

CAPITULO 7: **MEDIDAS CON MELOCOTONES Y** **NECTARINAS**

7.1 INTRODUCCIÓN

La tercera variedad de fruta estudiada con el primer prototipo fue el melocotón. Como los resultados fueron muy alentadores [7.1,2], en la segunda temporada se realizó un nuevo estudio con una variedad que presentaba dificultades al determinar su fecha óptima de recolección. A diferencia del resto de variedades, las nectarinas sólo fueron estudiadas en la segunda temporada con el prototipo de flujo continuo [7.3,4].

Una vez más, en el primer año se quiso estudiar la viabilidad de utilizar una nariz electrónica mientras que con el prototipo perfeccionado se buscaron objetivos con un claro interés comercial debido a los buenos resultados obtenidos con el prototipo inicial.

7.2 ESTUDIO DE VIABILIDAD

7.2.1 Objetivos

Como en todos los ejemplos anteriores, el principal objetivo de la primera temporada era comprobar si la nariz electrónica detectaba el proceso de maduración de

melocotones. Para comprobarlo se realizaron múltiples medidas y se plantearon dos objetivos concretos: La clasificación en tres categorías de maduración de las piezas medidas con la nariz y la determinación de los días transcurridos desde la recolección a cada medida.

Una vez más hay que recordar que la clasificación ideal del estado de maduración la realizó un operario de forma subjetiva, aunque apoyado en técnicas destructivas como la penetromía. Sin embargo, la determinación de los días de “shelf life” de las piezas eran datos objetivos que, como veremos, la nariz fue capaz de estimar con bastante precisión.

7.2.2 Metodología experimental

Para el estudio inicial se escogieron melocotones de la variedad “blanca” recolectados en la zona de Cambrils, en la provincia de Tarragona. Se realizaron tres recolectas los días 14 y 28 de julio y el 18 de agosto. En cada una de ellas se seleccionaron 60 melocotones que se dividieron en 3 grupos de 20 muestras cada uno.

Cada grupo de 20 piezas se subdividió en un subgrupo de medida y otro de reserva para poder aplicar técnicas destructivas en paralelo a las mediciones con nariz electrónica. Como ya se aplicó en las otras variedades, las muestras de cada grupo se emparejaron intentando maximizar la semejanza en peso, tamaño y estado de maduración. Cada vez que una muestra era sacrificada para obtener parámetros de calidad era substituida por su pareja del grupo de reserva.

Una vez recolectados, los melocotones se almacenaron a temperatura ambiente (20 °C) y se iban midiendo a lo largo de su “shelf life”, desde el día de la recolecta hasta que se consideraban podridos. En cada jornada se realizaron 5 medidas con la nariz electrónica, de manera que dos de los tres grupos de cada recolecta fueron medidos dos veces mientras que el tercero sólo una. Entre medidas se dejaba una hora de reposo para que los sensores recuperasen su estado inicial. Al final de cada jornada se escogía al azar un

melocotón de cada uno de los tres grupos y se practicaba en él la penetromía, la medición de la acidez y el contenido en sólidos solubles.

Grupo	Número de medidas
1	10
2	10
3	9
4	9
5	8
6	9
7	9
8	8
9	8

Tabla 7.1: Medidas con nariz electrónica realizadas para cada grupo

Como se realizaron tres recolectas de 60 melocotones cada una, un total de 180 melocotones fueron utilizados en las mediciones, repartidos en 9 grupos diferentes que inicialmente tenían 20 muestras. El número total de mediciones con la nariz electrónica fue de 84. Tras una inspección inicial se descartaron 4 de ellas al presentar comportamientos anormales en los transitorios de los sensores, por lo que al final fueron 80 medidas las que se utilizaron en el estudio. La tabla 7.1 lista el número de medidas realizadas sobre cada uno de los 9 grupos de melocotones. Se realizaron mediciones a diario salvo limitaciones en los recursos, y en cada jornada se practicaron las técnicas destructivas.

7.2.3 Evolución de la señal

Las primeras mediciones con melocotones mostraron la debilidad de la señal que se obtenía, por lo que optó por realizar varias pruebas hasta encontrar la manera de garantizar una señal libre de interferencias para poder realizar el seguimiento de la maduración con garantías.

La figura 7.1 muestra la respuesta de los sensores ante sucesivas inyecciones en la cámara de medición de la atmósfera de la cámara que contiene la fruta tras una hora de

concentración. En ella se puede observar como tras cada inyección (hay 4) los sensores responden con un transitorio de conductancia. Por lo tanto, se consideró adecuado realizar cuatro inyecciones en cada medida para asegurar una señal adecuada para los posteriores análisis con algoritmos de reconocimiento de patrones.

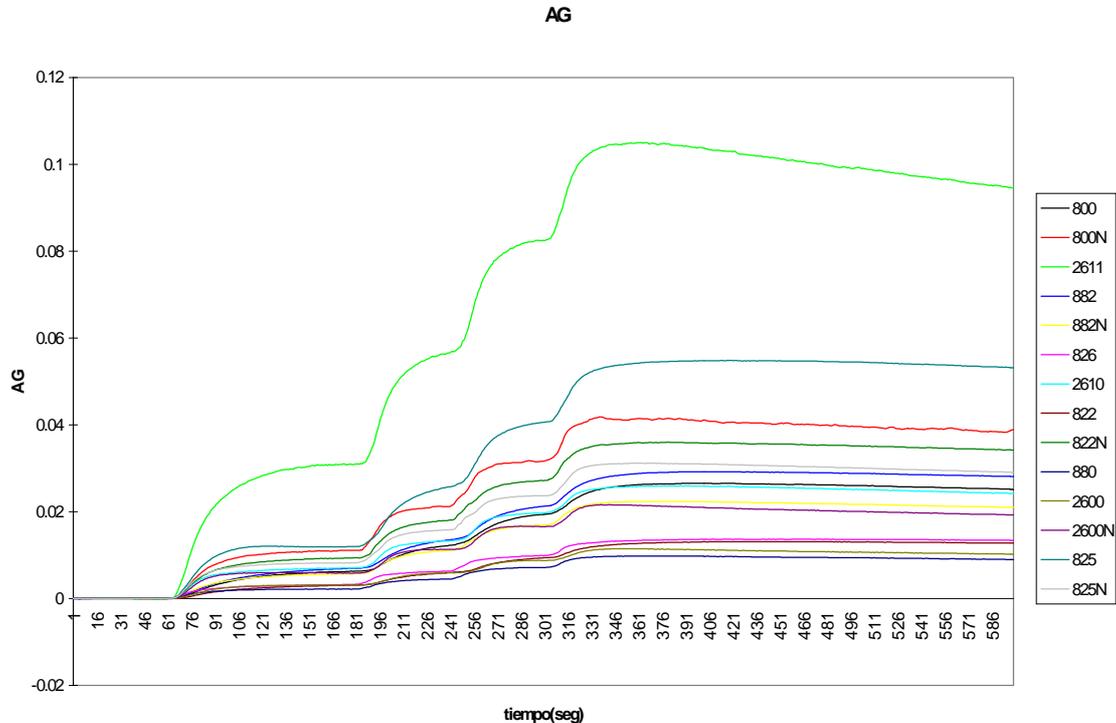


Figura 7.1: Evolución de la señal de los sensores tras sucesivas inyecciones de volátiles generados por melocotones

Una vez realizadas todas las medidas con cuatro inyecciones, el estudio de la evolución a lo largo del proceso de maduración permitió constatar que el parámetro que mejor seguía dicho proceso era el incremento de conductancia tras la tercera inyección. El utilizar como parámetro lo que ocurre tras sucesivas inyecciones tiene varias ventajas. Además de proporcionar una señal de mayor nivel (y por lo tanto con menos interferencias) [7.5] hay un estudio sobre el uso de inyecciones sucesivas en el que se concluye que los resultados son más repetitivos. La no utilización de la última inyección se debe a que las evoluciones que se observan no son tan claras, quizás por la saturación de los sensores ante tanta repetición del proceso de inyección de volátiles.

