

Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea Sendt*)

Electronic Nose to Determine the Maturity Index of the Tree Tomato (Cyphomandra Betacea Sendt)

Durán-Acevedo Cristhian Manuel

Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Grupo de Investigación en Sistemas Multisensoriales y
Reconocimiento de Patrones
Universidad de Pamplona, Colombia
Correo: cmduran@unipamplona.edu.co

Gualdron-Guerrero Oscar Eduardo

Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Grupo de Investigación en Sistemas Multisensoriales y
Reconocimiento de Patrones
Universidad de Pamplona, Colombia
Correo: oscar.gualdron@unipamplona.edu.co

Hernández-Ordoñez Mariela

Facultad de Ingenierías y Arquitectura
Grupo de Investigación en Ingeniería y Tecnología de Alimentos
Universidad de Pamplona, Colombia
Correo: mhernandez@unipamplona.edu.co

Información del artículo: recibido: junio de 2012, reevaluado: marzo de 2013, aceptado: abril de 2013

Resumen

Este artículo presenta el desarrollo de una nariz electrónica para el monitoreo no destructivo del proceso de maduración del tomate de árbol (*cyphomandra betacea sendt*). Una matriz de 16 sensores de gases químicos fue acondicionada para la detección de tres índices de madurez del tomate de árbol (verde, maduro y sobremaduro). Una red neuronal probabilística (PNN) fue acoplada a una técnica de selección de variables (Recocido Simulado) para mejorar el resultado y la técnica PCA (*análisis de componentes principales*) fue aplicada para discriminar cada uno de los compuestos volátiles. Se analizó cierto número de medidas con las pruebas físico-químicas con el objetivo de evaluar las propiedades físicas, químicas y sensoriales (es decir, pH, acidez y grados Brix) del producto y luego se compararon con los resultados de la nariz electrónica. El sistema olfativo fue capaz de clasificar las muestras del tomate de árbol en tres diferentes estados con una exactitud muy alta, para alcanzar un porcentaje de acierto de 99.886% en la clasificación.

Descriptores:

- sistema multisensor
- PCA
- PNN
- selección de variables
- tomate de árbol

Abstract

This paper presents the development of an Electronic Nose for nondestructive monitoring of tree tomato ripening process (*Cyphomandra Betacea Sendt*). An array of 16 chemical gas sensors was arranged for the detection of three ripeness levels of tree types of tomato (green, ripe and overripe). A Probabilistic Neural Network (PNN) as variable selection technique (Simulated Annealing) was coupled to improve the result and the PCA (Principal Component Analysis) technique was applied to discriminate each one of volatile compounds. A number of measures for physicochemical tests were analyzed with the goal of evaluating the physical, chemical and sensory properties (i.e, pH, acidity and Brix) of the product, and the results of the Electronic Nose were compared. The olfactory system was able to classify the samples of tree tomato in three different stages with very high accuracy, to reach a success rate 99.886% in classification.

Keywords:

- multisensor system
- PCA
- PNN
- variable selection
- tree tomato

Introducción

El aroma de los alimentos se compone normalmente de mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles, en los que las diferencias marcadas en sus concentraciones pueden afectar la calidad del producto (Vergara *et al.*, 2007; Concina *et al.*, 2006). Se han utilizado diferentes métodos y técnicas en gran parte en los laboratorios de control de calidad e instituciones de investigación para el análisis de aromas de los alimentos, los cuales se basan en el análisis físico-químico y utilizan instrumentos de alta complejidad (Viljanen *et al.*, 2011; Luengwilai *et al.*, 2012). Algunos trabajos realizados reportan diferentes estudios con métodos de medición, como el caso del uso de narices electrónicas, los cuales son enfocados en la maduración de las frutas que incluyen aplicaciones en productos tales como: la manzana (Pathangue *et al.*, 2006), la uva (Santonico *et al.*, 2010), el mango (Jha, 2012), el banano (Rajkumar *et al.*, 2012), la pera (Hongmei *et al.*, 2008), variedades de fruta (Brezmes *et al.*, 2000) entre otros. Se han desarrollado otros estudios para comprobar la calidad del tomate tipo "*Lycopersicon esculentum*", teniendo como característica principal el nivel de madurez, la contaminación del producto y el tiempo de vida (Gómez, 2008; Berna *et al.*, 2005).

En cuanto al tomate de árbol, es originario de los andes suramericanos y se encuentra en forma silvestre. Es un fruto no climatérico que presenta bajas tasas de producción de CO₂ y etileno durante la maduración. En el momento de la maduración se presentan cambios físicos en el color, textura y sabor (Pantástico *et al.*, 1979; Mwithiga *et al.*, 2007). Al comienzo la mayoría de los frutos de tomate de árbol son de color verde, donde en sus tejidos internos el contenido de clorofila disminuye gradualmente hasta desaparecer. El color de la piel y de la carne cambian a menudo durante la maduración, va-

riando del verde al amarillo, rojizo y morado. Hay descomposición de clorofila y formación de pigmentos carotenoides y el ablandamiento de las frutas es ocasionado por la descomposición de la protopectina insoluble en pectina soluble, por hidrólisis del almidón o de las grasas, donde generalmente este es el parámetro que utiliza el agricultor para definir su cosecha (Brezmes *et al.*, 2000; Gómez *et al.*, 2006).

La nariz electrónica (ES) es un instrumento de medida no invasivo que ofrece la ventaja de realizar un análisis y control sobre el estado actual de los alimentos, sin destruir el producto final. Tiene la capacidad analítica que permite, en poco tiempo, detectar, comparar y clasificar los compuestos orgánicos volátiles de los alimentos, responsables de su olor y aroma, permitiendo la aplicación de esta tecnología en el control de la calidad alimentaria. Es por esta razón que el objetivo principal del trabajo fue realizar un estudio para determinar el índice de madurez (verde, maduro y sobremaduro) del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea S.*) a través de una nariz electrónica, la cual fue desarrollada para realizar el análisis de compuestos volátiles mediante una matriz de sensores químicos y elementos de bajo costo. Para realizar dicho análisis se diseñó una cámara de medida compuesta de una matriz de 16 sensores de gases de óxidos metálicos y se aplicaron métodos de reconocimiento de patrones como el PCA (*Principal Components Analysis*) para discriminar las medidas y la técnica de selección de variables estocásticas *simulated annealing* (SA), la cual fue acoplada a una red neuronal PNN (*Probabilistic Neural Networks*) de rápido entrenamiento, con el fin de efectuar una búsqueda completa de las variables (sensores) con información relevante. Como se mencionó esta clasificación se relacionó con los parámetros físico-químicos evaluados.

