

VÝVOJ MNOŽSTVÍ KYSELIN A HODNOTY pH U JABLEČNÝCH PYRÉ A MOŠTŮ Z JABLEK ODRŮDY 'GOLDEN DELICIOUS' BĚHEM SKLADOVÁNÍ S MOŽNOSTÍ PREDIKCE DANÝCH PARAMETRŮ POMOCÍ NEAR INFRARED SPEKTROMETRIE

MONITORING DEVELOPMENT OF TITRABLE ACID AND pH VALUES IN PUREES AND JUICE OF APPLE VARIETY 'GOLDEN DELICIOUS' DURING STORAGE WITH THE POSSIBILITY OF PREDICTING THE PARAMETERS BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Martina Marečková^{1,2}, Veronika Danková¹, Lubor Zelený¹, Pavol Suran¹

¹ VÝZKUMNÝ A ŠLECHTITELSKÝ ÚSTAV OVOCNÁŘSKÝ HOLOVOUSY, s.r.o., Holovousy 129, 508 01 Hořice, Česká republika

² Univerzita Hradec Králové – Přírodovědecká fakulta, Rokitanského 62, 500 03 Hradec Králové, Česká republika

e-mail: mareckova@vsuo.cz

ABSTRAKT

Jablka jakožto biologický materiál jsou velmi rozdílně ovlivněná odrůdou, lokalitou původu, sezónou, i typem a délkou skladování. Pro výrobu ovocných produktů požadují zpracovatelé konstantní parametry vstupní suroviny pro produkci stále stejného produktu. Pro kontrolu jsou používány destruktivní a časově náročné metody. Rychlou, levnou a nedestruktivní alternativou může být near infrared (NIR) spektrometrie neboli spektrometrie v blízké infračervené oblasti záření. Jablka během skladování dozrávají, jejich parametry kvality se mění a pro zpracování jsou využitelné jen do určité doby. NIR spektrometrie by mohla být dobrou alternativou, jak rychle změřit dané parametry ve velkém množství vzorků. Z tohoto důvodu byly vytvořeny kalibrační modely pro stanovení titrační kyselosti a pH u jablečných moštů a pyrů z jablek odrůdy 'Golden Delicious' se základním parametrem kvality determinačním koeficientem s hodnotami R^2_{cal} 0,959 pro kyselost a 0,927 pro pH. Tyto hodnoty nabízí slibné výsledky, nicméně provedená externí validace prokázala nedostatečnou přesnost daných modelů pro tyto parametry kvality v kombinaci s testovaným materiálem pro rutinní využití. Z tohoto důvodu je třeba pokračovat v rozšíření souboru kalibračních vzorků a vstupních dat.

Klíčová slova: kyselost, NIR, near infrared spektrometrie, jablečný mošt

ABSTRACT

Apples as a biological material are differently affected by variety, location of origin, season, as well as type and length of storage. To produce fruit products, processors require constant parameters of the input raw material to obtain the same quality. Various destructive and time-consuming methods are used for control of fruit properties. Near infrared (NIR) spectroscopy can be a fast, cheap, and non-destructive alternative. Apples ripen during storage, their quality parameters are changing, and they can only be used for processing during a certain period of time. NIR spectroscopy appears to be a good alternative enabling quick measurement of required parameters in a large number of samples. For this reason, calibration models were created to determine the titrable acidity and pH of apple juice and puree prepared from the apple variety 'Golden Delicious'. These main quality parameter exhibited a coefficient of determination with R^2_{cal} values of 0.959 for acidity and 0.927 for pH. These values appear as promising results. However, the external validation proved the insufficient accuracy of the given models for these quality parameters in combination with the tested material for routine use. Therefore, it is necessary to continue to expand the set of calibration samples and input data.

Keywords: acidity, NIR, near infrared spectroscopy, apple juice

ÚVOD

V potravinářském průmyslu je ve většině případů potřeba dosahovat stále stejných parametrů kvality ovocných či zeleninových produktů, přestože vstupní surovina může být pokaždé do jisté míry odlišná (De Oliveira *et al.* 2014, Escribano *et al.* 2017). Velký vliv na parametry kvality má geografický původ ovoce se specifickými klimatickými podmínkami, stejně tak i pěstitelské i klimatické podmínky dané sezóny (Giangroeco *et al.* 2016, Viljevac Vuletić *et al.* 2017). Dalším důležitým aspektem je sklizeň plodů v optimální sklizňové zralosti, aby bylo ovoce schopno skladování a následného zpracování bez zásadní degradace potřebné kvality (Travers *et al.* 2014). Mezi nejdůležitější sledované parametry kvality jablek, potažmo jablečného pyré a moštů, patří obsah pevných rozpustných látek (SSC), titrační kyselost (TA), pH, sušina, obsah vody, poměr množství cukrů a kyselin, které významně ovlivňují výslednou chuť, barva a její stabilita. Jablka jsou jedním z celosvětově nejoblíbenějších druhů ovoce. Proto jsou často kromě přímé konzumace využívána i pro zpracování na jablečné produkty jako jsou například mošty, pyré, sušené plátky a další. Pro stanovování parametrů kvality jablek i produktů jsou běžně využívány destruktivní metody, které jsou však často finančně nákladné s ohledem na použité chemikálie a jednotlivé přístroje (např. penetrometr, titrátor, kapalinový chromatograf a další). Avšak nejdražší je nezbytný čas pracovníků, protože vzhledem k různorodosti vstupní suroviny je nezbytně nutné analyzovat velké množství vzorků různých šarží. Zejména z těchto důvodů jsou rozvíjeny nedestruktivní, rychlé a levné metody jako je

near infrared (NIR) spektrometrie, u kterých není třeba provádět žádnou úpravu vzorků ani využívat drahé chemikálie. Jelikož doba měření trvá jednotky minut, je zde značná úspora i času pracovníků (Bureau *et al.* 2009, de Oliveira *et al.* 2014, Escribano *et al.* 2017, Gomez *et al.* 2006, Hou *et al.* 2018, Lu 2001, Moller *et al.* 2013, Pissard *et al.* 2012, Travers *et al.* 2014, Vittayapadung *et al.* 2008, Wang *et al.* 2017).