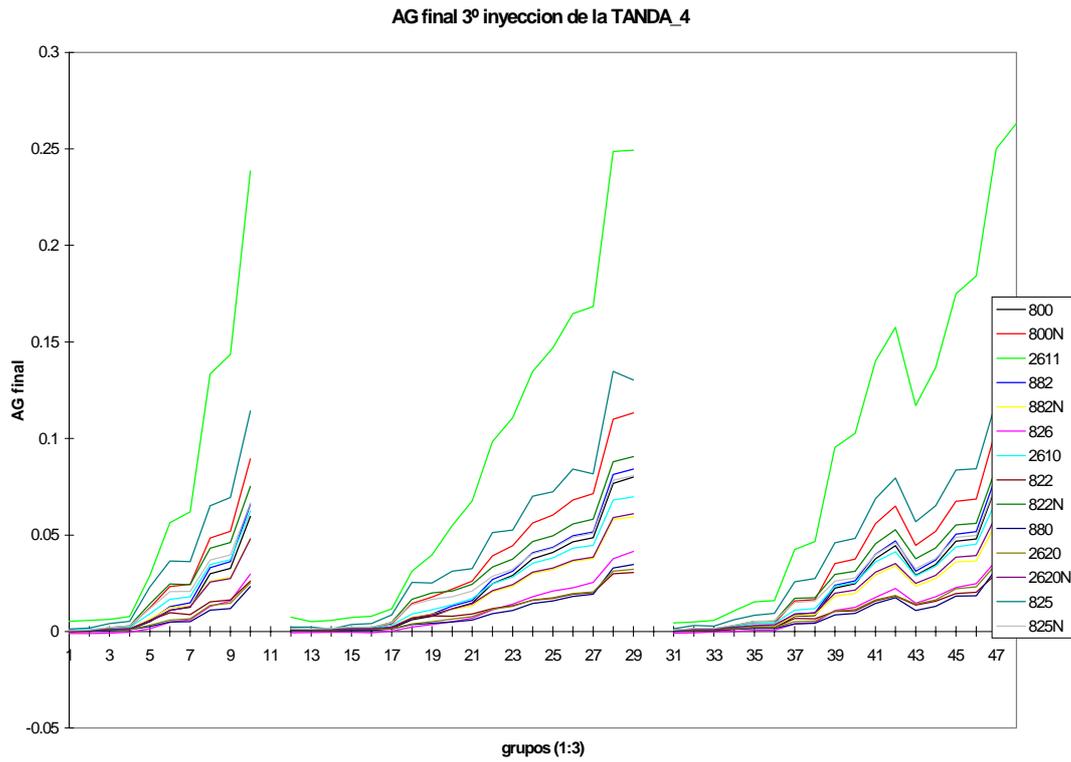


Figura 7.2: Evolución de la señal para los tres primeros grupos de melocotones

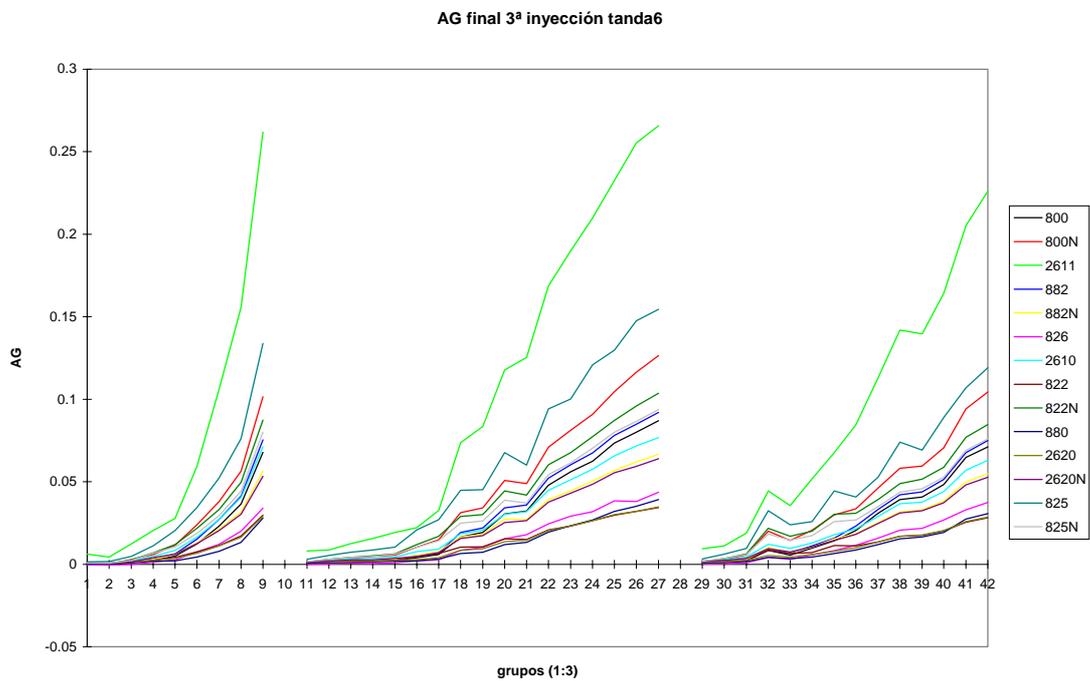


Figura 7.3: Evolución de la señal para los tres últimos grupos de melocotones

Una vez garantizada una señal libre de interferencias y con cierta repetitividad la característica más importante a encontrar es la existencia de una evolución en la señal que permita seguir el proceso de maduración. La figura 7.2 muestra la evolución que se observa con el parámetro ΔG de la tercera inyección (a partir de ahora $\Delta G3$). Para demostrar que el incremento de señal no es debido a la deriva de los sensores, las figuras 7.2 y 7.3 muestran las evoluciones de 6 de los 9 grupos, los tres de la primera recolecta y los tres de la tercera. En ellas se puede observar como los valores del primer día de las medidas de los grupos 7,8 y 9 son muy inferiores a los de los últimos días de las medidas de los primeros tres grupos y parecidos a los de los primeros días de los mismos, prueba clara de que la señal aumenta debido al incremento de volátiles producidos al madurar la fruta y no a derivas temporales.

7.2.4 Resultados

Para comprobar la resolución del primer prototipo se aplicaron análisis PCA con las medidas realizadas en cada una de las recolectas. Estos diagramas se realizaron utilizando el parámetro $\Delta G3$. Se exploraron proyecciones con varias componentes principales aunque las tendencias de maduración ya se encontraron en la primera componente principal.

La figura 7.4 muestra el diagrama PCA para las medidas con los grupos de la primera recolecta (grupos 1,2 y 3). Cada medida esta representada por un círculo de diferente color según el grupo (rojo para el primero, azul para el segundo, añil para el tercero) y un número que indica el número de orden de la medida. En ella se puede observar como las primeras medidas están concentradas a la izquierda del diagrama y posteriormente se van desplazando al centro de la proyección. Este comportamiento se repite para las tres recolectas, una clara indicación de que la nariz tiene suficiente resolución para seguir el proceso de maduración de los melocotones.