Materiales y métodos

Para realizar las diferentes pruebas se utilizó una nariz electrónica desarrollada en la Universidad de Pamplona (Colombia), como se muestra en la figura 1.

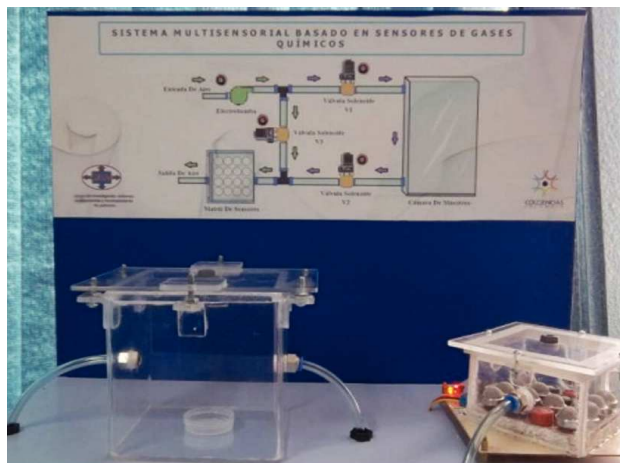


Figura 1. Equipo de análisis “nariz electrónica”

El diseño y desarrollo del equipo está compuesto por tres etapas principales. La etapa de muestreo (es decir, de espacio de cabeza estático) con flujo constante, una matriz de sensores de óxidos metálicos y un sistema informático. La figura 2 muestra el esquema general del equipo multisensor, donde se pueden distinguir los diferentes elementos que conforman el equipo.

El primer módulo de muestreo está basado en la cámara de concentración, el segundo una cámara de medida en cuyo interior se encuentra ubicada una matriz de 16 sensores de gases químicos y el tercer módulo la com-

putadora, que cumple las funciones de adquisición y procesamiento de las señales eléctricas que provienen de la matriz de sensores. Este sistema de medida está basado en la generación y control de un flujo de aire que dirige toda la cantidad de los volátiles desde la cámara de concentración a la cámara de medida. En la figura 2 se ilustra este proceso a través del sentido de las flechas sólidas.

Sistema de muestreo

En el desarrollo de la cámara de concentración la cubierta superior se construyó de material acrílico, provista de un “septum”, para inyectar los compuestos químicos con la ayuda de una jeringa milimétrica. Las dimensiones de la cámara de concentración fueron: 12 cm de largo × 12 cm de ancho × 12 cm de alto, para un volumen total de 1728 cm³ y las dimensiones de la cámara de medida fueron las siguientes: 8.7 cm de largo × 8.7 cm de ancho × 5.3 cm de alto, para un volumen total de 401.157 cm³, la cual también se desarrolló en acrílico transparente. Como se había mencionado, el sistema de muestreo en forma general lo constituyen una cámara de concentración y una cámara de medida, cuatro electroválvulas solenoides de 24 VDC y una bomba de aire de 5 bares de presión.

El procedimiento de medida en el módulo consta de tres fases bien diferenciadas: la fase de *concentración*, la fase de *medida* y la fase de *reposo*. En todas las fases el flujo de aire que atraviesa la cámara de medida donde están ubicados los sensores permanece constante. Cuando el sistema se encuentra en la fase de *concentración* la bomba adquiere el aire del exterior y, a través de la activación de las electroválvulas, lo arrastra a través de la cámara de medida. El flujo de

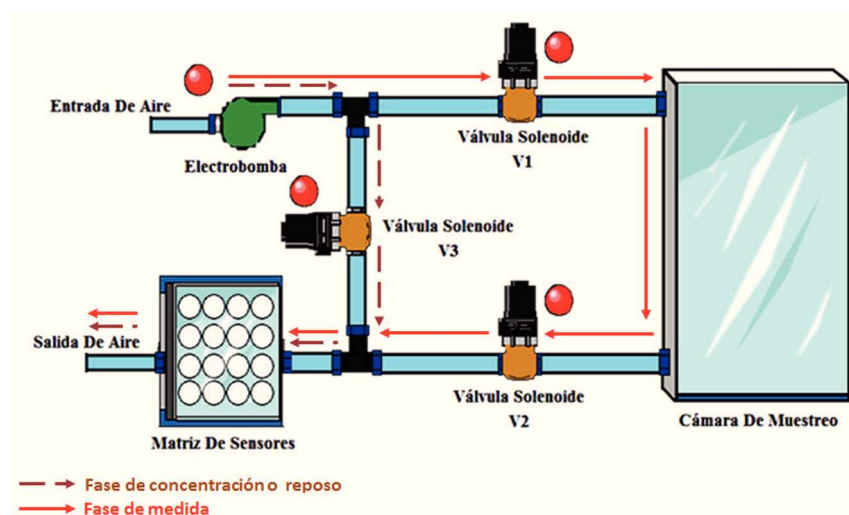


Figura 2. Esquema del sistema multisensor

aire abandona el sistema y es devuelto al exterior sin circular a través de la cámara de concentración, ya que las electroválvulas han cerrado dicho camino con la finalidad de que se acumulen volátiles en su interior, como indican las flechas punteadas. Esta fase puede durar unos 15 a 20 minutos, tiempo suficiente para acumular una gran concentración de volátiles para obtener una buena intensidad en la respuesta de los sensores.