Spektrometrie v blízké infračervené oblasti (NIR) je metodou využívanou i v potravinářství (Bureau *et al.* 2009, de Oliveira *et al.* 2014, Vittayapadung *et al.* 2008). Tato metoda pracuje v oblasti vlnových délek 800–2 500 nm, což odpovídá vlnočtu 12 500–4 000 cm^{-1} (Vittayapadung *et al.* 2008). Metoda je vhodná pro charakterizaci suroviny, kde je ve velké míře obsažena voda, což ovoce i mošt plně splňuje. Paprsek světla vstoupí do vzorku a interaguje zde s chemickými vazbami C–H, C–O, N–H a O–H (de Oliveira *et al.* 2014, Travers *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2019). NIR spektrometrie byla již použita pro predikci titrační kyselosti (Bureau *et al.* 2009, Liu and Ying 2005), obsahu pevných rozpustných látek (SSC) (Fan *et al.* 2019, Manickavasagan *et al.* 2014, Özdemir *et al.* 2019), pevnosti a zralosti jablek (Hou *et al.* 2018, Lebot *et al.* 2013, Vittayapadung *et al.* 2008), sušiny (Travers *et al.* 2014, Zhang *et al.* 2019), obsahu cukrů a vody (Pissard *et al.* 2012), pro zjištění vlivu sezóny a odrůdy u višně (Viljevac Vuletić *et al.* 2017), zralosti (Li *et al.* 2018) a botanického druhu a geografického původu jablek (Bizjak Bat *et al.* 2012). Předchozí studie byly provedeny na různých ovocných a zeleninových druzích, například jablkách, broskvích, mandarinkách (Liu and Ying 2004), třešních, švestkách, kiwi (Bureau *et al.* 2009), třešních (Escribano *et al.* 2017), hruškách (Travers *et al.* 2014), rajčatech (Shao *et al.* 2007) a dalších.

V literatuře byla popsána mnohá využití NIR spektrometrie pro predikci parametrů kvality různých druhů ovoce. Avšak využití pro mošty, džusy nebo pyré není příliš rozšířené. Pro kvalitu jablečných moštů a pyré mají významný vliv parametry titrační kyselosti a pH. Oba se liší mezi odrůdami, sezónami, typy skladování, ale i během skladování. Je zřejmé, že výroba plnohodnotných jablečných produktů může být dosažena jen z plnohodnotného ovoce. Avšak určení daných parametrů v tak obsáhlém souboru vzorků je velice časově i finančně nákladné (Bureau *et al.* 2009, de Oliveira *et al.* 2014, Escribano *et al.* 2017, Gomez *et al.* 2006, Hou *et al.* 2018, Lu 2001, Moller *et al.* 2013, Pissard *et al.* 2012, Travers *et al.* 2014, Vittayapadung *et al.* 2008, Wang *et al.* 2017).

Změřená NIR spektra jsou spolu s daty z klasických destruktivních metod zpracovány pomocí příslušných softwarů s využitím chemometrie. Pro vytvoření robustního kalibračního modelu pro následnou predikci daného parametru je potřeba vytvořit obsáhlý soubor dat s využitím vzorků s širokým rozsahem hodnot daného parametru ideálně pocházejících z různých lokalit nebo sezón. Pro celé plody je třeba zahrnout stovky až tisíce vzorků a měření, pro více homogenní materiály jako je mošt je třeba použít desítky až stovky vzorků, ideálně ve více opakováních (De Oliveira *et al.* 2014, Escribano *et al.* 2017, Fan *et al.* 2019, Liu and Ying 2004, Pissard *et al.* 2012, Shao *et al.* 2007, Vittayapadung *et al.* 2008, Wang *et al.* 2017).

MATERIÁL A METODY

Rostlinný materiál

Jako modelová odrůda jablek byla vybrána 'Golden Delicious' z důvodu její oblíbenosti jak k přímé konzumaci, tak pro zpracování. Dalším důvodem byly její široké oblasti pěstování a díky tomu i možnost zahrnout do pokusu vzorky z více lokalit původu, konkrétně to byly: Drahoraz, Holovousy, Velké Bílovice, Synkov, Klapý a Soběnice. V době ideální sklizňové zralosti dle dané lokality byly odebrány na podzim roku 2018 vzorky přímo ze stromů. Z každé lokality bylo sklizeno zhruba 30 kg jablek, které byly následně uskladněny ve skladech v prostorách VŠÚO Holovousy. Polovina množství z každé lokality byla uskladněna v chlazeném skladu s normální atmosférou (teplota 2 °C, relativní vlhkost 85 %) a druhá polovina ve skladu s řízeně sníženým obsahem kyslíku (ULO podmínky) (teplota 1,5 °C, relativní vlhkost 99 %, 2 % kyslíku v atmosféře).

Stejným způsobem byly ze sadů ze stejných lokalit odebrány vzorky jablek 'Golden Delicious' a naskladněny za stejných podmínek i v roce 2019 a 2020.

Příprava vzorků

První část vzorků byla zpracována bezprostředně po sklizni. Následně byly vzorky vyskladňovány z obou typů skladů vždy v intervalu dvou měsíců. Jablka byla omyta vodou, rozkrájena na menší dílky, které byly následně včetně slupky i jadřince namoštovány pomocí kuchyňského odšťavňovače (značka Sencor). Mezi každým vzorkem z různých lokalit byl odšťavňovač umyt vodou. Odšťavený vzorek byl používán vždy ve dvou podílech. První podíl byl použit v podobě vycházející přímo z odšťavňovače. Druhý podíl byl přecezen přes sítko a byl tak získán čistý mošt bez kousků dužniny, které ve vzorku přirozeně po odšťavení zůstávaly. Bezprostředně po sklizni a po krátkém skladování byly oba získané podíly konzistenčně velmi podobné. Nicméně s prodlužující se délkou skladování se z prvního podílu stávalo pyrě konzistence dětské výživy a rozdíly mezi oběma podíly se tak prohlubovaly. V roce 2018 bylo takto provedeno vyskladnění, zpracování, měření a hodnocení celkem v 6 termínech u vzorků skladovaných v ULO podmínkách (maximální doba skladování 300 dnů). Jablka skladovaná ve skladu s běžnou atmosférou podléhala rychlejší degradaci a v pozdějších termínech nebylo již možné z jablek pocházejících z některých lokalit získat mošt ani pyrě. Proto u tohoto typu skladu bylo pyrě měřeno celkem v 5 termínech a mošt u 4 lokalit také v 5 termínech, u jedné lokality 4x a u poslední pouze 3x. V roce 2019 byl počet opakování o jeden menší z důvodu jarního lockdown v souvislosti s pandemií Covid-19 a vynecháním jednoho vyskladnění a následných rozborů.