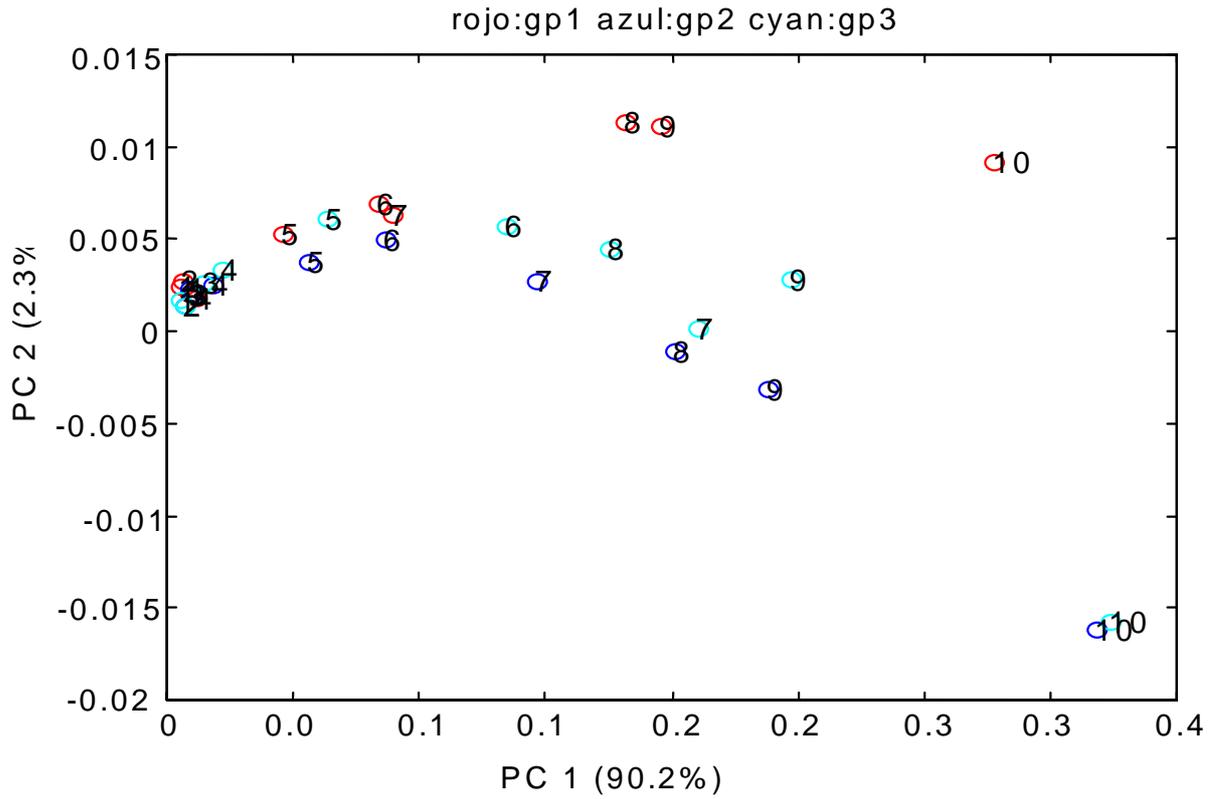


Figura 7.4: Análisis PCA para los tres grupos de la primera recolecta de melocotones

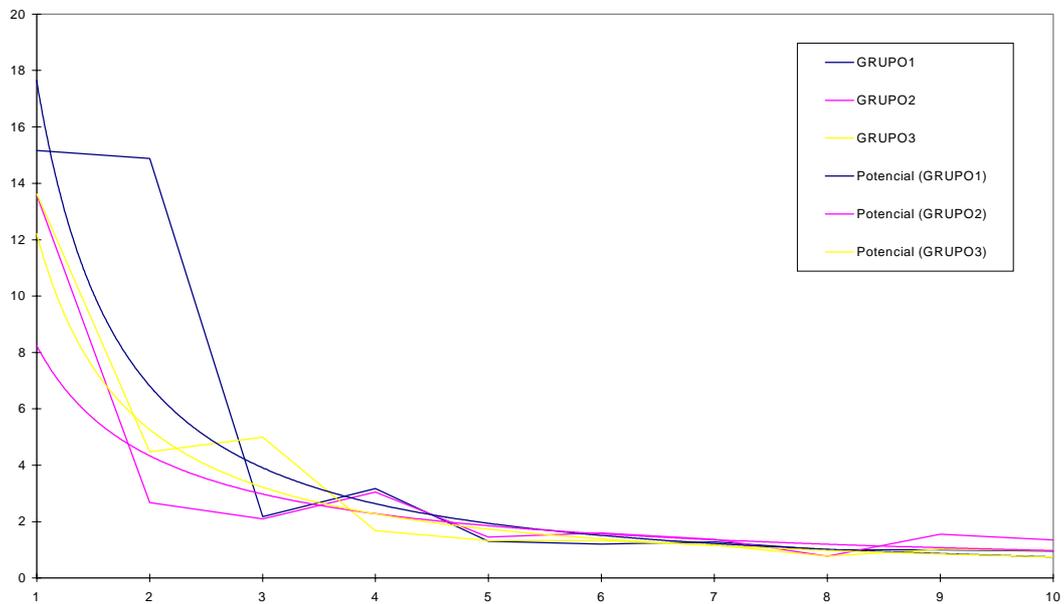


Figura 7.5: Penetromía a lo largo del tiempo para los tres primeros grupos. Datos reales e interpolados

Al igual que con peras y manzanas, se practicaron análisis destructivos para orientar al operario que debía clasificar las piezas en verdes, maduras y sobremaduras. La figura 7.5 muestra los resultados de firmeza para los grupos 1, 2 y 3. En ella se muestran rectas que unen los valores obtenidos y tres curvas que interpolan los resultados para intentar extraer la tendencia general y filtrar las interferencias introducidas por la propia variabilidad de la fruta. Comportamientos parecidos se obtuvieron para el resto de grupos.

El resto de parámetros destructivos no presentaron tendencias claras que permitiesen ayudar a determinar las tres categorías de maduración que el operario debía establecer, por lo que se basó, fundamentalmente, en la firmeza de las piezas. La tabla 7.2 muestra los valores que arbitrariamente se consideraron frontera entre las tres categorías de madurez.

	Verdes	Maduros	Sobremaduros
Melocotones	$p > 4 \text{ kg}$	$1.5 \text{ kg} < p < 4 \text{ kg}$	$p < 1.5 \text{ kg}$

Tabla 7.2: Valores frontera de penetromía para las tres categoría de maduración

Para realizar las clasificaciones se utilizó una red neuronal con estructura similar a la descrita en capítulos anteriores. Los sensores se escogieron, fundamentalmente, atendiendo al criterio de sensibilidad aunque también se intentó incluir aquellos cuyo comportamiento se desmarcaba de la tendencia general, por si aportaban información útil. La tabla 7.3 lista los sensores escogidos para probar las diferentes combinaciones.

Sensores
800N
825
825N
2610
800
882N
822N

Tabla 7.3: Sensores escogidos para la red neuronal

El entrenamiento se hizo mediante una validación cruzada por grupos (de orden 9). De esta forma, se realizaron 9 iteraciones en cada una de las cuales se evaluó con las medidas de uno de los grupos mientras el aprendizaje se hizo con los ocho restantes. Una vez más, esta aproximación redujo a 9 veces el costoso proceso (computacionalmente hablando) de entrenar una red neuronal de las 80 que serían necesarias con un “leave-one-out”.