Durante la fase de *medida* la bomba de aire arrastra los volátiles desde la cámara de concentración a la de medida. Durante esta etapa el aire del exterior circula a través de la cámara de muestreo y por la cámara de medida (la matriz de sensores), finalizando de esta manera el recorrido de los volátiles de la muestra, para luego ser expulsados hacia el exterior, como se muestra mediante las flechas sólidas. Para esta fase, un tiempo total de 10 minutos es considerado adecuado, ya que este intervalo de tiempo permite que los sensores alcancen un valor estable. Cuando la medida finaliza, el sistema cambia automáticamente a la fase de *reposo* la cual es similar a la fase de concentración. En esta etapa se realiza la limpieza del circuito de medida y se restablece la respuesta de los sensores a su resistencia inicial o *línea base* (respuesta del sensor antes de iniciar una nueva medida). Esta fase se realiza en un periodo de 10 a 15 minutos aproximadamente, dependiendo del volátil y del número de muestras a tomar. Las cámaras de concentración y de medida disponen cada una de una entrada y una salida de aire, a través de las cuales circula un flujo de aire constante que en la fase de medida transporta los volátiles que provienen de la cámara de concentración. La cámara se selló herméticamente y se emplearon 4 tornillos metálicos de 1/2 pulgada tipo pala, los cuales realizan una presión so-

bre la cubierta y el cuerpo de la misma. Esta cubierta se apoya sobre una junta de cinta de goma que asegura el cierre hermético.

Cada uno de los sensores de gases utilizados en el sistema de medida se alimentó por dos fuentes de voltaje de 5 VDC y 10 VDC. En la figura 3 se observa la placa con los circuitos de potencia, los cuales se desarrollaron mediante un conjunto de 4 Triacs y se controlan por un Microcontrolador PIC 16F877A para el funcionamiento de los respectivos actuadores (es decir, la electrobomba y 3 electroválvulas). La tarjeta de adquisición de datos se configuró con el software Matlab usando el puerto USB de la PC, por medio de una interfaz de usuario gráfica, para el almacenamiento de las señales de los sensores y el control de los actuadores.

Sensores de gases

Los 16 sensores de gases utilizados para el desarrollo del equipo fueron de tipo semiconductor TGS (Taguchis) de la casa japonesa Figaro Inc, concretamente de óxido de estaño. Este tipo de sensores son muy utilizados en los sistemas de olfato electrónico, ya que presentan una alta sensibilidad ante la presencia de diversos volátiles orgánicos y el tiempo de vida es largo. Los sensores semiconductores basan su funcionamiento en la variación de la resistencia que presenta su capa activa química ante diferentes compuestos volátiles. La sensibilidad de estos sensores se puede definir como la relación entre el incremento de concentración de un determinado gas y el incremento de resistencia que se produce. En determinados rangos de concentración la relación entre la resistencia del sensor y la concentración del gas desoxidante puede describirse mediante la siguiente ecuación experimental, la cual es proporcionada por el fabricante.

$$R_s = A[C]^{-\alpha} \quad (1)$$

donde:

R_s = resistencia eléctrica del sensor
 A = constante característica de cada gas
 $[C]$ = concentración del gas
 α = pendiente de la curva de R_s .

En cada una de las pruebas con sensores se determinó la sensibilidad al compuesto y se adquirió la variable medida en valor de la conductancia ($1/R_s$). En la tabla 1 se describen cada uno de los sensores de gases utilizados en la cámara de medida.

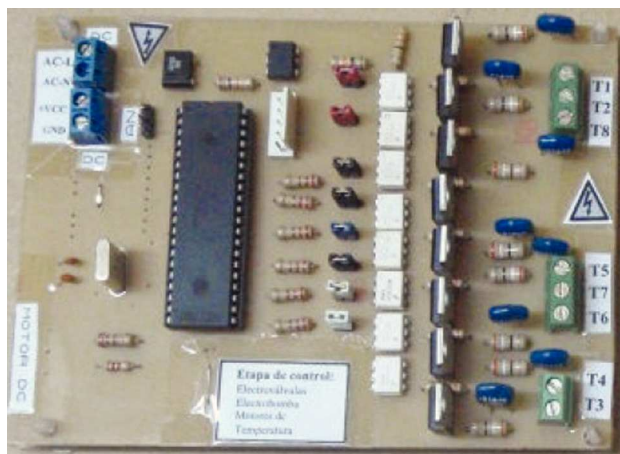


Figura 3. Placa de potencia para el control de actuadores

Sensor de gas FIGARO Serie-8	Tipo de Gas	Cantidad
TGS 826	Amoníaco y aminas	2
TGS 831	R-22, Monoclorodifluorometano	2
TGS 821	Hidrógeno	2
TGS 842	Metano y gas natural	2
TGS 880	Humo de los alimentos (Alcohol, olor)	2
TGS 825	Sulfuro de hidrógeno	1
TGS 813	Hidrocarburos en general	1
TGS 800	Contaminantes del aire en general	1
TGHS 822	Alcohol y disolventes orgánicos	1
TGS 832	R-134, 1,1,1,2-Tetrafluoroethane	1
TGS 830	R-22, Monoclorodifluorometano	1

Tabla 1. Sensores utilizados en el módulo

Adquisición de datos

Para adquirir y almacenar las señales de los sensores en el ordenador se utilizó una tarjeta de alto rendimiento, la DAQ NI USB-6210, que es un módulo multifunción de la Serie M optimizado para una precisión superior a velocidades de muestreo muy altas. Está compuesta principalmente de 16 entradas analógicas, una velocidad de muestreo de un solo canal de 250 k muestras/segundo, cuatro líneas de entrada digital, cuatro líneas de salida digital, cuatro rangos de entrada programable ($\pm 0.2V$ a $\pm 10V$) por canal, disparo digital, dos contadores y temporizadores.

El software de adquisición y control (llamado B-NOSE), se desarrolló en Matlab versión 7.5, el cual se usó como interface gráfica de usuario para realizar las funciones de sincronización a través de la tarjeta DAQ y una placa de control de potencia para la activación de las electroválvulas y la electrobomba; esto con el fin de realizar las operaciones de adquisición y almacenamiento de datos garantizando los tiempos de concentración y limpieza.

La tarjeta de adquisición fue implementada para un total de 16 entradas analógicas, procedimiento sencillo en el software Matlab por su gran robustez. La velocidad de adquisición de los datos fue de aproximadamente 1 muestra/segundo, ya que no fue necesario mayor cantidad de información.

