



Determinación de la calidad interna de mango mediante espectroscopía visible y análisis multivariante

MÁSTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

Pablo García Calvo
Victoria Cortés López
Pau Talens Oliag

ETSIAMN

Determinación de la calidad interna de mango mediante espectroscopía visible y análisis multivariante

García Calvo P., Cortés López V., Talens Oliag P.¹

RESUMEN

En este trabajo se ha determinado la calidad interna de mango "Osteen" mediante un método no destructivo basado en espectroscopia visible. Se determinaron sus propiedades físicas (firmeza, color de la piel y color de la pulpa) y sus propiedades químicas (sólidos solubles totales y acidez) durante el proceso de maduración y se obtuvo un nuevo índice de madurez, el cual se comparó con un índice de madurez propuesto por otros autores. Se desarrollaron dos modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para establecer la relación entre los espectros en el rango visible y los dos índices de madurez determinados. Se obtuvieron buenos resultados en la predicción de la calidad interna de las muestras usando tanto el rango espectral completo, como determinadas longitudes de onda. Los resultados obtenidos son prometedores para el posible uso de la espectroscopia visible en la determinación de la calidad interna de mango "Osteen".

PALABRAS CLAVE: calidad, mango, espectroscopia visible

RESUM

En aquest treball s'ha determinat la qualitat interna de mànec "Osteen" per mitjà un mètode no destructiu basat en espectroscòpia visible. Es van determinar les seues propietats físiques (fermesa, color de la pell i color de la polpa) i les seues propietats químiques (sòlids solubles totals i acidesa) durant el procés de maduració i es va obtindre un nou índex de maduresa, el qual es va comparar amb un índex de maduresa proposat per altres autors. Es van desenvolupar dos models de regressió per mínims quadrats parcials (PLS) per a establir la relació entre els espectres en el rang visible i els dos índexs de maduresa determinats. Es van obtindre bons resultats en la predicció de la qualitat interna de les mostres utilitzant tant el rang espectral complet, com determinades longituds d'onda. Els resultats obtinguts són prometedors per al possible ús de l'espectroscòpia visible en la determinació de la qualitat interna de mànec "Osteen".

PARAULES CLAU: qualitat, mànec, espectroscòpia visible.

¹pautalens@tal.upv.es. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia.

ABSTRACT

A non-destructive method based on visible spectroscopy was investigated for determining the internal quality of mango cv. 'Osteen' during ripening. Some physical properties (firmness, peel color and flesh color) and some chemical properties (total soluble solids and titratable acidity) of the samples were monitored during the ripening process and a new maturity index was proposed which was compared. Two regression models were developed by Partial Least Squares (PLS) to establish the relationship between the spectra in the visible range and the two maturity indexes. Good results in the prediction internal quality of the samples were obtained using the full spectral range and some selected wavelengths. The results are promising for the possible use of visible spectroscopy to determine the internal quality of mango 'Osteen'.

KEYWORDS: quality, mango, visible spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN.

Tanto en España como en el resto de Europa, el consumo de frutas y hortalizas mantiene una tendencia creciente. Según datos de la Escuela de Administración de Empresas (EAE) Business School, España es el quinto mercado mundial en consumo de frutas y verduras notando un especial aumento en el consumo de frutas denominadas exóticas como son el mango y la guayaba (EAE Business School, <http://www.eae.es>). El mango es una fruta originaria de países con climas tropicales donde su cultivo es mayoritario. El interés por este producto ha despertado la búsqueda de regiones cercanas, donde este tipo de fruta pueda cultivarse y poder ofrecer al consumidor un producto de mayor calidad debido a la proximidad con el punto de consumo. Tal es el caso de la provincia de Málaga donde se cultiva la variedad de mango "Osteen". Se trata de una de las variedades más sabrosas y con una textura libre de hebras de mango. Dicha variedad es muy resistente a enfermedades en el árbol, motivo por el cuál es de los más cultivados en la zona y su ciclo de vida es de 25 días en temperaturas de conservación de 8 a 10°C. (INFOAGRO, <http://www.infoagro.com>).

El aumento en la demanda de frutas por parte de los consumidores viene acompañado de una mayor exigencia en la calidad de los productos. La toma de hábitos de vida más saludables sumado a las campañas de organizaciones como la OCU o el gobierno de España que abogan por el consumo de estos productos son algunas de las razones. La preocupación por la obtención de un mango de calidad que satisfaga plenamente al consumidor ha incitado a la realización de estudios en todas las etapas que influirán en el producto final como son el proceso de cultivo, estado de maduración en la cosecha, manejo pos cosecha, condiciones ambientales y estado de maduración al momento de consumo (Kader *et al*, 2002). Así pues el fruto en el momento de consumo ha de tener un aspecto fresco, limpio,

sano y con ausencia de defectos o daños. Ha de tener una coloración y forma características de la variedad que para el caso del mango “Osteen” es oblongo y de color púrpura. Además ha de tener una consistencia firme y un sabor y textura propios de la variedad. Siendo el punto óptimo de maduración el momento en el que mejor presenta tales características y mayor calidad (Jarimopas *et al.*, 2007; Slaughtter, 2009).

