos en Birth (1970.1) vinden een hoge correlatie tussen in rijpheidsklasse ingedeelde kersen en druiven en het verschil in optische dichtheid van 760 en 800 nm ($R = 0.93$).

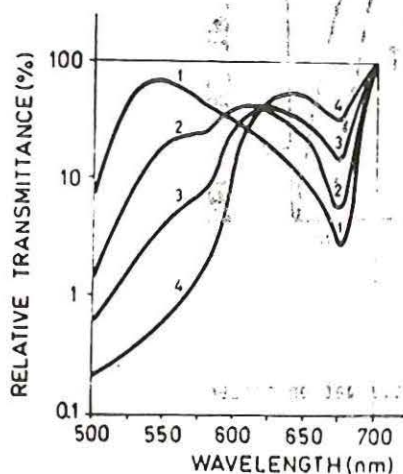
Krivoshiev en Chalukova (1981.3) geven voor een aantal produkten de golflengteparen aan waarmee de rijpheid te bepalen is. Ze relateren de rijpheid aan de afname van het chlorofylgehalte. Zij vinden dan ook de hoogste correlatie bij de produkten waar het kleurverschil tussen onrijp en rijp het grootst is (tomaat). In de figuren 14 t/m 17 zijn transmissiespectra gegeven van diverse produkten.



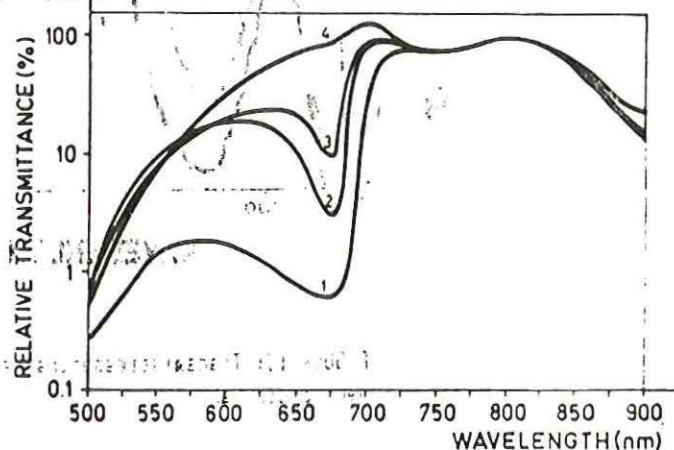
FIGUUR 14: Transmissiespectra van Magyar Boys' abrikozen. 1=geel/groen, 2=geel, 3=oranje, 4=oranje/rood.



FIGUUR 15: Transmissiespectra van (bevroren) Gorelia aardbeien. 1=geel/groen, 2=roze, 3=rood, 4=donkerrood.



FIGUUR 16: Transmissiespectra van Extase tomaten. 1=geel/groen, 2=geel/oranje, 3=oranje, 4=oranje/rood.



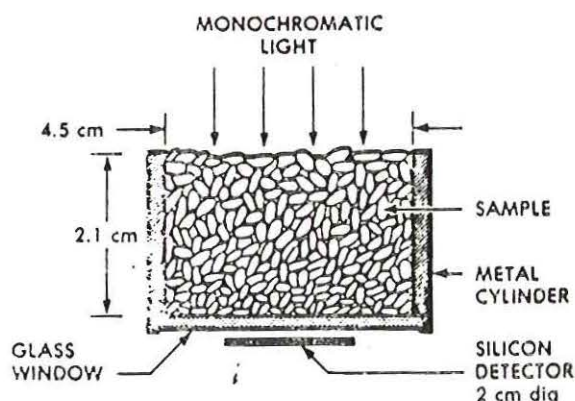
FIGUUR 17: Transmissiespectra van Bartlett bessen. 1=onrijp, 2=halfrijp, 3=rijp, 4=overrijp.

3.3.8 KERSEN

Law (1973.2) beschrijft een methode om eventueel nog aanwezige pitten in machinaal ontpitte kersen te kunnen ontdekken door doorstraling met licht. Hij gebruikt golflengten (800-830 nm) waarbij het absorptieverschil van een pitloze kers minimaal is. Een pit geeft een verstrooiing van het licht in de vrucht en dus een hogere absorptie.