NIR měření, stanovení titrační kyselosti a pH

Získané mošty a pyré byly umístěny do speciálních kyvet se skleněným dnem, které byly následně po jedné umístěné na měřící okénko přístroje. Do vzorku nad okénko bylo umístěno speciální zrcátko, díky kterému se paprsek světla následně odrazil zpět do detektoru přístroje. Pro měření byl použit laboratorní NIR spektrometr Antaris II (Thermo Fisher Scientific Inc., Madison, USA) se softwarem Omnic for Antaris. Každý vzorek byl měřen třikrát a přístroj z měření následně vytvořil průměrné NIR spektrum vzorku. Po NIR spektrometrickém měření následovalo měření pH pomocí pH elektrody přímo v daném vzorku bez jakýchkoli úprav. Poté bylo ze vzorku odebráno 10 mL, které byly zředěny 20 mL destilované vody. U takto upraveného vzorku se následně měřila titrační kyselost (TA) pomocí 0,1 mol/L NaOH s potenciometrickým určením bodu ekvivalence pomocí titrátoru TitroLine® 7000 s pH-electrodou (SI Analytics, Mohuč, Německo). Výsledek je udáván v gramech kyseliny jablečné na litr šťávy (g/L). Toto stanovení bylo opakováno třikrát a byl vypočítán průměr, se kterým se dále pracovalo.

Zpracování dat, statistika

Změřená spektra spolu s hodnotami pH a titrační kyselosti jsou spárovány pomocí software TQ Analyst (Thermo Fisher Scientific Inc., Madison, USA) s algoritmem Partial Least Squares (PLS) a spektrální modifikací používající 1. derivaci s Norrisovým derivačním filtrem. Špatně naměřená spektra nebo hodnoty jsou z kalibračního modelu vyřazeny pomocí diagnostik Spectrum Outlier, Leverage a Principal Component Scores. Pro každý ze dvou testovaných parametrů byl vytvořen individuální kalibrační model z dat moštů i pyré z let 2018 a 2019. Ze sklizně 2020 byly vzorky využity pro validaci vytvořených modelů.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Každý typ přístroje nabízí svůj individuální rozsah měření. Například pro Antaris II je to 12 000–3 800 cm^{-1} . Nicméně pro každý individuální kalibrační model je třeba zvolit ideální spektrální rozsah, který v některých případech může být rozdělen i na více separátních regionů. V případě stanovení titrační kyselosti bylo využito rozsahu 11 999–5 342 a 4 912–4 094 cm^{-1} . Kalibrační model stanovení pH má rozsah podobný, konkrétně 11 999–5 334 a 4 891–4 173 cm^{-1} (viz Tabulka 1). Zhu *et al.* (2010) použili pro kalibrační modely stanovení pevných rozpustných látek a pH rozsah 900–1 350 nm, což odpovídá 11 111–7 407 cm^{-1} . Wlodarska *et al.* (2018) použili oproti předchozím autorům mnohem užší rozsah pro stanovení titrační kyselosti, konkrétně 6 224–5 350 cm^{-1} . Naopak Lan *et al.* (2021) využili pro stanovení titrační kyselosti, pH a dalších parametrů v jablečném pyré celý možný rozsah 12 500–4 000 cm^{-1} což odpovídá 400–2 500 nm. Protože NIR spektrometrie je schopna zaznamenat spektra vzorků, které obsahují vodu, její pásy jsou nejvýraznějšími, obzvláště u vzorků moštů

a pyrě (Shafiee a Minaei 2018). Individuální rozsah měření kalibračních modelů je jeden z důvodů nepřenositelnosti metody na jiný typ NIR přístroje. Druhým, a ve většině případů zásadnějším důvodem, je individuální software k danému přístroji, přičemž model a data změřena a upravena jedním softwarem nekorespondují formátem s jiným software náležejícím jinému typu přístroje nebo výrobce.

Tabulka 1. Vybrané parametry charakterizující metody pro určení titrační kyselosti a pH pomocí NIR spektrometru Antaris II

Table 1. Selected parameters characterizing methods applied for determination of titratable acidity and pH using Antaris II NIR spectrometer

Charakteristiky kalibračních modelů ¹⁾	Titrační kyselost ²⁾ [g/L] TA	pH
R^2_{cal} ³⁾	0,959	0,927
RPD ⁴⁾	1,700	1,417
RMSEC ⁵⁾	0,334	0,121
R^2_{cross} ⁶⁾	0,81	0,716
RMSECV ⁷⁾	0,696	0,229
Počet použitých faktorů ⁸⁾ (PRESS)	17	16
Rozsah měření ⁹⁾ [cm ⁻¹]	11 999–5 342; 4 912–4 094	11 999–5 334; 4 891–4 173
Počet zahrnutých měření ¹⁰⁾	198	194

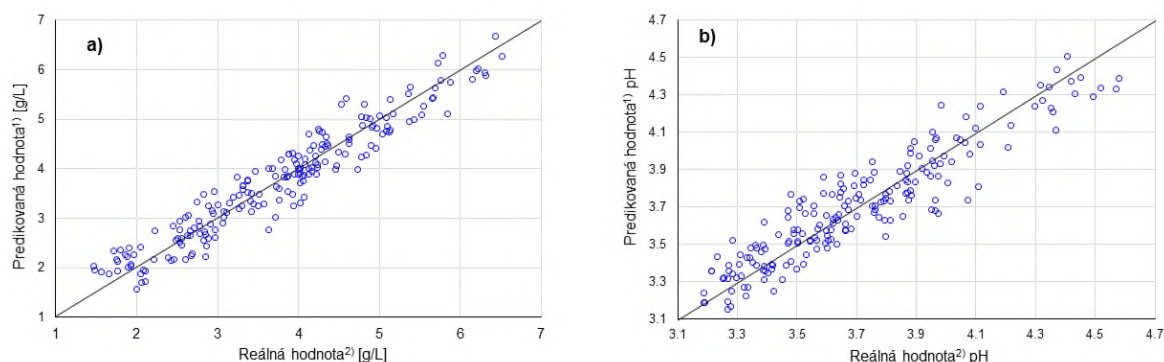
3) R^2_{cal} – determinační koeficient, 4) RPD – podíl směrodatné odchylky a odchylky predikce, 5) RMSEC – střední kvadratická chyba kalibrace, 6) R^2_{cross} – determinační koeficient cross validace (interní), 7) RMSECV – střední kvadratická chyba cross validace

1) Characterising of calibration models, 2) Titratable acidity, 3) Coefficient of determination of calibration, 4) The ratio of prediction to deviation, 5) Root Mean Squared Error of Calibration, 6) Coefficient of determination of cross validation (internal), 7) Root Mean Squared Error of Cross-Validation, 8) Number of used factors, 9) Measurement range, 10) Number of used spectra