Para lograr identificar este punto óptimo habitualmente se realizan medidas de acidez, color interno, contenido en sólidos solubles y evaluación de las propiedades mecánicas del fruto (Cayuela *et al.*, 2009). En definitiva se tratan de métodos lentos y costosos que producen la destrucción de la fruta. En este sentido, la industria plantea la necesidad de disponer de métodos más rápidos, precisos y económicos para la determinación analítica de las características de los productos hortofrutícolas evitando la destrucción de la materia prima. Varias tecnologías no destructivas han sido ampliamente analizadas para predecir la calidad y madurez del mango, como la resonancia magnética nuclear (RMN) (Gil *et al.*, 2000), la respuesta de impacto (Padda *et al.*, 2011; Wanitchang *et al.*, 2011), nariz electrónica (Lebrun *et al.*, 2008; Zakaria *et al.*, 2012), y sobre todo análisis hiperespectral (Vélez-Rivera *et al.*, 2014), y espectroscopia de infrarrojo cercano (Nagle *et al.*, 2010; Jha *et al.*, 2012; Theanjumol *et al.* 2013). Por el contrario, la parte visible del espectro no se ha analizado en los estudios realizados utilizando espectroscopia.

En este trabajo, se ha investigado un método no destructivo basado en espectroscopia visible para determinar la calidad interna de mango variedad “Osteen” durante su proceso de maduración. Los objetivos de esta investigación fueron (a) determinar dos índices de maduración diferentes, relacionados con la calidad del mango, con base en las propiedades físicas y químicas de las muestras durante la maduración y (b) el desarrollo de modelos mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir estos índices de maduración a través del espectro visible.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Procedimiento experimental.

Para el presente estudio se utilizaron un total de 140 mangos de la variedad “Osteen” (*Mangifera indica* L., cv ' “Osteen”) provenientes de la provincia de Málaga (España). Los mangos fueron seleccionados en base a similar forma, tamaño, y color de piel, así como libre de manchas o defectos externos. Todos los mangos se lavaron con una solución jabonosa preparada con dos gotas de lavavajillas por litro de agua y se secaron con papel absorbente para eliminar completamente el agua de su superficie. Los mangos se maduraron en una cámara de almacenamiento a una temperatura de $18,0 \pm 0,4$ °C y una humedad relativa de $84,3 \pm 1,7$ %. Veinte mangos se analizaron cada 2-3 días hasta llegar a la madurez completa de los mismos. En total, se estudiaron siete etapas de maduración: A, B, C, D, E, F y G. Los espectros en la región del visible de cada mango se midieron

de forma no destructiva en la piel externa de las muestras. Después del análisis no destructivo se analizaron las propiedades físicas y químicas de cada mango destructivamente.

2.2. Determinaciones no destructivas.

Se midieron las características espectrales de los mangos entre 400-700 nm, cada 10 nm, usando un espectrocolorímetro MINOLTACM - 700d (Minolta CO. Tokio, Japón). Las mediciones se realizaron en un número amplio de puntos de la piel con el fin de tener una muestra representativa de espectros de reflexión.

A partir de los espectros de reflexión se determinaron, para un iluminante D65 y observador 10°, los valores de luminosidad (L^*) y de las coordenadas a^* y b^* , a partir de las cuales se determinaron el croma (C^*) (Ecuación 1) y tono (h^*) (Ecuación 2).

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (1)$$

$$h^* = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

2.3. Determinaciones destructivas.

Se determinaron para el conjunto de mangos sus propiedades físicas y químicas.

Las propiedades físicas de los mangos fueron analizadas a través de la firmeza y el color interno. La firmeza se analizó a través de un ensayo de punción mediante una prensa universal (TextureAnalyser-XT2, Stable MicroSystems (SMS), Haslemere, England) con un punzón de 6 mm de diámetro (P/15ANAMEsignature) hasta que se alcanzó una deformación relativa del 30% a una velocidad de 1 mm/s, por triplicado para cada muestra.

El color interno de las muestras se determinó a través de los atributos de color L^* , C^* y h^* usando un espectrocolorímetro MINOLTACM-700d (Minolta CO. Tokyo, Japón). Se trabajó con iluminante D65 y observador 10°. Los valores de los atributos de color se promediaron a partir de diferentes puntos de medición con el fin de tener valores representativos para toda la muestra.

Las propiedades químicas se determinaron a través de los sólidos solubles totales (SST) y la acidez titulable (AT) de las muestras. Se determinó el contenido de SST por refractometría (°Brix) con un refractómetro digital (set RFM330+, VWR International Eurolab S.L, Barcelona, España) a 20 °C y con una sensibilidad de $\pm 0,1$ °Brix. El análisis de AT se realizó con un titulador automático (CRISON, pH-bureta 24, Barcelona, España) con NaOH 0,5 N hasta un pH de 8,1 siguiendo la norma UNE34211:1981 (AENOR, 1981), utilizando 15 g de mango triturado y

diluyéndolo en 60 ml de agua destilada. La AT se determinó en base al porcentaje de ácido cítrico calculado mediante la Ecuación (3).

$$\text{Acidez [g ácido cítrico/100g muestra]} = \frac{(A \times B \times C / D) \times 100}{E} \quad (3)$$

donde A es el volumen de NaOH consumido en la titulación (en L), B es la normalidad de NaOH (0,5 N), C es el peso molecular del ácido cítrico (192,1 g/mol), D es el peso de la muestra (15 g) y E es la valencia del ácido cítrico (E=3).