3.3.9 GRAAN

De transmissietechniek is niet alleen voorbehouden aan groente en fruit, ook andere produkten zijn goed te meten. Hoewel verreweg het merendeel van de bij dit onderzoek betrokken publicaties betrekking hebben op resultaten verkregen met door de onderzoekers zelfgebouwde o.q. omgebouwde apparatuur is er de laatste jaren een duidelijke belangstelling bij NIRS-fabrikanten ontstaan voor het produceren van NITS-apparatuur. Een van de firma's die al commercieel leverbare NITS-apparatuur levert is de firma Trebor. Deze firma brengt o.a. een serie NITS-apparaten op de markt speciaal ontwikkeld voor de bepaling van de samenstelling van granen (1986.2). Voor de meting met deze apparatuur wordt een grote monsterhouder volgestort met hele graankorrels en in de lichtweg geplaatst (fig 18). Circa 10% van het invallende licht met een golflengte van 700 tot 1100 nm blijkt een laag van 2.1 cm graankorrels te passeren en geregistreerd te worden door de "silicon"detector. Williams, Norris en Sobering (1985.2) vergeleken deze transmissiemeting met de meer gangbare reflectiemeting en kwamen tot de conclusie dat de nauwkeurigheid van de analyseresultaten bepaald met deze apparaten volledig vergelijkbaar is met de resultaten van de meer gangbare reflectiemeting.



FIGUUR 18: Monsterhouder gevuld met hele graankorrels voor transmissie metingen.

4. CONCLUSIE:

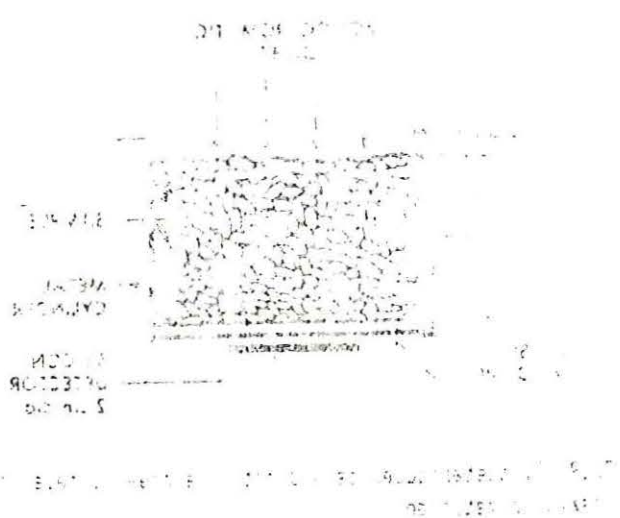
Nabij Infrarood Transmissie Spectroscopie (NITS) biedt in het golflengtegebied van 500 - 1000 nm goede mogelijkheden om niet-destructief de kwaliteit en/of rijpheid van o.a. fruit te beoordelen.

De methode is objectief, snel en betrouwbaar en kan zonder enige vorm van monstervoorbereiding toegepast worden.

Afhankelijk van de grootte, vorm en samenstelling van het te meten produkt moet gebruik worden gemaakt van verschillende meetopstellingen en "fiber optics".

AANBEVELING

Gelet op de toenemende vraag naar niet-destructieve en objectieve analysetechnieken en de mogelijkheden die Nabij Infrarood Transmissie Spectroscopie (NITS) biedt voor de bepaling van kwaliteitskenmerkende parameters van o.a. fruit is aanschaf van een Nabij Infrarood Transmissie Spectrometer zeer gewenst. In verband met de benodigde flexibiliteit in meetopstelling is aanschaf van een research-analyzer inclusief fiber-optics het meest zinvol.