Nejdůležitějším ukazatelem kvality vytvořených kalibračních modelů je determinační koeficient R^2_{cal} . Ten nabývá rozsahu od 0 do 1, přičemž 1 je ideální hodnota, které je takřka nemožné dosáhnout u biologických vzorků (Özdemir *et al.* 2018). Pro kalibrační model určování kyselosti bylo stanoveno $R^2_{cal} = 0,959$ a pro pH $R^2_{cal} = 0,927$, což představuje slibnou přesnost. V dřívějších studiích se mnozí autoři zabývali otázkou, zda je výhodnější vytvořit jedno odrůdové nebo více odrůdové kalibrační modely. Závěrem bylo sděleno, že jedno odrůdový model vykazuje

přesnější parametry. Nicméně pro jeho reálnou funkčnost je třeba zahrnout do souboru data z více sezón nebo lokalit (Özdemir *et al.* 2019, Zhang *et al.* 2019). Z tohoto důvodu bylo v tomto pokusu zvoleno využít jen jednu odrůdu jablek, konkrétně 'Golden Delicious', ale použít vzorky ze šesti různých lokalit původu a využít tři sklizňové sezóny. Kalibrační model vytvořený pro jednu odrůdu je ve většině případů nevhodný a nepřesný pro použití plodů jiné odrůdy. Pro vytvoření robustního kalibračního modelu je třeba použít dostatečně velký a různorodý soubor dat (Pissard *et al.* 2012), mnohdy až tisíce vzorků, aby byly pokryty meziroční vlivy, stejně jako odlišnosti mezi jednotlivými plody, typy i délkou skladování a zmiňovanou lokalitou původu. Pro přesnost modelu je zásadní pokrýt co nejširší rozsah možných a běžně se vyskytujících variant a hodnot sledovaného parametru u testované odrůdy, například od nezralých či čerstvě sklizených a hodně kyselých plodů až po dlouho skladovaná, přezrálá a málo kyselá jablka či z nich vytvořené mošty nebo pyré. Pro vytvoření kalibračního modelu pro stanovení titrační kyselosti bylo použito celkem 198 vzorků moštů a pyré, pro model stanovení pH bylo použito 194 vzorků. Pro externí validaci bylo využito 24 jiných vzorků.

Tabulka 1 ukazuje základní charakteristiky obou prezentovaných kalibračních modelů. Nejdůležitějším ukazatelem je hodnota R^2_{cal} , která u obou modelů přesahuje hodnotu 0,92, což představuje dobré výsledky. Wlodarska *et al.* (2018) prezentuje pro titrační kyselost u moštů R^2_{cal} jen 0,889 a Zhu *et al.* (2010) pro stanovení pH u čerstvého moštu jen 0,5237. Obecně lepších výsledků je dosahováno pro jiné parametry kvality, například obsah pevných rozpustných látek. Pro tento model Wlodarska *et al.* (2018) prezentovala $R^2_{cal} = 0,987$. Tento fakt podporují i hodnoty RPD faktoru, který se vypočítá jako $SD/RMSECV$ nebo $SD/RMSEP$, kde SD je směrodatná odchylka, RMSECV je střední kvadratická chyba cross validace (interní validace) a RMSEP je střední kvadratická chyba predikce (externí validace) (Hou *et al.* 2018). Prezentované modely vykazují RPD vyšší než 1,4, což je srovnatelné s hodnotou 1,39 pro kalibrační model stanovení pH u celých jablek odrůdy 'Golden Delicious' (Hou *et al.* 2018). Na Grafu 1 jsou zobrazeny oba kalibrační modely jako závislost reálných hodnot získaných standardními metodami a predikovaných hodnot získaných NIR spektrometrem pro kyselost (a) a pH (b). Čím blíže jsou k sobě reálná a teoretická hodnota, tím blíže k lineární přímce daný bod leží a tím je model přesnější. Pokud jsou body rozptýlené daleko od přímky, model není příliš přesný.

Graf 1. Kalibrační model pro stanovení titrační kyselosti (a) a pH (b)**Figure 1.** Calibration model for prediction titrable acidity (a) and pH value (b)

1) Predicted value, 2) Real value

V Tabulce 2 jsou prezentovány parametry souboru dat použitých pro kalibrační model i pro externí validaci. Graf 2 názorně zobrazuje, jaký byl rozdíl mezi vzorky moštů a pyré mezi jednotlivými roky pokusu. Je patrné, že každý rok vykazuje částečně odlišné parametry kvality. Mezi lety 2018 a 2020 je patrný nárůst kyselosti vzorků, což úzce souvisí s poklesem pH. Je patrné, že se příliš neliší průměr a medián vzorků v daném roce.

Tabulka 2. Charakteristiky souboru dat pro parametry titrační kyselost a pH v jednotlivých zkoumaných letech**Table 2.** Characteristics of the data set for parameter titrable acidity and pH in each studied year

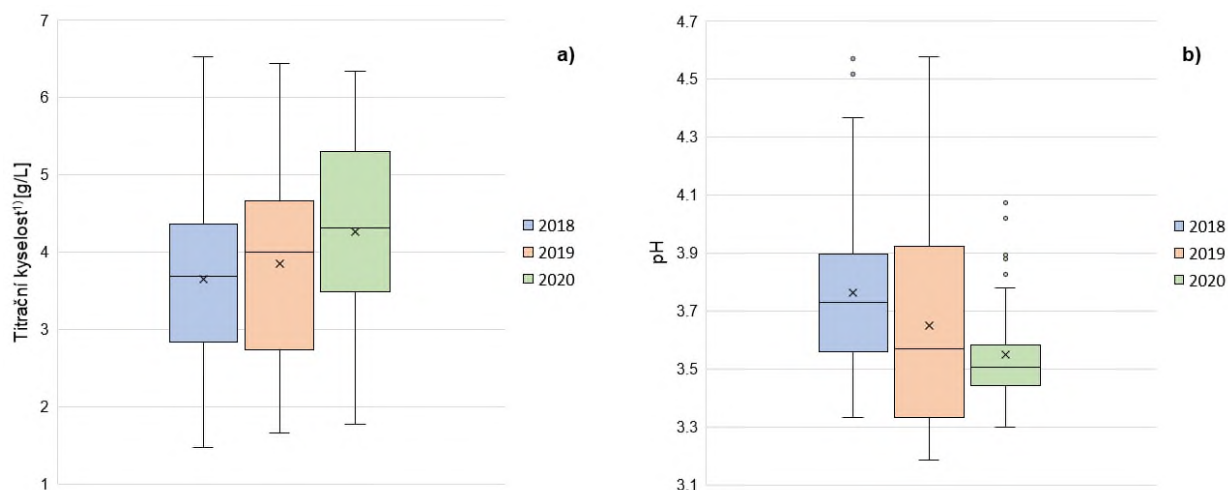
	Titrační kyselost ¹⁾			pH		
	2018	2019	2020*	2018	2019	2020*
Průměr²⁾	3,649	3,848	4,260	3,763	3,648	3,548
Medián³⁾	3,680	3,999	4,310	3,730	3,568	3,506
Minimální hodnota⁴⁾	1,469	1,655	1,772	3,331	3,187	3,300
Maximální hodnota⁵⁾	6,520	6,436	6,338	4,570	4,578	4,074
Počet vzorků⁶⁾	116	85	59	116	85	59