Se determinaron dos índices de madurez (RPI_1 y RPI_2) a través de la ecuación 4 y 5. Se primer índice de madurez (RPI_1) se calculó de la forma descrito por Vélez-Rivera *et al.* (2014), mediante la Ecuación (4). El segundo índice de madurez (RPI_2) se calculó mediante la ecuación (5),

$$\text{RPI}_1 = \ln(100 \cdot F \cdot AT \cdot SST^{-1}) \quad (4)$$

$$\text{RPI}_2 = \ln(100 \cdot F \cdot L^* \cdot h^* \cdot SST^{-1} \cdot C^{*-1}) \quad (5)$$

donde F es la firmeza (N), AT es la acidez titulables (g ácido cítrico/100 g de muestra), SST son los sólidos solubles totales (°Brix) y L*, C* y h* son los atributos de color de la pulpa.

2.4. Análisis estadísticos.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar las diferencias significativas entre los análisis fisicoquímicos realizados a los diferentes lotes de mango usando el software Statgraphics Plus para Windows 7 (Manugistics Corp., Rockville, Md., EE.UU.).

Por otro lado, los espectros y los datos obtenidos de los análisis destructivos se estructuraron en una matriz donde las filas representaban las 140 muestras y las columnas representaban el número de variables (las variables proporcionadas por el espectro visible y las variables proporcionadas por los análisis físicos y químicos). Se desarrollaron dos modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) utilizando el programa estadístico The Unscrambler® (CAMO, Oslo, Norway), para predecir ambos índices de madurez en base a las medidas espectrales. La técnica PLS es particularmente útil cuando es necesario predecir un conjunto de variables dependientes a partir de un conjunto de variables independientes (Abdi, 2010). La variable dependiente (Y) representaba RPI_1 y RPI_2 calculado en base a las propiedades físicas y químicas analizadas, mientras que los espectros en el visible representaban las

variables independientes (X). Las variables X se transformaron en valores de absorbancia aparente ($\log 1/R$) con el fin de obtener relaciones lineales entre los valores del espectro y la concentración de los constituyentes (Liu *et al.*, 2010). Las muestras se separaron aleatoriamente en dos grupos, un grupo de 105 muestras se utilizó para el desarrollo y evaluación del modelo mediante validación cruzada, mientras que las 35 muestras restantes se utilizaron como conjunto independiente de predicción. El rendimiento de los modelos se evaluó a través del número mínimo necesario de variables latentes (#LV) para construir el modelo, el coeficiente de determinación para la calibración (R_C^2), el error de la raíz cuadrada de la media de la calibración (RMSEC) y el error de la raíz cuadrada de la media de la validación cruzada (RMSECV). La capacidad predictiva de los modelos se evaluó utilizando el coeficiente de determinación para la predicción (R_P^2), el error de la raíz cuadrada de la media de la predicción (RMSEP) y el ratio entre la desviación estándar de los datos y el error de la raíz cuadrada de la media de la predicción del modelo ($RPD = SD / RMSEP$). Un valor de RPD por debajo de 2 indica que no se pueden usar los modelos para hacer predicciones. Un valor de RPD entre 2,0 y 2,5 indica predicciones aproximadas. Para valores entre 2,5 y 3,0, y por encima de 3,0 la predicción se clasifica como buena y excelente, respectivamente (Cozzolino *et al.*, 2011).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Cambios en la calidad interna del mango durante el proceso de maduración.

Durante la maduración del mango se producen cambios físicos y químicos que afectan a su calidad. Con el fin de evaluar la calidad del mango de la variedad "Osteen" en las diferentes etapas del proceso de maduración, se analizaron algunas propiedades físicas (firmeza, color de la piel y de color de la pulpa) y químicas (sólidos solubles totales y acidez titulable) a lo largo del proceso de maduración.

La tabla 1 presenta las características físicas y químicas de los mangos, obtenidas mediante ensayos destructivos durante el periodo de maduración.

En relación a los valores de firmeza, determinados a partir de los valores de fuerza máxima (F_{max}), se observa un claro descenso en los valores de la misma a lo largo del proceso de maduración. Esto puede ser debido a la disrupción de las paredes celulares, causada por la degradación de polisacáridos como celulosas, pectinas y hemicelulosas y a la aparición de carbohidratos solubles en agua como arabinosa, galactosa, ácidos galacturónicos (Quintero *et al.*, 2013). Esto puede ratificarse al observar también en la tabla 1 la evolución del contenido en SST. Los sólidos solubles son quizás uno de los parámetros fisicoquímicos de mayor interés en los procesos de maduración, ya que gracias a la hidrólisis de los almidones ocurrida con ayuda de las amilasas propias del fruto, se comienza a liberar una gran cantidad de moléculas de glucosa que hacen que el fruto aumente en la cantidad de sólidos solubles lo cual se ve reflejado en el aumento de