File: LITERATUUR
Report: litlabel

1967-1971
1968-1971

- 1956.1 K.H. Norris
Measurement of quality in foods and agricultural commodities by physical methods. Proc. First symposium on Food Physics, (San Antonio, Texas)
- 1957.1 G.S. Birth
Looking inside fruit.
* Agricultural Marketing, 2 (1957), 2, 3.
- 1957.2 G.S. Birth, K.H. Norris, J.N. Yeatman
Non-destructive measurement of internal color of tomatoes by spectral transmission.
* Food Technology, 11 (1957), 552-557.
- 1958.1 G.S. Birth, K.H. Norris
An instrument using light transmittance for nondestructive measurement of fruit maturity.
* Food Technology, 12 (1958), 592-595.
- 1958.2 J.V. Ernest, G.S. Birth, A.P. Sidwell, C. Golumbic
Evaluation of light transmittance techniques for maturity measurement of two varieties of prune-type plums.
* Food Technology, 12 (1958), 595-599.
- 1960.1 G.S. Birth
A nondestructive technique for detecting internal discolorations in potatoes.
* American Potatoe Journal, 37 (1960), 53-60
- 1961.1 A.P. Sidwell, G.S. Birth, J.V. Ernest, C. Golumbic
The use of light transmittance techniques to estimate the chlorophyll content and stage of maturation of Elberta peaches.
* Food Technology, 15 (1961), 75-78
- 1961.2 J.N. Yeatman, G.S. Birth, J.V. Ernest, R.W. Bender, A.P. Sidwell
Spectrophotometric evaluation of Anthocyanin pigment development and scald damage in intact red cherries.
* Food technology, 15 (1961), 521-525
- 1962.1 R.J. Romani, F.C. Jacob, C.M. Sprock, F.G. Mitchell
Light transmission characteristics of fruit maturity.
Proc. 16th International Hort. Congress, p. 339
- 1964.1 G.S. Birth, K.L. Olsen
Non destructive detection of water core in Delicious apples.
* Am. Soc. Hort. Science, 85 (1964), 74-84
- 1965.1 J.N. Yeatman, K.H. Norris
Evaluating internal quality of apples with new automatic fruit sorter.
Food Technology 19 (1965)

File: LITERATUUR
Report: litlabel

- 1965.2 G.S. Birth, K.H. Norris
The difference meter for measuring interior quality of
foods and pigments in biological tissues.
USDA, Techn. Bull. 1341 (1965), 20 pp.
- 1968.1 J.T. Worthington, J.N. Yeatman
Maturity separation of green tomatoes by light
transmittance.
* Hort. Science, 3 (1968), 99
- 1970.1 E.D. DeKozos, G.S. Birth
A maturity index for blueberries using light
transmittance.
* J. Amer. Soc. Hort. Sci., 95 (1970), 610-614
- 1972.1 E.E. Aulenbach, J.N. Yeatman, J.T. Worthington
Quality sorting of red Delicious apples by light
transmission.
Market Research Report 936, (1972), USDA/ARS, Washington D.C.
- 1972.2 J.T. Worthington, D.R. Massie, K.H. Norris, A.E. Watada
Determination of maturity and rate of ripening of intact
tomatoes by light transmittance technique.
* Hort. Science, 7 (1972), 32
- 1972.3 R.W. Penney, J.T. Worthington
Prediction of tomato ripening time by use of OD
measurement and storage temperatures.
* Hort. Science, 7 (1972), 32
- 1973.1 R.D. Rosenthal, D.R. Webster
On-line system sorts fruit on basis of internal quality.
* Food Technology, 27 (1973), 52-60
- 1973.2 S.E. Law
Scatter of near-infrared radiation by cherries as a means
of pit detection.
* J. of Food Science, 38 (1973), 102-107
- 1974.1 G. Krivoshev
Automatisches Farbsortieren von Tomatenfruchten.
Confructa, 19 (1974), 140-148
- 1974.2 J.T. Worthington
A light-transmittance technique for determining tomato
ripening rate and quality.
* Acta Hort., 38 (1974), 193-215
- 1975.1 J.T. Worthington, H. Moline, K. H. Norris, D.R. Massie
Nearinfrared transmittance measurement of effect of
maturation, chilling and mechanical injury in tomatoes.
HortScience 10 (1975), 324

File: LITERATUUR
Report: litlabel

- 1976.1 D.R. Bittner, K.H. Norris
Optical properties of selected fruits vs. maturity.
* In: ASEA Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.2 W.F. McClure, R.F. Rohrbach, L.J. Kushman, W.E. Ballinger
Design of a high-speed fiber optic blueberry sorter.
* In: ASEA Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.3 R.P. Rohrbach, W.F. McClure, L.J. Kushman, W.E. Ballinger
Fiber optic technique for high-speed sorting of blueberries.
* In: ASEA Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.4 M. O'Brien, S.C. Sarkar
System for optical transmission characteristics for computerized grading tomatoes.
* In: ASEA Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.5 D.R. Massie, K.H. Norris
A high-intensity spectrophotometer interfaced with a computer for food quality measurement.
* In: ASAE Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.6 J.T. Worthington, D.R. Massie, K.H. Norris
Light transmission technique for predicting ripening time for intact green tomatoes.
* In: ASAE Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.7 R.D. Rosenthal, R. Hayden, S. Engler
A highly flexible 9.0 OD light transmittance/reflectance research spectrophotometer.
* In: ASAE Paper 1-76: Quality detection in foods (1976)
- 1976.8 A.E. Watada, K.H. Norris, J.T. Worthington, D.R. Massie
Estimation of Chlorophyll and Carotenoid contents of whole tomato by light transmittance technique.
* J. of Food Science, 41 (1976), 329-332
- 1976.9 A.E. Watada, J.A. Abotts, E.E. Finney
Firmness of peaches measured nondestructively.
* J. Amer. Soc. Hort. Sci., 101 (1976), 404-406
- 1977.1 J.T. Worthington, T. van der Zwet, H.L. Keil
Reflectance and transmittance techniques for measuring maturity and ripening of Eldorado and Bartlett pears.
Acta Hort. 69 (1977), 327-333
- 1977.2 P. Chen, V.R. Nattuvetty
Light transmittance through a region of an intact fruit.
* ASEA Paper nr. 77-3506 (1977)