Variables	n° sensor	Sensores	n° inputs	Neuronas ocultas	Aciertos/ medidas	% ok
Go,G3,p,s	4	800N, 2610, 825, 825N	10	6	67/80	83.75
Go,G3,p,s	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	16	8	66/80	82.5
Δ G3,p,s	4	800N, 2610, 825, 825N	6	6	66/80	82.5
Δ G3,p,s	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	9	6	67/80	83.75
Δ G3,p,s	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	9	2,4,6,8,10	66,63,68,69,69 /80	86.25
Δ G3,p	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	8	6	60/80	75
Δ G3,s	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	8	6	65/80	81.25
Δ G3	7	800, 800N, 882N, 2610, 822N, 825, 825N	7	6	57/80	71.25
Δ G3,p,s	2	825, 822N	4	2,4,6	70,73,72/80	<u>91.25</u>
Δ G3,p,s	3	825, 822N, 800	5	2,4,6	69,70,70/80	87.5

Tabla 7.4: Mejores resultados obtenidos en la clasificación por madurez de los melocotones

La tabla 7.4 muestra los mejores resultados obtenidos. De entre los mismos destaca la comparación, para una misma combinación de parámetros de sensores, de los resultados obtenidos con la presencia o ausencia de las señales de normalización. En esa comparación se puede observar perfectamente como estas señales ayudan claramente a mejorar los resultados. Por otro lado, en la tabla se refleja el hecho de que los mejores resultados son aquellos en los que se utiliza el incremento de conductancia (Δ G) de cada sensor, en detrimento de la combinación conductancia inicial y conductancia final (Gi, Gf), que obtiene peores resultados.

Variable s	n° sensores	Sensores	n° inputs	Neuronas ocultas	Aciertos/ medidas	% ok
$\Delta G3,p,s$	2	822N, 825	3	2,4,6	58,56,59/80	73.75
$\Delta G3,p,s$	2	822N, 825	3	2,4,6	65,70,66/80	87.5
AG3	2	822N, 825	2	2,4,6	60,55,57/80	75
$\Delta G3,p,s$	2	800, 800N	4	2,4,6	73,70,70/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	800, 882N	4	2,4,6	72,72,72/80	90
$\Delta G3,p,s$	2	800, 822N	4	2,4,6	71,71,69/80	88.75
$\Delta G3,p,s$	2	800, 2610	4	2,4,6	73,69,72/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	800, 825	4	2,4,6	73,71,71/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	800, 825N	4	2,4,6	66,67,68/80	85
$\Delta G3,p,s$	2	800N, 882N	4	2,4,6	72,68,70/80	90
$\Delta G3,p,s$	2	800N, 822N	4	2,4,6	69,70,73/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	800N, 2610	4	2,4,6	71,70,70/80	88.75
$\Delta G3,p,s$	2	800N, 825	4	2,4,6	69,69,70/80	87.5
$\Delta G3,p,s$	2	800N, 825N	4	2,4,6	70,69,70/80	87.5
$\Delta G3,p,s$	2	882N, 822N	4	2,4,6	71,69,71/80	88.75
$\Delta G3,p,s$	2	882N, 2610	4	2,4,6	74,68,69/80	92.5
$\Delta G3,p,s$	2	882N, 825	4	2,4,6	71,72,71/80	90
$\Delta G3,p,s$	2	882N, 825N	4	2,4,6	68,68,68/80	85
$\Delta G3,p,s$	2	822N, 2610	4	2,4,6	73,72,70/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	822N, 825	4	2,4,6	70,73,72/80	91.25
$\Delta G3,p,s$	2	822N, 825N	4	2,4,6	70,68,70/80	87.5
$\Delta G3,p,s$	2	2610, 825	4	2,4,6	72,74,70/80	92.5
$\Delta G3,p,s$	2	2610, 825N	4	2,4,6	71,70,70/80	88.75
$\Delta G3,p,s$	2	825, 825N	4	2,4,6	70,68,69/80	87.5

Tabla 7.5: Resultados de clasificación con dos sensores

Teniendo en cuenta que los mejores resultados se producen cuando sólo se utilizan dos sensores, se realizó una búsqueda más exhaustiva de la combinación óptima de sensores probando todas las combinaciones posibles con dos sensores. Los mejores resultados quedan reflejados en la tabla 7.5, en la que se observa que se llega a un 92.5% de acuerdo entre la clasificación hecha por el operario y la realizada por la red (recordemos que, en la fase de aprendizaje, la red aprende a clasificar según el criterio del operario). Hay que destacar que en la mejor combinación, ninguno de los seis errores es entre

categorías extremas, ya que ninguna medida verde es clasificada como sobremadura ni a la inversa.

Un último objetivo con el primer prototipo fue el intentar que la nariz determinase el número de días de “shelf life” de las muestras medidas. Una vez más se utilizó una red neuronal que en este caso solo tenía una neurona en la capa de salida. El valor numérico de la salida debía proporcionar el número de días que habían transcurrido desde la recolecta hasta la medida con la nariz.

Bajo un entrenamiento “leave-one-group-out” se utilizaron todos los sensores de la tabla 7.3 más peso y superficie. La salida de la red fue escalada para que los valores analógicos designasen el número de días con valores comprendidos entre 0 y 1. Los resultados fueron suficientemente buenos como para no buscar combinaciones mejores, ya que estimaron con un error inferior a un día los intervalos de shelf life de las 80 medidas evaluadas.

7.2.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos son tan buenos como los obtenidos para las peras, por lo que es posible afirmar que el primer prototipo es capaz de seguir sin problemas el proceso de maduración de melocotones blancos. Por otro lado, la determinación del número de días de shelf life es una clara prueba de que con mediciones objetivas la nariz electrónica también es capaz de proporcionar buenos resultados.

La única dificultad radica en la obtención de una señal lo suficientemente fuerte como para que las tendencias no queden enmascaradas por otro tipo de interferencias. Aunque la solución aportada (realizar varias inyecciones) permite obtener buenos resultados, el segundo prototipo se diseñará con el objetivo de aumentar la señal automatizando el proceso de muestreo.

7.3 MEDIDAS EN FLUJO CONTINUO

7.3.1 Objetivos

Con el primer prototipo se demostró que con los melocotones también es posible seguir el proceso de maduración a temperatura ambiente. De todas formas, para obtener una buena señal (sobre todo durante los primeros días, cuando la fruta todavía no ha madurado) es necesario realizar varias inyecciones. El segundo prototipo elimina esta necesidad además de automatizar todo el proceso.

Por ese motivo el objetivo de las experiencias con melocotones y nectarinas realizadas en la segunda temporada dejó de ser el simple seguimiento del proceso de maduración para buscar problemas reales que la nariz pudiese solucionar. Por ese motivo, se fijó como objetivo principal el determinar el momento óptimo de recolección para variedades en las que era difícil tomar dicha decisión por métodos convencionales.

Como objetivo secundario, al igual que en todas las experiencias realizadas en la segunda temporada, se realizó un estudio de correlación entre los parámetros de calidad de fruta y las señales de la matriz de sensores del sistema de olfato electrónico para ver si el prototipo era capaz de extraer datos de forma no destructiva que pudiesen servir para extrapolar información que sólo puede ser obtenida por técnicas convencionales que, o bien son destructivas o su aplicación dista mucho de ser práctica.

7.3.2 Metodología experimental

Para este estudio se utilizaron melocotones “Royal Glory” (*Prunus persica* L, Batsch; cv Royal Glory) y nectarinas “Big Top” (*Prunus persica* L, Batsch; cv Big Top). La fincas en las que se cosecharon estaban en Tarragona. Se realizaron nueve recolectas, desde el 10 de junio hasta el 7 de Julio. La separación entre diferentes recolectas fue variando para maximizar la cantidad de información en torno a la teórica fecha óptima de recolecta .

En cada recolecta se recogieron 60 piezas de cada variedad y se dividieron en cuatro grupos de quince piezas. Un primer grupo de cada variedad se asignó a medidas de etileno. Un segundo grupo se destinó a analizar componentes aromáticos; el tercero se utilizó para aplicar medidas físico-químicas y el último se mantuvo en condiciones de “shelf life” para seguir su maduración con la nariz electrónica. Todos los grupos fueron medidos con la nariz electrónica el mismo día de la recolecta. Tras las medidas, los tres primeros se enviaron a Lleida para extraer de ellos todos los parámetros de calidad planeados. La tabla 7.6 resume la planificación experimental que se aplicó a cada recolecta. Para la mayoría de los parámetros se obtuvo una pareja por cada recolecta, lo que significa que se disponía de nueve puntos de correlación para la gran mayoría de parámetros de calidad.