Adquisición de las muestras y análisis físico-químico

Las muestras de tomate de árbol se obtuvieron en la plaza del mercado central en la ciudad de Pamplona

(norte de Santander). Se adquirieron en total 2 kilos de la fruta cada día, realizando los análisis cada tercer día durante 15 días. Posteriormente se transportó la fruta al laboratorio donde se realizó la selección de los frutos de acuerdo con su madurez mediante la comparación con la tabla de color de la norma técnica Colombiana 4105. Estas muestras se clasificaron en 3 grupos (3 tomates verdes, 3 maduros y 3 sobremaduros). En total se seleccionaron del sitio de almacenamiento 27 muestras, de las cuales se dividieron en 3 grupos de 9 medidas. Las mediciones fueron repetitivas debido a que se realizaron a temperatura ambiente, aproximadamente 19°C, manteniéndose este valor.



Figura 4. Muestras del producto del tomate de árbol en los tres estados de madurez

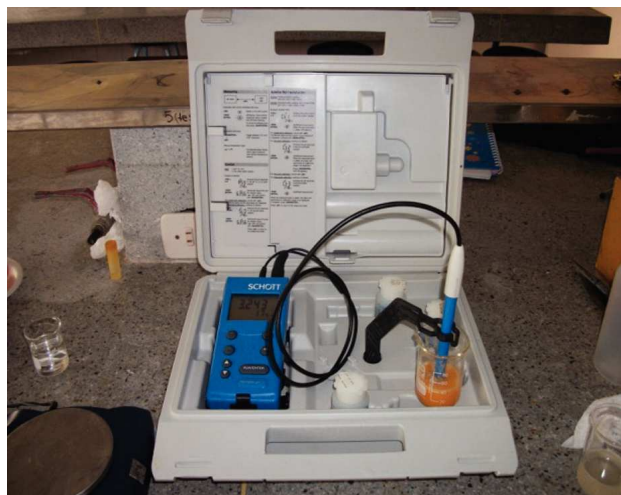


Figura 5. Instrumento de medida para el análisis fisicoquímico

Las figuras 4 y 5 ilustran la imagen del producto de tomate de árbol, el cual fue preparado para realizar las pruebas fisicoquímicas.

Adquiriendo los tres estados de madurez se procedió a realizar diferentes pruebas a cada una de las muestras con el sistema multisensor, con el objetivo de preparar las muestras para realizarles los respectivos análisis (es decir, pH, acidez y grados Brix) por triplicado.

Sólidos solubles totales

Se tomaron frutos con los tres índices de madurez, se extrajo el zumo de cada uno de ellos y posteriormente se midieron con un refractómetro digital Atago (Modelo PR1; Atago Co. Ltd, Japón) y se expresaron en °Brix (Norma A.O.A.C., 1994).

pH

Se midió el pH a 10 mL de jugo de tomate de árbol de cada muestra, utilizando pH-metro Consort (Modelo C830, Consort, Turnhout, Bélgica). Previamente calibrado con soluciones Buffer de pH 7,0 y 4,0 (Norma A.O.A.C., 1994).

Acidez titulable como % de ácido cítrico

Se tomaron 10 mL de extracto de jugo obtenido a partir de la homogenización, utilizando fenolftaleína (1%) como indicadora y se tituló con NaOH (0,1N), observando el cambio de color del jugo (viraje); la acidez titulable se obtuvo mediante el procedimiento establecido en la Norma A.O.A.C., 1994. Los datos se analizaron con el programa estadístico SPSS v13.0 mediante un

análisis de varianza con una diferencia mínima significativa (DMS) de $P < 0,05$.

Métodos de procesamiento de datos

PCA (Análisis de Componentes Principales)

Es un método que supone colinealidad entre las variables que intervienen. En otras palabras, se trata de un algoritmo lineal que puede funcionar incorrectamente en procesos altamente no lineales como pueden ser las interacciones químicas entre sensores y compuestos volátiles. De todas formas, funciona sorprendentemente bien en muchas aplicaciones con narices electrónicas, en las que las concentraciones de volátiles no son muy elevadas y el comportamiento de los sensores es por lo general lineal.

La compresión de datos y extracción de información relevante se hace más necesaria en aquellas situaciones en las que existe una falta de selectividad en cada uno de los sensores que componen la matriz. Por ese motivo el análisis de componentes principales es un método idóneo para explotar el concepto de sensibilidades solapadas que se aplica en la mayoría de las narices electrónicas.

El algoritmo PCA suele clasificarse como un método no supervisado de reconocimiento de patrones, ya que su uso más extendido con las narices electrónicas se limita a representar gráficamente un conjunto de medidas para ver si es posible determinar agrupaciones ("clusters") espontáneas entre las diferentes medidas realizadas previamente (Yu *et al.*, 2009).

Red PNN (Red Neuronal Probabilística)

Esta red es muy utilizada en problemas de clasificación. La red consta de dos capas, una red de neuronas de base radial con un número de neuronas igual al número de vectores de entrenamiento y una capa competitiva de neuronas, cuyo número es igual al número de categorías consideradas en el problema de clasificación.

Cada neurona de base radial de la capa de entrada almacena como pesos uno de los vectores de entrenamiento. En la fase de clasificación o reconocimiento se presenta un nuevo vector de entrada. En la primera capa se calculan las distancias euclidianas entre el vector de entrada y los pesos de cada neurona. En general, en la entrada de cada neurona de base radial se obtiene un escalar indicativo del parecido entre el vector a clasificar y los pesos de esa neurona. Si para una neurona el escalar es cero, entonces el vector a clasificar resulta ser idéntico al vector de pesos de la neurona. Los esca-

lares resultantes del cálculo de la distancia se multiplican por un escalar denominado '*spread*' que es idéntico para todas las neuronas de base radial de la red e introducido como argumento en una función de tipo Gaussiana denominada '*radbas*' (Amari *et al.*, 2006).

Simulated Annealing

Es una técnica estocástica de optimización que permite hallar soluciones cercanas al óptimo global en problemas de optimización complejos (por ejemplo, con elevado número de variables).