los °Brix, provocando que el fruto se vuelva más dulce. Para este tipo de fruta tal parámetro oscila entre 7.0 °Brix y 17.4 °Brix, dependiendo de la variedad, lugar de producción y estado de madurez (Lucena *et al.*, 2007). La variedad utilizada en el presente estudio adquiere la máxima aceptabilidad por el consumidor cuando presenta un valor de sólidos solubles alrededor de 14-15 °Brix (Vilela *et al.*, 2013). En relación a los valores de AT, se observa que disminuyen desde los 0.49 a los 0.12 (g/100g). Esta pérdida ha sido atribuida al incremento de las enzimas que metabolizan los ácidos que posee el fruto.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los mangos a lo largo del proceso de maduración

Lote	Propiedades mecánicas	Composición interna	
	F _{max}	SST	AT (g/100g)
A	105 ± 8 ^a	7,5 ± 1,1 ^a	0,49 ± 0,09 ^a
B	97 ± 19 ^b	12 ± 2 ^b	0,55 ± 0,13 ^b
C	100 ± 30 ^c	12 ± 3 ^{bc}	0,50 ± 0,09 ^c
D	90 ± 25 ^{cd}	14 ± 2 ^{cd}	0,66 ± 0,11 ^c
E	77 ± 25 ^{de}	15 ± 2 ^{de}	0,67 ± 0,15 ^c
F	39 ± 17 ^{de}	16 ± 2 ^e	0,26 ± 0,12 ^d
G	23 ± 6 ^e	17,7 ± 1,4 ^f	0,12 ± 0,03 ^d

Los valores son la media ± SD.

a–f Diferentes superíndices en la misma columna indican diferencias significativas entre los lotes (p < 0.05).

La tabla 2 muestra los valores de L*, C* y h* tanto de la pulpa como de la piel de los mangos durante el proceso de maduración.

En relación a la pulpa, durante la maduración del producto se observa un descenso en los valores de luminosidad (L*) y tonalidad (h*), y un aumento en los valores de pureza de color (C*), dando lugar a coloraciones más anaranjadas. El color de la pulpa se debe a la aparición de nuevos compuestos carotenoides que provocan que el color de la pulpa cambie constantemente durante el proceso de maduración. Los carotenos son pigmentos responsables del color amarillo-naranja del mesocarpio del mango. Este color es un importante parámetro de calidad, ya que el consumidor asocia estos colores con el sabor dulce y el aroma característico del fruto maduro (Subedi *et al.*, 2007).

En cuanto a la variación en el color externo del mango, los valores de L*, C* y h* no parecen mostrar diferencias significativas con el paso del tiempo, tan solo un ligero aumento en los valores del C*. Estos resultados indican que desde un punto de vista del color, la evolución de madurez para el mango “Osteen” sólo puede ser evaluada a través de los atributos de color de la pulpa ya que los atributos de color de la piel no parecen significativos.

Tabla 2. Variación de los atributos de color del mango en la pulpa y en la piel

	Color Interno - Pulpa		
Lote	L*	C*	h*
A	79 ± 1 ^a	16 ± 4 ^a	83 ± 2 ^a
B	75 ± 5 ^b	18 ± 4 ^b	79 ± 3 ^a
C	76 ± 5 ^c	20 ± 6 ^b	80 ± 2 ^b
D	75 ± 4 ^d	25 ± 7 ^c	80 ± 3 ^{bc}
E	72 ± 3 ^d	26 ± 8 ^c	78 ± 3 ^c
F	67 ± 3 ^d	33 ± 6 ^d	75 ± 2 ^c
G	63 ± 3 ^e	36 ± 7 ^d	73 ± 1 ^d
	Color Externo – Piel		
Lote	L*	C*	h*
A	42 ± 3 ^a	49 ± 4 ^a	47 ± 14 ^a
B	42 ± 4 ^{ab}	53 ± 3 ^a	40 ± 18 ^{ab}
C	40 ± 2 ^{abc}	48 ± 6 ^a	36 ± 12 ^{abc}
D	7 ± 5 ^{abc}	49 ± 6 ^b	67 ± 25 ^{bc}
E	43 ± 5 ^{bc}	52 ± 4 ^b	50 ± 17 ^{bc}
F	42 ± 3 ^c	57 ± 2 ^c	47 ± 8 ^c
G	44 ± 5 ^d	60 ± 2 ^c	43 ± 11 ^d

Los valores son la media ± SD.

^{a-e} Diferentes superíndices en la misma columna indican diferencias significativas entre los lotes ($p < 0.05$).

Con el fin de comprobar diferencias significativas entre los distintos parámetros de calidad analizados en las muestras de mango se realizó una matriz de correlación entre las propiedades físicas y químicas analizadas (Tabla 3).

Se hallaron correlaciones positivas entre la firmeza y L* interna (0,93), h* interna (0,88) y AT (0,63), y correlaciones negativas entre la firmeza y C* interna (-0,78) y SST (-0,79). Por el contrario, no se observaron buenas correlaciones entre los atributos de color de la piel de los mangos con el resto de las propiedades físicas y químicas.