Grupo	Número de muestras	Medidas con la nariz electrónica	Medidas de etileno	Medidas de aromas	Medidas físico-químicas
1	15	Día de cosecha	Desde el día 2 al 7		
2	15	Día de cosecha		Día 3	
3	15	Día de cosecha			Día 4
4	15	Desde el día 1 al 7			

Tabla 7.6: Medidas realizadas tras cada recolecta (válido para las dos variedades)

Las medidas aromáticas se realizaron el tercer día tras la recolecta y se emparejaron con las medidas de nariz electrónica realizadas con las mismas muestras el día de la recolecta. Las medidas físico-químicas se realizaron cuatro días después de cada recolecta y fueron emparejadas con las realizadas con la nariz electrónica para las mismas muestras (grupo tres) el día de la recolecta.

Como las medidas de etileno con el grupo 1 se realizaron diariamente durante toda la semana siguiente a la recolecta, se pudieron obtener más puntos de correlación al emparejar dichas medidas con las de “shelf life” realizadas en Tarragona. Hay que destacar que estas correlaciones se realizaron entre medidas realizadas el mismo día pero con muestras diferentes. Además, aunque en la Universidad de Lleida estas

medidas se realizaron diariamente, los recursos en Tarragona no permitieron un seguimiento diario de la maduración en shelf life del grupo 4 de cada recolecta.

7.3.3 Clasificación no supervisada

El objetivo primordial de este experimento era ver si con la nariz electrónica se capta algún comportamiento que permita determinar el momento óptimo de recolecta de las variedades de melocotón y nectarinas estudiadas. Para ello es necesario que la nariz electrónica sea capaz de detectar diferencias entre las medidas realizadas el día de cada recolecta. Como para cada variedad hubo un total de nueve recolectas y en cada una de ellas se midieron cuatro grupos diferentes de fruta, se dispone de 36 medidas para realizar agrupaciones no supervisadas. El resultado ideal sería poder agrupar las medidas por cosecha, formando nueve categorías en cada una de las cuales estuviesen las cuatro medidas realizadas el día de cada recolecta.

En primer lugar se probaron diferentes proyecciones PCA utilizando el parámetro incremento de conductancia (ΔG) de todos los sensores. Se utilizó este parámetro para minimizar cualquier influencia debida a derivas o condiciones iniciales de los sensores, ya que esta clasificación está íntimamente ligada al paso del tiempo. Al igual que para el resto de los estudios realizados, los sensores FIS-SB ya no se utilizaron por presentar derivas temporales. Estas derivas fueron encontradas con las medidas de calibración realizadas durante las medidas con manzanas “pinklady”. El mismo estudio sirvió para corroborar que el resto de sensores no presentaban derivas apreciables en un período aproximado de un mes.

La figura 7.6 muestra, a la izquierda, el análisis PCA con las 36 medidas realizadas con la nariz electrónica el mismo día de recolecta para las nectarinas Big Top. La proyección se realiza sobre las dos primeras componentes principales. En dicha gráfica se puede observar como las medidas que pertenecen a las cosechas 1, 2 y 3 se agrupan perfectamente en tres clusters diferentes, con poca varianza entre las medidas de una

misma agrupación. Las medidas realizadas en cosechas posteriores no se agrupan debido a la gran varianza existente entre medidas de una misma recolecta.

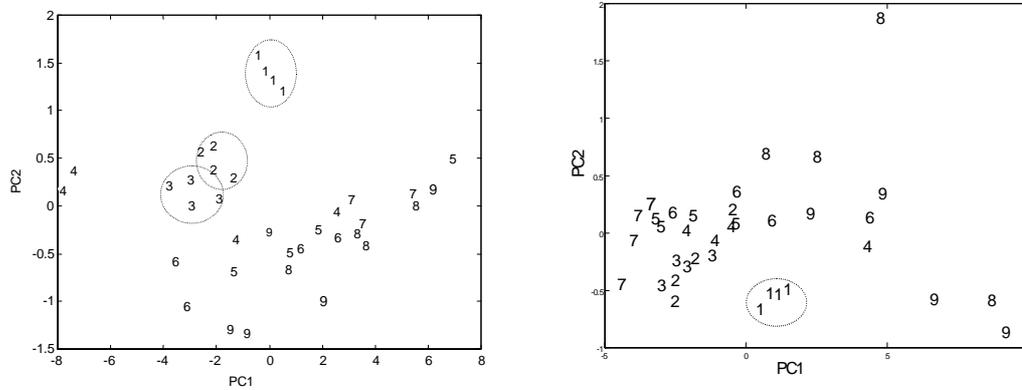


Figura 7.6: Diagrama PCA de las medidas hechas con el prototipo para nectarinas (izquierda) y melocotones (derecha)

La parte derecha de la figura 7.6 muestra los resultados obtenidos con las 36 medidas realizadas con melocotones Royal Glory. En este caso las agrupaciones no están tan claras. La única agrupación clara es la de la primera cosecha. A partir de ese momento las medidas se dispersan por todo el gráfico, por lo que a partir de la segunda recolecta se aprecia una variabilidad creciente en sucesivas recolectas.

Como ya se ha comentado, tras las mediciones con nariz electrónica la mayoría de las piezas medidas fueron enviadas a Lleida para un completo análisis de calidad. Tras ese análisis se concluyó que las nectarinas Big Top empezaron su proceso de maduración entre la tercera y cuarta cosecha, mientras que en el caso de los melocotones el proceso empezó entre la primera y segunda cosecha.

Curiosamente, la distribución de las medidas en los diagramas PCA fueron la clave para determinar las cosechas óptimas utilizando la nariz electrónica. Como el proceso de maduración no despierta al mismo momento en todas las piezas de fruta, es lógico observar un aumento de la variabilidad cuando las primeras piezas empiezan a madurar. Por el contrario, mientras dicho proceso no ha comenzado y todas las piezas son verdes las medidas deben ser mucho más repetitivas. Si nos fijamos en las proyecciones

podemos comprobar como el aumento de la variabilidad empieza precisamente en el momento en el que empieza la maduración según los indicadores de calidad, tanto en el caso de los melocotones como en el de las nectarinas. Por lo tanto, se puede concluir que la nariz es capaz de detectar el comienzo de dicho proceso que es justo cuando deben ser recolectadas las piezas si se quiere que lleguen en buen estado al consumidor.

Clase	Cosecha
1	1,1,1,1,2
2	2,2,2,3
3	3,3,3
4	4,4,5,7,8,9
5	4,5,5,5,6,9
6	6,6
7	4,6,7,7,7,8
8	8,8
9	9,9

Tabla 7.7: Clasificación Fuzzy Art para nectarinas Big Top

Clase	Cosecha
1	1,1,3,3,3,6
2	1,1,2
3	2,2,2,3
4	4,4,4,5,5,5,6,7,7
5	4,6,6,8
6	7,7
7	8,8
8	8,9,9,9
9	9

Tabla 7.8: Clasificación Fuzzy Art para melocotones Royal Glory

Para corroborar este comportamiento con otros métodos se realizó una clasificación no supervisada utilizando una red Fuzzy Art. La tabla 7.7 muestra los mejores resultados obtenidos para las muestras Big Top. El algoritmo crea nueve categorías (supuestamente para las nueve recolectas) y en la clasificación se puede ver el aumento de la varianza a partir de la cuarta cosecha. Así, mientras las cosechas 1, 2 y 3 están bastante agrupadas el resto de medidas están esparcidas por el resto de categorías. La tabla 7.8 muestra las clasificaciones obtenidas para los melocotones. En este caso prácticamente no se puede

observar ninguna tendencia, algo que ya se intuía debido a que en su diagrama PCA este comportamiento no es tan claro.