El algoritmo parte de la utilización de un conjunto de variables (generalmente todas las variables disponibles) χ_0 . Una vez calculado el error de predicción obtenido con la red clasificadora PNN, asociado a las variables χ_0 , se determina un conjunto χ_1 resultado de haber eliminado n variables (escogidas aleatoriamente dentro de χ_0). El error de χ_1 se obtiene y se calcula la diferencia entre el modelo original y el nuevo

$$\Delta E = \text{error (nuevo)} - \text{error (viejo)} \quad (2)$$

Se puede afirmar que ΔE es negativo si el nuevo modelo es superior al original, es decir, el resultado del cálculo del error de predicción es menor, por lo que la clasificación mejora eliminando esa variable. Ahora bien, si el modelo resultante al utilizar las variables de X_i es peor que el original (ΔE positivo) no significa directamente que deba rechazarse la combinación. Se pasaría a una segunda fase en la cual se define la probabilidad:

$$p_i = \exp^{\frac{\Delta E}{T_i}} \quad (3)$$

Donde T_i es la temperatura de trabajo (se elige un valor inicial para T_i). Si $P_i > R$ (donde R es un valor aleatorio con distribución uniforme entre $[0,1]$) la nueva solución se retiene y el algoritmo prosigue eliminando variables a partir de X_i .

En caso contrario, el algoritmo prosigue desde X_0 (Vasan *et al.*, 2009).

Es importante aclarar que la red PNN se usó solamente para encontrar el nuevo error de predicción del algoritmo SA y no para clasificar el conjunto de medidas. La red se acopló al algoritmo SA, ya que este hace una búsqueda meta-heurística para problemas de optimización global; el objetivo general de este algoritmo es encontrar una buena aproximación al valor óptimo de una función en un espacio de búsqueda grande. Este valor óptimo se denomina "óptimo global".

Resultados

Pruebas fisicoquímicas

Sólidos solubles totales

El comportamiento de los sólidos solubles medidos en el laboratorio como grados brix en cuatro días de análisis, presentó algunas diferencias significativas en cada uno de los estados de madurez (verde, maduro y sobremaduro) durante los análisis (tabla 2). El contenido de sólidos solubles varía relativamente a medida que el fruto presenta un estado de maduración superior, esto se debe a la hidrólisis de los almidones y/o la síntesis de la sacarosa, así como de la oxidación de ácidos consumidos en la respiración (desdoblamiento de sustancias de reserva) (Hernández *et al.*, 2001).

Según la tabla 2 el pH aumentó ligeramente en cada uno de los estados de madurez durante el análisis en los tres últimos días. Por lo tanto, no se presentaron diferencias significativas en cada uno de los días de análisis, lo cual concuerda con lo reportado por Márquez (2007) ($< \% \text{ de acidez}$, $> \text{pH}$). Esto se relaciona con el fenómeno de la disminución de hidrogeniones libres presentes en la pulpa de fruta, posiblemente debido a que muchos de los ácidos orgánicos participan durante esta etapa en la formación de sustancias volátiles aromáticas, lo cual podría favorecer aspectos organolépticos. El pH celular es muy importante en la regulación del metabolismo. En frutos, más de 90% del volumen celular es ocupado por la vacuola, que es muy ácida y tiene un pH inferior a 5.

Acidez total titulable

El porcentaje de acidez mostrado en el análisis durante los días 1 y 2 no presentó diferencias significativas, mientras que para los otros días sí se mostraron cambios importantes. Generalmente se considera que la *acidez total titulable* (ATT) decrece en cuanto avanza el proceso de maduración; los ácidos orgánicos son sustratos utilizados durante la respiración, por lo que la maduración supone un descenso en la acidez.

Análisis con el equipo multisensor

Las respuestas de los sensores fueron suficientemente claras, ya que fue posible comprobar a simple vista si la evolución de la señal permitiría seguir el proceso de maduración de las muestras. Las figuras 6, 7 y 8 ilustran la evolución de cada uno de los 3 grados de maduración del tomate de árbol, para los que se validó el pro-

Tabla 2 Comportamiento de los sólidos solubles medidos como grados Brix *Análisis de pH*

Día	Índice de madurez	Sólidos	PH	Acidez
		MEDIA \pm DT	MEDIA \pm DT	MEDIA \pm DT
Día 1	Verde	4.8667 \pm 2.13854ab	3.76000 \pm 0.548568	0.49933 \pm 0.177501
	Maduro	11.1000 \pm 2.00749a	3.51100 \pm 0.284986	0.70430 \pm 0.172180
	Sobremaduro	9.2000 \pm 1.05830b	3.43333 \pm 0.141599	0.76837 \pm 0.164098
	P-valor	0.014	0.554	0.214
Día 2	Verde	7.3333 \pm 2.08167a	3.33067 \pm 0.137990	0.92427 \pm 0.042671
	Maduro	10.7333 \pm 0.47258a	3.23633 \pm 0.018583	0.90507 \pm 0.081093
	Sobremaduro	9.6667 \pm 0.57735	3.57833 \pm 0.296770	0.67877 \pm 0.203648
	P-valor	0.043	0.153	0.105
Día 3	Verde	6.1000 \pm 1.65227ab	3.35567 \pm 0.135390	0.97127 \pm 0.013323ab
	Maduro	9.7333 \pm 1.53080a	3.25100 \pm 0.064086	0.73213 \pm 0.130049ac
	Sobremaduro	9.6000 \pm 0.69282b	4.01667 \pm 0.555043	0.21983 \pm 0.043564bc
	P-valor	0.028	0.059	0.000
Día 4	Verde	7.6000 \pm 0.60828a	3.59400 \pm 0.020298	0.99470 \pm 0.054469ab
	maduro	10.9000 \pm 1.03923ab	3.62667 \pm 0.012014	0.74703 \pm 0.107272a
	Sobremaduro	9.0667 \pm 1.00664b	3.86067 \pm 0.254539	0.65107 \pm 0.163310b
	P-valor	0.012	0.131	0.028

ceso de maduración. En las figuras se ilustra que la variable medida por los sensores fue el valor de conductancia ($1/R_s$), la cual determina inicialmente el grado de maduración del tomate de árbol. Dicho grado puede ser clasificado con técnicas de análisis PCA u otros métodos de reconocimiento de patrones. El eje horizontal representa el tiempo de adquisición de la señal con un total de 630 seg, de los cuales 600 seg (10 min) representan la medida total adquirida y los 30 seg representan la *línea base* del sensor. El eje vertical representa el incremento de conductancia tras la inyección de la muestra en el interior de la cámara de concentración y la detección de los sensores. En las figuras se muestran las señales de los sensores de gases, los cuales responden adecuadamente ante la presencia de los compuestos volátiles emitidos por los tomates de árbol en sus diferentes grados de maduración.