*částečné výsledky z doposud nedokončeného pokusu

1) Titrable acidity, 2) Average, 3) Median, 4) Minimal value, 5) Maximal value, 6) Number of used samples, * Partial results from an unfinished experiment

Graf 2. Boxplot zastoupení jednotlivých vzorků pro titrační kyselost (a) a pH (b) během sezón 2018, 2019 a část sezóny 2020

Figure 2. Boxplot representing individual samples for titratable acidity (a) and pH (b) during seasons 2018, 2019, and part of season 2020

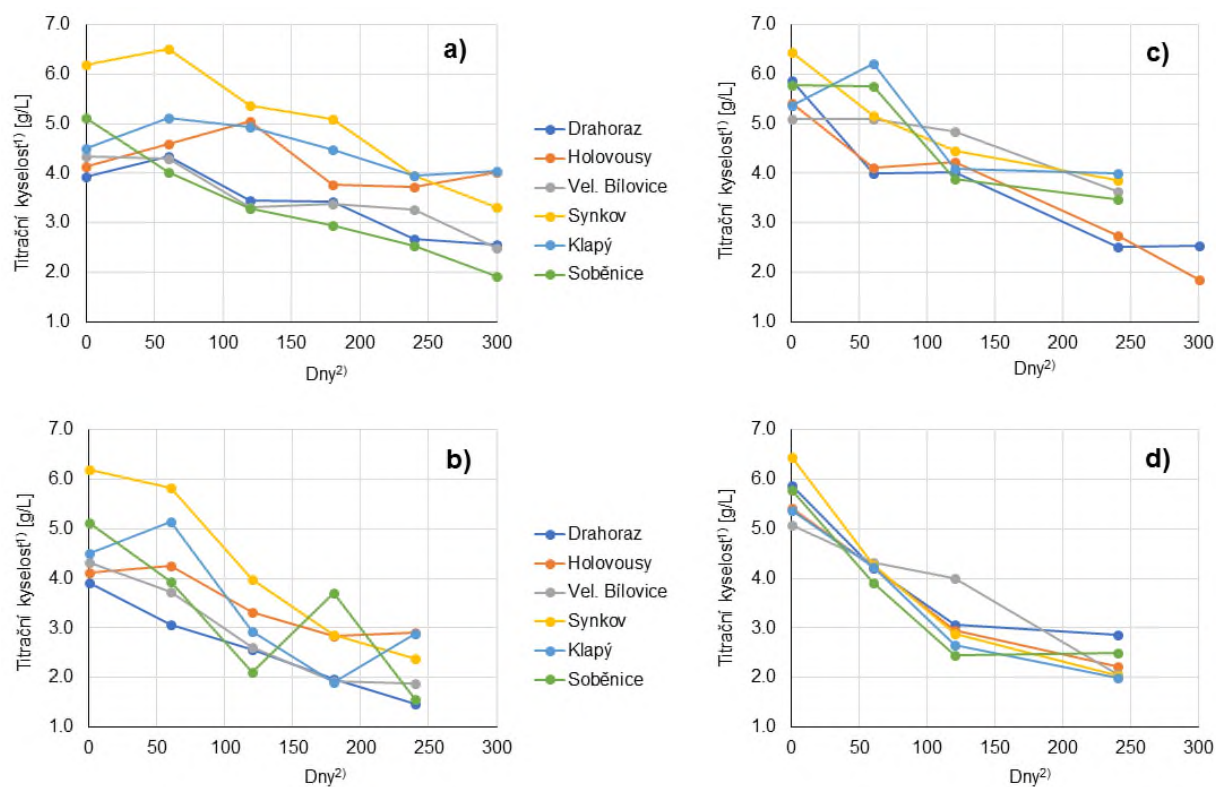


1) Titratable acidity

Graf 3 zobrazuje vývoj kyselosti vzorků od sklizně do konce skladování v roce 2018 (a, b) a 2019 (c, d). V případě grafů a, c jsou to vzorky skladované v ULO podmínkách, zatímco b, d ve skladu s normální atmosférou. Na první pohled je patrné, že ULO sklady umožňují déle uchovat jablka v lepším stavu, ze kterých je po delší dobu možné vyrobit pyré nebo mošt. I z těchto grafů je patrné, že v roce 2019 byla jablka ve sklizni kyselejší, což se ale výrazně neprojeví na konci skladovací sezóny, zde se rozdíly stírají. V roce 2019 byla pozorována nižší kvalita jablek po skladování i v ULO podmínkách. Z tohoto důvodu bylo možné vyrobit pyré a mošt po 300 dnech skladování jen u dvou ze šesti variant, ostatní to konzistenčně neumožňovaly. V roce 2019 chybí také vyskladnění a rozbory po 180 dnech skladování. To je způsobeno v důsledku nařízeného lockdown v souvislosti s pandemií Covid-19 na jaře 2020. Většina testovaných vzorků pyré má s postupujícím časem plynulý pokles kyselosti, avšak v některých případech jsou pozorovány výjimky, kdy hodnoty z doposud nevysvětlených důvodů kolísají. Stejným typem grafů je i Graf 4, kde jsou zobrazeny vývoje hodnot pH ze stejných vzorků jako v případě Grafu 3. Zde je pochopitelně patrný opačný trend, od sklizně hodnoty rostou s dobou skladování. I zde u většiny vzorků hodnoty pH rostou plynule, až na výjimky shodné s těmi jako v případě kyselosti.