Teniendo en cuenta la fuerte correlación encontrada entre las propiedades químicas (SST y AT), la firmeza y el color de la pulpa, se calcularon dos índices de madurez (RPI_1 y RPI_2) relacionados con la calidad del mango. Ambos índices se calcularon combinando las propiedades químicas y físicas estudiadas. El primer índice de maduración (RPI_1) se calculó combinando ambas propiedades químicas (SST y AT) y la firmeza, involucrando las propiedades físicas y químicas más esenciales de la fruta relacionadas con la percepción sensorial de la madurez de los mangos (Vásquez-Caicedo *et al.*, 2005; Vélez-Rivera *et al.*, 2014b.). El segundo índice de madurez (RPI_2) se calculó combinando los SST y las propiedades físicas (firmeza y color de la pulpa). La razón de calcular un

segundo índice de maduración se debe a que estos tres parámetros son las mejores herramientas para evaluar los cambios de calidad que tienen lugar durante la maduración del mango (Padda *et al.*, 2011). De hecho, la firmeza, SST y color de la pulpa son los tres parámetros utilizados en las líneas de embalaje de mangos para evaluar su estado de madurez (Brecht *et al.*, 2010).

Tabla 3. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros de calidad analizados en muestras de mango.

	SST	AT (g/100g)	Fuerza (N)	L*ext	C*ext	h*ext	L*Int	C*int	h*Int
SST	1								
AT (g/100g)	-0.36	1							
Fuerza (N)	-0.79	0.63	1						
L*ext	0.16	-0.10	-0.23	1					
C* ext	0.64	-0.52	-0.78	0.15	1				
h*ext	-0.06	0.20	0.08	0.62	-0.21	1			
L* Int	-0.83	0.55	0.93	-0.22	-0.77	0.09	1		
C*int	0.67	-0.59	-0.75	0.46	0.58	0.15	-0.72	1	
h* Int	-0.81	0.54	0.88	-0.16	-0.84	0.22	0.94	-0.67	1

La tabla 4 presenta los valores de RPI_1 y RPI_2 para los distintos lotes de mangos estudiados.

Tabla 4. Valores medios y desviación de RPI para los distintos lotes de mangos.

Lote	Índices de Madurez	
	RPI_1	RPI_2
A	6,51 ^a ±0.22	13,26 ^a ±0.27
B	6,07 ^b ±0.39	12,48 ^b ±0.53
C	5,94 ^c ±0.57	12,36 ^c ±0.81
D	6,04 ^c ±0.52	11,97 ^c ±0.70
E	5,81 ^c ±0.59	11,67 ^d ±0.79
F	4,05 ^c ±0.72	10,48 ^d ±0.57
G	2,69 ^d ±0.45	9,73 ^e ±0.41

Los valores son la media ± SD.

^{a-e} Diferentes superíndices en la misma columna indican diferencias significativas entre los lotes ($p < 0.05$).

Se observa como tanto los valores de RPI_1 como los valores de RPI_2 disminuyeron durante el proceso la maduración. En base a estudios anteriores trabajando con RPI_1 para mangos de la variedad “Manila” (Vélez-Rivera *et al.*, 2014) y comparándolos con los resultados de RPI_1 del presente estudio se establecen 3 fases de madurez: mangos verdes (Lote A

y B), mangos maduros (lote C, D, E) y mangos sobre-maduros (lote F y G), siendo los mangos de la fase C, D y E los de mejor calidad.

3.2. Análisis del espectro visible.

Cuando se evalúa el proceso de maduración con espectroscopia visible, es crucial identificar los cambios espectrales asociados a la evolución de los pigmentos y a la composición durante la maduración. El espectro de absorbancia aparente característico de los mangos de la variedad "Osteen" en sus diferentes etapas de maduración para la región visible (entre 400-700 nm) se muestra en la Figura 1.