File: LITERATUUR* bedoeld te zijn 1971-1977
Report: litlabel bedoeld te zijn 1971-1977

- 1978.1 J.T. Worthington, T. van der Zwet, H.L. Keil
Pear ripeness determined by optical density.
HortScience 13 (1978); 390
- 1978.2 G.G. Dull
Nondestructive quality evaluation of agricultural products: A definition and practical approach.
* J. Food Protection, 4 (1978), 50-53
- 1979.1 C.Y. Wang, J.T. Worthington
A nondestructive method for measuring ripeness and detecting core breakdown in Bartlett pears.
* J. Amer. Soc. Hort. Sci., 104 (1979), 629-631
- 1980.1 G.G. Dull, G.S. Birth, J.B. Magee
Nondestructive evaluation of internal quality.
* HortScience, 15 (1980), 60-63
- 1981.1 K.J. Kaffka, A. Czabaffy
The correlation between quality parameters and optical transmittance of some stone fruits determined with a near-infrared composition analyser.
* Acta Alimentaria, 10 (1981), 75-85
- 1981.2 L. Horvath, M. Horvath-Mosonoyi
Determination of the quality of raw tomato juice with an optical research composition analyser.
* Acta Alimentaria, 10 (1981), 87-96
- 1981.3 G. Privoshiev, R. Chalukova
Spectral transmittance characteristics of peaches, apricots, pears, plums, strawberries, tomato and peppers.
* Acta Alimentaria, 10 (1981), 45-60
- 1983.1 G.S. Birth, G.G. Dull, J. Magee, H. Chan, C.B. Cavaletto
An optical method for estimating papaya maturity.
* Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 109-3 (1983), 62-66
- 1983.2 K.H. Norris
Instrumental techniques for measuring quality of agricultural products.
* In: M. Liebermann, Post-Harvest Phys. and Crop Pres. (1983)
- 1984.1 A. Czabaffy
Attempts to elaborate a nondestructive optical method for measuring cherry ripeness.
* Acta Alimentaria, 13 (1984), 83-95
- 1985.1 A. Czabaffy
Attempts to elaborate a non-destructive optical method for measuring the ripeness of Magyar Kajszi apricots.
* Acta Alimentaria, 14 (1985), 125-138

File: LITERATUUR

Report: litlabel

- 1985.2 F.C. Williams, K.H. Norris, D.C. Sobering
Determination of protein and moisture in wheat and barley
by near-infrared transmission.
* J. Agric. Food Chem, 33 (1985), 239-244
- 1985.3 A.E. Watada, D.R. Massie, J.A. Abott
Relationship between sensory evaluations and
nondestructive optical measurements of apple quality.
* J. of Food Quality, 7 (1985), 219-226
- 1985.4 K.C. Watts, L.T. Russell
A review of techniques for detecting hollow heart in
potatoes.
* Can. Agric. Eng., 27 (1985), 85-90
- 1985.5 G.S. Birth, G.G. Dull, W.T. Renfro, S.J. Kays
Nondestructive spectrophotometric determination of dry
matter in onions.
* J. Amer. Soc. Hort. Sci, 110 (1985), 297-303
- 1985.6 G.G. Dull, G.S. Birth
Which is the sweetest onion of all ? Georgia seeks a
non-destructive method.
* American Vegetable Grower, May 1985, 19-20
- 1986.1 G.A. Dull
Non destructive evaluation of quality of stored fruits
and vegetables.
* Food Technology, 40 (1986), 106-110
- 1986.2 R. D. Rosenthal
Recent advances in NIR/NIT instrumentation design.
* Proc. NIR/NIT 86, 12-16 May 1986, Budapest, Hungary