Graf 3. Přehled vývoje titrační kyselosti v čase u získaného pyré z jablek skladovaných v ULO skladu v roce 2018 (a), 2019 (c) a z plodů ze skladu s normální atmosférou v roce 2018 (b) a 2019 (d)

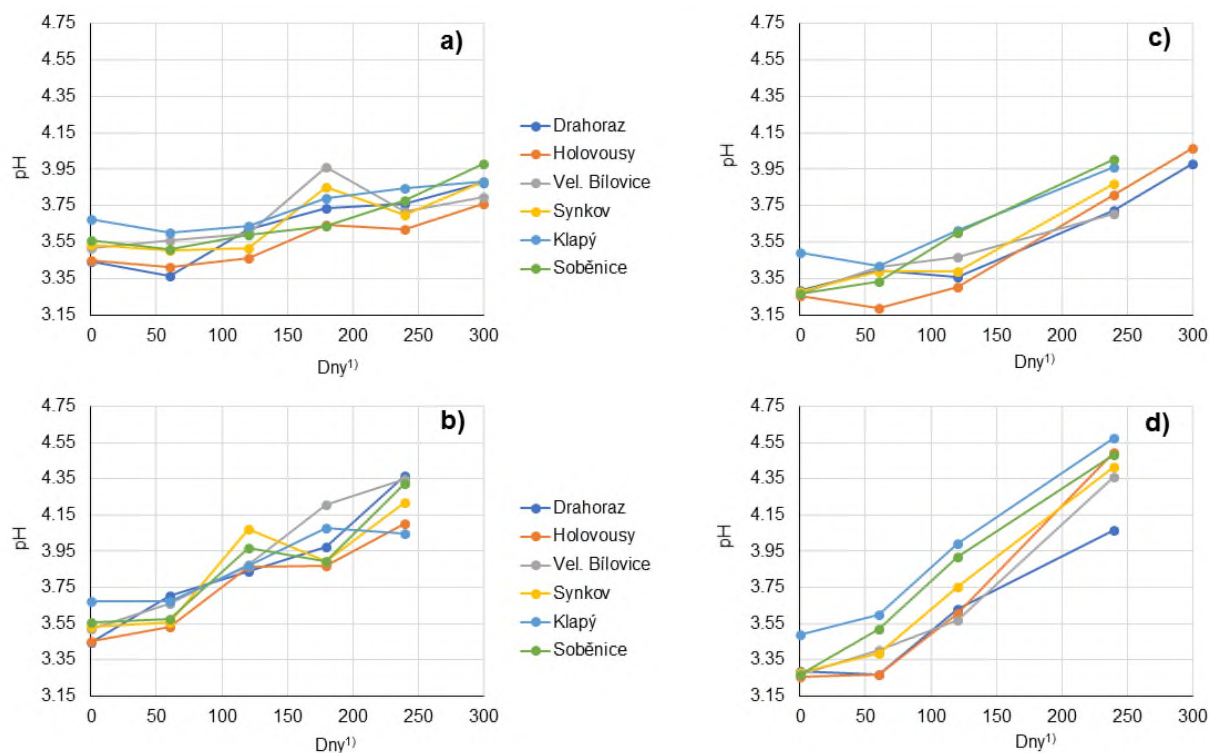
Figure 3. Overview of the evolution of the titratable acidity over time of the obtained puree from apples stored in the ULO conditions in 2018 (a), 2019 (c), and fruits from the warehouse with a normal atmosphere in 2018 (b) and 2019 (d)



1) Titratable acidity, 2) Days

Graf 4. Vývoj pH v čase u získaného pyré z jablek skladovaných v ULO skladu v roce 2018 (a) a 2019 (c) a z plodů ze skladu s normální atmosférou v roce 2018 (b) a 2019 (d)

Figure 4. Evolution of the pH value over time of the puree obtained from apples stored under the ULO conditions in 2018 (a) and 2019 (c), and from fruits from the warehouse with a normal atmosphere in 2018 (b) and 2019 (d)



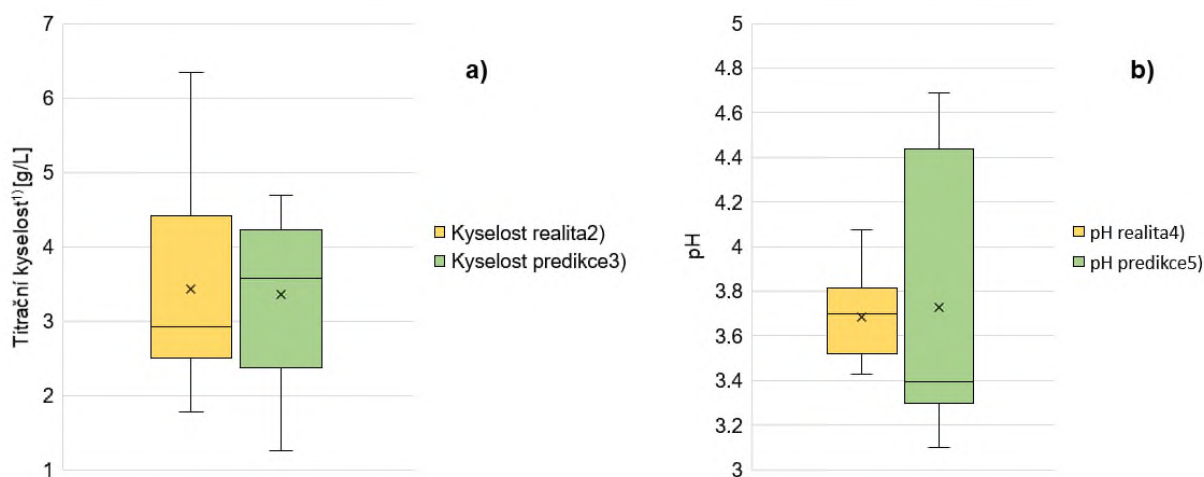
1) Days

Graf 5 zobrazuje boxplot srovnání reálných a predikovaných hodnot kyselosti (a) a pH (b). Jedná se o zobrazení přesnosti externí validace výše prezentovaných kalibračních modelů. Do kalibračních modelů byly použity mošty a pyré ze sezón 2018 a 2019. Následně bylo na vytvořených kalibračních modelech proměřeno 24 nových vzorků moštů a pyré získaných z nových plodů sklizených v sezóně 2020. Reálné hodnoty parametrů byly získány klasickými standardními metodami, stejně jako v předchozích sezónách. Predikované hodnoty jsou získány po změření vzorků pomocí NIR spektrometru Antaris II za využití vytvořených kalibračních modelů. U kyselosti je pozorována větší shoda mezi reálnými a predikovanými hodnotami, obzvláště pokud budeme brát v potaz hodnotu průměru daného souboru v grafu znázorněného křížkem. Avšak rozptyl naměřených hodnot je poměrně široký a odpovídá tomu i odlišný medián mezi oběma variantami (horizontální čára uvnitř barevného pole). Průměrná odchylka teoretické a reálně změřené hodnoty kyselosti je 0,950 g/L, přičemž nejnižší a nejvyšší zjištěné byly 0,004 a 2,006 g/L. Značně větší rozdíly jsou pozorovány v případě pH. Pokud bychom brali v potaz jen průměr, rozdíl by nebyl příliš velký. Nicméně rozptyl predikovaných hodnot oproti reálným je zde