Todas las mediciones se obtuvieron en un tiempo de 2 días, se aplicaron técnicas de extracción y normalización de datos (es decir, auto-escalado y centrado de datos), para obtener la información relevante del conjunto de datos. Con la matriz ya preprocesada, se utilizaron las técnicas de reconocimiento de patrones antes mencionadas junto con el método de selección de variables.

Con los 16 sensores y aplicando la técnica PCA se obtuvo un porcentaje de varianza de 99.25% de discriminación de medidas a partir de los grados de maduración del tomate. Al final se utilizó la combinación SA-PNN con el objetivo de mejorar la discriminación de los tres índices de madurez, obteniendo un porcentaje de clasificación de 99,886% de varianza y reduciendo el número de variables a tan solo 6 sensores. La

figura 9 presenta el PCA obtenido con los 6 sensores seleccionados por el método de selección de variables, donde se ve claramente la buena repetitividad y selectividad del equipo multisensor en el momento de discriminar el conjunto de 27 medidas.

Como se ilustra en la figura 9, cada color de categoría o cluster correspondiente a los tres índices de maduración del tomate de árbol logró ser discriminada correctamente, utilizando los dos primeros componentes principales del algoritmo PCA. El algoritmo de selección de variables SA-PNN redujo considerablemente la matriz de datos, eliminando los sensores o variables que dieron información redundante en el conjunto de medidas. Al final, los sensores seleccionados por el algoritmo de selección fueron los siguientes: TGS 826, 800, 822, 842, 813 y 830, respectivamente. Con este resultado podemos decir que la técnica de selección de

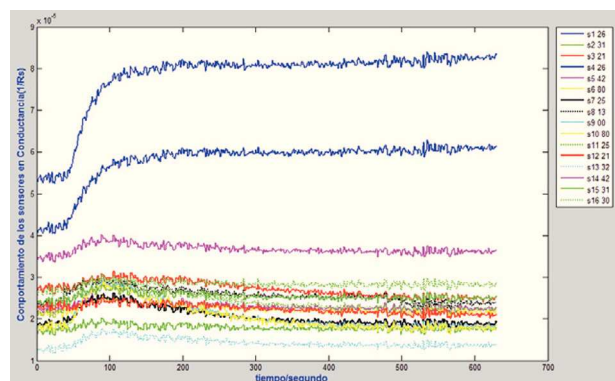


Figura 6. Señal de la matriz sensorial ante la presencia de los volátiles del tomate de árbol verde

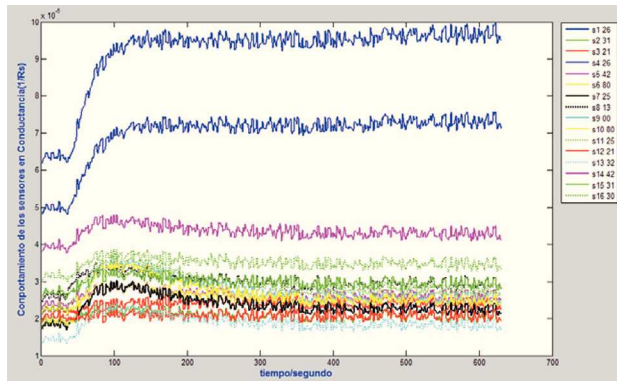


Figura 7. Señal de la matriz sensorial ante la presencia de los volátiles del tomate de árbol maduro

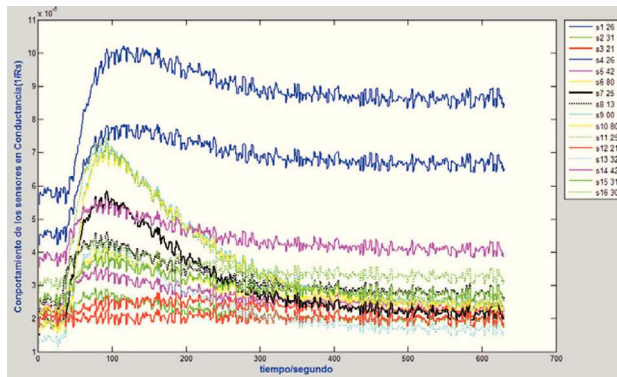


Figura 8. Señal de la matriz sensorial ante la presencia de los volátiles del tomate de árbol sobremaduro

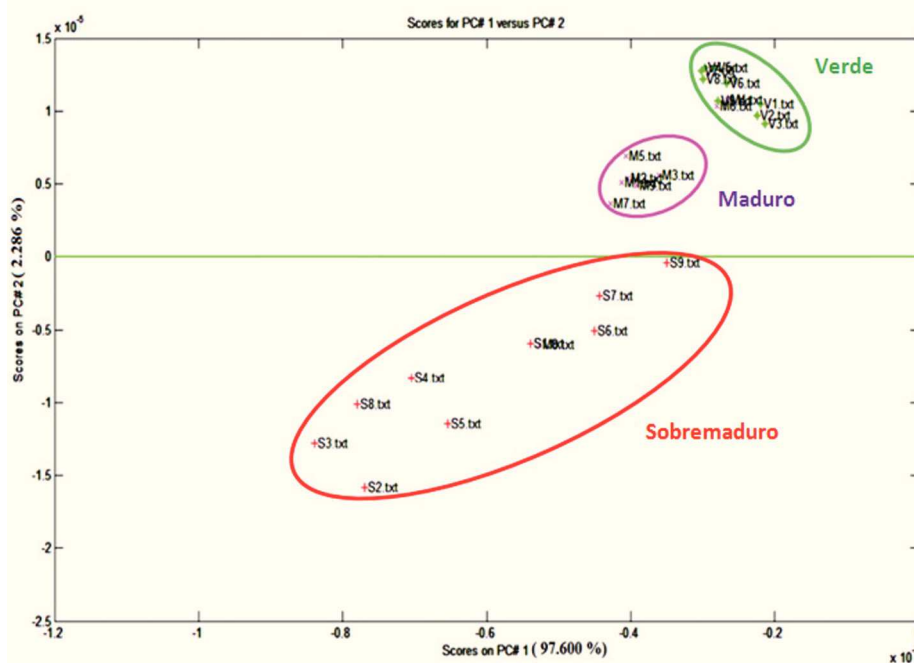


Figura 9. Discriminación de PCA con los tres índices de madurez del tomate de árbol

variables utilizada en este estudio, junto con la red PNN, mejoró el desempeño del equipo.