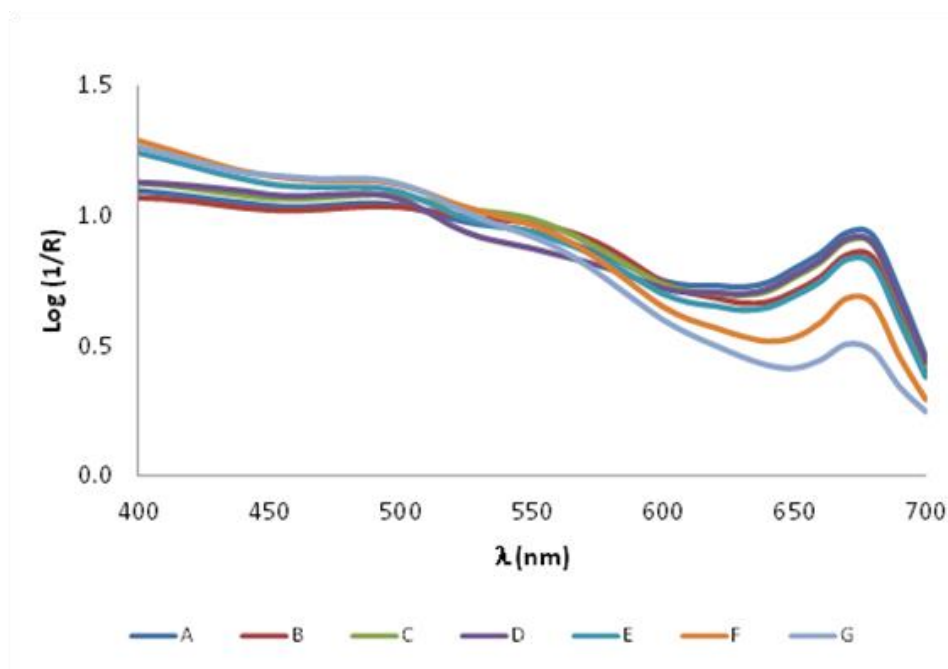


Figura 1. Espectros de absorción aparente para los 7 lotes de mangos estudiados.

Todos los espectros muestran un comportamiento similar, pero la absorbancia aparente es más variable entre 400-500 nm y 640-700 nm. Estas variaciones muestran las fuertes características de absorción en el rango de estudio. La variación en la región azul (400-500 nm) está relacionada con el contenido en carotenos y la variación en la región roja (640-700 nm) está relacionada con el contenido en clorofila que absorbe radiación en dicha región (Merzlyak *et al.*, 2003). Merzlyak *et al.* (2003) sugieren que la síntesis de carotenos es favorecida al degradarse el contenido en clorofila, fenómeno que ocurre Durante la maduración y senescencia del mango.

3.3. Predicción de la calidad del mango de forma no destructiva.

Con el fin de buscar una relación cuantitativa entre los espectros de absorbancia aparente y los atributos de calidad interna del mango, a través de los índices RPI_1 y RPI_2, se desarrollaron dos modelos PLS. El rendimiento de los modelos de calibración se optimiza mediante la validación cruzada interna y luego validada por la validación externa en un conjunto de validación independiente. El número total de mangos (n=140) fue dividido al azar en dos grupos, un conjunto de calibración con 105 muestras y un conjunto de validación independiente creado con 35 mangos.

La Tabla 5 muestra el número necesario de factores o variables latentes (#LV), coeficiente de determinación para la calibración (R_C^2), el error cuadrático medio de la calibración (RMSEC) y el error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) para los tres modelos desarrollados. Un buen modelo de calibración será aquel que presente un bajo número de factores y bajos valores del RMSEC y el RMSECV, así como un alto valor de R_C^2 . La Tabla 5 muestra también el coeficiente de determinación para la predicción R_p^2 , el error cuadrático medio de predicción (RMSEP) y la relación de la predicción de la desviación (RPD). En base a la Tabla 5, se puede observar como los resultados obtenidos para este estudio en concreto presentan un gran poder predictivo con un R_p^2 de 0.907 para el RPI_1 y de 0.916 para RPI_2, bajos valores de su RMSEP (0.520 para el RPI_1 y 0.464 para el RPI_2.) y una RPD entre 2.5 y 3.0 lo que indica una buena predicción de los índices RPI_1 y RPI_2. Estos resultados demuestran que la madurez interna del mango puede evaluarse usando mediciones no destructivas en el rango visible mediante técnicas espectroscópicas.

Tabla 5. Resultados de los modelos PLS para la calibración y predicción del RPI_1 y RPI_2 en muestras de mango utilizando el rango espectral completo.

	#W	#LV	Calibración		Validación Cruzada		Predicción		
			R_C^2	RMSEC	R_{cv}^2	RMSECV	R_p^2	RMSEP	RPD
RPI_1	31	6	0.907	0.415	0.886	0.463	0.871	0.520	2.916
RPI_2	31	6	0.916	0.363	0.903	0.395	0.879	0.464	2.826

Con el fin de reducir la alta dimensionalidad de los datos espectrales extraídos, evitar la presencia de ruido o información que no está relacionada con las características de calidad del mango, y para hacer que los modelos de PLS más robustos, se seleccionaron las longitudes de onda más importantes para la predicción de los RPI (Elmasry *et al*, 2007;. Talens *et al.*, 2013). Para RPI_1 y RPI_2, se seleccionaron cinco longitudes de onda (460, 570, 620, 670 y 690 nm), y una vez identificadas las longitudes de onda más óptimas, se desarrollaron de nuevo los modelos PLS. Como se muestra en la Tabla 6 los modelos de PLS desarrollados a partir de las longitudes de onda seleccionadas presentan resultados similares a los modelos de PLS obtenidos a través del espectro completo, presentando así un buen

rendimiento en la predicción de los RPI con unos valores de R_p^2 de 0.871 para el RPI_1 y de 0.838 para el RPI_2.

Tabla 6. Resultados de los modelos PLS para la calibración y predicción de RPI_1 y RPI_2 en muestras de mango utilizando las longitudes de onda seleccionadas.

	#W	#LV	Calibración		Validación Cruzada		Predicción		
			R_c^2	RMSEC	R_{cv}^2	RMSECV	R_p^2	RMSEP	RPD
RPI_1	5	4	0.893	0.445	0.882	0.471	0.871	0.520	2.827
RPI_2	5	4	0.881	0.433	0.871	0.455	0.838	0.537	2.522

La Figura 2 muestra la eficiencia de los modelos de PLS para esta predicción, donde se observa la posibilidad de usar un menor número de longitudes de onda en la región del visible para predecir la calidad interna de mango "Osteen".