7.3.4 Correlación entre indicadores de calidad y señales de la matriz de sensores

Como objetivo secundario se propuso correlar las señales de los sensores del prototipo con los valores obtenidos para los indicadores de calidad. La tabla 7.9 muestra las relaciones entre las medidas con nariz electrónica y las medidas de calidad que fueron correladas. Se detalla, por ejemplo, si las medidas fueron sobre las mismas piezas, si fueron el mismo día y el número de puntos que se pueden emparejar.

Tipo de medida	Día de la medida	Mismo día que medida con nariz?	Mismas muestras que medida con nariz?	Puntos de medida
Etileno	2-7	Sí	No	24
Aromáticas	3	No	Sí	9
Físico-químicas	4	No	Sí	9

Tabla 7.9: Características de las correlaciones entre indicadores de calidad y señales del sistema

Como se puede observar, salvo para las mediciones con etileno (en las que se pueden correlar 24 puntos) en el resto de los casos solo hay nueve parejas de datos con las que trabajar. La idea es ver si la nariz electrónica es capaz de predecir cada uno de los indicadores a partir de la señal registrada en la matriz de sensores del prototipo.

Como el número de puntos para correlar era muy reducido se optó por no utilizar redes neuronales y se utilizaron modelos PLS para realizar las predicciones. Para aprovechar al máximo las medidas se utilizó una aproximación “leave-one-out”, de manera que para cada indicador se ajustaron nueve modelos PLS con 8 medidas para evaluarlos con la medida restante. Como en todos los estudios anteriores, los datos de entrenamiento fueron autoescalados y los de evaluación centrados y escalados por la media y varianza del conjunto de aprendizaje.

Como se incluyeron todos los sensores de la matriz (de los que se extrajeron los parámetros típicos), humedad en el interior de la cámara de medida, valores de peso y superficie medios de las piezas, se aplicó un algoritmo genético para encontrar una buena combinación de parámetros con la que realizar predicciones ajustadas. El algoritmo genético utilizado está acoplado a las rutinas PLS y realiza validaciones cruzadas para encontrar la combinación que ofrece un error cuadrático medio más bajo. Los parámetros aplicados a la rutina genética son los mismos que se utilizaron con peras.

Parámetro	Ssq	Coef.Corr.	Lv
<u>Firmeza</u>	1.69	0.94	5
SSC	11	0.22	4
Acidez	7.1	0.68	2
Tono (cara más colorada)	17	0.03	2
<u>Saturación</u> (cara más colorada)	4.3	0.79	4
<u>Tono</u> (cara menos colorada)	0.3	0.99	7
Saturación (cara menos colorada)	2.57	0.63	4

Tabla 7.10: Predicción de parámetros físico-químicos para las nectarinas

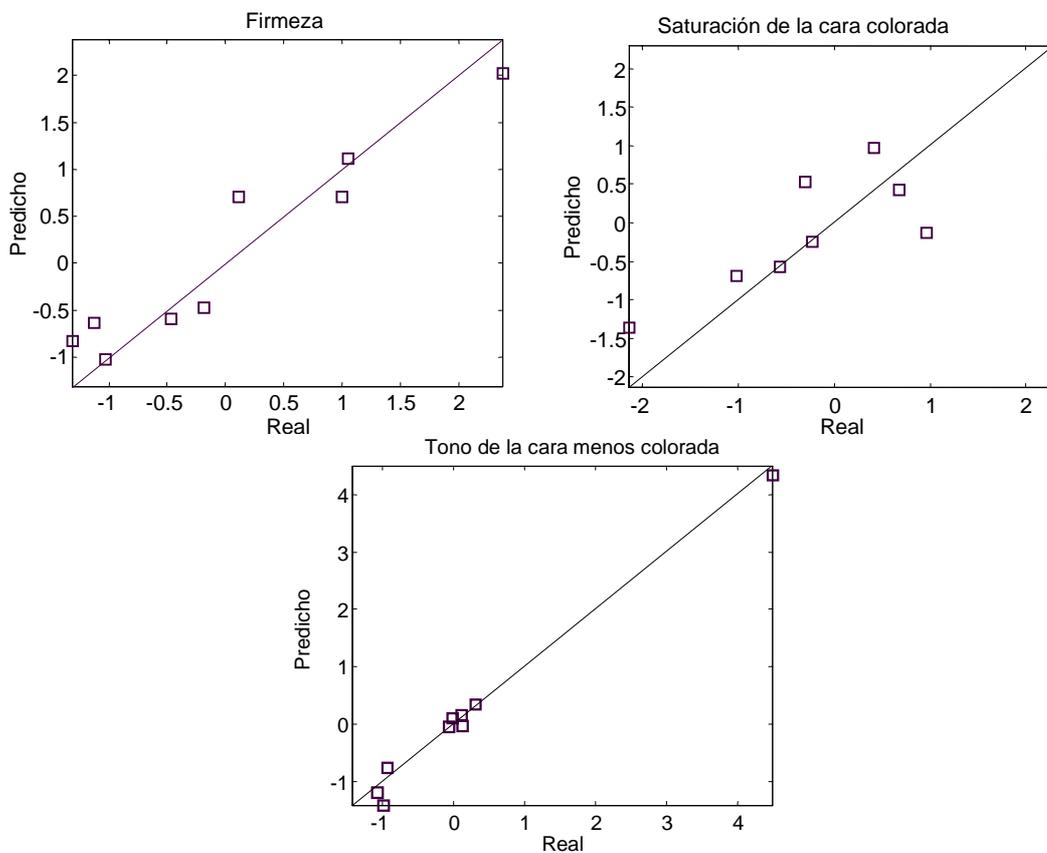


Figura 7.7: Mejores predicciones para parámetros físico-químicos para las nectarinas

Parámetro	Ssq	Coef. Corr.	Lv
Firmeza	3.5	0.94	6
SSC	4.88	0.95	5
Acidez	7.05	0.65	2
Tono (cara más colorada)	1.53	0.98	4
Saturación (cara más colorada)	14	-0.5	1
Tono (cara menos colorada)	14	0.68	4
Saturación (cara menos colorada)	15	0.39	2