En las pruebas fisicoquímicas obtenidas anteriormente el comportamiento de los solubles sólidos medidos como concentración de azúcares, obtuvieron diferencias significativas en cada uno de los tratamientos para diferentes etapas de madurez, por lo tanto, estos resultados fueron utilizados para comparar y validar los datos obtenidos por el sistema multisensorial. Es posible determinar que el sistema multisensor proporciona buenos resultados con respecto al análisis fisicoquímico en términos de velocidad, repetitividad, clasificación, y por ser un método no invasivo.

Conclusiones

Al comparar los análisis fisicoquímicos de los diferentes estados de madurez del tomate de árbol con los análisis realizados de los componentes volátiles presentes en los tres estados de madurez por la nariz electrónica, se presentó una alta correlación de los resultados de acuerdo a la clasificación obtenida.

La nariz electrónica permitió determinar de una forma rápida y objetiva el estado de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea S.*) por medio de técnicas de reconocimiento de patrones (PCA y SA-PNN), aplicadas a los volátiles emitidos de los tres índices de maduración identificados (verde, maduro y sobremaduro), alcanzando un porcentaje de varianza de 99.252% utilizando PCA, mejorando el resultado hasta llegar a un 99.886% mediante la combinación SA-PNN.

Los resultados obtenidos a través del análisis PCA fueron importantes, puesto que partiendo de la variable medida desde los sensores (es decir, conductancia normalizada), seguido de la aplicación de la red neuronal PNN (utilizada para encontrar el mínimo error de predicción) y la técnica de selección SA, se simplificó el número de variables hasta un 60% aproximadamente; o sea que de una matriz de 16 sensores se redujo hasta un total de 6 sensores.

Como se mencionó, la red PNN se utilizó exclusivamente para encontrar el mínimo error de predicción del algoritmo de selección de variables (SA). En este estudio, aunque no se aplicaron redes neuronales para clasificación de medidas, en estudios posteriores podrían ser de gran utilidad para comparar los resultados en la discriminación obtenida con el análisis PCA.

La red PNN demostró una amplia eficiencia en cuanto a la velocidad de respuesta en el momento de calcular el error de predicción.

Pese a que las muestras de tomate de árbol no se pesaron o clasificaron acorde a su tamaño para realizar las pruebas con el equipo multisensor, este demostró que de una forma no invasiva es posible tener medidas repetitivas y con alto grado de selectividad en la clasificación de aromas.

La inclusión de esta tecnología en el sector agroalimentario e industrial puede ser una herramienta muy prometedora y eficiente para su uso en el análisis y valoración de los alimentos, el cual contribuye además en el control de la calidad de los productos, como el caso del tomate de árbol.

Agradecimientos

El grupo de investigación en sistemas multisensoriales y reconocimiento de patrones de la Universidad de Pamplona, agradece al ingeniero electrónico Luis Daniel Rojas, por su colaboración y excelente desempeño en este trabajo. Los resultados obtenidos de este artículo fueron posibles gracias al proyecto cofinanciado por COLCIENCIAS y la Universidad de Pamplona.

Referencias

- Amari A., Barbri N., Llobet E., Bari N., Correig X., Bouchikhi B. Monitoring the Freshness of Moroccan Sardines with a Neural-Network Based Electronic Nose. *Sensors*, volumen 6 (número 10), 2006: 1209-1223 [en línea]. Disponible en: <http://www.mdpi.com/1424-8220/6/10/1209>
- Berna A., Lammertyn J., Buysens S., Di Natale C., Nicolai B.M. Mapping Consumer Liking of Tomatoes with Fast Aroma Profiling Techniques. *Postharvest Biology and Technology*, volumen 38 (número 2), 2005: 115-127 [en línea] [fecha de consulta: 10 de enero de 2012]. Disponible en: <http://www.figarosensor.com/products/general.pdf>
- Brezmes J., Llobet E., Vilanova X., Saiz G., Correig X. Fruit Ripeness Monitoring Using an Electronic Nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volumen 69 (número 3), 2000: 223-229 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400500004949>
- Concina I., Falasconi M., Gobbi E., Bianchi F., Musci M., Mattarozzi M., Pardo M., Mangia A., Careri M., Sberveglieri G. Early Detection of Microbial Contamination in Processed Tomatoes by Electronic Nose. *Food Control*, volumen 20, 2006: 873-880 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713508003174>
- Gomez A.H., Guixian H., Jun W., Annia G. Evaluation of Tomato Maturity by Electronic Nose Department. *Computers and Electronics in Agriculture*, volumen 54, 2006: 44-52 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168169906000743>
- Gomez A.H., Jun W., Annia G. Monitoring Storage Shelf Life of Tomato Using Electronic Nose Technique. *Journal of Food Engineering*, volumen 85, 2008: 625-631 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877407004669>
- Hernández M.S. *Conservación del fruto de arazá (eugenia stipitata) durante la poscosecha mediante la aplicación de diferentes técnicas*, tesis (doctorado), Facultad de agronomía, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2001 [en línea]. Disponible en: http://www.scielo.unal.edu.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-99652006000100011&lng=es&nrm=
- Hongmei Z., Wang J., Ye S. Predictions of Acidity, Soluble Solids and Firmness of Pear Using Electronic Nose. *Journal of Food Engineering*, volumen 86 (número 3), 2008: 370-378 [en línea]. Disponible en: <http://openagricola.nal.usda.gov/Record/IND44020368>
- Jha S.N., Jaiswal P., Narsaiah K., Gupta M., Bhardwaj R., Singh A.K. Non-Destructive Prediction of Sweetness of Intact Mango Using Near Infrared Spectroscopy. *Scientia Horticulturae*, volumen 138, 2012: 171-175 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423812001069>
- Luengwilai K., Saltveit M., Beckles D. Metabolite Content of Harvested Micro-Tom Tomato (*Solanum Lycopersicum* L.) Fruit is Altered by Chilling and Protective Heat-Shock Treatments as Shown by GC-MS Metabolic Profiling Original. *Postharvest Biology and Technology*, volumen 63 (número 1), 2012: 116-122 [en línea]. Disponible en: <http://www.citeulike.org/article/9773953>
- Márquez C., Otero C., Cortés M. Changes Physiological, Textural, Physicochemical and Microestructural of the Tree Tomato (*Cyphomandra Betacea* S.). *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, volumen 14 (número 2), 2007: 7-8 [en línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0121-40042007000200002&script=sci_arttext