značný a zejména je posunutý do vyšších hodnot. Průměrná odchylka hodnot pH byla zjištěna 0,386, přičemž nejnižší a nejvyšší byly 0,008 a 0,861. Z tohoto důvodu bude třeba pro získání přesnějších modelů pokračovat v rozšíření kalibračních souborů o další data.

Graf 5. Boxplot znázorňující srovnání reálných hodnot ze standardních metod (žlutá) a hodnoty predikované NIR spektrometrem Antaris II (zelená) pro (a) titrační kyselost a (b) pH u totožných vzorků moštů a pyré z části sezóny 2020

Figure 5. Boxplot showing comparison of real values from standard methods (yellow) and values predicted by NIR spectrometer Antaris II (green) for (a) titratable acidity and (b) pH of identical samples of juices and purees from part of the 2020 season



1) Titratable acidity, 2) Real acidity, 3) Predicted acidity, 4) Real pH, 5) Predicted pH

ZÁVĚR

Sledování a stanovení parametrů kvality je důležité jak u vstupní suroviny, jako jsou jablka, tak i u vytvořeného produktu, např. moštů a pyré. Jak je ukázáno, kvalita není u skladovaných plodů konstantní a během doby skladování se mění. V určitém okamžiku skladované plody již nejsou vhodné na výrobu daného produktu. Pro sledování vývoje daných parametrů kvality je třeba provádět zejména časově náročné destruktivní rozborů na velkém množství plodů. Z tohoto důvodu může být vhodnou alternativou NIR spektrometrie, která je rychlá, levná a nedestruktivní. Proto byly vytvořeny kalibrační modely pro stanovení titrační kyselosti a pH u jablečných moštů a pyré. Dle základního ukazatele kvality modelů determinačního koeficientu kalibrace jsou oba prezentované modely dostatečně přesné. Jejich hodnoty $R^2_{cal} = 0,959$ pro kyselost a $0,927$ pro pH ukazují na slibnou přesnost. Parametr RPD s hodnotami 1,7 a 1,417 již není tak optimistický. Z tohoto důvodu byla provedena externí validace na nových vzorcích, a ta ukázala nezanedbatelné rozdíly v hodnotách reálných rozborů a

teoretických predikovaných hodnot pomocí NIR spektrometru Antaris II. Ukázalo se, že kalibrační modely pro rutinní využívání pro stanovení titrační kyselosti a pH nejsou v současné době pro naše účely dostatečně přesné a je nutné rozšířit kalibrační soubor dat o nové vzorky. Nicméně není stanovena žádná striktní hodnota, pod kterou daný model není možné použít. Vždy záleží na požadavcích uživatele, zda je prezentovaná přesnost s průměrnou odchylkou pro stanovení kyselosti 0,950 g/L a pH 0,386 pro jeho účely dostačující či nikoli.

PODĚKOVÁNÍ

Tento výzkum a prezentovaný příspěvek vznikl díky podpoře Ministerstva zemědělství České republiky díky projektu DKRVO 1521.

POUŽITÁ LITERATURA

- BIZJAK BAT, K., R. VILDRIH, M. NEČEMER, B. MOZETIČ VODOPIVEC, I. MULIČ, P. KUMP and N. OGRINC. Characterization of Slovenian Apples with Respect to Their Botanical and Geographical Origin and Agricultural Production Practice. *Food Technology and Biotechnology*. 2012, 50: 107–116. ISSN 1330-9862.
- BUREAU, S., D. RUIZ, M. REICH, B. GOUBLE, D. BERTRAND, J.M. AUDERGON and C.M.G.C. RENARD. Rapid and non-destructive analysis of apricot fruit quality using FT-near-infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. 2009, 113(4): 1323-1328. ISSN 0308-8146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.08.066.
- ESCRIBANO, S., W.V. BIASI, R. LERUD, D.C. SLAUGHTER and E.J. MITCHAM. Non-destructive prediction of soluble solids and dry matter content using NIR spectroscopy and its relationship with sensory quality in sweet cherries. *Postharvest Biology and Technology*. 2017, 128: 112–120. ISSN 0925-5214. DOI 10.1016/j.postharvbio.2017.01.016.
- FAN, S., J. LI, Y. XIA, X. TIAN, Z. GUO and W. HUANG. Long-term evaluation of soluble solids content of apples with biological variability by using near-infrared spectroscopy and calibration transfer method. *Postharvest Biology and Technology*. 2019, 151: 79–87. ISSN 0925-5214. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2019.02.001.
- GIANGRIECO, I., S. PROIETTI, S. MOSCATELLO, L. TUPPO, A. BATTISTELLI, F. LA CARA, M. TAMBURRINI, F. FAMIANI and M.A. CIARDIELLO. Influence of Geographical Location of Orchards on Green Kiwifruit Bioactive Components. *Journal of Agricultural and food chemistry*. 2016, 64(48): 9172–9179. ISSN 0021-8561. DOI: 10.1021/acs.jafc.6b03930.
- GOMEZ, A.H., Y. HE and A.G. PEREIRA. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR spectroscopy techniques. *Journal of Food Engineering*. 2006, 77(2): 313–319. ISSN 0260-8774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.06.036.