Tabla 7.11: Predicción de parámetros físico-químicos para los melocotones

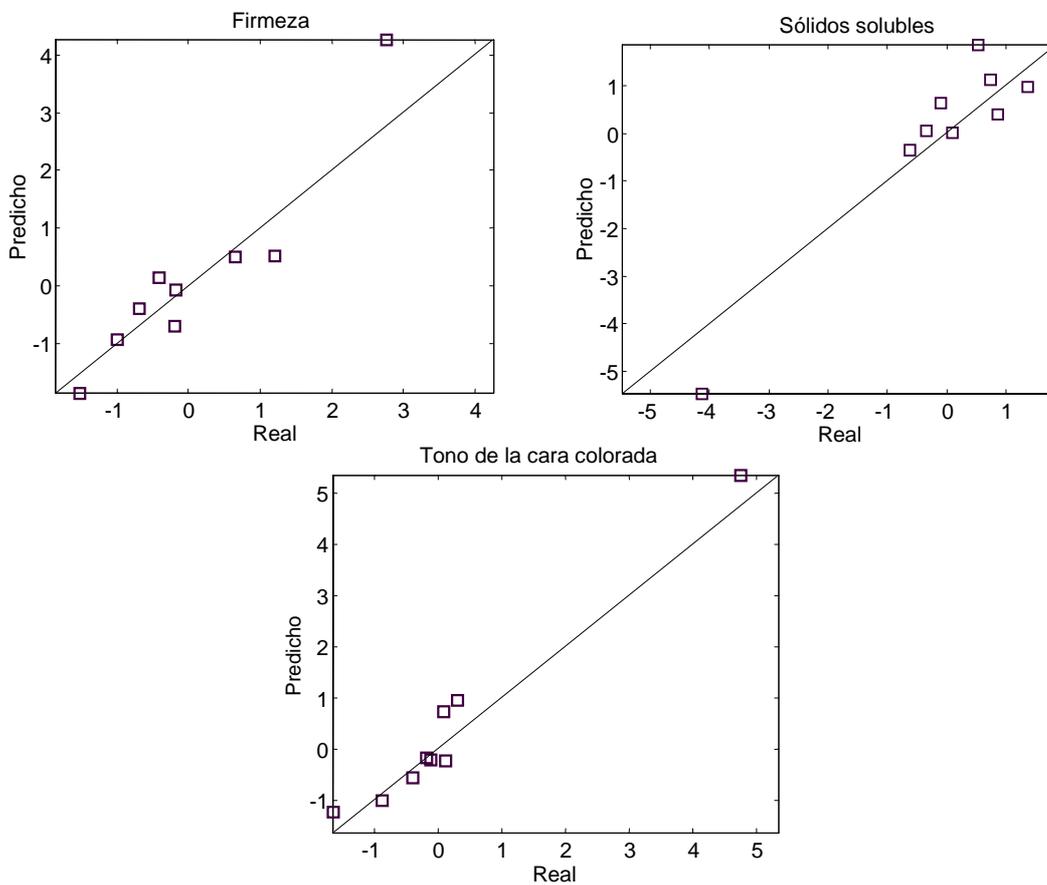


Figura 7.8: Mejores predicciones para parámetros físico-químicos para los melocotones

La tabla 7.10 muestra el coeficiente de correlación, el error cuadrático medio y el número de variables latentes del mejor modelo PLS encontrado por el algoritmo genético para la predicción de cada uno de los parámetros físico-químicos estudiados para las nectarinas Big Top. Se puede observar como las mejores predicciones son para la firmeza, el tono de la cara menos colorada, y, ya con menor acierto, la saturación de la cara más coloreada. La figura 7.7 muestra una representación gráfica para estos tres parámetros. Una vez más, hay que recordar que los valores numéricos han sido centrados y escalados, por lo que no tienen un significado físico directo. La tabla 7.11 resume los resultados obtenidos para los melocotones Royal Glory. De los datos se puede concluir que las buenas predicciones son para la firmeza, el tono de la cara más colorada y, en menor medida, a los contenidos en sólidos solubles. La figura 7.8 ilustra las predicciones realizadas para estos parámetros.

En lo que respecta a los componentes aromáticos, el etanol, acetato de hexilo, acetato z-3 de hexenilo y hexanal fueron los mejor predichos para las nectarinas Big Top. La figura 7.9 muestra las cuatro mejores predicciones y la tabla 7.12 muestra los resultados para todos los volátiles. En el caso de los melocotones también se realizó alguna predicción ajustada como el butirato de etilo, la γ -octalactona el 1-propanol y, en menor medida, el limonelo. La figura 7.10 muestra estas predicciones y la tabla 7.13 resume los resultados.

En el caso del etileno se tenían 24 puntos para correlar. Se procedió con la misma metodología que con los componentes aromáticos y se obtuvo una buena predicción para las nectarinas (con un coeficiente de correlación de 0.92). Sin embargo, con los melocotones Royal Glory los resultados fueron decepcionantes. La figura 7.11 muestra ambas predicciones.

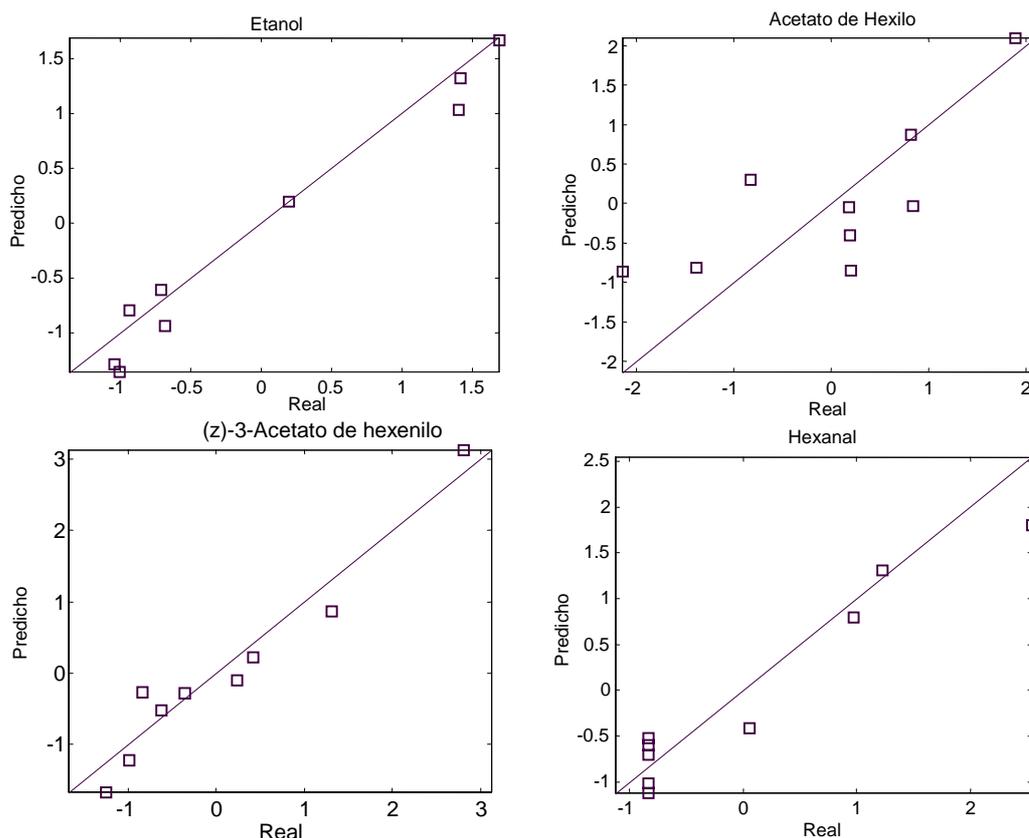


Figura 7.9: Mejores predicciones aromáticas para las nectarinas Big Top

Aroma	Ssq	Coef.Corr.	Lv
Acetato de Etilo	15.72	0.47	4
<u>E</u> tanol	0.42	0.98	8
Acetato de Propilo	21.04	0.43	9
Acetato 2-mepropilo	24.99	0.51	1
1-Propanol	22.89	-0.05	1
Acetato de Butilo	35.83	0.47	1
1-Butanol	8.24	0.63	7
Limonelo	8.14	0.67	8
<u>A</u> cetato de hexilo	3.21	0.88	4
<u>A</u> cetato (Z)-3-hexenil	1.15	0.96	6
(E)-2-hexenol	156.29	0.36	7
Linalool	9.76	0.60	1
Benzaldehido	121.09	0.28	3
γ -octalactona	17.75	0.06	2
δ -octalactona	7.90	0.55	2
γ -decalactona	11.46	0.14	1
<u>H</u> exanal	1.097	0.96	6

Tabla 7.12: Resultados de predicción para los componentes aromáticos de las nectarinas Big Top