- Mwithiga G., Mukolwe I., Shitanda D., Nyota P. Evaluation of the Effect of Ripening on the Sensory Quality and Properties of Tamarillo (*Cyphomandra Betaceae*) Fruits. *Journal of Food Engineering*, volumen 79 (número 1), 2007: 117-123 [en línea]. Disponible en: <http://www.mendeley.com/research/evaluation-effect-ripening-sensory-quality-properties-tamarillo-cyphomandra-betaceae-fruits-5/>
- Pantástico B. Fisiología de la postrecolección, manejo y utilización de frutas y hortalizas tropicales y subtropicales. *México continental*, 1979: 129.
- Pathange L.P., Mallikarjunan P., Marini R., O'Keefe S., Vaughan D. Non-Destructive Evaluation of Apple Maturity Using an Electronic Nose System. *Journal of Food Engineering*, volumen 77 (número 4), 2006: 1018-1023 [en línea]. Disponible en: <http://www.mendeley.com/research/nondestructive-evaluation-of-apple-maturity-using-an-electronic-nose-system/>
- Rajkumar P., Wang N., Eimasry G., Raghavan G.S.Y., Gariepy Y. Studies on Banana Fruit Quality and Maturity Stages Using Hyperspectral Imaging. *Journal of Food Engineering*, volumen 108 (número 1), 2012: 194-200 [en línea]. Disponible en: <http://www.citeulike.org/article/9320266>
- Santonico M., Bellincontro A., Santis D., Di Natale C., Mencarelli F. Electronic Nose to Study Postharvest Dehydration of Wine Grapes. *Food Chemistry*, volumen 121 (número 3), 2010: 789-796 [en línea]. Disponible en: <http://discover-decouvrir.cistic.nrc-cnrc.gc.ca/eng/article/?id=14844504>
- Vasan A. y Raju K. Comparative Analysis of Simulated Annealing, Simulated Quenching and Genetic Algorithms for Optimal Reservoir Operation. *Applied Soft Computing*, volumen 9 (número 1), 2009: 274-281 [en línea]. Disponible en: <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=1453536>
- Vergara A., Llobet E., Ramírez J.L., Ivanov P., Fonseca L., Zampolli S., Scorzoni A., Becker T., Marco S., Wöllenstein J. An RFID Reader with Onboard Sensing Capability for Monitoring Fruit Quality. *Sensor and Actuators B: Chemical*, volumen 127, 2007: 143-149 [en línea]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400507004789>
- Viljanen K., Lille M., Heiniö R.L., Buchert J. Effect of High-Pressure Processing on Volatile Composition and Odour of Cherry Tomato Purée. *Food Chemistry*, volumen 129 (número 4), 2011: 1759-1765 [en línea]. Disponible en: http://scienceindex.com/stories/1729632/Effect_of_highpressure_processing_on_volatile_composition_and_odour_of_cherry_tomato_pure.html
- Yu H., Wang J., Xiao H., Liu M. Quality Grade Identification of Green Tea Using the Eigenvalues of PCA Based on the E-Nose Signals. *Sensors And Actuators B: Chemical*, volumen 140 (número 2), 2009: 378-382 [en línea]. Disponible en: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=21740618>

Este artículo se cita:

Citación estilo Chicago

Durán-Acevedo, Cristhian Manuel, Oscar Gualdron-Guerrero, Mariela Hernández-Ordoñez. Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea Sendt*). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XV, 03 (2014): 351-362.

Citación estilo ISO 690

Durán-Acevedo C.M., Gualdron-Guerrero O., Hernández-Ordoñez M. Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea Sendt*). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, volumen XV (número 3), julio-septiembre 2014: 351-362.

Semblanza de los autores

Cristhian Manuel Durán-Acevedo. Es ingeniero electrónico por la Universidad de Pamplona, Colombia. Obtuvo el doctorado en ingeniería electrónica por la Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España. Es profesor asistente en la Universidad de Pamplona, Facultad de Ingenierías y Arquitectura y Departamento EEST, Pamplona, Colombia. Sus áreas de interés son: automatización y control, aplicaciones con sensores químicos y técnicas de procesamiento de señales. Ha publicado 20 artículos en revistas indexadas, 2 capítulos de libro y ha impartido 20 conferencias internacionales.

Oscar Eduardo Gualdron-Guerrero. Es ingeniero electrónico por la Universidad de Pamplona, Colombia. Obtuvo el doctorado en ingeniería electrónica por la Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España. Es profesor asistente en la Universidad de Pamplona, Facultad de Ingenierías y Arquitectura y Departamento EEST, Pamplona, Colombia. Sus áreas de interés son: inteligencia artificial, control inteligente y reconocimiento de patrones. Ha publicado 18 artículos en revistas indexadas y ha impartido 18 conferencias internacionales.

Mariela Hernandez-Ordoñez. Es ingeniera de alimentos por la Corporación Universitaria Lasallista de Medellín, Colombia; obtuvo la maestría en ciencia y tecnología de alimentos por la Universidad de Pamplona, Colombia. Es profesora en la Universidad de Pamplona, Facultad de Ingenierías y Arquitectura y Departamento de Alimentos Pamplona, Colombia. Sus áreas de interés son: análisis fisicoquímico y control de calidad de los alimentos. Ha publicado 15 artículos en revistas indexadas, 1 capítulo de libro y ha impartido 10 conferencias internacionales.