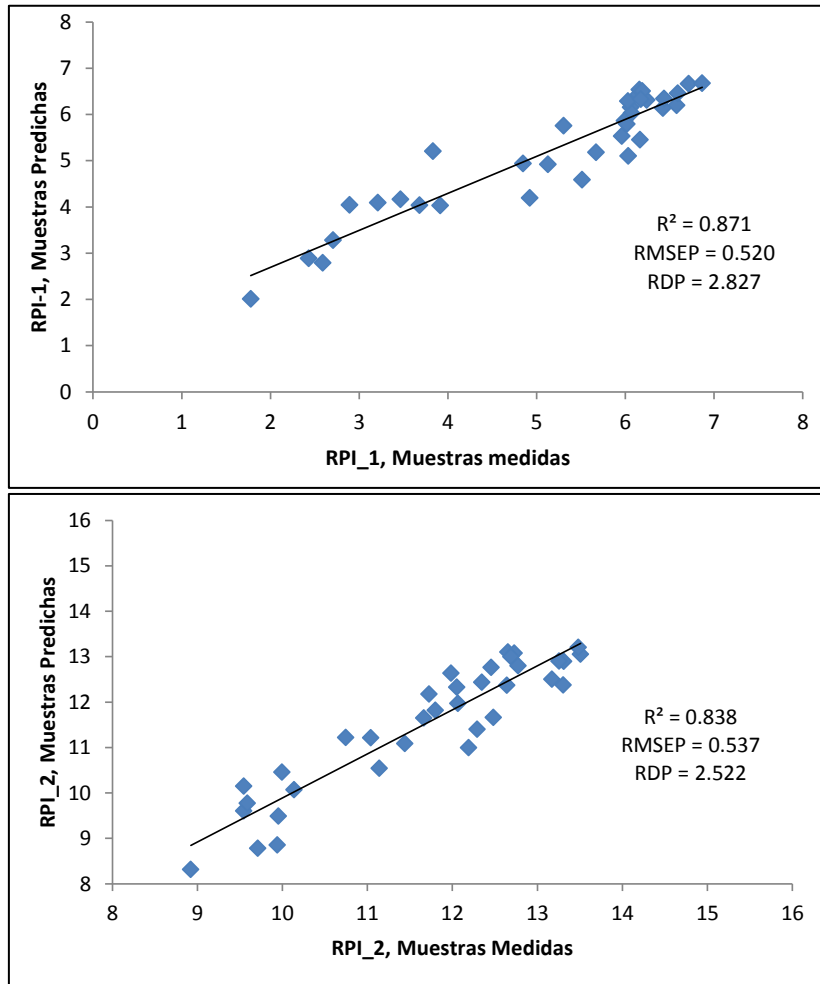


Figura 3. Datos predichos frente a datos medidos de los valores de RPI_1 y RPI_2.

4. CONCLUSIONES.

Los resultados del presente trabajo indican que es posible determinar la calidad interna de mango mediante espectroscopía visible y análisis multivariante. Con el fin de evaluar dicha calidad se han determinado dos índices de madurez asociados a la misma. Un índice propuesto por otros autores y un segundo índice en base a las propiedades que se utilizan en las líneas de embalaje de mangos: firmeza, sólidos solubles y color de la pulpa. Ambos índices permiten evaluar la calidad interna del mango.

Usando el espectro completo en la región del visible (400-700 nm) así como ciertas longitudes de onda seleccionados (460, 570, 620, 670 y 690 nm), se han desarrollado distintos modelos PLS para la predicción de la calidad interna de mango "Osteen" de forma no destructiva. Los resultados en ambos casos muestran un gran poder predictivo de los modelos con valores de RPD entre 2.5 y 3.0.

5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por la Consellería de Educación, Cultura y Deporte, de la Generalitat Valenciana a través del proyecto AICO/2015/122.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- Abdi H., 2010. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(1), 97-106.
- AENOR, 1981. Productos derivados de frutas y verduras, determinación de la acidez valorable. UNE 34211:1981.
- Brecht J., Sargent S., Kader A., Mitcham E., Maul F., Brecht P., & Menocal O. 2010. Mango Postharvest Best Management Practices Manual. *Gainesville: Univ. of Fla. Horticultural Sciences Department*, 78.
- Cozzolino, D., Cynkar, W. U., Shah, N., & Smith, P. 2011. Multivariate data analysis applied to spectroscopy: Potential application to juice and fruit quality. *Food Research International*, 44, 1888–1896.
- Cayuela J.A., Weiland C., Nunes C., García J.M., 2009. Predicción de calidad interna de cítricos por espectroscopía NIR. *Levante Agrícola*, 244, 125-129.
- ElMasry, G., Wang, N., ElSayed, A., Ngadi, M., 2007. Hyperspectral imaging for nondestructive determination of some quality attributes for strawberry. *Journal of Food Engineering* 81, 98–107.