- HOU, J., Y. ZHANG, Y. SUN, N. XU and Y. LENG. Prediction of firmness and pH for 'Golden Delicious' apple based on elasticity index from modal analysis. *Journal of Food Science*. 2018, 83(3): 661–669. ISSN 0022-1147. DOI: 10.1111/1750-3841.14071.
- LAN, W., S. BUREAU, S. CHEN, A. LECA, K.M.G.C. RENARD and B. JAILLAIS. Visible, near- and mid-infrared spectroscopy coupled with an innovative chemometric strategy to control apple puree quality. *Food Control*. 2021, 120: 107546. ISSN 0956-7135. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107546.
- LEBOT, V., R. MALAPA and M. JUNG. Use of NIRs for the rapid prediction of total N, minerals and starch in tropical root and tuber crops. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*. 2013, 41(3): 144–153. ISSN 0114-0671. DOI: 10.1080/01140671.2013.798335.
- LI, X., Y. WEI, J. XU, X. FENG, F. WU, R. ZHOU, J. JIN, K. XU, X. YU and Y. HE. SSC and pH for sweet assessment and maturity classification of harvested cherry fruit based on NIR hyperspectral imaging technology. *Postharvest Biology and Technology*. 2018, 143: 112–118. ISSN 0925-5214. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2018.05.003.
- LIU, Y. and Y. YING. Measurement of sugar content in Fuji apples by FT-NIR spectroscopy. *Journal of Zhejiang University Science*. 2004, 5(6): 651–655. ISSN 1673-565X. DOI: 10.1007/bf02840975.
- LIU, Y. and Y. YING. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples. *Postharvest Biology and Technology*. 2005, 37(1): 65–71. ISSN 0925-5214. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2005.02.013.
- LU, R. Predicting firmness and sugar content of sweet cherries using near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Transactions of the ASAE*. 2001, 44(5): 1265. ISSN 0001-2351. DOI: 10.13031/2013.6421.
- MANICKAVASAGAN, A., K. GANESHMOORTHY, M.R. CLAEREBOUDT, R. AL – YAHYAI and L. KHRIJI. Non-destructive measurement of total soluble solid (TSS) content of dates using near infrared (NIR) imaging. *Emirates Journal of Food and Agriculture*. 2014, 26: 970–976. ISSN 2079-052X. DOI: 10.9755/ejfa.v26i11.18102.
- MOLLER, S., S. TRAVERS, H.C. BERTRAM and M.G. BERTELSEN. Prediction of postharvest dry matter, soluble solids content, firmness and acidity in apples (cv. Elshof) using NMR and NIR spectroscopy: a comparative study. *European Food Research and Technology*. 2013, 237(6): 1021–1024. ISSN 1438-2377. DOI: 10.9755/ejfa.v26i11.18102.
- OLIVEIRA, DE, G.A., S. BUREAU, C.M.G.C. RENARD, A.B. PEREIRA-NETTO and F. CASTILHOS DE. Comparison of NIRS approach for prediction of internal quality traits in three fruit species. *Food Chemistry*. 2014, 143: 223–230. ISSN 0308-8146. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2013.07.122.
- ÖZDEMİR, I.S., S. BUREAU, B. ÖZTÜRK and F. SEYHAN. Effect of cultivar and season on the robustness of PLS models for soluble solid content prediction in apricots using FT-NIRS. *Journal of Food Science and Technology*. 2019, 56(1): 330–339. ISSN 0022-1155. DOI: 10.1007/S13197-018-3493-3.

- ÖZDEMİR, I.S., B. ÖZTÜRK, B. CELİK, Y. SARITEPE and H. AKSOY. Rapid, simultaneous and non-destructive assessment of the moisture, water activity, firmness and SO₂ content of the intact sulphured-dried apricots using FT-NIRS and chemometrics. *Talanta*. 2018, 186: 467–472. ISSN 0039-9140. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.05.007.
- PISSARD, A., V. BEATEN, J.M. ROMNÉE, P. DUPONT, A. MOUTEAU and M. LATEUR. Classical and NIR measurements of the quality and nutritional parameters of apples: a methodological study of intra-fruit variability. *Biotechnology, Agronomy, Sociology and Environment*. 2012, 16. ISSN 1370-6233. Dostupné z: <https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=8782&lang=en>.
- SHAFIEE, S. and S. MINAEI. Combined data mining/NIR spectroscopy for purity assessment on lime juice. *Infrared Physics and Technology*. 2018, 91: 193–199. ISSN 1350-4495. DOI: 10.1016/J.INFRARED.2018.04.012.
- SHAO, Y., Y. HE, E.H. GÓMEZ, A.H. PEREIRA, Z. QIU and Y. ZHANG. Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato 'Heatwave' (*Lycopersicon esculentum*) quality characteristics. *Journal of Food Engineering*. 2007, 81(4): 672–678. ISSN 0260-8774. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.12.026.
- TRAVERS, S., M.G. BERTELSEN, K.K. PETERSEN and S.V. KUCHERYAVSKIY. Predicting pear (cv. Clara Frijs) dry matter and soluble solids content with near infrared spectroscopy. *LWT – Food Science and Technology*. 2014, 59(2): 1107–1113. ISSN 0023-6438. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.04.048.
- VILJEVAC, M.V., K. DUGALIĆ, I. MIHALJEVIĆ, V. TOMAŠ, D. VUKOVIĆ, Z. ZDUNIĆ, B. PUŠKAR and Z. JURKOVIĆ. Season, location and cultivar influence on bioactive compounds of sour cherry fruits. *Plant, Soil and Environment*. 2017, 63(9): 389–395. ISSN 1214-1178. DOI: 10.17221/472/2017-PSE.
- VITTAYAPADUNG, S., Z. JIEWEN, CH. QUANSHENG and R. CHUAVIROJ. Application of FT-NIR spectroscopy to the measurement of fruit firmness of 'Fuji' apples. *Maejo International Journal of Science and Technology*. 2008, 2(1): 13–23. ISSN 1905-7873.
- WANG, J., J. WANG, Z. CHEN and D. HAN. Development of multi-cultivar models for predicting the soluble solid content and firmness of European pear (*Pyrus communis* L.) using portable vis-NIR spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*. 2017, 129: 143–151. ISSN 0925-5214. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2017.03.012.
- WLODARSKA, K., I. KHMELINSKII and E. SIKORSKA. Evaluation of Quality Parameters of Apple Juices using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of Spectroscopy*. 2018, 8. ISSN 2314-4920. DOI: 10.1155/2018/5191283.
- ZHANG, Y., J.F. NOCK, Y.A. SHOFFE and C.B. WATKINS. Non-destructive prediction of soluble solids and dry matter contents in eight apple cultivars using near-infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*. 2019, 151: 111–118. ISSN 0925-5214. DOI: 10.1016/J.POSTHARVBIO.2019.01.009.

ZHU, D., B. JI, Z. QUING, C. WANG and M. ZUDE. The Detection of Quality Deterioration of Apple Juice by Near Infrared and Fluorescence Spectroscopy. *IFIP Advances in Information and Communication Technology*. 2010, 346. ISSN 1868-4238. DOI: 10.1007/978-3-642-18354-6_12.