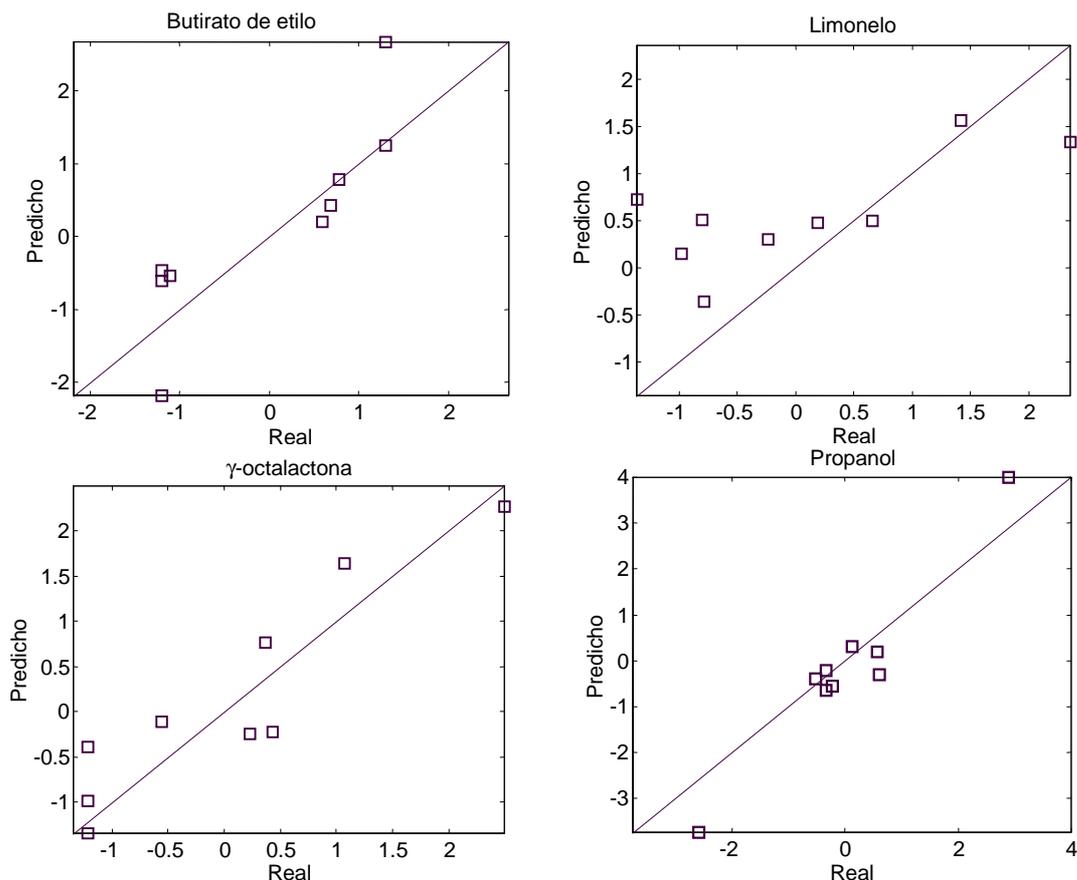


Figura 7.10: Mejores predicciones aromáticas para los melocotones Royal Glory

Aroma	Ssq	Corr. Coef.	Lv
Acetato de Etilo	12.99	0.56	4
Etanol	13.38	0.21	3
Acetato de Propilo	32.87	0.01	5
<u>1-Propanol</u>	3.84	0.87	6
<u>Butirato de etilo</u>	4.28	0.85	7
Acetato de Butilo	12.57	0.68	1
1-Butanol	9.9	0.40	2
<u>Limonelo</u>	8.98	0.72	8
Acetato de hexilo	16.5	0.03	3
Acetato (Z)-3-hexenil	16.19	0.43	3
(E)-2-hexenol	11.44	0.49	3
Linalool	12.33	0.35	2
Benzaldehido	32.40	0.55	4
Nerol	36.84	0.19	1
<u>γ-octalactona</u>	2.13	0.91	4
δ-octalactona	24.57	-0.04	3
γ-decalactona	48.38	0.01	1

Tabla 7.13: Resultados de predicción para los componentes aromáticos de los melocotones Royal Glory

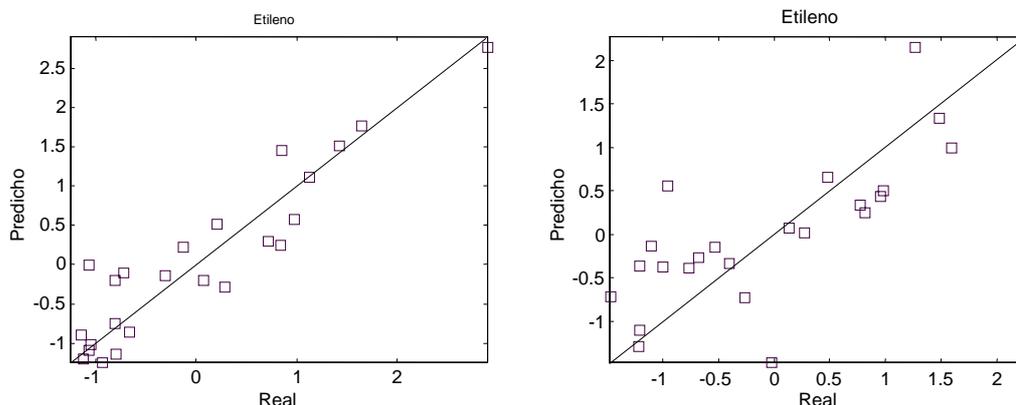


Figura 7.11: Predicciones de etileno para nectarina (izquierda) y melocotones (derecha)

7.3.5 Conclusiones

Con las medidas realizadas con el segundo prototipo se ha intentado demostrar que la nariz electrónica puede ser un instrumento útil en la determinación de la fecha óptima de cosecha de las nectarinas Big Top, variedad difícil de estudiar con técnicas tradicionales. Los resultados para los melocotones Royal Glory no son tan claros al estar la fecha óptima de recolecta entre la primera y segunda cosecha. Hubiese sido deseable que los estudios se hubiesen centrado más (es decir, haber empezado a realizar medidas varios días antes de la fecha óptima de maduración) para poder confirmar el comportamiento obtenido con las nectarinas.

En cuanto a la correlación, parece claro que la firmeza es un buen indicador de los volátiles generados por ambas variedades, ya que la nariz es capaz de predecir con bastante exactitud su valor sin necesidad de destruir las piezas de fruta. Por otro lado, la nariz ha sido capaz de predecir correctamente alguno de los componentes aromáticos de ambas variedades, algo importante ya que las propiedades organolépticas (y por tanto la calidad) de los melocotones y nectarinas están asociadas a la producción aromática de las muestras. Este dato sugiere que la utilización de una nariz electrónica para valorar las propiedades organolépticas de la fruta de forma no destructiva puede ser factible.

REFERENCIAS

- [7.1] Brezmes J.; Llobet E.; Vilanova X.; Saiz G.; Correig X., *Non-destructive fruit ripeness monitorization using Tin dioxide gas sensors and pattern recognition algorithms*, Proceedings of ISOEN, Tübingen (Germany), september 1999, ISBN 3-00-004819-7, 259-262
- [7.2] Brezmes J.; Llobet E.; Vilanova X.; Saiz G.; Correig X., *Fruit ripeness monitoring using an electronic nose*, *Sensors and Actuators B-Chemical*, (2000), vol 69, num 3, 223-229
- [7.3] Brezmes J; Llobet E; Vilanova X ; Saiz G; Correig X., *Evaluation of the electronic nose as a novel instrument to assess fruit ripeness*, Eurodeur-airodeur, Paris, Junio 2001
- [7.4] Brezmes J; Llobet E; Vilanova; López M.L.; Recasens I, X ; Saiz G; Correig X., *Design and evaluation of an electronic nose to assess fruit ripeness*, IEEE Sensors (enviado)
- [7.5] Llobet E., Vilanova X., Brezmes J. , Alcubilla R., Calderer J., Sueiras J.E., Correig, X., *Analisis of the conductance transient of thick-film tin dioxide gas sensors under successive gas injection steps*, Meas. Sci. Technol., (1997) Vol. 8, Iss 10, 1133-38