- Gil, A., Duarte, I., Delgadillo, I., Colquhoun, I., Casuscelli, F., Humpfer, E., Spraul, M. 2000. Study of the Compositional Changes of Mango during Ripening by Use of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (5), 1524-1536.
- <http://www.eae.es/news/2014/12/16/espana-es-el-quinto-mercado-mundial-en-consumo-de-frutas-y-verduras-lo-que-supone-un-incremento-del-1-63-respecto-al-ano-pasado>, acceso disponible 8-9-2015
- http://www.infoagro.com/frutas/frutas_tropicales/mango2.htm, acceso disponible 8-9-2015.
- Jarimopas, B., Kitthawee, 2007. Firmness properties of mangoes. *Intl. J. Food Properties* 1, 899-909.
- Jha, S.N., Jaiswal, P., Narsaiah, K., Gupta, M., Bhardwaj, R. & Singh, A.K. 2012. Non-destructive prediction of sweetness of intact mango using near infrared spectroscopy. *Scientia Horticulturae*, 138, 171-175.
- Lebrun, M., Plotto, A., Goodner, K., Ducamp, M., Baldwin, E. 2008. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. *Postharvest Biology and Technology*. 48, 122-131.
- Liu, Y., Sun, X., Ouyang, A., 2010. Nondestructive measurement of soluble solid content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCA-BPNN. *Food Science and Technology*. 43, 602-607.
- Lucena, E., Simão de Assis, J., Alves, R., Macêdo da Silva, v., Filho, J. 2007. alterações físicas e químicas durante o desenvolvimento de mangos 'Tommy Atkins' no vale do São Francisco, Petrolina-pe. *Rev. bras. frutic., jaboticabal – sp.* 29 (1), 096-101.
- Merzlyak, M.N., Solovchenko, A.E., Gitelson, A.A. (2003). Reflectance spectral features and non-destructive estimation of chlorophyll, carotenoid and anthocyanin content in apple fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 27, 197-211.
- Nagle, M., Mahayothee, B., Rungpichayapichet, P., Janjai, S., Müller, J., 2010. Effect of irrigation on near-infrared (NIR) based prediction of mango maturity. *Sci. Hortic.* 125, 771–774.
- Padda, S.M., do Amarante, C.V.T., Garcia, R.M., Slaughter, D.C., Mitcham, E.M., 2011. Methods to analyze physicochemical changes during mango ripening: a multivariate approach. *Postharvest Biol. Technol.* 62, 267–274.
- Quintero, V., Giraldo, G., Lucas, J., Vasco, J. Caracterización Físicoquímica del Mango Común (*Mangifera Indica* L.) durante su proceso de maduración. *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*. 11 (1), 10-18.
- Slaughter D.C., 2009. Non Destructive Maturity Assessment Methods for Mango. *Biological and Agricultural Engineering University of California*. 377-398.

- Subedi, P.P., Walsh, K.B., Owens, G. 2007. Prediction of mango eating quality at harvest using short wave near infrared spectrometry. *Postharvest Biol. Technol.* 43, 326-334.
- Talens, P., Mora, L., Morsy, N., Barbin, D. F., ElMasry, G., & Sun, D.(2013). Prediction of water and protein contents and quality classification of Spanish cooked ham using NIR hyperspectral imaging. *Journal of Food Engineering*, 117(3), 272–280. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.03.014.
- Theanjumol, P., Self, G., Rittiron, R., Pankasemsu, T., Sardud, V. 2013. Selecting Variables for Near Infrared Spectroscopy (NIRS) Evaluation of Mango Fruit Quality., *Journal of Agricultural Science*. 5 (7).
- Vásquez-Caicedo, A.L., Sruamsiri, P., Carle, R., Neidhart, S., 2005. Accumulation of all-trans- β -carotene and its 9-cis and 13-cis stereoisomers during postharvest ripening of nine Thai mango cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4827–4835.
- Vélez-Rivera N., Blasco J., Chanona-Pérez J., Calderón-Domínguez G., Perea-Flores M. J., Arzate-Vázquez I., Cubero S., Farrera-Rebollo R. 2014b. Computer vision system applied to classification of 'Manila' mangoes during ripening process. *Food and Bioprocess Technology*. 7, 1183-1194.
- Vilela, C., A.O. Santos, S., Oliveira, L., Camacho, J., Cordeiro, N., S.R. Freire, C., J.D. Silvestre, A. The ripe pulp of *Mangifera indica* L: A rich source of phytosterols and other lipophilic phytochemicals. *Food Research International*. 54, 1535-1540.
- Wanitchang, P., Terdwongworakul, A., Wanitchang, J. & Nakawajana, N. 2011, "Non-destructive maturity classification of mango based on physical, mechanical and optical properties", *Journal of Food Engineering*. 105 (3), 477-484.
- Zakaria, A., Shakaff, A. Y. M., Masnan, M. J., Saad, F. S. A., Adom, A. H., Ahmad, M. N., Kamarudin, L. M. 2012. Improved Maturity and Ripeness Classifications of *Mangifera Indica* cv. Harumanis Mangoes through Sensor Fusion of an Electronic Nose and Acoustic Sensor. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 12(5), 6023–6048.